LIA QUEIROZ DO AMARAL

SBI-IFUSP

305M810T05843

ESTUDO DE CRISTAL LÍQUIDO LIOTRÓPICO NEMÁTICO (TIPO II)
À TEMPERATURA AMBIENTE E DA FASE A BAIXA TEMPERATURA

Tese de Livre-Docência
apresentada ao Institut
to de Física da Univers
sidade de São Paulo.

março/1982

A minha querida filha Karin, para
quem meu avô abalho representa mu-
tas vezes uma ausência sofreda.
A minha mãe, que tantas vezes com-
pensa minha ausência com a sua pre-
sença.

AGRADECIMENTOS

Quero expressar meus agradecimentos:

A Dra. Cecília A. F. Plummer, com quem trabalho desde a proposta inicial de instalação do laboratório de Cristalografia do IFUSP, pela dedicação e eficiência na solução de meus problemas de laboratório, pela colaboração e interação com tantos ao longo destes anos, pela amizade e ainda pelas sugestões e comentários na leitura deste trabalho.

Aos colegas que trabalharam ou trabalharão comigo no Grupo de Cristais Líquidos, pela interação e colaboração, que foram fundamentais tanto na parte experimental como de discussões e análises:

- Ms. William R. Tavares, que em sua dissertação de mestrado incluiu os estudos da mesofase tipo II aos quais este trabalho dá continuidade;

- Dr. Antônio M. Figueiredo Neto, que em sua tese de doutoramento desenvolveu estudos de mesofases tipo I em paralelo e em relação direta com este trabalho e que participou de todos os problemas do laboratório;

- Wagner Rosal, que para sua dissertação de mestrado desenvolveu estudos de outra mesofase tipo II, complementares aos deste trabalho;

- Ms. Victor A. Nehm, que colaborou nas medidas de análise térmica aqui apresentadas;

- Ms. Abdo V. A. Pinto e Ms. Diómar R. Bittencourt, que estão desenvolvendo projetos de doutoramento em continuidade a este trabalho;

- Roberto Gerigk, que após iniciação científica conosco está desenvolvendo trabalho de mestrado, e que auxiliou na execução de gráficos.

Aos demais colegas do laboratório de Cristalografia pelo apoio e participação:

- Carlos A. M. Carvalho por discussões sobre programas de computação;

- José Carlos Brunelli pela concessão de alguns gráficos;

- Haruhiko Murakawa pelo atendimento constante na infraestrutura do laboratório, por gráficos feitos e pelo trabalho de reprodução de lâminas fotográficas para esta tese.

Aos colegas do Laboratório de Ressonância Magnética, Dra. Regina Paoli, que fizeram e forneceram as amostras utilizadas em nossos estudos, a quem agradeço também pelas discussões e pela utilização do espectrômetro e do microscópio óptico.

Ao Dr. Leonard W. Reeves, pioneiro no trabalho em filamentos nemáticos, por várias discussões extremamente úteis e pelo incentivo ao nosso trabalho.

Aos vários colegas que contribuíram para este trabalho, em particular:

- Dra. Tais Torrance, do Instituto de Física da UNICAMP, pelas discussões sobre determinação de densidade elétrica em membranas e pela sugestão de medidas por microscopia eletrônica;

- Dr. Antonio Cezar da Faculdade de Medicina da USP pelas facilidades colocadas à nossa disposição no Laboratório de Microscopia Eletrônica, onde as réplicas por criofixação foram obtidas, por técnico experiente, e pelas chapas incisas das réplicas;

- Dra. Helena de Souza Santos pela possibilidade de utilizar o microscópio Eletrônico do IFUSP e Ms. Tereza Wagner pelo acompanhamento de meu estágio na utilização desse microscópio;

- Dr. Alberto P. Castro, Superintendente do IPT, pelas facilidades, e ao pessoal técnico e científico do CAQI pela utilização do aparelho de análise térmica;

- Dr. Ted Ray Taylor, do Departamento de Física da UFSC (Florianópolis) pela colaboração nas observações por microscopia óptica;

- Dr. Eduardo M.A. Pereira pela facilidade de utilização do microdensitômetro do IQUSP;

- Dr. Martin Jan Rozko, por discussões no ICTP (Trieste) que mostraram a aplicabilidade da teoria da dupla camada elétrica às filamentosas.

Ao prof. Dr. José Goldemberg, cujo apoio foi fundamental em toda minha carreira científica e em particular na instalação de nosso Laboratório de Cristalografia no IFUSP.

Ao pessoal técnico e administrativo do IFUSP, sem os quais nosso trabalho teria sido impossível, em particular as Oficinas Mecânicas e Eletrônica do Departamento de Física Experimental e Serviços Gerais do IFUSP pelo atendimento constante;

- Biblioteca do IFUSP e em particular Vera Alce F. Moraes e Carlos Roberto Alves pela localização e obtenção de números artigos em outras bibliotecas;
 - Serviço de xerox por máquinas copias;
 - Serviço de Matemática Aplicada (SEMA), pelo processamento dos programas;
 - Secretaria do Departamento de Física Experimental, em particular pela datilografia da minuta desta tese;
 - Sr. Geraldo Nunes pelas reproduções das chapas de microscopia eletrônica.
- A snta. Izabel Tenue Yokomizo pelo excelente trabalho de datilografia desta tese.
- A FINEP, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro imprescindível a nossas atividades de pesquisa.

O sistema decil sulfato de sódio/água/decanol/sulfato de sódio, na proporção em peso 36/54/5/5, foi estudado a temperatura ambiente, quando forma uma fase II (mesofase liotrópica nemática com anisotropia diamagnética negativa) e com variação de temperatura, quando forma, por resfriamento, uma fase designada G. Foram utilizadas difração de raios X (RX) em baixo e alto ângulo, microscopia óptica (MO), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia eletrônica (ME). Os resultados de RX foram confrontados com cálculos feitos a partir de modelos para a função densidade eletrônica.

Medidas da fase II por RX foram efetuadas em várias condições experimentais: amostras acondicionadas em vácuo, sob efeito de campos magnético e elétrico. Os resultados evidenciam que as micelas planas desta fase podem formar agregados lamelares, contendo apenas água de solvatação, por efeitos de interface (com paredes e ar) e de aplicação de campo elétrico. Esses agregados coexistem com micelas isoladas e agregados de duas micelas, ocorrendo orientação coletiva por efeito de campo magnético. Analisada por MO essa fase é de axialidade positiva, mas apresenta fraca biaxialidade.

Medidas por RX da fase G a 18°C evidenciaram ser esta uma fase coagel, em que agregados lamelares quase anidros se encontram dispersos na água. Medidas do sistema por DSC revelaram três transições de fase: a 24°C levando a fase G, a 12°C e a 0°C, envolvendo a fusão da parte aquosa. ME de réplicas por criofratura evidenciaram separação das porções anfífilas e aquosas em estruturas da ordem de 2000 Å nas réplicas obtidas a partir da fase II; réplicas obtidas a partir da fase G mostraram as estruturas anteriores emergindo de regiões lamelares extensas. O estudo da interação entre micelas planas pela teoria DLVO, incluindo atração de van der Waals e repulsão coulombiana, indica condições de floculação; a água de solvatação e a agitação térmica explicam o comportamento do sistema. Também é analisada a origem da orientação magnética de liomesofases nemáticas, concluindo-se ser devida à anisotropia da susceptibilidade molecular do anfífilo; a contribuição da anisotropia de ordem das cadeias carbônicas, que não podem ser consideradas em estado altamente desordenado.

ABSTRACT

The system Na decyl sulfate/water/decanol/Na sul-
fate (weight composition 36/54/5/5) has been studied at room
temperature, in a II phase (nematic lyomesophase with negative
diamagnetic anisotropy), and at lower temperature, in a so called
G phase. X-ray diffraction (XR) in small and large angles,
optical microscopy (OM), differential scanning calorimetry (DSC)
and electron microscopy (EM) have been employed. XR results
have been compared with calculations based on models for the
electron density function.

XR measurements in II phase have been performed
in several experimental conditions: samples in different sample
holders and under the effect of magnetic and electric fields.
Results evidence that under interface (with walls and air) and
electric field influences the planar micelles of the II phase
may form lamellar aggregates, which keep only solvation water.
These aggregates coexist with isolated micelles and aggregates
of two micelles; collective orientation occurs by magnetic field
effect. OM of II phase reveals positive axiality and a weak
biaxiality.

XR measurements in G phase at 18°C evidence a
coagel phase, with lamellar aggregates almost anhydrous disperse
in the water. DSC measurements of the system reveal three phase
transitions: at 24°C (G+II), 12°C and 0°C (melting of water).
EM of freeze-etching replicas starting at II phase show separation
of amphiphile and water in structures of about 2000 Å; starting
from G phase the replicas show the previous structures emerging
from extensive lamellar regions.

A study of the interactions between planar micelles
by DLVO theory, including van der Waals attraction and coulombian
repulsion, indicates flocculation conditions for the system;
solvation water and thermal agitation explain the main behavior
of the system.

The origin of magnetic orientation in nematic
lyomesophases is also analysed. It is concluded that it is due
to the anisotropy of the amphiphilic molecular susceptibility;
the contribution of form anisotropy of the micellar ellipsoids
is negligible due to the degree of order among hydrocarbon chains,
that cannot be considered to be highly disordered.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1. MESOFASES..... 1

1.2. CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS..... 3

1.2.1. Estruturas..... 3

1.2.2. Propriedades..... 7

1.2.3. Aplicações..... 9

1.3. CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS..... 11

1.3.1. Formação..... 11

1.3.2. Liomesofase de sabões e detergentes..... 14

1.4. MESOFASES VIZINHAS ÀS LIOTRÓPICAS..... 21

1.5. TEORIAS SOBRE O ESTADO LÍQUIDO-CRISTALINO..... 23

1.5.1. Teoria elástica contínua..... 23

1.5.2. Teorias moleculares estatísticas para termo-
trópicos..... 26

1.5.3. Teorias moleculares estatísticas para liotró-
picos..... 29

1.6. LIOMESOFASES NEMÁTICAS..... 32

1.7. OBJETIVOS DESTA TRABALHO..... 36

CAPÍTULO II - ORIENTAÇÃO MAGNÉTICA E ESTADO DE CONFORMAÇÃO DAS
CADEIAS CARBÔNICAS

II.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS..... 39

II.2. ESTADO DE CONFORMAÇÃO DAS CADEIAS CARBÔNICAS..... 41

II.2.1. A hipótese de cadeias no estado líquido... 41

II.2.2. Cadeias carbônicas em micelas..... 44

II.2.3. Perfil de ordem das cadeias em liomesofases 46

II.2.4. Transição em membranas..... 47

II.3. PARÂMETRO DE ORDEM EM NEMÁTICOS LIOTRÓPICOS..... 52

MÉTODOS DE ORIENTAÇÃO EM CAMPOS MAGNÉTICOS

56	11.4.1. Considerações gerais.....
58	11.4.2. Anisotropia diamagnética molecular.....
61	11.4.3. Anisotropia de forma.....
63	11.4.4. Comparação das anisotropias molecular e de forma.....

CAPÍTULO III - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

65	III.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....
65	III.1.1. Princípio de utilização.....
68	III.1.2. Aparelhos utilizados.....
69	III.2. MICROSCÓPIA ÓPTICA.....
69	III.2.1. Princípio de utilização.....
72	III.2.2. Aparelhos utilizados.....
73	III.3. ANÁLISE TÉRMICA.....
73	III.3.1. Princípio de utilização.....
74	III.3.2. Aparelhos utilizados.....
75	III.4. MICROSCÓPIA ELETRÔNICA.....
75	III.4.1. Princípio de utilização.....
77	III.4.2. Aparelhos utilizados.....
77	III.5. A MESOFASE EM ESTUDO.....
77	III.5.1. Preparação e composição.....
80	III.5.2. Acondicionamento e porta-amostras.....

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

81	IV.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X NA LIOMESOFASE NEMÁTICA.....
81	IV.1.1. Considerações iniciais.....
83	IV.1.2. Efeito de paredes.....
87	IV.1.3. Medidas em alto ângulo e conformação de cadeias carbônicas.....
89	IV.1.4. Efeito de orientação magnética.....
99	IV.1.5. Efeito de campo elétrico.....
105	IV.1.6. Efeito da interface com o ar.....

107	IV.2.	OBSERVAÇÕES DA LIOMESOFASE COM MICROSCÓPIA ÓPTICA.
110	IV.3.	TEMPOS DE RESPOSTA DAS LIOMESOFASES NEMÁTICAS.
111	IV.4.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA FASE G.
116	IV.5.	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL: TRANSIÇÕES DE FASE DO SISTEMA.
121	IV.6.	MICROSCÓPIA ELETRÔNICA.
CAPÍTULO V - MODELO DE AGREGADOS LAMELARES		
128	V.1.	CÁLCULOS DE INTENSIDADE DE DIFRAÇÃO.
128	V.1.1.	Fase G.
142	V.1.2.	Liomesofase tipo II.
148	V.2.	INTERAÇÕES ENTRE MICELAS IMERSAS NUM BANHO ELÉTROLÍTICO.
148	V.2.1.	Introdução.
156	V.2.2.	Análise da liomesofase tipo II.
169	V.2.3.	Estimativa da constante elástica.
CAPÍTULO VI		
171		CONCLUSÕES.
175		REFERÊNCIAS.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. MESOFASES

No estado sólido cristalino os átomos e moléculas apresentam alto grau de ordenamento, tanto na posição do centro de massa das unidades constituintes como na orientação de moléculas anisotrópicas; ocorrem vibrações térmicas e defeitos que perturbam a estrutura, mas existe ordem a longo alcance. No estado líquido isotrópico, ao contrário, as moléculas se encontram altamente desordenadas, tanto em posição como em orientação; ainda existe correlação entre vizinhos próximos, mas não existe ordem a longo alcance. As transições de fase entre os estados sólido cristalino e líquido ocorrem em temperaturas bem definidas e são de primeira ordem, ou seja, envolvem calor latente de fusão e mudan-

gas abruptas na densidade do material. No final do século passado foi verificado, de forma sistemática, que várias substâncias e compostos apresentam estados intermediários entre os estados sólido e líquido, existindo uma perda gradual de ordem (Kelker 73). Esses estados intermediários da matéria foram chamados de "cristais líquidos" por possuírem baixa rigidez, com fluidez frequentemente igual à dos líquidos, associada à anisotropia óptica típica de certos cristais. Posteriormente foram chamados "estados mesomórficos" por Friedel (22) para evitar ambiguidade e indicar explicitamente seu carácter de estado intermediário. Atualmente utiliza-se o termo "mesofases" para designar os estados intermediários e esse termo inclui não apenas os cristais líquidos mas também os chamados "cristais plásticos", que associam ordem cristalina com isotropia óptica e plasticidade mecânica.

Cristais líquidos (CL) são mesofases formadas por moléculas (ou unidades maiores) fortemente anisotrópicas que, ao se fundirem, perdem a ordem posicional em três dimensões, mas permanecem com seus eixos de simetria orientados em uma direção preferencial, conhecida como diretor. Devido a essa orientação molecular apresentam em geral o fenômeno de birrefringência óptica, que corresponde ao fato do índice de refração variar com a direção de propagação da luz.

Cristais plásticos, ao contrário, são mesofases formadas por moléculas globulares (ou esféricas) que, antes de perderem a ordem posicional, passam a girar de forma livre ou quase livre em torno de sua posição de equilíbrio numa rede cúbica. As mesofases correspondem a situações de equilíbrio termodinâmico em regiões bem definidas de temperatura. As transições entre uma mesofase e as fases sólida e líquida são de primeira ordem, mas as transições entre mesofases podem ser de segunda ordem, ou seja, sem calor latente nem descontinuidade na densidade, mas com mudanças abruptas no calor específico.

A partir de argumentos geométricos e de teoria de grupos é possível concluir que devem existir 18 grupos mesomórficos distintos entre o arranjo cristalino tri-dimensional perfeito e o completamente amorfo (Boccaro 73) (Mabiz 62). Mas não está claro se todas as configurações são energeticamente possíveis (Chandrasekhar 77).

Quando um composto origina um cristal líquido, tem-se uma temperatura como variável determinante do processo, a mesofase é dita termotrópica. Estima-se que cerca de 10% dos compostos orgânicos formem cristais líquidos termotrópicos. Outra maneira de formar um cristal líquido é através da mistura de uma substância com um solvente. Neste caso a concentração é a variável determinante do processo e a mesofase é dita liotrópica; o termo deriva da palavra grega para dispersão. Exemplos típicos são sais de ácidos graxos em água e fosfolípidos em água.

Veremos a seguir algumas características e propriedades dessas duas classes de cristais líquidos. Referências de carácter geral sobre o assunto: Brown et al. (71), Brown (75,76,78,79), Priestley et al. (74), de Gennes (74), Gray & Winsor (74), Chandrasekhar (77), Liebert (78).

1.2. CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

1.2.1. Estruturas

Os CL termotrópicos foram classificadas inicialmente em três tipos: nemáticos, colestéricos e esméticos. Estas mesofases são em geral formadas por moléculas de forma aproximadamente cilíndrica, ou mais propriamente de sarrafo, com comprimento muito maior que o diâmetro, possuindo dipolos fortes e grupos facilmente polarizáveis; exemplos típicos são vistos na figura 1. As estruturas características, determinadas principalmente por difração de raios X (Chistyakov 75) (Halguetrettes & Delord 74), são mostradas na figura 2.

A orientação local de uma mesofase é definida pela direção preferencial, ou diretor, que corresponde à direção média do eixo de simetria da unidade molecular.

O termo nemático deriva da palavra grega para fio e foi proposto por Friedel devido à textura típica observada em microscópio de luz polarizada. A estrutura nemática não apresenta ordem posicional, mas apenas ordem orientacional, com forte birrefringência uniaxial. É a mesofase que ocorre nas temperaturas mais altas, antes da transição para a fase líquida isotrópica.

Alguns nemáticos parecem ser compostos de grupos de 10^2 moléculas, ditos grupos cibotáticos (de Vries 70); em cada grupo os centros moleculares estariam arranjados em camadas. Nos nemáticos usuais, esses grupos, se existem, são tão pequenos que não podem ser detectados por difração de raios X (Chandrasekhar 77).

Os CL colestéricos são frequentemente derivados de ésteres de colesterol mas podem ser formados por vários compostos opticamente ativos, ou seja, com a propriedade de girarem o plano de polarização da luz. A estrutura colestérica é localmente do tipo nemático, mas a orientação do diretor varia aos poucos, formando uma hélice com passo de milhares de angstroms. O arranjo espiral das moléculas na fase colestérica é responsável pelas suas propriedades ópticas únicas, como reflexão seletiva da luz circularmente polarizada (Blaser & Emmlat 76) e um poder rotatório que pode atingir $1800^\circ/\text{mm}$, cerca de 10^3 vezes maior que o de uma substância opticamente ativa ordinária.

Atualmente reconhece-se que CL nemáticos e colestéricos

FIG. 1 - Ejemplos de compuestos que originan mesofases termotrópicas

(a) Sólido $\xrightarrow{71,0^{\circ}\text{C}}$ esméctico A $\xrightarrow{79,1^{\circ}\text{C}}$ colestérico $\xrightarrow{84,6^{\circ}\text{C}}$ líquido

(b) Sólido $\xrightarrow{74,4^{\circ}\text{C}}$ esméctico C $\xrightarrow{95,4^{\circ}\text{C}}$ nemático $\xrightarrow{124,2^{\circ}\text{C}}$ líquido

FIG. 2 - Estructuras de mesofases termotrópicas

(a) nemática

(b) colestérica

(c) esméctica A e C

5.
téricos pertencem termodinamicamente a um único grupo. O nemático clássico é um colestérico com passo de hélice infinito; os colestéricos são frequentemente chamados nemáticos torcidos. Todo nemático pode converter-se num colestérico pela adição de pequenas quantidades de um composto opticamente ativo. Um nemático puro não pode sofrer uma transição para a fase colestérica apenas por variação de temperatura; uma transição colestérico-nemático pode entretanto ser induzida por um campo elétrico ou magnético suficientemente forte para obrigar o diretor a ter uma única orientação.

Os CL esméticos ocorrem nas temperaturas mais baixas; têm maior grau de ordem, havendo estratificação em camadas além de ordem orientacional dentro das camadas. O termo deriva de graxa, gordura. Existem vários tipos de esméticos; havendo apenas ordem orientacional dentro da camada temos esmético A quando o diretor é perpendicular ao plano das camadas e esmético C quando o diretor é inclinado em relação ao plano das camadas. Outros tipos apresentam ordem dentro das camadas, com simetria bidimensional hexagonal ou ortorrômbica. As mesofases esméticas são bem menos fluidas que as nemáticas e algumas chegam a apresentar ordem tridimensional aliada a desordem rotacional, o que as aproxima de certa forma dos cristais plásticos.

Os CL termotrópicos apresentam polimorfismo, ou seja já várias mesofases podem ocorrer entre as fases cristalina e líquida; alguns exemplos podem ser vistos na figura 1.

Além destas mesofases, todas ocorrendo com moléculas de tipo cilíndrico, foi descoberta mais recentemente outra classe de moléculas anisotrópicas, em forma de disco, que também originam mesofases, do tipo discótico (Chandrasekhar 81). Exemplos típicos são vistos na figura 3. Dependendo do grau de ordem da estrutura, as mesofases discóticas podem ser de tipo nemático, apresentando apenas ordem orientacional do eixo perpendicular ao plano molecular, ou ainda colunares, quando os discos se ordenam em colunas que podem apresentar ordem bidimensional. Essas mesofases também podem apresentar polimorfismo; com perda gradual de ordem e mais de uma mesofase ocorrendo entre a fase cristalina e a líquida isotrópica.

FIG. 3 - Mesofases discóticas:
 (a) compostos
 (b) estruturas

Os CL são anisotrópicos tanto óptica como elétrica e magneticamente. Índices de refração, constantes dielétricas e susceptibilidades magnéticas têm valores diferentes para direções diferentes em relação ao eixo de simetria. Chamando $\Delta\chi = \chi_{||} - \chi_{\perp}$ a anisotropia da susceptibilidade diamagnética e $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$ a anisotropia da constante dielétrica, a energia livre de um CL na presença de um campo magnético H e de um campo elétrico E será:

$$g_m = -\frac{1}{2} \Delta\chi H^2$$

$$g_e = -\Delta\epsilon E^2/4\pi$$

No caso de CL nemáticos o acoplamento elástico entre as moléculas permite uma resposta cooperativa rápida ($\sim 0,1 \text{ seg}$) e o diretor pode alinhar-se paralela ou perpendicularmente a H ou E , dependendo das características da molécula considerada. $\Delta\chi$ pode ser diretamente relacionado com a anisotropia molecular; para CL nemáticos com anéis benzeno o alinhamento se dá com H paralelo ao diretor.

Um dielétrico anisotrópico se orienta num campo E de maneira que a componente maior da constante dielétrica anisotrópica coincida com a direção de E . É o propósito da teoria dielétrica relacionar ϵ macroscópico com polarizabilidades α e momentos de dipolo $\vec{p}$ moleculares (de Jeu 78); a passagem de ϵ macroscópico a α molecular não é trivial devido à dificuldade de calcular o campo interno local. Para moléculas não polares o sinal de $\Delta\epsilon$ coincide com o sinal de $\Delta\alpha$. Para moléculas polares existe uma componente adicional Δ devido ao momento de dipolo permanente $\vec{p}$. Dependendo do ângulo entre $\vec{p}$ e o eixo óptico ser próximo de 0 ou $\pi/2$, a contribuição de dipolo pode aumentar ou diminuir $\Delta\epsilon$, podendo chegar a inverter o sinal de $\Delta\epsilon$ em relação a $\Delta\alpha$.

Além do alinhamento por campos elétricos e magnéticos, ocorrem efeitos de orientação junto a uma superfície. O atrito de um papel ou tecido sobre uma superfície causa ranhuras e as moléculas de forma cilíndrica tendem a se orientar com o diretor na direção das ranhuras, e portanto paralelo à superfície

textura homogênea ou planar (Brown & Doane 74). Uma teoria estatística da ordem orientacional de moléculas elipsoidais numa superfície foi recentemente apresentada (Parsons 80). Alinhamento com o diretor perpendicular a superfície (textura homeotrópica) é obtido usualmente revestindo-se a superfície com lécitina ou outro surfactante ou ainda através de uma superfície rugosa sem regiões preferenciais.

Resultados de cálculos efetuados para a energia $\bar{U}$ são devidos a orientação por superfícies e por campos elétricos e magnéticos mostram que a energia devida à superfície é muitas ordens de grandeza maior que a energia devida à interação elétrica e magnética (Brown & Doane 74). Isto mostra que próximo a uma superfície o CL vai sofrer orientação unicamente devido a ela. Entretanto, a uma distância razoável da superfície, a orientação pode ser alterada pela aplicação de campos elétricos ou magnéticos. Este princípio leva a vários efeitos muito interessantes, em que a orientação de uma amostra pode ser alterada pela aplicação de campos relativamente pequenos.

O grau de orientação de uma amostra pode ser expresso em termos de um parâmetro de ordem

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

onde θ representa o ângulo entre o eixo de simetria da molécula e o diretor $\bar{n}$ da mesofase.

O parâmetro de ordem S pode ser diretamente relacionado com quantidades experimentalmente determináveis, por exemplo com a anisotropia diamagnética efetiva $\Delta\chi$ do cristal II quando orientado, pois

$$\Delta\chi = NS \Delta\chi$$

onde $\Delta\chi$ é a anisotropia molecular e N o número de moléculas por unidade de volume. S pode ser relacionado ainda com a anisotropia óptica e dielétrica, mas de forma menos trivial devido aos efeitos de polarização do meio.

Outra técnica importante para investigar a ordem molecular é ressonância magnética nuclear (NMR) (Luckhurst 74). Resonâncias de NMR e medidas dielétricas indicam que existe bastante liberdade rotacional das moléculas em torno de seu eixo longo,

mas que a hipótese das moléculas terem simetria cilíndrica não é válida em geral. Para moléculas de forma arbitrária o parâmetro de ordem torna-se um tensor. Também é necessário usar essa forma generalizada do parâmetro de ordem para tratar de mesofases biaxiais (caso da fase esmética C).

Para uma amostra macroscopicamente orientada, tipicamente monocristal, valores típicos de S situam-se entre 0,4 (próximo à transição para o estado líquido isotrópico) e 0,8 (próximo à transição para o estado sólido cristalino). Se a amostra for macroscopicamente desorientada, tipo policristal, existe ainda orientação local mas não existe uma orientação preferencial para a amostra como um todo e resulta $S = 0$.

A energia requerida para deformar um CL é tão pequena que até perturbações causadas por uma partícula de poeira ou pequenas inhomogeneidades de superfície podem distorcer a estrutura profundamente, provocando variações do campo vetorial de $\vec{n}$. Assim, quando um CL é colocado entre duas placas de vidro e examinado num microscópio de luz polarizada, raramente se vê as figuras de interferência esperadas das estruturas em equilíbrio mostradas. Ao invés são obtidos padrões ópticos complexos, mas úteis na identificação das mesofases (Sackmann & Demus 73).

As teorias desenvolvidas para explicar o comportamento dos CL podem ser agrupadas em dois grupos: teorias elásticas contínuas de meios anisotrópicos, que explicam as respostas dos CL às perturbações externas, e teorias estatísticas moleculares, que procuram explicar as transições de fase em termos de parâmetros de ordem. Estas teorias estão bastante desenvolvidas para permitir um entendimento razoável das mesofases termotrópicas, mas sua aplicação às mesofases liotrópicas ainda é muito incipiente.

I.2.3. Aplicações

CL foram inicialmente considerados essencialmente uma curiosidade de laboratório. Nesta última década porém começaram a ser empregados em larga escala. CL nemáticos termotrópicos são utilizados em mostradores de relógios, calculadoras, painéis e visores industriais. O uso mais comum é em visores numéricos; suas vantagens são baixa potência dissipada, baixa voltagem requerida e o fato de ilu-

maneira normal do ambiente não diminuir a visibilidade do visor

(Susman 74).

Dispositivos utilizando CL nemáticos podem ser divididos em duas categorias: aqueles nos quais a orientação elétrica é o efeito principal e aqueles nos quais a orientação esta presente mas é simultaneamente interrompida por efeitos hidrodinâmicos de correntes de cargas. Devido à anisotropia óptica, há origem a efeitos ópticos notáveis, desde mudanças na direção do eixo óptico, por orientação apenas, até produção de intensa luz espalhada devida à interrupção da ordem.

Um dos dispositivos mais comum consiste num capacitor de placas paralelas com espacamento de 5-25mm preenchido por um CL nemático, que faz uso do efeito de espalhamento dinâmico. Na ausência de um campo elétrico o sistema é transparente. A aplicação de uma voltagem baixa (alguns volts) inicia um processo de turbulência e o CL espalha luz, tornando-se opaco. Se as duas placas forem de vidro com revestimento condutor é possível usar esse dispositivo como um visor; para leitura de números é necessário refletir de volta a luz.

Outro dispositivo usa o efeito de torção dos nemáticos. Neste caso a célula é construída de modo ao eixo molecular se orientar paralelamente à superfície do capacitor, com orientação de uma placa perpendicular à da outra. O diretor gira de 90° ao longo da espessura do capacitor e a cela usa polarizadores.

Outra utilização importante é a de filmes finos colorísticos como sensores de temperatura (Gray 74-a). Estes filmes, de maneira rápida e direta, indicam por sua cor a temperatura de uma superfície onde eles estão colocados. Misturas de substâncias apropriadas a termografia superficial em diferentes intervalos de temperatura foram desenvolvidos em bases essencialmente empíricas. Dependendo do material empregado, pode-se obter uma resposta de cores completa desde intervalos de temperatura tão pequenos quanto 0,1°C até intervalos tão grandes quanto 100°C.

Além de seu uso para medida de temperatura, CL colorísticos podem ser usados para medidas de energia de microondas, luz infravermelha, visível e de laser; tem ainda aplicações potenciais como detectores de pequenas quantidades de contaminantes na atmosfera (Gray 74-a).

1.3. CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

1.3.1. Formação

A maneira mais usual de formar este tipo de CL é pela dissolução de um composto anfifílico num solvente polar, como a água. Um composto anfifílico é caracterizado por ter na mesma molécula dois grupos com características de solubilidade muito diferentes: um grupo polar, solúvel em água e insolúvel em hidrocarbonetos, dito hidrofílico ou lipofílico, e um grupo apolar, insolúvel em água e solúvel em hidrocarbonetos, dito hidrofóbico ou lipofóbico e constituído por cadeias de tipo parafínico.

Quando a concentração de anfifílico na mistura é baixa as moléculas anfifílicas se encontram dispersas no solvente. A partir de uma concentração micelar crítica (CMC) as moléculas de anfifílico se agrupam formando micelas. A micela não é uma forma estrutural permanente, mas de vida média bastante curta; geralmente apresenta forma esférica ou cilíndrica. Os grupos parafínicos permanecem no interior da micela, de forma a evitar o contacto com a água, e os grupos polares se localizam sobre a superfície da micela, em contacto com a água. As soluções micelares são isotrópicas enquanto a concentração de micelas for baixa. As cadeias carbónicas não se encontram totalmente estendidas no interior da micela, o que corresponderia à configuração totalmente "trans", mas apresentam várias configurações "gauche", o que lhes dá flexibilidade razoável.

Aumentando a concentração de anfifílico pode-se passar a um cristal líquido liotrópico, em que as micelas se orientam e se estruturam na matriz aquosa; as mesofases liotrópicas também apresentam polimorfismo, com várias estruturas possíveis em função da concentração e da temperatura. Finalmente pode ser alcançada uma fase cristalina hidratada.

A primeira questão que surge é a de se prever se um dado composto anfifílico formará uma liomesofase ao ser dissolvido em água. Podemos classificar os anfifílicos em dois tipos: a) altamente solúveis em água - são aqueles que a partir de uma CMC formam micelas e podem posteriormente formar liomesofases; são ditos colóides de associação.

b) de baixa solubilidade em água - não formam micelas mas podem fixar água enquanto se dilatam e podem formar mesofases ditas reversas, em que os grupos polares se estruturam isolando a água da matriz parafínica desordenada; são ditos anfífilos dilata-

Essa divisão entretanto não é rígida e ocorrem casos limitrofes. Um grupo polar é dito operativo (Laughlin 78) quando, ao ser ligado de forma covalente a um grupo comprovadamente lipofílico (como a cadeia carbônica C_{12}), produz uma molécula anfífilica que forma mesofase liotrópica. Grupos polares iônicos são sempre operativos; os grupos anfílicos mais operativos são CO_2 , SO_3 e OSO_3 , nesta ordem; o grupo catiónico mais comum é NH_4^+ . Existem porém vários grupos não iônicos que são altamente polares e hidratáveis, mas que não são operativos. A operatividade não está correlacionada com o momento de dipolo da ligação mas sim com a capacidade do grupo polar em atuar como aceitador de ligações hidrogênio.

Acredita-se (Laughlin 78) que grupos polares operativos são aqueles que possuem um átomo que penetra na água, desloquando um O da água sem romper a estrutura desta, definida por quatro vizinhos próximos numa geometria tetraédrica e fortemente influenciada pelas ligações hidrogênio. Dessa forma a geometria do grupo hidrofílico é um fator importante na operatividade, assim como a multiplicidade de solvatação, ou seja, quantas ligações H o grupo polar é capaz de aceitar.

Por outro lado, o comprimento da cadeia lipofílica tem uma grande influência na energia livre de micelização. A força propulsora de micelização é fortemente entrópica em seu caráter. Foi postulado (Laughlin 78) que um cacho de água altamente ordenado é formado em torno do monômero e que o ganho em entropia que ocorre quando esta água retorna à forma desordenada leva à produção de micelas. Foi sugerido que o papel específico da solvatação do grupo hidrofílico no monômero é disparar o desenvolvimento do cacho de água em torno do monômero, possivelmente como resultado de poder ser fortemente hidratado sem perturbar geometricamente a estrutura da água.

Na formação de micelas o fator mais importante é o ordenamento do solvente e as interações soluto-solvente, e não tanto as interações entre as moléculas que a constituem (Bkwal 75). Assim supõe-se que em torno das micelas existe uma camada

de hidratação primária, com água altamente ordenada, que é um fator crítico na estabilização das micelas.

A partir da CMC (tipicamente $C=0,05$) surgem micelas, provavelmente em equilíbrio com o monômetro. A formação de dímeros, trímeros, etc., é um assunto ainda controverso. As micelas são bastante estudadas por técnicas hidrodinâmicas e de espalhamento de luz em concentrações próximas à CMC, num contexto bastante diferente daquele utilizado no estudo de mesofases isotrópicas. Estudos por difração de raios X (Husson & Luzzati 64:66) foram efetuados em concentrações mais altas.

Existem exemplos de anfifílicos que só formam micelas esféricas e outros que só formam micelas cilíndricas em soluções micelares isotrópicas, porém no caso mais comum as micelas são esféricas na região de mais baixa concentração e cilíndricas na região de maior concentração de anfifílico (Husson & Luzzati 64:66).

Acima da CMC as micelas são mais ou menos esféricas, com tamanho aproximadamente constante e raio igual ou pouco maior ao da molécula estendida; existe um número fixo de contraíons e moléculas de água ligados à micela, que devem ser vistos como pertencentes à micela hidratada.

Aumentando a concentração a estrutura micelar sofre uma mudança que, em soluções de colóides iônicos, é acompanhada por um aumento na ligação de contraíons com sua água de hidratação; isto é devido ao fato da proximidade maior entre as micelas perturbar a dupla camada elétrica (segunda concentração crítica). No caso de anions e cations formando colóides um grande número de contraíons estão ligados à superfície da micela, usualmente mais de 50%; o remanescente está na solução intermicelar.

Para concentrações ainda maiores ocorre uma outra mudança na estrutura micelar devido ao acúmulo de micelas hidratadas o que, em muitos sistemas, tende a produzir formas anisodimensionais; este acúmulo resulta frequentemente numa transformação mais ou menos rápida em micelas cilíndricas (terceira concentração crítica, geralmente para $C = 0,10$). Estas micelas têm em geral raio igual ou pouco maior que o comprimento de monômero estendido.

Quando a fração em volume de micelas hidratadas excede um valor crítico, o excesso de substância micelar hidratada

separa-se numa forma líquida cristalina. Este valor crítico da fração volumétrica decresce com o aumento da anisometria das micelas; tipicamente $C \approx 0,2 - 0,3$. No caso de soluções isotrópicas em solventes orgânicos as micelas são de tipo reverso e são capazes de incorporar água. A CMC é menos bem definida que em soluções aquosas.

É a partir deste "background" de formação de diferentes tipos de agregados e micelas em água e solventes orgânicos que deve ser considerada a formação de mesofases liotrópicas.

1.3.2. Liomesofases de sabões e detergentes

As mesofases mais estudadas são as obtidas com sabões e detergentes, a partir de anfifílicos com grupos polares iônicos ligados a uma cadeia carbônica totalmente saturada $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n^-$. As propriedades de dupla solubilidade desses compostos são responsáveis por sua ação de limpeza; as primeiras observações sobre mesofases liotrópicas vêm das fábricas de sabões, onde se observava a formação de películas birrefringentes. Os sistemas sabão/água começaram a ser estudados de forma sistemática por difração de raios X por Luzatti e colaboradores (Luzatti et al. 57; 58; 60) (Luzatti & Husson 62) (Husson et al. 60) (Skoulios 61) (Spegt et al. 61) (Skoulios & Luzatti 61) (Luzatti 68).

Em todas as mesofases liotrópicas as cadeias carbônicas encontram-se em estado relativamente desordenado, apresentando difração de raios X característica da parafina líquida: uma banda difusa em $4,5 \text{ \AA}$ (Luzatti 68) (Luzatti et al. 72) (Luzatti & Tardieu 74). A questão do estado de conformação das cadeias carbônicas nas mesofases liotrópicas, fundamental na caracterização e nas propriedades dessas mesofases, será discutida em maiores detalhes no capítulo II.

Resultados de raios X dão a simetria da rede e as dimensões da cela unitária; os parâmetros das estruturas anfifílicas, como raios de micela cilíndrica, espessura da camada plana e superfície A por cabeça polar, só podem ser determinados se, além do conhecimento da composição em massa e volume do sistema, for feita a hipótese de distribuição homogênea da porção anfifílica.

15.

ica na porção aquosa. Essa hipótese está implícita na maioria dos estudos efetuados em liomesofases.

As mesofases liotrópicas mais comuns são as hexagonais (ditas fases medianas) e as lamelares (ditas nítidas), cujas estruturas estão esquematizadas na figura 4. Nas liomesofases hexagonais bidimensional no plano perpendicular ao eixo dos cilindros, caracterizada por distâncias interplanares na relação $1:1/\sqrt{3}:1/2:1/\sqrt{7}$, etc., etc. Nas mesofases lamelares não existe mais micelas e sim bicamadas de anfifílico separadas por camadas de água, o que define uma estrutura unidimensional na direção perpendicular ao plano das lamelas, caracterizada por distâncias interplanares na relação $1:1/2:1/3:1/4$, etc., etc. Vários outros tipos de estruturas foram identificadas (Luzzati 68), incluindo fases hexagonais complexas, em que o cilindro é formado por uma bicamada curva com água no interior, e fases reversas, onde a matriz é parafínica, mostradas na figura 5. Fases de simetria retangular e cúbica foram também observadas.

A caracterização das texturas de CL liotrópicos por microscopia óptica foi feita por Rosevear (54;68) e por Sauppe (77): Mesofases liotrópicas têm sido também bastante estudadas por NMR (Johansson & Lindman 74) (Khetrapal et al. 75).

Na figura 6 é mostrado um diagrama de fase de um sistema binário sabão-água típico. Os diagramas apresentam em geral três regiões: acima de uma curva T_1 temos uma solução micelar isotrópica, abaixo de uma curva T_c temos as fases gel e coágel, caracterizadas por cadeias carbônicas estendidas e estrutura lamelar, e entre as curvas T_1 e T_c encontramos as mesofases liotrópicas. As mesofases lamelares ocorrem para altas concentrações de anfifílico, em geral acima de 60%, enquanto as hexagonais aparecem para concentrações entre 35% e 60%.

A sequência de estruturas em função da concentração é bem definida, seguindo a ordem hexagonal, hexagonal deformada, retangular, hexagonal complexa, cúbica, lamelar; esta ordem corresponde a um decréscimo da área por grupo polar A com a concentração de anfifílico. Pode haver ausência de fases, mas não ocorrem inversões de ordem (Luzzati 68).

As micelas e os agregados anfifílicos podem ligar muito mais água que aquela necessária para hidratação completa dos

FIG. 4 - Estruturas mais comuns de mesofases litótropicas.

FIG. 5 - Corte transversal de outras estruturas de mesofases líquido-tropicas.

FIG. 6 - Diagrama de fase de sistema binário: concentração de an
fifilico nas abscissas e temperatura nas ordenadas.
(Exemplo típico tirado de Bikwal 75).

contra-ions do grupo polar iônico (Ekwall 75). A região de existência de certas fases é delimitada por um limite superior de concentração aquoso que corresponde aproximadamente a máxima capacidade de ligar água do anfifílico. Em outras fases as propriedades modificam-se de maneira bem definida quando esse limite de água é excedido.

Quanto maior a parte hidrofílica da molécula, tanto maior o intervalo de existência da fase hexagonal; quanto maior a parte hidrocarbônica, maior o intervalo de existência da fase lamelar. Para cadeias muito curtas pode ocorrer apenas a fase lamelar.

O parâmetro A é muito importante por estar ligado diretamente à hidratação do grupo polar e ao grau de liberdade das cadeias carbônicas, que são os dois fatores dominantes na caracterização das liomesofases. Nas fases cristalinas o valor de A coincide com a área da cadeia carbônica estendida num arranjo bidimensional, sendo da ordem de $20 \text{ \AA}^2$; nas fases lamelares A é fortemente dependente da concentração e da temperatura, sendo de cerca de $30-40 \text{ \AA}^2$ nas fases gel (cadeias estendidas mas liberdade rotacional) e situando-se no intervalo $40-50 \text{ \AA}^2$ nas mesofases lamelares usuais. Na fase hexagonal A é praticamente independente do comprimento da cadeia, tendo valor intermediário entre o da fase lamelar e da fase isotrópica, quando pode atingir $70-80 \text{ \AA}^2$.

Acredita-se que nas fases hexagonais os contra-ions de cabeças polares iônicas estejam totalmente ligados às micelas (Ekwall 75); o raio do cilindro é praticamente constante e da ordem do comprimento da molécula estendida. Já a espessura da camada plana apresenta alguma variação com a concentração e é inferior ao dobro do comprimento da molécula estendida. A distância característica (raio ou espessura) de anfifílico apresenta comportamento por efeito de temperatura, com coeficiente negativo de dilatação térmico da ordem de $10^{-3} (\text{°C})^{-1}$.

Quando acrescenta-se aditivos a um sistema bina-rio pode-se alterar o intervalo de existência de algumas mesofases, e induzir o aparecimento de outras estruturas. Sistemas ternários (detergente, água e álcool) e quaternários (mais sal) têm sido bastante estudados, apresentando diagramas de fase bastante complexos (Mandell et al. 67)(Winsor 68)(Ekwall et al. 69) (Ekwall 75)(Fontell 74).

A solubilidade do álcool no sistema binário sabão/água é pequena para concentrações inferiores a 0,5%, aumentando depois devido à incorporação de álcool nas micelas. A adição de mais álcool leva a formação de liomesofases; fases lamelares e hexagonais se formam a temperaturas menores que as requeridas nos sistemas binários. Por outro lado, A é em geral menor em liomesofases de sistemas ternários do que em sistemas binários.

Todas as liomesofases descritas até agora, que chamaremos de "convencionais", não apresentam a propriedade de se orientarem espontaneamente na presença de campos magnéticos, como ocorre com as nemáticas termotrópicas. As fases lamelares apresentam certa analogia com as esméticas, por possuírem camadas, mas o grau de ordem no interior das camadas é menor que nas esméticas; as fases hexagonais tem elementos de estrutura cilíndricos, mas apresentam ordem bidimensional ausente nas nemáticas.

No final da década de 60 (Lawson & Flautt 67) (Black et al. 69) foi obtida uma mesofase liotrópica que se orientava espontaneamente na presença de campos magnéticos. Muitas liomesofases com essa propriedade foram a seguir desenvolvidas, principalmente por Reeves e colaboradores (Radley et al. 76) (Fujiwara et al. 79) (Forrest & Reeves 81) desenvolvendo estudos por NMR. Devido à orientação magnética e ao fato da textura observada em microscópio de luz polarizada ser semelhante à das nemáticas termo-trópicas, estas liomesofases foram também denominadas nemáticas (Radley & Saupé 78) (Charvolin et al. 79).

As mesofases liotrópicas nemáticas ocorrem em sistemas com mais de 50% de água e com anfifílicos de grupos polares iônicos; a adição de álcool e/ou sal é usualmente necessária para a formação dessas mesofases. Seu estudo vem sendo objeto de crescente interesse.

Foram propostos modelos de estruturas na forma de micelas finitas de forma cilíndrica e em forma de disco ou placa para essas liomesofases nemáticas (Amaral et al. 79) (Fujiwara et al. 79) (Charvolin et al. 79); foi ainda proposta a formação de agregados de micelas e distribuição inhomogênea das micelas finitas na porção aquosa (Amaral & Tavares 80) (Figueiredo Neto & Amaral 81).

Um projeto de pesquisa em mesofases liotrópicas ne-
máticas foi apresentado no projeto de instalação do Laboratório de
Cristalografia do IFUSP e foi efetivamente iniciado em 1976. Par-
te do estudo desenvolvido nos últimos anos é apresentado nesta té-
se.

Um dos grandes interesses do estudo dos CL liotró-
picos está em sua similaridade com várias estruturas de interes-
se biológico, a começar pelas membranas biológicas (Chapman 74)
(Brown & Wolken 79) (Wojtowicz 74).

As componentes das membranas incluem lipídeos (por
exemplo fosfolipídeos), proteínas, íons metálicos, colesterol e
água. Os modelos aceitos para a estrutura das membranas são de
uma bicamada de vários tipos de lipídeos, intercalados com pro-
teínas. Sabe-se que os lipídeos que aparecem nas membranas têm
propriedades líquido-cristalinas. Nas membranas ocorre uma tran-
sição de fase associada com o ordenamento das cadeias carbônicas
que é similar à transição que ocorre da fase gel para as mesofa-
ses liotrópicas. Várias propriedades de membranas, como permea-
bilidade de íons, passagem de água, resistência elétrica, caracte-
rísticas de excitabilidade, têm sido estudadas com modelos de
membranas artificiais, feitas com fosfolipídeos dispersos em á-
gua.

Estruturas de tipo hexagonal têm sido também ob-
servadas em sistemas biológicos, como vírus de tabaco. Liomeso-
fases estão presentes em vários sistemas que existem nos organis-
mos vivos e é razoavelmente bem estabelecido que o papel dos cris-
tais líquidos nos processos vitais pode ser resumido dizendo-se
que CL representam, não componentes, mas condições físico-quími-
cas para o aparecimento de vida (Stewart 74).

Liomesofases do tipo das descritas para sistemas
sabão/água também se formam em sistemas de anfifílicos de interes-
se biológico, como as lecitinas (com grupos polares não iônicos
e duas cadeias carbônicas por moléculas), porém neste trabalho só
nos ocuparemos desses sistemas mais complexos na medida em que
suas características e propriedades possam auxiliar na compreen-
são dos sistemas relativamente mais simples formados por sabões.

Nesta introdução discutiremos ainda as mesofases
vizinhas às liommesofases no diagrama de fases, as teorias existen-

tes sobre o estado líquido cristalino, as informações existentes na literatura sobre liomesofases nemáticas, para finalmente poder mos situar os objetivos deste trabalho.

I.4. MESOFASES VIZINHAS ÀS LIOTRÓPICAS

Uma análise do diagrama de fases dos sistemas sa-
bao/água que formam mesofases liotrópicas mostra que a região de
existência das liomesofases confronta com mesofases de anfifili-
co andró, obtidas em altas temperaturas, e com mesofases ditas
já região de existência e separada das liomesofases pela chamada
curva T_c de temperatura Kraft, correspondente à fusão da por-
ção parafínica. Devemos conhecer as características dessas meso-
fases vizinhas para melhor compreensão das mesofases liotrópicas.
As mesofases de anfifílicos andró (Luzzati 68)
(Skoulios & Luzzati 61) são de tipo lamelar quando o catão é mo-
novalente e de tipo cilíndrico quando o catão é divalente.
No primeiro caso os grupos polares estão localiza-
dos em regiões lamelares, que podem corresponder a camadas planas
infinitas (fase neat ou lamelar), fitas de largura definida e com
primito indefinido (fases "waxy", "superwaxy" e "subneat") ou
ainda discos finitos. Dentro de cada fase as dimensões da rede
são independentes da temperatura e a área por cabeça polar, A , tem
valor similar ao das fases cristalinas ($\sim 24\text{\AA}^2$), com excessão da
fase lamelar, onde $A \sim 36\text{\AA}^2$ e o parâmetro da cela varia com T .
No segundo caso os grupos polares se localizam em regiões cilín-
dricas de comprimento definido ou indefinido; o número de grupos
polares por unidade de comprimento é específico dos catões e in-
dependente de T ou do comprimento da cadeia parafínica. As ca-
delas carbônicas que preencham o espaço entre os grupos polares
estão em estado desordenado.
Essas fases não aquosas podem dissolver hidrocar-
bonetos, podendo então ocorrer uma estrutura mediana reversa. A
tem disso elas podem também dissolver alguma água. Em pelo menos
um caso (Aerosol AT) existe uma mudança gradual de uma fase li-
quido cristalina anidra para uma mesofase liotrópica. Porém o
usual é haver uma zona de equilíbrio entre duas fases distintas.

O outro tipo de mesofase vizinha, na região de baixa temperatura, corresponde às fases ditas gel e coagel, cujas características foram estudadas de forma sistemática por Vincent & Skoulios (66) por difração de raios X.

A fase gel é homogênea e translúcida, sendo caracterizada por uma ou duas linhas finas em alto ângulo. Já a fase coagel é opaca e corresponde a uma mistura de duas fases, contendo anfifílico cristalino e água, sendo caracterizado por várias reflexões finas em alto ângulo. A fase gel pode ser metável, transformando-se em coagel; é considerada uma mesofase, pois as cadeias carbônicas, apesar de estendidas, possuem razoável liberdade rotacional, uma vez que A tem o dobro do valor da fase cristalina. No caso de sabões de Li e Na não ocorre fase gel, havendo uma passagem direta das mesofases litotrópicas para a fase coagel.

Em várias fases gel de sistemas sabão/água a distância de repetição indica que a estrutura lamelar é de monomadas com cadeias perpendiculares ao plano da lamela. Foi sugerido que esta estrutura concilia dois requisitos opostos: aumento de A e compactação das cadeias estendidas. Para testar essa hipótese Vincent & Skoulios (66) prepararam uma solução anfifílico/alcool/água em que o álcool, equimolar com o anfifílico, interpenetraria afastando as cabeças polares e permitindo a existência de uma bicamada de cadeias estendidas. Os resultados confirmaram essa hipótese e mostraram também a necessidade da presença de pelo menos 8% de água para promover a dissolução do álcool no anfifílico; a camada de água tem no mínimo 4 Å, correspondente a uma camada monomolecular de solvatação.

Outro resultado muito interessante de seu estudo foi o de que todas as fases gel binárias estudadas mostravam uma separação entre uma fase mais concentrada e outra menos concentrada, finalmente dispersas uma na outra, chamadas táticas (Kruyt 52) para concentração de água superior a 75%. Ou seja, as lamelas têm uma capacidade finita de incorporar água.

Nas fases gel tanto a espessura da camada anfifilica como A são independentes da concentração. Existe uma relação definida entre a extensão da fase gel e a estrutura molecular de anfifílico. Em sistemas binários de colóides de associação com cadeias n-parafínicas e mesmos grupos terminais a região de existência de fase gel é deslocada para maior proporção de água com aumento de n. Para colóides do mesmo tipo e mesmo com-

primário de cadeia a região de existência da fase gel desloca-se para menor conteúdo de água quando o tamanho da parte não polar do grupo terminal cresce.

Uma transição análoga à existente entre as fases gel e lamelar liotrópica ocorre em membranas biológicas; esse assunto será discutido em maiores detalhes no capítulo II.

1.5. TEORIAS SOBRE O ESTADO LÍQUIDO-CRISTALINO

1.5.1. Teoria elástica contínua

Muitos dos fenômenos físicos mais importantes exibidos pela fase nemática, como propriedades não usuais de escoamento ou sua resposta a campos elétricos e magnéticos, podem ser estudados considerando-se o cristal líquido como um meio contínuo.

Os fundamentos do modelo contínuo foram colocados por Oseen (33) e Zöcker (35), que desenvolveram uma teoria estática muito bem sucedida. Posteriormente Frank (58) reexaminou o problema e apresentou-o como uma teoria de elasticidade de curva. Teorias dinâmicas foram formuladas já na década de 30, mas o formalismo das leis de conservação e equações constitutivas descrevendo o comportamento mecânico do estado nemático são devidas a Ericksen (60;61) e Leslie (66;68) e o tratamento de Ericksen-Leslie é o mais amplamente adotado (Ericksen 76)(Leslie 79). Na ausência de torques externos a densidade de energia livre pode ser escrita como (Chandrasekhar 77)

$$F = k_2(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \vec{x} \vec{n}) + \frac{1}{2} k_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} k_{22}(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \vec{x} \vec{n})^2 + \frac{1}{2} k_{33}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \vec{x} \vec{n})^2$$

sendo k_{11} , k_{22} e k_{33} respectivamente as constantes elásticas de "splay" (abertura), "twist" (torção) e "bend" (curvatura). A estrutura colostérica tem um "twist" permanente por unidade de comprimento k_2/k_{22} ; para nemáticos usuais $k_2 = 0$. As três deformações fundamentais são esquematizadas na figura 7; as três constantes de força são o análogo da constante elástica de Hooke para meios anisotrópicos.

FIG. 7 - Deformações elásticas básicas: splay (abertura); bend (curvatura); twist (torção).

FIG. 8 - Orientação de CL nemáticos em dispositivos de placas paralelas:
 (a) orientação por paredes
 (b) superposição dos efeitos de orientação por paredes e pelo campo H .

O método mais simples de medir as três constantes elásticas é estudando-se as deformações devidas a um campo magnético externo, numa geometria em que o efeito de orientação das superfícies po esteja em conflito com o efeito de orientação das superfícies com as quais o CL está em contacto (efeito de Friederickz). A figura 8 mostra exemplos de geometrias frequentemente utilizadas. A deformação do meio ocorre acima de um campo crítico H_c e o é feito é medido pela variação da birrefringência. Temos então

$$H_c = \frac{d}{\pi} \left(\frac{k}{\Delta X} \right)^{1/2}$$

sendo ΔX a anisotropia diamagnética do meio de espessura d e k a constante elástica pertinente à geometria considerada. Valores típicos de k para nemáticos termotrópicos são da ordem de 10^{-6} dinas.

De Gennes (71) introduziu um parâmetro $\tilde{H} = \frac{1}{k} \left(\frac{\Delta X}{\lambda} \right)^{1/2}$ chamado comprimento de coerência magnética, para definir a espessura da camada de transição próxima à fronteira. Para nemáticos termotrópicos é usualmente da ordem de 1 μ m para campos de 10^4 G.

Os tempos de resposta característicos para os processos de orientação e desorientação podem também ser calculados pela teoria elástica contínua. Para CL nemáticos termotrópicos são tipicamente da ordem de 0,1 s, sendo dados por (Priestley et al. 74):

$$T_{\text{subida}} = \frac{\Delta X^2 - kq^2}{\eta} \quad (\text{na presença de } \vec{H})$$

$$T_{\text{descida}} = \frac{\eta}{kq^2} \quad (\text{na ausência de } \vec{H})$$

onde η é a viscosidade (também anisotrópica) do meio, k a constante elástica pertinente ao caso considerada e q o vetor de onda da perturbação, que pode ser aproximado para $q \sim \pi/d$, sendo d a espessura da amostra. Relações análogas se aplicam para $\Delta \epsilon$ e $\tilde{H}$. Aplicações da teoria elástica contínua aos CL lítotrópicos nemáticos foram tentadas de forma muito preliminar e não está claro ainda se a teoria para nemáticos termotrópicos é válida integralmente para nemáticos lítotrópicos.

Os efeitos de alinhamento por superfícies e por campos elétricos e magnéticos bem como as texturas visualizadas em microscópio de luz polarizada e o comportamento hidrodinâmico das mesofases termostáticas podem ser analisados com base na teoria elástica contínua (Chandrasekhar 77) (Priestley et al. 74) (de Gennes 74).

De Gennes (69) fez uma extensão da teoria contínua para esméticos A; apenas o termo k_{11} na energia livre permanece para a energia de deformação. Precisa-se levar em conta a compressibilidade das camadas, ainda que espere-se que a constante elástica para compressão seja muito grande, comparável a de um sólido. Por outro lado, as distorções de "twist" e "bend" não são permitidas, apesar de $\nabla \times \vec{n}$ não se anular totalmente se as camadas forem compressíveis.

Para construir uma teoria contínua do esmético C precisa-se levar em conta primeiramente as flutuações orientacionais do diretor na direção normal às camadas e segundo, como no esmético A, as distorções da própria camada. A teoria completa foi desenvolvida pelo grupo de Orsay (71).

1.5.2. Teorias moleculares estatísticas para termostáticos

Faremos apenas um apanhado geral das teorias desenvolvidas. Revisões sobre o assunto são encontradas em Smith (75), Chandrasekhar (77), de Gennes (74), Stephen & Straley (74), Priestley et al. (74).

O modelo mais simples para fusão, proposto por Lennard-Jones & Devonshire (39), trata a fusão como uma transição ordem-desordem. Esse modelo concorda com resultados para moléculas esféricas ou quase-esféricas, mas falha para moléculas anisotrópicas, onde os efeitos de desordem orientacional são importantes.

Pople & Karasz (Pople & Karasz 61) (Karasz & Pople 61) propuseram uma extensão simples do modelo, em que além da molécula poder estar em dois sítios posicionais pode tomar uma entre duas orientações em cada sítio. O parâmetro v do modelo mede as barreiras relativas para rotação de uma molécula e para sua difusão. Para $v < 0,3$ a teoria prediz duas transições, sendo a primeira transição rotacional no estado sólido seguida pela fusão; a segunda intermediária corresponde a um cristal orientacionalmente des-

sordenado (cristal plástico). Para $0,3 < v < 0,975$ as duas transições coalescem e ocorre apenas uma transição com alta entropia de fusão. Para $v < 0,975$ existem duas transições, mas a fusão posicional precede a fusão rotacional; a fase intermediária é similar a um cristal líquido nemático.

O modelo dá resultados qualitativos mas é simples demais para poder ser aplicado em detalhe para qualquer substância. Prevê porém a existência de pontos triplos sólido-nemático-isotrópico e sólido-esmético-nemático num diagrama de fase pressão x temperatura, que foram efetivamente observados.

Um modelo básico para a transição nemático-isotrópico é o de fluido de cilindros proposto por Onsager (49). O modelo considera apenas interação de volume excluído e prevê uma transição entre uma fase isotrópica menos densa e uma fase ordenada anisotrópica mais densa, com simetria uniaxial. A análise matemática é bastante complexa e a aproximação linear usada por Onsager só é satisfatória para cilindros muito longos.

Vários tratamentos teóricos foram a seguir propostos nessa linha (Zwanzig 63) ou utilizando modelos de rede e métodos de "scaled particle". Efeitos pré-transicionais observados na fase isotrópica podem ser parcialmente explicados se a atração de van der Waals é adicionada à interação de volume excluído num modelo de rede (Alben 71). Straley (73) examinou esses tratamentos de forma crítica e concluiu que para cilindros suficientemente longos todos são equivalentes à teoria de Onsager enquanto para cilindros curtos nenhuma teoria é precisa.

Modelos análogos ao de Onsager foram usadas para estudar ainda outros problemas:

- efeito de forma molecular (cilindros, esferóides oblato e próblato, discos). A questão de mesofases em sistema de partículas na forma de disco foi estudada por Runnels & Colvin (72) que previram uma transição isotrópica-nemática nesse caso. Posteriormente foram descobertas várias famílias de mesofases discóticas;

- influência da flexibilidade molecular na mudança de densidade na transição. Os modelos de partículas rígidas prevêem uma mudança na densidade muito maior que a observada, e isto é melhorado considerando-se partículas semi-flexíveis;

- contribuição de radicais semi-flexíveis;

- propriedades de misturas (cilindros e plaquetas, etc.).

Outro método de muita utilidade no desenvolvimento

de uma teoria de ordem orientacional de longo alcance espontânea, e propriedades relacionadas da fase nemática, é do campo molecular médio, bastante análogo aquele introduzido por Weiss no estudo de ferromagnetismo. O tratamento mais largamente utilizado baseado na aproximação de campo médio é o de Maier-Saupe (Chandrasekhar 77) (Prestley 74) (de Gennes 74). Admitindo-se que a função de distribuição das moléculas tem simetria cilíndrica em torno do eixo de orientação preferencial $\hat{n}$, e que as direções $\hat{n}$ e $-\hat{n}$ são equivalentes, o grau de alinhamento é definido pelo parâmetro de ordem orientacional de longo alcance S já definido.

A teoria prevê uma transição de fase descontínua, sem mudança de volume mas com mudança abrupta no parâmetro de ordem de zero para $S_c = 0,44$. Este valor está de acordo com resultados para vários compostos, mas existem desvios sistemáticos. Um tratamento realista do papel dos terminais flexíveis no processo de ordenamento foi dado por Marcelja (74).

Uma fonte importante de erro nos cálculos com campo médio é desprezar-se a ordem de curto alcance. Em particular, a teoria falha na previsão de efeitos pré-transicionais que dependem de ordem de curto alcance, tanto na transição líquido isotrópico-nemático como nemático-esméctico.

De Gennes (71) propôs uma descrição fenomenológica desses efeitos pré-transicionais baseando-se numa teoria de Landau para transições de fase. O modelo considera uma expansão da energia livre em potências de S , que só pode ser aplicada de forma conveniente para fases isotrópicas fracamente ordenadas (S pequeno), prevendo o comportamento correto da birrefringência elétrica e magnética.

Os efeitos de correlação entre vizinhos próximos podem também ser estudados pelo método de Bethe na aproximação de Krieger-James (54); a aplicação dessa aproximação é útil para mostrar resultados qualitativos da ordem de curto alcance nos nemáticos mas não pode ser considerada adequada de um ponto de vista quantitativo.

Quanto a modelos moleculares para a fase colestérica, deve ser dito que os fatores influenciando o passo da hélica não estão explicados a nível molecular.

Uma extensão da teoria de Maier-Saupe para esméctico

cos A foi proposta por McMillan (71); incluindo um parâmetro de ordem adicional para caracterizar a periodicidade translacional na dimensão; o modelo prevê a possibilidade de passagem direta de fase esmética para a isotrópica ou a existência de uma fase nemática intermediária dependendo de um parâmetro ligado à espessura da camada. O diagrama de fase obtido concorda em linhas gerais com o experimental.

O tratamento de efeitos pré-transicionais na transição $N \rightarrow A$ foi feito por uma descrição fenomenológica tipo Landau para essas flutuações por de Gennes (72;73) e McMillan (72); ambos reconheceram a analogia com fenômenos similares em superfluidos. No caso da transição ser para uma fase colestérica o passo da hélice mostra divergência crítica. Esse fenômeno tem aplicações tecnológicas muito interessantes, pois significa que pequenas variações de temperatura podem ser detetadas por variações no comprimento de onda da luz difratada.

A transição esmética C - esmético A também apresenta analogias com superfluidos: quando um esmético C é seguido por um esmético A numa temperatura mais alta, o ângulo de inclinação ϕ decresce gradualmente para zero; como podem ocorrer grandes flutuações nesse ângulo, o parâmetro de ordem tem uma componente $\exp(i\phi)$.

Outro ponto a ressaltar é que apesar de todo o conhecimento acumulado sobre mesofases termotrópicas, não é possível prever-se a priori com segurança as mesofases a que uma dada molécula dará origem.

1.5.3. Teorias moleculares estatísticas para liotrópicos

Devido à complexidade dos CL liotrópicos foram desenvolvidas teorias apenas para aspectos bastante particulares das suas liomesofases.

Tanford (72) analisou a relação entre a forma das micelas, o número de agregação M e a área A por grupo polar. A partir de considerações geométricas, mostrou que micelas esféricas com anfilícos de uma cadeia carbônica podem acomodar no máximo $N = 56$ moléculas com cadeias de $n = 12$ C. Números de agregação maiores só são possíveis se a micela se deforma num elipsóide, quando N aumenta e A diminui com a deformação. O valor de A para micelas cilíndricas é intermediário entre os va-

lores para elipsoides e para bicamadas. Anfífilos biológicos com duas cadeias exigem valores menores de γ e portanto a forma de ma de bicamadas extensas ou de vesículas é preferível à forma de micelas esféricas ou elipsoidais.

Num trabalho posterior, Tanford (74) dá uma teoria para formação de micelas em soluções aquosas, onde o tamanho das micelas, a CMC e outras propriedades micelares são relacionados com uma energia livre de micelização dependente do tamanho da micela e de γ . Chega porém a um resultado discordante do observado, prevendo que para N grande elipsoides oblatos (na forma de discos) são termodinamicamente favorecidos em relação aos prola-

tos (na forma de charuto).

Tanford não menciona porém um trabalho anterior de Parsegian (66), que fez um estudo teórico para explicar uma questão fundamental no comportamento das mesofases isotrópicas, referente à transição da fase lamelar para a hexagonal por acréscimo de água. O método consiste no cálculo de diferenças na energia livre da superfície de contacto hidrocarboneto-água e na energia livre de carga eletrostática. A conformação mais estável é a que minimiza a energia livre com respeito a variações no parâmetro da rede. A energia eletrostática livre planar é sempre maior que a cilíndrica, e todas as funções decrescem monotonicamente com a concentração de lípido. Por outro lado a energia livre cilíndrica de superfície é sempre maior que a planar devido à maior razão superfície-volume dos cilindros. É prevista uma transição de fase em função da concentração; e os planos ocorrem para concentrações de lípido maior que os cilindros. Podemos portanto explicar a transição entre estruturas cilíndricas e planares: quando a separação entre as micelas é grande, as forças eletrostáticas de longo alcance dominam e a forma cilíndrica é favorecida em relação à planar devido à sua energia livre eletrostática menor. Para concentrações altas, a proximidade entre as micelas diminui a energia eletrostática de carregar as duas formas, e o plano é mais estável devido à menor energia livre de superfície.

Comparando os dois tratamentos, de Parsegian (66) e Tanford (74) concluímos que a discrepância deve ser devida à hipótese feita por Tanford de que os parâmetros para as energias de interação hidrofóbica e repulsiva elétrica entre cabeças polares são idênticas para os dois elipsoides, sendo ambas dependentes apenas de γ . A transição da solução isotrópica para a fase he-

xagonal também recebeu tratamento estatístico. Flory (56) foi o primeiro a propor um modelo de rede para um tratamento da transição entre cilindros rígidos ordenados e desordenados. Foi mencionado no item I.5.2, que esse tipo de tratamento é equivalente à teoria de Onsager para essa transição. A teoria de Flory, entretanto, foi bastante aplicada a transição entre a fase isotrópica e a fase hexagonal por fornecer uma relação simples entre o valor crítico da transição em volume ϕ^* , acima da qual uma orientação ao acaso dos cilindros torna-se impossível, e a razão axial p dos cilindros, dada por

$$\phi^* = \frac{8}{p} \left[1 - \frac{p}{2} \right]$$

Nesse modelo não existe interação entre os sítios exceto o volume excluído e a energia livre de Gibbs é dada em termos da entropia configuracional; a separação de fases decorre da assimetria das partículas. A fase ordenada é apenas um pouco mais concentrada que a fase isotrópica e foi denominada por Flory como tactoidal, adotando o termo já existente para agrupamentos de partículas assimétricas orientadas (Kruyt 52).

A teoria foi aplicada a vários sistemas, variando os grupos polares e parafínicos e a anisometria das micelas (Bkwall 75). Apesar da teoria original ter sido desenvolvida para partículas rígidas, e não flexíveis como as micelas, e os valores experimentais de p estarem no limite inferior de validade da teoria, ela parece fornecer uma representação qualitativamente correta das condições de formação da fase hexagonal. A transição para o estado mesomórfico parece depender fundamentalmente do volume de substância micelar, desde que se inclua a água de hidratação ligada às micelas. Entretanto, se além da interação de volume excluído, houver uma atração entre as partículas superior a um certo valor crítico, ao invés de uma fase tactoidal diluída ocorre a formação de uma fase cristalina densa.

O acordo experimental entre essa teoria de Flory e resultados para polímeros foi discutido por ele em outro trabalho (Flory 61) em que propõe modelos estatísticos para transições em polímeros, em particular para a transição "helix-coil", de grande interesse biológico.

Outro problema muito estudado teoricamente é a transição ordem-desordem das cadeias carbônicas, porém dentro do

contexto de membranas biológicas e de fosfolípidos. Essa transição, como já foi mencionado no item 1.4., apresenta analogias com a que ocorre entre as fases gel e lamelar em sistemas sabão-água. Deixaremos entretanto para fazer uma análise dessas teorias quando formos discutir a questão da ordem conformacional das cadeias carbônicas no capítulo II.

Alguns autores (Ekwall 75) (Brenner & McQuarrie 73) mencionaram a pertinência de se aplicar teorias bem estabelecidas de interações entre partículas coloidais aos cristais líquidos liotrópicos; entretanto nenhuma tentativa de seguir esse caminho havia sido tentada. Em nosso laboratório iniciamos a utilização dessas teorias na análise de liomesofases tipo I (Figueiredo Neto 81-a) e apresentamos nesta tese uma análise para liomesofases tipo II. Como este enfoque é bastante desvinculado do usualmente encontrado no contexto de cristais líquidos, deixamos para discutir essas teorias no capítulo V, quando formos discutir o modo de agregados de micelas.

1.6. LIOMESOFASES NEMÁTICAS

O interesse inicial em se pesquisar liomesofases com a propriedade de se orientarem espontaneamente na presença de campos magnéticos esteve ligado à sua utilização como matriz de orientação no estudo da estrutura molecular por RMN de moléculas soluto adicionadas em pequenas quantidades.

Essa técnica (Diehl & Khetrapal 69) havia sido implantada por Saupe & Englert (63) utilizando GL nemáticos termotrópicos. Lawson & Flaut (67) descreveram a primeira liomesofase possível de ser utilizada como matriz de orientação, obtida com o sistema decil sulfato de Na/água/decanol/sulfato de Na; mostraram a seguir (Black et al. 69) que tanto solutos polares como apolares podiam ser orientados e suas estruturas estudadas por RMN.

Rosevear (68) em seu estudo sobre mesofases liotrópicas por microscopia óptica também menciona a existência de liomesofases nemáticas na zona de alto conteúdo de água e de eletrólito da fase hexagonal. A caracterização de liomesofases nemáticas foi feita por Saupe (77), que observou a textura pseudo-isotrópica em superfícies planas de vidro (diretor L as paredes).

Reeves e colaboradores iniciaram na década de 70 estudos sistemáticos de liomesofases nemáticas por RMN (Vanin 74) desenvolvendo vários sistemas novos e estudando efeitos de variação de contra-íon, grupos polares, comprimento de cadeia, aditivos (principalmente álcool e/ou sal) e temperatura. Esses estudos sistemáticos mostraram (Radley et al. 76) que se podia classificar as liomesofases nemáticas em dois tipos: uma que se orientava com o eixo de simetria (ou diretor) $\vec{n} || \vec{H}$ (anisotropia diamagnética $\Delta\chi > 0$) denominada tipo I e outro que se orientava com $\vec{n} \perp \vec{H}$ ($\Delta\chi < 0$), denominada tipo II. Os dois tipos podiam ser identificados pelo espectro obtido com a amostra girando em torno de um eixo $\perp \vec{H}$, uma vez que as mesofases tipo I não preservam sua orientação nesta condição enquanto as tipo II preservam. Além disso as tipo I são mais lentas para responder às forças de orientação no campo enquanto as tipo II se orientam mais rapidamente; entretanto os tempos de resposta característicos de ambas são da ordem de horas, enquanto para nemáticas termotrópicas são da ordem de 0,1 s. Além disso as liomesofases nemáticas apresentam efeitos de orientação residual, permanecendo orientadas por vários dias após sua retirada do campo. Foram verificadas transições de fase entre tipo I e II por adição de eletrólito e/ou álcool bem como por trocas de contra-íons e variações de temperatura (Radley et al. 76).

Radley & Saue (78) estudaram sistemas que apresentam transições da fase isotrópica para a nemática e depois para a lamelar por resfriamento e como a transição $N \rightarrow L$ é de segunda ordem propõem que a estrutura seja de micelas em bicamadas; é observada birrefringência óptica positiva para a fase nemática, com uma textura nemática tipo "schlieren", que se transforma lentamente em pseudo-isotrópica.

Paralelamente, estudos de difração de raios X em baixo ângulo haviam sido iniciados em nosso laboratório em amostras tipo II do sistema originalmente descoberto por Lawson & Hault (com decil sulfato de Na). Resultados obtidos em amostras com orientação magnética residual permitiram a proposição de uma estrutura com micelas finitas na forma de bicamada plana (Amaral et al. 78) (Tavares 78) (Amaral et al. 79). A orientação observada, com $\vec{H}$ no plano das cabeças polares, concorda com a orientação esperada devido à anisotropia diamagnética das cadeias carbônicas (Amaral et al. 79). Ao mesmo tempo, os resultados evidenciam que a figura de difração dependia fortemente do porta amostra

utilizado e em particular da espessura da amostra (Ivares 78)(Amara et al. 79).

O efeito da interface CL/vidro no processo de orientação é verificado também nos estudos de NMR (Fujiwara & Reeves 78) que constataram uma velocidade de alinhamento inversamente proporcional ao raio do tubo, para tubos de diâmetro inferior a 5 mm.

Radley & Saue (78-a), adicionam compostos opticamente ativos às mesofases liotrópicas nemáticas obtendo mesofases liotrópicas colestéricas. Liebert & Martinet (79) produzem um ferronemato-liotropo ao adicionarem colóides magnéticos numa liotrópica nemática; essas novas fases podem ser orientadas com campos magnéticos 10^3 vezes menores que as nemáticas.

A estrutura em forma de micela plana finita para o tipo II é aceita e é proposta a estrutura em forma de micela cilíndrica finita para o tipo I (Fujiwara et al. 79), tendo em vista o tipo de orientação esperada devido à anisotropia diamagnética das cadeias carbônicas, supostas responsáveis pelo processo de orientação dessas liomesofases.

Charvolin e colaboradores (Charvolin et al. 79) (Charvolin & Hendrikx 80) estudam a mesofase de decil sulfato de Na/decanol/água, que se transforma de tipo I em tipo II por adição de sulfato de Na; seus resultados de difração de raios X confirmam os modelos de micelas finitas planas para o tipo II e cilíndricas para o tipo I, embora com algumas discrepâncias em relação aos resultados obtidos em nosso laboratório, que serão discutidas em detalhe nesta tese.

A correlação entre estrutura e anisotropia diamagnética (cilindros com $\Delta\chi > 0$ e plaquetas com $\Delta\chi < 0$) faz com que a orientação observada concorde com a orientação esperada devido à anisotropia diamagnética das cadeias carbônicas (Fujiwara et al. 79)(Amara et al. 79)(Charvolin et al. 79), e também devido à anisotropia da forma dos elipsóides micelares. Foi sugerido (Charvolin et al. 79) que os dois efeitos têm efeito convergente, mas uma estimativa quantitativa da contribuição de cada efeito não foi feita.

Boden et al. (79) estudam uma fase nemática que está em equilíbrio com uma solução micelar isotrópica e com uma fase lamelar, respectivamente em altas e baixas temperaturas, em acordo com um modelo de micelas na forma de disco, e mostra que a transição $L \rightarrow N$ muda de primeira para segunda ordem num ponto crítico, em função da concentração, enquanto a transição $N \rightarrow I$

é sempre de primeira ordem.

Isolani et al. (79) estudam as liomesofases nemáticas por espalhamento de luz, obtendo difração na zona de visível; o fenômeno é confirmado por Charvolin & Hendrikx (80-a) e interpretado em termos da teoria elástica contínua como flutuações do diretor da mesofase.

Söderman et al. (80) estudam mesofases nemáticas confirmando os modelos propostos e obtendo parâmetros de ordem.

A hipótese implícita de distribuição homogênea das micelas na água nas liomesofases é questionada a partir dos resultados de difração de raios X obtidos em nosso laboratório. A partir de resultados obtidos com a mesofase tipo II de decil sulfato de Na é proposta a formação de agregados lamelares dispersos na água em excesso (Amaral & Tavares 80) (Amaral 80-a). Resultados obtidos em liomesofases tipo I confirmam o modelo de micelas cilíndricas e é proposta a formação de agregados de micelas cilíndricas dispersos no excesso de água (Figueiredo Neto & Amaral 80; 81).

Paralelamente, Reeves e colaboradores prosseguem estudos de liomesofases nemáticas e também colestericas (Suzuki 79) (Paoli 81). Numa revisão recente (Forrest & Reeves 81) é apresentada uma tabela de sistemas que formam liomesofases nemáticas; estudam também a transição I + II (Forrest & Reeves 81-a). Saue e colaboradores também prosseguem o estudo dessas liomesofases, verificando que as fases com $\Delta n > 0$ (tipo I) possuem anisotropia óptica negativa ($\Delta n < 0$) enquanto aquelas com $\Delta n < 0$ (tipo II) possuem anisotropia óptica positiva ($\Delta n > 0$) (Yu & Saue 80). Propõem uma nomenclatura diferente da utilizada por Reeves e colaboradores: N_c e N_L para nemáticas cilíndricas e em forma de lamela. Descobrem a seguir uma fase biaxial intermédia entre as de anisotropia diamagnética positiva e negativa (Yu & Saue 80-a); apresentam medidas de resistividade em mesofases orientadas (Photinos et al. 81).

Charvolin e colaboradores investigam as fases isotrópicas vizinhas (Hendrikx & Charvolin 81); Reeves e colaboradores investigam as transições tipo I + H e tipo II + L bem como a região de coexistência dessas fases (Fujiwara & Reeves 80), também estudada em nosso laboratório (Figueiredo Neto & Amaral 80) (Figueiredo Neto 81-a).

Boden et al. (81) estudam mesofases de anfífilios com propriedades diamagnéticas opostas às das cadeias carbô-

nicas (cadeias de perfluoropolietileno) e mostram que a correspondência entre estrutura e anisotropia diamagnética ($\Delta\chi < 0$) para micelas planas e $\Delta\chi > 0$ para micelas cilíndricas) deixa de ser necessária; este resultado indica que a anisotropia molecular é responsável pelo processo de orientação, ao menos nestas mesofases. Nesse mesmo trabalho mostram também a possibilidade de ocorrência de liomesofases nemáticas em sistemas binários com anfilílicos especiais.

Podemos verificar que no momento existem vários grupos ativamente engajados na pesquisa dessas liomesofases nemáticas, e que sobre vários aspectos importantes de seu comportamento ainda não foi estabelecido um consenso.

1.7. OBJETIVOS DESTA TRABALHO

Este trabalho dá prosseguimento ao estudo do sistema decil sulfato de sódio/decanol/água/sulfato de sódio, que à temperatura ambiente forma uma liomesofase nemática tipo II, iniciado em nosso laboratório com a dissertação de mestrado de Tavares (78).

O estudo por difração de raios X em baixo ângulo de amostras orientadas magneticamente permitiu a determinação da estrutura, na forma de micelas planas finitas (Amaral et al. 78) (Tavares 78) (Amaral et al. 79); a observação de efeitos de interação com paredes levou posteriormente a proposta de formação de agregados lamelares distribuídos no excesso de água (Amaral & Tavares 80).

Este trabalho desenvolveu-se a partir de questões que nos pareceram as mais relevantes no momento:

1. A proposta, feita originalmente por nós, de distribuição inhomogênea das micelas na água, com formação de agregados micelares dispersos no excesso de água, precisava ser melhor fundamentada, tanto do ponto de vista das evidências experimentais como de uma análise do processo de aparecimento desses agregados.

2. Para uma compreensão melhor da mesofase nemática julgamos fundamental proceder um estudo da fase aparentemente sólida que ocorre a temperaturas mais baixas e que não havia sido estudada anteriormente.

3. Tornou-se imperativo a esses estudos a utilização de outras técnicas experimentais, além da difração de raios X em alto e baixo ângulo (HAX e SAX respectivamente) no estudo e caracterização de mesofases. Partimos então para utilização também de microscopia óptica (MO), análise térmica diferencial (DSC) e microscopia eletrônica (ME).

4. Julgamos que era pertinente uma análise quantitativa do processo de orientação magnética que ocorre nessas liomiosofases, também não feito anteriormente. Apesar de várias indicações da anisotropia diamagnética ser a principal responsável pelo processo, não estava totalmente excluída a possibilidade de uma contribuição da anisotropia de forma das micelas.

Para o estudo experimental do sistema, foi desenvolvido um programa de medidas que inclui:

- estudos por HAX e SAX dos efeitos de interfaces e de cam-
pos magnéticos e elétricos na mesofase tipo II acondicionada em
diferentes porta-amostras, a temperatura ambiente;
- caracterização da fase tipo II por MO;
- estudo do sistema a 18°C por SAX e HAX;
- estudo das transições de fase do sistema por DSC;
- estudo por ME das estruturas das fases, através da obtenção
de réplicas por criofatura.

Todos os resultados obtidos foram analisados em
confronto com o modelo de agregados lamelares e procurando-se tes-
tar sua validade.

Os resultados de difração de raios X nas duas fa-
ses foram comparados com cálculos de intensidade de difração uti-
lizando-se modelos de densidade eletrônica.

Uma vez aceita a existência de agregados de micel-
as a partir das evidências experimentais, foi feito um estudo
das interações entre as micelas para justificar o modelo de agre-
gados proposto.

Esta tese está assim estruturada:

No capítulo II é feito um estudo do processo de o-
rientação de liomiosofases nemáticas, incluindo análise do estado
conformacional das cadeias carbônicas, do parâmetro de ordem de
liomiosofases nemáticas e estudo quantitativo dos possíveis meca-
nismos de orientação diamagnética.

No capítulo III são mencionados de forma bastante
resumida o princípio de operação e os equipamentos utilizados em

cada uma das técnicas experimentais empregadas, bem como os de-
 talhes de preparação e acondicionamento das amostras.
 No capítulo IV os resultados experimentais obtidos
 são apresentados e discutidos.
 No capítulo V é feita a discussão do modelo de a-
 gregados, incluindo:
 - cálculos de intensidade de difração confrontados com resulta-
 dos de raios X nas duas fases;
 - estudos das interações entre micelas planas imersas num banho
 eletrolítico e cálculo das forças atuantes, incluindo forças a-
 trativas de Van der Waals, forças repulsivas coulombianas e a
 influência da água ligada de solvatação.
 No capítulo VI são resumidas as conclusões deste
 trabalho.

Em paralelo aos trabalhos desenvolvidos nesta te-
 se foram desenvolvidos estudos de liamesofases tipo I (Figueire-
 do Neto & Amaral 80:81;82) (Figueiredo Neto 81-a) e de outra li-
 mesofase tipo II (Rossi & Amaral 81) e já foram iniciados traba-
 lhos que dão continuidade aos aqui descritos. Parte do estudo de
 desenvolvido para esta tese foi publicado em preprints e comunica-
 do em congressos (Amaral 80-a;81;81-a).

CAPÍTULO II

ORIENTAÇÃO MAGNÉTICA E ESTADO DE CONFORMAÇÃO DAS CADENAS CARBÔNICAS

II.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A orientação magnética de mesofases nemáticas tem sido bastante explorada (de Gennes 74) (Priestley et al. 75). Ela é geralmente devida à anisotropia diamagnética dos anéis aromáticos presentes em moléculas nematogênicas. As moléculas são bastante pequenas e ocorre orientação magnética porque um número muito grande de moléculas estão elasticamente acopladas; resultando uma energia magnética para o conjunto de moléculas acopladas razoavelmente maior que a agitação térmica. Enquanto em termotrópicos nemáticos ocorre orientação espontânea na presença de campos magnéticos, mesofases termotrópicas esméticas orientam-se magneticamente só podem ser obtidas por resfriamento na presença de campo magnético através da transição nemático-esmética (Yamini 69) (Luz & Meiboom 73) (Meiboom & Luz 73).

Poucos estudos de alinhamento magnético das liome-sofases lamelares e hexagonais convencionais foram reportados. Resultados de NMR (Johansson & Drakenberg 71) indicam que a maioria das fases lamelares não se orientam espontaneamente na presença de H de 14 kG; entretanto, se as fases são aquecidas acima do ponto de fusão e depois resfriadas muito lentamente no campo magnético, algumas das fases se orientam e mantêm sua orientação por pelo menos 24 horas.

O fato de mesofases esméticas e liotrópicas convencionais não se orientarem espontaneamente está ligado à alta viscosidade desses sistemas.

Orientação magnética de partículas dispersas num soluto podem ocorrer individualmente. Suspensões de vários sistemas de membranas biológicas, como segmentos de retina, cloroplastos, etc., apresentam efeitos de orientação por campos magnéticos (Barnothy 64) (Hong 77) (Sakurai et al. 80). Este efeito é atribuído a $\Delta\chi$ molecular, que se soma quando as moléculas estão orientadas numa membrana ou unidade biológica. Entretanto, a orientação magnética observada em membranas biológicas é oposta àquela esperada devida ao diamagnetismo das bicamadas de lipídeos: enquanto cadeias hidrocarbonadas devem se orientar $\perp H$ e portanto com H no plano da membrana, a orientação observada é com $H \perp$ ao plano da membrana. Assim a orientação magnética de membranas biológicas foi atribuída ao diamagnetismo de proteínas orientadas na membrana, que cancelam o pequeno efeito das cadeias carbonadas.

No caso de mesofases liotrópicas nemáticas existem micelas anisotrópicas finitas que se assemelham às unidades biológicas, com bicamadas de lipídeos planas ou curvas, mas que podem também estar acopladas elasticamente como as moléculas anisotrópicas das mesofases termotrópicas.

Como foi mencionado no item 1.6, o fenômeno de orientação magnética em liomesofases nemáticas tem sido atribuído a anisotropia diamagnética das cadeias carbonadas (Amaral et al. 79) (Fujimura et al. 79) (Charvolin et al. 79), embora tenha sido sugerido que a anisotropia de forma também poderia contribuir para o processo de orientação (Charvolin et al. 79).

Nenhuma estimativa teórica havia sido feita, mas foi comprovado experimentalmente que o sinal de $\Delta\chi$ podia ser mudado sem alteração na forma estrutural da micela se outras substâncias com características diamagnéticas opostas e maiores que as das cadeias carbonadas fossem adicionadas às micelas (Reeves 80) ou se o próprio anfifílico tivesse $\Delta\chi$ oposto (Boden et al. 81).

Entretanto, se esses resultados provam que nessas outras estruturas a anisotropia molecular é o fator dominante, não provam que no caso de haver apenas hidrocarbonetos ela seja também dominante em relação a anisotropia molecular seja dominante ou não. Esses resultados não permitem concluir que a anisotropia de forma seja desprezível.

A hipótese de cadeias carbônicas num estado líquido do altamente desordenado em todas as mesofases isotrópicas foi adotada (Luzzati & Tardieu 74) a partir da evidência obtida por difração de raios X em alto ângulo: nas fases gel e coagel, linhas de difração características indicam um empacotamento bidimensional das cadeias carbônicas estendidas enquanto em todas as fases líquido cristalinas apenas uma banda difusa em $4,6 \text{ \AA}$, característica de parafinas líquidas, é observada. Este fato, as

11.2. ESTADO DE CONFORMAÇÃO DAS CADEIAS CARBÔNICAS

11.2.1. A hipótese de cadeias no estado líquido

Finalmente são analisados os efeitos de orientação em campos magnéticos de forma quantitativa.

forma explícita.

receu necessariamente uma vez que a questão ainda não foi discutida de

metro de ordem para o caso de liomesofases nemáticas, que nos pa-

A seguir é feita uma análise do conceito de para-

tos a serem tratados neste trabalho.

ce informações fundamentais sobre a transição gel-lamelar, assun-

ria a discussão sobre a espessura da bicamada anfifílica e forne-

lise do processo de orientação magnética, mas também é necessa-

Bastante controverso. Essa revisão interessa não apenas a aná-

ma vez que existem muitas informações conflitantes e o assunto é

bre a questão do estado de conformação das cadeias carbônicas, n-

Inicialmente é feita uma revisão de literatura, so-

netica é apreciavelmente maior que as flutuações térmicas.

lacular e de forma e verifica-se em que condições a energia mag-

titular compararam-se os efeitos das anisotropias diamagnéticas mo-

fatores determinantes no processo de orientação magnética: em par-

mos de orientação em liomesofases nemáticas para estabelecer os

Neste capítulo são analisados os possíveis mecanis-

ra produzir uma resposta coletiva.

que torna questionável a aditividade da anisotropia molecular pa-

bônicas num estado líquido de grande desordem conformacional, o

trabalhos com liomesofases foi adotado um modelo de cadeias car-

A questão é relevante, porque desde os primeiros

sociado ao coeficiente de dilatação térmica negativo da espessura da camada antifilica ($-10^{-3}/^{\circ}\text{C}$), do mesmo tipo daquele existente na borracha, levou ao postulado da existência de um alto grau de desordem conformacional.

Entretanto, admite-se ao mesmo tempo que a direção média da cadeia é perpendicular à interface água/lípido. Esta é uma visão bastante confusa do problema, que exige uma análise mais detalhada.

A banda difusa em $4,6 \text{ \AA}$, que foi tomada como evidência de desordem conformacional ao longo do comprimento da cadeia, indica realmente a perda do empacotamento e da ordem bidimensional no plano perpendicular ao eixo da cadeia.

Cristais puros de parafinas $\text{C}_{n\text{H}_{2n+2}}$ existem em quatro modificações cristalinas (McClure 68): cadeias pares existem numa forma triclinica de C_{18} a C_{26} e numa forma monoclinica de C_{26} a C_{36} enquanto cadeias ímpares são ortorrômbicas. Existe ainda um estado hexagonal ou quase hexagonal que decorre de uma transição de fase de primeira ordem numa temperatura alguns graus abaixo do ponto de fusão; esta forma existe para cadeias pares de C_{20} e C_{36} e para cadeias ímpares de C_9 a C_{41} . Esta transição de fase tem sido, desde o trabalho inicial de Müller (30;32), associada a rotação da molécula rígida em torno de seu eixo e tem sido bastante estudada.

O trabalho inicial em parafinas mostrou que a expansão do eixo c, ao longo do comprimento da cadeia, é uma ordem de grandeza menor que as expansões dos eixos a e b e considera-se que o comprimento da cadeia não é muito modificado na fusão. Os eixos a e b tem uma relação de expansão de 3,5 e a cadeia molecular não tem simetria radial em torno de seu eixo. Na transição de fase de primeira ordem no estado sólido as reflexões (110) e (200) tornam-se indistinguíveis e surge uma estrutura hexagonal compacta. Na fusão a reflexão cristalina é substituída por uma banda difusa, mas é admitido (Vand 53) que não ocorre mudança drástica no comprimento da cadeia. A grande diminuição de densidade é atribuída ao maior volume requerido por um empacotamento quadrado, que não é mais resistente a "shear" e portanto esta forma é líquida. O espaçamento longo desaparece no estado líquido mas acredita-se que as cadeias permanecem aproximadamente paralelas para distâncias pequenas.

Portanto a visão de uma parte de parafina líquida não deve ser confundida com um estado altamente desordenado de

conformações da cadeia. O modelo de cadeia polimérica retorcida ao acaso só é aplicável (Flory 75) a cadeias muito longas, com $n > 100$, que não são perturbadas por forças externas, o que absolutamente não é o caso das cadeias carbônicas bastante curtas ($n = 10 - 20$) sob restrições severas de empacotamento de cabeças polares em liomesofases.

Polímeros lineares, que podem assumir um número muito grande de conformações variando-se os ângulos de rotação em torno das ligações do esqueleto, estabilizam em conformações definidas (Santis et al. 63) devido às interações de van der Waals entre átomos não ligados. A conformação transplanar do polietileno corresponde a uma situação de energia mínima, enquanto outros polímeros estabilizam em conformações helicoidais, todas determinadas principalmente por interações intra moleculares. As hélices uniformes podem ser mais estabilizadas no cristal pelo empacotamento mais favorável, mas esses polímeros retêm sua conformação mais estável, pelo menos em seções curta da cadeia, também no estado não cristalino.

Resultados para a estrutura e rotação isomérica de cadeias carbônicas curtas ($n \leq 7$) no estado gasoso (Bartell & Kohl 63) mostram que nem o modelo "random coiled" nem o de cadeia rígida estendida se aplicam. Conformações trans e gauche estão presentes com probabilidades relacionadas com a diferença média da energia livre entre as duas conformações (~ 600 cal/mol). A estabilidade mais baixa da conformação gauche resulta principalmente de repulsões estéricas entre os hidrogênios na forma gauche.

Estudos de espalhamento vibracional com laser em cadeias poliméricas mostraram (Schaufele 68) que no estado líquido a conformação toda-trans domina para cadeias curtas ($n \leq 8$) mas torna-se desprezível em favor de formas que encurtam a cadeia à medida que n cresce. Entretanto, a anisotropia óptica de cadeias poliméricas líquidas para $n = 1$ até 44 revelam (Nägal 67) anomalias atribuídas ao efeito intermolecular de alinhamento paralelo das cadeias no estado líquido.

Portanto para se ter uma visão real do estado de conformação das cadeias parafínicas em cristais líquidos isotrópicos é necessário analisar as restrições específicas impostas por empacotamento e as sequências de conformações trans e gauche energeticamente favorecidas.

A temperatura Krafft de fusão das cadeias carbônicas em mesofases liotrópicas é muito superior à temperatura de fu-

são do hidrocarboneto com mesmo n , devido às contribuições adicionais das interações entre cabeças polares; crescimentos de água tendem a baixar T_c . O calor absorvido nessa transição depende do estado das cadeias hidrocarbonônicas antes e depois da transição.

A análise térmica de sabões anidros de Na (Pacora & Spier 68) indica três transições de fase entre a fase cristalina tridimensional e a fase lamelar líquido cristalina; a soma dos calores das três transições é inferior ao calor de fusão do hidrocarboneto correspondente, o que indica que existe um grau considerável de ordem das cadeias no estado líquido cristalino e mesmo no líquido isotrópico. Não foram efetuados estudos por análise térmica de sistemas sabão-água.

Portanto, é conveniente rever o que é conhecido sobre o estado das cadeias de hidrocarbonetos em micelas em soluções isotrópicas, sobre o perfil de ordem em liomiosfases (obtidas por NMR) e sobre a transição de fusão em bicamadas de membranas.

II.2.2. Cadeias carbônicas em micelas

Admite-se (Menger 79) que em soluções isotrópicas as micelas contêm cadeias tanto nas conformações toda "trans" como parcialmente "gauche", mas que a primeira predomina. As cadeias nas micelas possuem mais conformações gauche do que as cadeias no estado sólido mas menos do que moléculas soltas na solução.

Espalhamento Raman de Laser (Okabayashi et al. 75) mostrou que a percentagem da forma toda-trans de moléculas de surfactante em soluções aquosas cresce com um acréscimo na concentração, com uma mudança notável na concentração micelar crítica; a forma toda-trans é mais estável nas micelas do que no estado de dispersão monomolecular.

A mudança ou crescimento das micelas em estruturas maiores para altas concentrações de surfactante ou na presença de eletrólito é um fenômeno bem estabelecido. Com aumento da concentração de anfilílicos ocorre na solução isotrópica uma transição de micelas esféricas para cilíndricas. Espalhamento Raman de Laser evidencia (Kalyanasundaram & Thomas 76) formas toda-trans e gauches no interior das micelas mas os estudos mostram um maior

ordenamento das cadeias carbônicas nas micelas cilíndricas do que nas esféricas.

Supõe-se que dentro das micelas os átomos da cadeia adjacentes à cabeça polar estão numa estrutura rígida, enquanto podemos associar estruturas do tipo líquido aos átomos de C na direção do fim das cadeias.

Estudos recentes (Ariansson 78) propõem movimentos parciais para fora e para dentro das micelas sem que o monômero saia da micela. Esses estudos propõem uma superfície micelar muito dinâmica com protuberâncias frequentes e grandes de montes fora do interior de hidrocarbonetos, ou seja, uma superfície com alto grau de rugosidade.

Tem sido alegado (Luzzati & Tardieu 74) que nas folhas não lamelares as cadeias precisam estar dobradas de maneira bastante irregular para preencher uniformemente os espaços oferecidos a elas nas micelas. Entretanto, o empacotamento de modelos reais de cadeias de hidrocarbonetos em micelas esféricas (Menger 79) e cilíndricas (Figueiredo Neto 81-a) é difícil tanto para cadeias toda-trans como caoticamente desordenadas.

A conclusão tirada do empacotamento geométrico por Menger (79) é que deve haver penetração de água na micela até os primeiros 4-6 carbonos. As torções não eliminam cavidades aquosas no interior da micela: reduzem o contato CH_2 -água, mas menos que se possa imaginar.

Recentemente Cabane (81), entretanto, apresentou um modelo bastante plausível para o empacotamento das cadeias em micelas esféricas. Cabane (81) utilizou NMR para medir as interações de dipolo magnético entre núcleos da molécula anfifílica e contra íons paramagnéticos adsorvidos na superfície da micela de SDS. O resultado do perfil de razões de relaxação é comparado com modelos para vários tipos de empacotamento das cadeias. Os resultados indicam que as cadeias não são radiais, apesar do raio da micela esférica ser igual ao comprimento de uma cadeia estendida; o modelo que dá bom acordo com os resultados é do tipo "cebola em camadas", com empacotamento de densidade constante. As cadeias sofrem em média uma torção e permanecem numa dada camada; os grupos CH_3 estão espalhados por toda a micela e não concentrados no seu interior. Esse modelo prevê exclusão de água no interior da micela.

Uma extensão desse tipo de modelo para micelas cilíndricas foi feito em nosso laboratório (Figueiredo Neto 81-a):

as cadeias se mantêm num plano perpendicular ao eixo do cilindro mas nesse plano apresentam em média uma torção, segundo um modelo do tipo diagrama.

II.2.3. Perfil de ordem das cadeias em liomesofases

O estudo de moléculas anfifílicas, com grupos metileno deuterados, em cristais líquidos isotrópicos por NMR forneceu o parâmetro de ordem das ligações C-D desses grupos em relação ao campo magnético externo. O perfil da ordem dessa ligação foi obtido para mesofases isotrópicas nemáticas tipos I e II (Radley et al. 76) (Long & Goldstein 76) (Fujiiwara et al. 79) e para as fases lamelar e hexagonal convencionais (Mely et al. 75). Diferenças devido aos movimentos globais da molécula resultam em valores absolutos mais baixos nos desdobramentos medidos nas mesofases nemáticas, mas o perfil de ordem é essencialmente o mesmo para todos os tipos de estrutura e a desordem cresce de forma bastante similar a partir da cabeça polar em direção ao terminal metílico. A ordem decresce da cabeça polar até o terceiro átomo de carbono, depois permanece quase constante na parte intermediária da cadeia e finalmente mostra um decréscimo rápido para os 2-4 segmentos finais. Este perfil foi interpretado em termos de comportamento local dominado por interações surfactante-água para os primeiros carbonos e por interações entre cadeias para o restante, com desordem maior no final da cadeia.

O perfil de ordem obtido em liomesofases não é nem aquele de uma configuração toda-trans de cadeias totalmente estendidas, como existe no estado sólido, nem do tipo de cadeia altamente desordenado como proposto para liomesofases desde os primeiros trabalhos de determinação de suas estruturas. Parâmetros de ordem típicos S_{C-D} variam de 0,05 a 0,2. Portanto, se a flexibilidade molecular é certamente maior em isotrópicos do que em termotrópicos, a correlação entre moléculas ainda é bastante grande.

Biomembranas e bicamadas de fosfolípidos apresentam uma transição de fase termicamente induzida que envolve uma mudança no estado das cadeias carbônicas no interior da bicamada (Priest 80) (Seeling 77). Esta transição é análoga à transição gel-cristal líquido em bicamadas de lípidos e envolve uma mudança de um estado altamente ordenado com as cadeias quase totalmente em conformação toda-trans para um estado mais desordenado com rotações gauche nas ligações da cadeia. O perfil de ordem da ligação C-D para bicamadas de fosfolípidos deuterados no estado desordenado é do mesmo tipo do obtido para lípomesofases.

O grande interesse no estudo dessa transição advém de sua importância para os fenômenos de transporte em membranas e várias teorias de mecânica estatística foram propostas para descrever esta transição.

Neste item faremos uma revisão (ainda que não exaustiva), do que se conhece, tanto teórica como experimentalmente, sobre essa transição, tendo em vista, não apenas o interesse na questão da conformação das cadeias carbônicas no contexto de orientação magnética, mas também o interesse devido à analogia com a transição gel-lamelar isotrópica, que será estudada neste trabalho.

A. Evidências experimentais em lecitinas

Estudos da transição CL-gel em membranas de fosfolípidos, principalmente por análise térmica (Chapman et al. 67) (Ladbrooke & Chapman 69) (Hinz & Sturtevant 72) mostram que a temperatura T_m de fusão das cadeias carbônicas decresce com a adição de água até atingir um valor limite T_c quando o conteúdo de água excede 20%. Surgem então uma pré-transição, mais larga e com calor latente menor, numa temperatura 5-10°C abaixo de T_c , e também o pico de água em 0°C. A separação em temperatura entre as duas transições decresce com o aumento do comprimento da cadeia, extrapolando para zero com $n = 22$. Para n baixo T_c torna-se negativo e portanto lecitinas com $n < 10$ não formam lámelas estáveis.

A água ligada (cerca de 20% em peso) não se funde nem resfriando-se a amostra a -100°C; a análise do calor absorvido na fusão do gelo em função da concentração de água e do pro-

cesso de resfriamento permite concluir pela existência de 10 moléculas de água totalmente ligada por molécula de lecitina; havendo mais água, parte dela está mais livre e parte num estado de ligação intermediário. A hidratação máxima possível é de 40% em peso de água; adição de mais água provoca dissociação do sistema, com agregados lamelares dispersos na água.

A análise dos parâmetros termodinâmicos dessa transição mostram (Phillips et al. 69) que a mobilidade das cadeias carbônicas é intermediária entre o estado em cristais e em n -alcânos líquidos e ainda que é maior para mesofases hidratadas do que em mesofases anidras; estima-se que a fluidez das cadeias no estado LC é metade da existente nos n -alcânos líquidos. Os casos específicos da fase LC são pouco maiores que os da fase gel (Hinz & Sturtevant 72), indicando que as cadeias tem muito menor mobilidade no estado LC do que nas parafinas líquidas.

A mudança de volume na transição é uma ordem de grandeza menor que valores típicos para fusão de hidrocarbonetos, indicando que as cadeias no estado LC estão ainda num estado relativamente ordenado (Träuble & Haynes 71); os resultados estão de acordo com uma redução da camada em cerca de 10% e aumento da área por cabeça polar de 20%. Träuble & Haynes (71) propõem que o estado das cadeias carbônicas acima de T_m seja considerado como estado ordenado defeituoso e não como estado líquido. Essa proposta parece razoável para lecitinas com n pequeno (10-20), mas foi verificado (Nagle & Wilkinson 78) que T_c extrapola para a temperatura de fusão do polietileno à medida que n cresce.

A natureza da pré-transição foi atribuída alternativamente à mudanças na estrutura das cabeças polares e à uma possível rotação das cadeias carbônicas na fase sólida, em analogia com a pré-transição das parafinas normais. Posteriormente foi proposto por Rand et al. (75) que as cadeias, inclinadas na fase gel, passam a perpendiculares antes da fusão. O ângulo de inclinação da fase gel foi estudado também por Birrell & Griffith (76). Janiak et al. (76) também investigaram a natureza da pré-transição, concluindo pela existência de uma fase lamelar ondulada, com estrutura bidimensional, mantendo o ângulo de inclinação das cadeias.

Interessa mencionar também o efeito da adição de sal e lípidos iônicos na solução lecitina/água, pela analogia com liomiosomas nemáticas. Na presença de soluções salinas a lecitina e o sal parecem competir pela água disponível e, à medida

Essa transição foi também observada em membranas naturais de plasma por raios X (Engelmann 70) e por DSC (Melchior et al. 70). Neste caso a transição é gradual e varia com a composição de lipídeos da membrana. T_m é também função das condições de crescimento das células; em todos os casos estudados a temperatura na qual a célula cresce esta dentro do limite de transição dos lipídeos. Esse resultado foi interpretado com uma regulação da célula nas vizinhanças da transição de fusão dos lipí-

B. Membananas naturalis

Outros efeitos foram também estudados na transição Cl-gel de lecitinas. Estudos de flexibilidade dos grupos polares foram efetuados por NMR por Seelig et al. (77-a). Misturas de duas lecitinas com n diferente apresentam separação lateral de fase (Wu & McConnell 75) (Mabrey & Sturtevant 76) (Wilkinson & Nagle 79); separação lateral na fase gel ocorre para cadeias que diferem de pelo menos 6 carbonos. Trauble & Eibl (74) analisaram efeitos eletrostáticos na transição: uma mudança de pH de 7 para 9 aumenta a carga por grupo polar de 1 para 2 e diminui T_m de 20°C. Por outro lado cations divalentes aumentam T_m enquanto cations monovalentes diminuem T_m ; seus resultados mostram que a transição pode ser causada por mudanças em outras variáveis, a temperatura constante, fato extremamente relevante aos aspectos biológicos desta transição. Trudell et al. (74) estudaram a influência da pressão na transição, verificando que uma pressão de hélio de 136 atmosferas aumenta T_m de 3°C; o problema volta a ser estudado por Liu & Kay (77), que concluem que a mudança de entropia associada à transição é invariante com variações de P.

que a concentração de sal cresce, o comportamento da transição muda na direção da região do diagrama de fase com menos água (Ladbrooke & Chapman 69). Assim, para concentrações moderadas de sal, o pico pré-transicional modifica-se ou desaparece. Para altas concentrações de sal o calor absorvido na transição principal diminui e a transição move-se para temperaturas mais altas. A incorporação de pequenas quantidades de lípidos iônicos as bicamadas de lecitina tem o efeito de expandir as bicamadas e aumentar a espessura de água (Ladbrooke & Chapman 69); acrescimos de 5-6% fazem a pré-transição desaparecer, T_c aumentar de 40°C e o pico tornar-se mais largo.

deos. Vesículas de membranas citoplasmáticas estudadas por Schechter et al. (72) apresentam duas transições; a primeira em $\approx 20^{\circ}\text{C}$ coincide com a fusão das cadeias carbônicas e é correlacionada com mudanças na atividade de transporte da membrana. A segunda em $\approx 30^{\circ}\text{C}$ está correlacionada com um aumento abrupto na permeabilidade passiva da membrana.

C. Modelos teóricos

Seelig (71) foi o primeiro a discutir a questão da flexibilidade das cadeias carbônicas, propondo um modelo de somerismo rotacional. As cadeias são tratadas como se sua rigidez na bicamada fosse devida a um acréscimo aparente na energia da conformação gauche. Confrontação de resultados de "spin label" com o modelo mostram que a conformação toda-trans é de importância considerável na bicamada líquida cristalina mas desprezível na fase líquida isotrópica.

Nagle (73) propõe modelos de ordem-desordem para descrever a termodinâmica da transição de fase: a partir de modelos de rede bidimensional o problema é resolvido de forma exata usando técnica de tratamento de dímeros. Entretanto, se o tratamento é bastante rigoroso, as hipóteses físicas são bastante irrealistas (cadeias infinitas numa rede bidimensional); seus resultados não discordam de medidas de mudança de densidade na transição (Nagle 73-a), mas não se pode afirmar que cheguem a explicar a transição. Nagle (74) permanece na linha de tratamento e-caratos, utilizando modelos de dímeros e de seis vértices, mas agora no estudo da transição em polímeros, onde esses modelos podem ter maior aplicação. Posteriormente (Nagle 76) volta a tratar da transição em membranas adicionando interações entre as cabeças polares, mas permanece com cadeias infinitas e seu modelo não produz acordo quantitativo com a experiência, pois obtém variações de área, volume e calor latente muito menores que os experimental-
tais.

Marcelja (73) propõe um modelo de campo médio, do tipo da extensão feita por McMillan para esméticos a partir da teoria de Maier-Saupe. Consegue bom acordo com resultados experimentais mas as premissas básicas de seu trabalho são criticadas pois acredita-se que as interações de curto alcance sejam as de maior relevância no problema. Em trabalho posterior (Marcelja 74-a) introduz uma pressão lateral intrínseca para simular as res-

trigões de empacotamento das cabeças polares e consegue bom acordo com resultados para lectinas.

Schindler & Seelig (75) analisam propriedades físicas de bicamadas de lectinas em termos do modelo proposto por Marcelja (74-a), obtendo excelente acordo com resultados experimentais. Analisam a probabilidade de existência dos chamados "kinks" e "jogs", formados por sequências (g^+tg^+) e (g^+ttg^-) , onde t indica uma ligação "trans" e g^+ indicam ligações "gauche" geradas por rotações diédricas de sentido oposto. Essas sequências são importantes por produzirem um empacotamento compacto das cadeias, que permanecem essencialmente paralelas porém com comprimento menor; a formação do kink introduz apenas um pequeno defeito local na bicamada, mas o comprimento da cadeia é reduzido de 1,25 Å. A hipótese de inclinação coletiva das cadeias carbônicas no estado desordenado, que também poderia explicar a redução observada na espessura da bicamada, é excluída por resultados experimentais que evidenciam que essas inclinações não poderiam ter vida média superior a 10^{-6} s (Seelig 77). Consideram que conformações gauche isoladas são altamente improváveis exceto na parte central da bicamada, uma vez que próximo à interface das cadeias polares elas perturbariam o empacotamento paralelo das cadeias carbônicas. Se for admitido que o kink não está localizado em um segmento definido mas está flutuando ao longo da cadeia, o modelo (Seelig 77) (Schindler & Seelig 75) leva a um parâmetro de ordem constante para todos os segmentos. Entretanto a probabilidade de ocorrência de um kink decresce na parte central da bicamada.

Paralelamente McCammon & Deutch (75) apresentam também um modelo mais físico, com sacrifício de construções "ab initio", admitindo a formação de aglomerados de kinks e utilizando a aproximação de Bragg-Williams para um tratamento estatístico mais simples.

Jacobs et al. (75) seguem as idéias de Nagle, admitindo que repulsões estéricas entre as cadeias e as cabeças polares e as energias de rotação trans-gauche são as interações dominantes e tratando as outras interações por uma aproximação de campo médio; obtém bom acordo com resultados experimentais.

Jackson (76) procura uma síntese numa formulação semelhante à de Jacobs mas seguindo a idéia de McCammon e considerando um modelo em torno de kinks acoplados; mostra que os kinks sozinhos dão desordem suficiente para explicar a transição.

11.3. PARÂMETRO DE ORDEM EM NEMÁTICOS LIOTRÓPICOS

Vamos discutir agora o sentido de um parâmetro de ordem S no caso de moléculas flexíveis numa micela flexível. Para uma molécula rígida com simetria cilíndrica o parâmetro de ordem de uma ligação atômica, como S_{C-D} , é pro-

lar. Concluindo esta discussão, pode-se afirmar que a situação de cadeias bastante paralelas, porém com kinks na parte central e torções no final, resultando uma diminuição no comprimento da cadeia de 10% a 20% e um aumento da área por cabeça po-

ca de 15-20%. Para uma cadeia com $n=10$ isto corresponderia a um kink flutuante na parte intermediária da cadeia e uma gauche isolada mais no fim da cadeia, com uma contração da cadeia de cerca de 15-20%. Estes resultados são comuns para vários modelos desta transição ordem-desordem (Priest 80) (Jackson 76). A fração calculada (Seelig 77) (Schindler & Seelig 75) de ligações trans e gauche é respectivamente 0,7 e 0,3. As conformações gauche isoladas aumentam a bicamada as restrições estéricas diminuem e a probabilidade de cadeias desordenadas numa bicamada ordenada. Na parte central de tar um empacotamento paralelo das cadeias, levando a uma visão de copladas (principalmente kinks) são preferidos de modo a facilitar a aceitação que, em 2/3 da seção da bicamada, rotações gauche a ditamos que o modelo mais coerente (Seelig 77) (Schindler & Seelig 75) analisando os vários modelos desenvolvidos, acrescentando também bom acordo.

tes, obtendo também bom acordo. gico tipo Landau para tratamento de bicamadas com 1 e 2 componentes o mais simples possível, desenvolvendo um modelo fenomenológico teóricos, pois os mais diversos chegam a bom resultados, e Priest (80) nota a "degenerescência" de tratamento termodinâmico da fase lamelar ondulada.

excitações tratadas são kinks e jogs; faz ainda (Doniach 79) um ser de 1ª ordem, esta próxima de uma temperatura crítica T^* . As Na⁺ na região de T^* supondo que, apesar da transição de fusão dinâmicas e procura explicar a permeabilidade da bicamada a Ions Doniach (78) se preocupa com as flutuações termo-

proporcional ao parâmetro de ordem molecular S^{mol} em relação ao campo magnético, ou em relação ao diretor se o ângulo entre $\vec{n}$ e $\vec{H}$ for conhecido. Neste caso o parâmetro de ordem microscópico coincide com o parâmetro de ordem macroscópico e pode ser obtido a partir de S_{C-D} .

Para uma molécula flexível a proporcionalidade não vale mais e em particular não vale quando S_{C-D} varia ao longo da cadeia. A limitação dessa aproximação foi discutida recentemente em conexão com resultados de NMR em termotrópicos flexíveis (Boden 81-a). Um cálculo mais exato mostra que a ordem orientacional para moléculas não rígidas não pode mais ser descrita por uma única matriz de ordem e seria necessário descrever cada conformação adotada pela molécula por uma matriz de ordem separada. Entretanto, numa primeira aproximação ao problema de liotropicos nemáticos, é razoável aceitar-se a existência de um valor médio S^{mol} , possível de se obter a partir do perfil de ordem de S_{C-D} . Em particular, como nessas mesofases a anisotropia diamagnética molecular é devida aos grupos CH_2 , o valor de S^{mol} obtido de S_{C-D} deve dar uma estimativa razoável do parâmetro de ordem relativo à anisotropia diamagnética molecular da amostra macroscópica.

Este parâmetro de ordem S^{mol} refere-se a todas as flutuações do eixo molecular médio, incluindo aquelas devidas a unidade micelar como um todo.

Por outro lado, para estas liomesofases a unidade básica é a micela anisotrópica, e faz sentido definir-se o diretor micelar como o eixo de simetria da unidade micelar. Isto é uma simplificação, uma vez que as micelas são entidades flexíveis e dinamicamente mutáveis, mas numa primeira aproximação é possível definir um diretor micelar local $\vec{n}$ como o eixo médio de simetria da micela. Este diretor $\vec{n}$ será o eixo do cilindro no caso de micelas cilíndricas e a normal ao plano da bicamada no caso de micelas planas.

É possível então definir um parâmetro de ordem ex

$$S_{ext} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

onde θ é o ângulo entre o diretor micelar local $\vec{n}$ e o diretor do meio $\vec{N}$, definido como valor médio de $\vec{n}$. Uma direção de

finida para N pode resultar de interações que tendam a orientar a mesofase, como campos magnéticos aplicados ou efeitos de superfície. No caso de amostras orientadas num campo magnético externo H o diretor N pode ser paralelo a H (mesofases com $\Delta X > 0$) ou perpendicular a H (mesofases com $\Delta X < 0$). Os dois parâmetros de ordem S_{mol} e S_{ext} estão relacionados através de

$$S_{mol} = S_{int} S_{ext}$$

onde S_{int} é o parâmetro de ordem relacionado às flutuações do eixo molecular médio ao diretor micelar local médio n . A separação de S_{mol} em dois parâmetros de ordem definidos aqui/proposta não havia sido feita explicitamente antes, mas uma separação de S_{mol} nas várias componentes do movimento molecular já tem sido usada (Forrest & Reeves 80). Como existe uma ordem intrínseca entre as moléculas de anfifílico dentro de uma micela, S_{int} é uma quantidade bem definida para dadas condições da liomesofase, mesmo na ausência de campos externos. Espera-se porém que S_{int} varie com a composição da mesofase, uma vez que sabe-se que o grau de ordem conformacional das cadeias varia com a quantidade de água e também com a presença de aditivos e com as cabeças polares e contra-íons específicos.

A vantagem dessa separação em dois parâmetros de ordem é que S_{ext} pode ser obtido experimentalmente a partir de resultados de difração de raios X em amostras orientadas, uma vez que esta técnica da informação sobre a ordem orientacional da unidade difratadora.

O método de raios X não dá um resultado muito preciso, mas pode dar valores aproximados para o parâmetro de ordem; essa técnica foi utilizada na obtenção do parâmetro de ordem de mesofases termotrópicas (Falguèreites 59) (Delord & Falguèreites 65) (Delord 69) (Kosterin 69) (de Vries 72) (Falguèreites & Delord 74). No caso de termotrópicos, como temos apenas um parâmetro de ordem, outros métodos mais precisos são preferíveis; entretanto, para liomesofases teríamos a vantagem de ter acesso experimental ao parâmetro S_{ext} , enquanto outras técnicas mais precisas, relacionadas com propriedades que dependem de interações ao nível molecular, serão sensíveis a S_{mol} .

Muitas propriedades macroscópicas da mesofase são ligadas a S_{ext} ; de fato, qualquer tentativa de aplicar a teoria elástica continua a essas liamesofases precisa considerar o campo do diretor micelar local $\bar{n}$ e não o eixo molecular individual.

O parâmetro de ordem S_{int} não é diretamente mensurável, mas pode ser comparado com resultados para S_{mol} em condições em que $S_{ext} = 1$, por exemplo mesofases lamelares e hexagonais convencionais. Informações sobre cada um dos parâmetros de ordem podem ser obtidas por razões de desdobramento de NMR que cancelam o outro parâmetro (Forrest & Reeves 80) (Fujiwara & Reeves 80; 80-a).

Entretanto os dois parâmetros de ordem S_{int} e S_{ext} não são quantidades independentes. Assim, como veremos no próximo item, a anisotropia diamagnética da amostra macroscópica depende de existir $S_{int} \neq 0$; entretanto S_{ext} resultante do alinhamento vai depender de S_{int} , dos acoplamentos entre micelas e das características particulares do meio solvente. Um formalismo para expressar essas correlações ainda não foi desenvolvido e não é trivial.

Para se ter algumas ordens de grandeza, os valores S_{mol} obtidos para bicamadas de lipídeos (Mely et al. 75) (Seelig 77) são da mesma ordem daqueles obtidos para bicamadas de fosfolipídeos (Seelig 77), com um valor típico $S_{int} \sim 0,2-0,4$. Liamesofases nemáticas apresentam desdobramentos por NMR de 30% a 60% mais baixos que as mesofases convencionais (Fujiwara & Reeves 78; 80) (Charvolin & Hendrikx 80). Valores típicos para liamesofases orientadas são portanto $S_{mol} \approx 0,1-0,2$ e $S_{ext} \approx 0,4-0,7$. Isso mostra que, apesar do parâmetro de ordem S_{mol}

ser em geral mais baixo em nemáticos liotrópicos do que em nemáticos termotrópicos, o parâmetro que define a ordem nemática tem valores da mesma ordem em nemáticos termotrópicos e liotrópicos. Em condições de amostras muito bem orientadas o parâmetro de ordem nemático S_{ext} pode ser até maior para liamesofases nemáticas do que para mesofases nemáticas termotrópicas.

Neste trabalho os resultados de raios X não foram utilizados para obtenção de estimativas de parâmetros de ordem S_{ext} , pois isto exigiria medidas quantitativas com detector em geometria especial. As estimativas feitas com filmes são imprecisas demais para esse fim. Pretendemos porém iniciar futuramente medidas desse tipo.

II.4. EFEITOS DE ORIENTAÇÃO EM CAMPOS MAGNÉTICOS

II.4.1. Considerações gerais

A indução magnética $\vec{B}$ devida à presença de um campo magnético $\vec{H}$ e de uma magnetização induzida $\vec{M}$ é dada no sistema cgs por

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M} = \vec{H} + 4\pi \chi \vec{H} = \mu \vec{H}$$

onde μ é a permeabilidade magnética e χ a susceptibilidade magnética por unidade de volume do meio ($\mu = 1 + 4\pi \chi$). Para um meio paramagnético $\chi > 0$ e para um meio diamagnético $\chi < 0$.

Quando existe anisotropia molecular χ torna-se um tensor de segunda ordem com componentes diferentes para diferentes direções da molécula e um valor médio

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3} (\chi_a + \chi_b + \chi_c)$$

onde a , b e c são os eixos principais da molécula.

Para cristais nemáticos uniaxiais existem apenas duas componentes diferentes, uma $\chi_{\parallel}$ na direção do eixo molecular e outra $\chi_{\perp}$ na direção perpendicular a ele, com um valor médio $\bar{\chi} = \frac{1}{3} (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})$ e uma anisotropia $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$.

A energia magnética para um meio uniaxial de volume V e diretor $\vec{n}$ é dada por (de Gennes 74) (Priestley et al. 75):

$$U = - \frac{V}{2} \left[\chi_{\perp} H^2 + \Delta\chi (\vec{n} \cdot \vec{H})^2 \right]$$

Para as configurações $\vec{n} \parallel \vec{H}$ e $\vec{n} \perp \vec{H}$ temos

$$U_{\parallel} = - \frac{VH^2}{2} \chi_{\parallel} \quad \text{e} \quad U_{\perp} = - \frac{VH^2}{2} \chi_{\perp}$$

Para substâncias diamagnéticas a configuração de energia mínima é aquela com menor valor absoluto de χ . A diferença de energia entre as duas configurações é:

Uma terceira possibilidade de orientação, devida à anisotropia e inhomogeneidade do campo magnético aplicado, tem uma influência desprezível neste caso, onde trabalhamos com campos pequenos e sem gradientes provocados em direções definidas. Este efeito depende de $H \frac{dH}{dx}$, sendo dH/dx o gradiente de H na direção x , enquanto os outros efeitos dependem de H^2 .

com uma análise quantitativa dos efeitos de anisotropia molecular para fases depois da determinação de valores típicos de χ , bilidade magnética diferente. Esta possibilidade será discutida isotrópico de forma anisotrópica é colocado num meio de susceptibilidade é a anisotropia de forma, quando um objeto magneticamente Outra fonte de orientação na presença de H cons

ticos com amostras em que $N = 10^{22}$ moléculas. riação são observados; isto ocorre para CL termotrópicos nemá Quando ΔU for muito maior que kT efeitos de o tal líquido nemático tipo termotrópico tipicamente $S \approx 0,6$. Para um monocristal $S = 1$ enquanto para um cristropia diamagnética efetiva por unidade de volume.

A quantidade VNS pode ser considerada um volume efetivo V_{ef} onde a anisotropia magnética se soma ou alternativamente a quantidade $S \Delta \chi$ pode ser considerada como uma anisotropia diamagnética efetiva por unidade de volume.

$$\Delta U = - \frac{H^2}{2} VNS \Delta \chi$$

Quando existem N moléculas juntas, com um grau de correlação expresso por um parâmetro de ordem S , a diferença de energia é

Essas expressões se aplicam para χ de uma molécula sendo V o volume molecular. Como o acoplamento magnético entre moléculas vizinhas é muito pequeno, χ é, dentro de uma aproximação razoável, simplesmente a soma das respostas moleculares individuais.

Para a maioria dos nemáticos termotrópicos $\Delta \chi > 0$ ($|X_1| > |X_2|$) e o eixo nemático prefere se alinhar na direção do campo magnético.

$$\Delta U = U_1 - U_2 = - \frac{H^2 V}{2} \Delta \chi$$

II.4.2. Anisotropia diamagnética molecular

Nas determinações de susceptibilidades diamagnéticas moleculares é útil definir-se uma susceptibilidade por unidade de massa de um meio de densidade ρ como $\chi_m = \chi/\rho$ e a susceptibilidade atômica ou molar como $\chi_M = M\chi_m = M\chi/\rho$, sendo M o peso atômico ou molecular.

A determinação de χ para uma mistura de substâncias diamagnéticas é feita através da lei aditiva de Wiedemann

$$\chi_M = \sum_i x_i \chi_{Mi}$$

onde x_i são as frações molares e χ_{Mi} os valores das componentes puras.

Cálculos teóricos exatos são possíveis apenas para moléculas muito simples. Assim, os valores χ_M para as moléculas são calculadas a partir de valores atômicos χ_A conhecidos e de contribuições devidas as ligações químicas (constantes λ de Pascal), de acordo com

$$\chi_M = \sum \chi_A + \sum \lambda$$

Tabélas com χ_A e λ para esses cálculos podem ser encontradas em várias referências (Bates 39) (Morris 66) (Pascual et al. 61) (Mullay 63). De um ponto de vista empírico os valores atômicos para hidrocarbonetos foram ajustados de maneira a concordarem com os resultados da parafina para $\lambda = 0$. Valores λ são então propostos para ligações duplas e triplas e para radicais específicos.

Medidas das susceptibilidades diamagnéticas principais e da anisotropia foram efetuadas por Lonsdale (39) para vários compostos alifáticos e aromáticos; os valores medidos foram correlacionados com as dimensões moleculares, configurações eletrônicas, polarizabilidades ópticas, birrefringência magnética e outras propriedades físicas sempre que possível. Um tratamento teórico da anisotropia existe apenas no caso de anéis moleculares.

Compostos aromáticos possuem anisotropia diamagnética mais forte, com χ maior na direção do menor índice de refração, normal ao plano molecular, e portanto se alinham com H

paralelo ao plano do anel benzênico e na direção do eixo longo da molécula. Valores típicos para moléculas nematogênicas são (Gas paroux & Prost 71) $\chi^m = -5 \cdot 10^{-7}$ emu/g e $\Delta\chi/\chi \approx 0.2 - 0.3$.

Compostos alifáticos de cadeias longas, com ligações simples saturadas, possuem anisotropias diamagnéticas menores (Lonsdale, 39) ($\Delta\chi/\chi \approx 0.1 - 0.2$) com χ maior na direção do maior índice de refração, correspondente ao comprimento da cadeia, e portanto se alinham com H ao comprimento da molécula.

Uma vez que esperamos que as cadeias carbônicas tenham direção preferencial perpendicular à interface lipídeo-a-gua, a anisotropia diamagnética molecular deveria alinhar micelas cilíndricas com seu eixo $\parallel H$ e micelas planares com H no plano das cabeças polares. Este é exatamente o tipo de orientação que é observado.

Cálculos de χ e $\Delta\chi$ são agora apresentados para as moléculas de interesse no caso de duas liamesofases típicas: tipo I (laurato K 33,6%/água 64,1%/KCl 2,3%); tipo II (decil sulfato Na 36%/água 54%/Na₂SO₄ 5%/decanol 5%).

A tabela II.1 dá χ^m calculada a partir de valores atômicos e constantes de Pascal encontrados na literatura. A precisão desses valores é de cerca de 3%. A tabela dá também uma estimativa da anisotropia diamagnética percentual, calculada admitindo-se que a anisotropia provém apenas das cadeias hidrocarbônicas e usando a anisotropia medida para o ácido esteárico (Lonsdale 39).

TABELA II.1 - Susceptibilidade diamagnética molar calculada χ^m e anisotropia diamagnética percentual estimada $\Delta\chi/\chi$.

molécula	$-\chi^m/10^{-6}$ (emu/mol)	$\Delta\chi/\chi$
CH ₃ -(CH ₂) ⁹ -OSO ₃ Na	165	9%
CH ₃ -(CH ₂) ¹⁰ -CO ₂ K	155	10%
CH ₃ -(CH ₂) ⁹ -OH	124	12%
Na ₂ SO ₄	54	--
KCl	39	--

A partir desses valores calculados e usando o valor conhecido da água ($-13 \cdot 10^{-6}$ emu/mol) e a composição dos sistemas, é possível calcular $\bar{X}$ do interior micelar e do solvente, admitindo-se que o álcool está no interior da micela e o sal na água.

Os resultados não diferem de maneira sensível para as duas fases, com valores típicos de $\bar{X} = -6 \cdot 10^{-7}$ emu/cm³ para o interior micelar, com $\Delta\bar{X}/\bar{X} = 0,1$, e de $\bar{X}_0 = -7 \cdot 10^{-7}$ emu/cm³ para o meio solvente.

Vamos analisar agora em que condições a energia magnética supera a energia térmica, para que a orientação possa se efetuar.

A energia de interação magnética para uma molécula de anfifílico com volume típico de $500 \text{ \AA}^3$ e $\Delta\bar{X} = 0,7 \cdot 10^{-7}$ emu/cm³ num campo de 2 kg é $\Delta U^{\text{mol}} = 7 \cdot 10^{-23}$ erg, extremamente pequena em comparação com a energia térmica $\approx 10^{-14}$ erg. Para observar mos efeitos de orientação teríamos de ter $\Delta U^{\text{mol}} = \frac{H^2}{2V} \Delta\bar{X} \approx 10 \text{ KT}$. A temperatura ambiente a condição necessária é $V^{\text{ef}} \approx VSN \approx 3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3$. Para uma molécula típica de anfifílico seria necessário portanto $SN \approx 0,6 \cdot 10^{10}$ moléculas acopladas em conjunto. Portanto, mesmo no caso $S = 1$ teríamos de ter um número muito grande de moléculas acopladas para produzir orientação.

Veamos se uma micela pode se orientar individualmente por anisotropia diamagnética molecular. Para estimar o número de moléculas numa micela devemos estimar o tamanho das micelas. Existem discrepâncias na estimativa do tamanho das micelas: Charvolin et al. (79) propõe o diâmetro dos discos da ordem de 60 Å enquanto nossos resultados (Amaral et al. 79) indicam diâmetro maior que 500 Å. Podemos entretanto dizer que o número de moléculas por micela é estimado em 10^2 para o primeiro caso e em $10^3 - 10^4$ para o segundo caso. De qualquer forma é claro que uma micela isolada não teria condições de se alinhar num campo magnético de 2 kg devido às flutuações térmicas.

Outra maneira de discutir a possibilidade de orientação micelar individual é pelo cálculo dos tempos de relaxação esperados para orientação de partículas individuais num meio de viscosidade η , como é usualmente feito para partículas biológicas orientadas magneticamente num solvente. Nesse caso o tempo de relaxação para orientação é dado por (Hong 77) (Sakurai et al.

$$r = \frac{\Delta X V H^2}{r}$$

sendo r um coeficiente de fricção rotacional do elipsóide. Para que ocorra orientação o tempo de relaxação deve ser tal que o deslocamento para partículas independentes deva ser do movimento browniano

$$\sqrt{\Delta \theta^2} = \sqrt{\frac{2KT}{r} \Delta t}$$

seja muito menor que $\pi/2$ para $t = \tau$. Esta condição é na verdade equivalente a condição anterior $\Delta U \gg KT$ e leva ao mesmo valor mínimo para V_{ef} .

Devemos concluir portanto que para ocorrer orientação por efeito de anisotropia diamagnética molecular as micelas precisam estar elasticamente acopladas, de forma análoga ao que ocorre em cristais líquidos termotrópicos. Isto está de acordo com resultados de raios X tanto em liomesofases tipo I (Figueiredo Neto & Amaral 81) como tipo II (Amaral 80-a), que indicam reorientação coletiva das micelas.

II.4.3. Anisotropia de forma

O problema de orientação de um elipsóide de permeabilidade magnética μ_2 num meio de permeabilidade magnética μ_1 em presença de um campo magnético constante H foi tratado de forma bastante completa (Bates 39)(Morrish 66) (Stratton 41) (Osborn 45)(Stoner 45). A energia magnética de um elipsóide de volume V é

$$U = \frac{V}{8\pi} (\mu_2 - \mu_1) H_{loc} \cdot H$$

onde H_{loc} é o campo local dentro do elipsóide, dado por

$$H_{loc} = H - D_1 M_1 \quad \text{com } i = x, y, z$$

D_1 são fatores de demagnetização. Chamando a, b

c os semi eixos do elipsóide ($a \geq b \geq c$), os fatores D_a, D_b, D_c foram dados por Osborn (45) como função de (a/c) em expressões analíticas para casos especiais e tabulados como função de (c/a) e (b/a) . Esses fatores variam entre 0 e 4π, com $D_a + D_b + D_c = 4π$. Elipsóides de revolução são prolatos quando $b = c$ e oblatos quando $b = a$.

Quando o elipsóide é colocado na presença de um campo magnético constante H as três direções de seus eixos principais são direções de equilíbrio mas apenas a situação $\vec{a} \parallel \vec{H}$ é de equilíbrio estável, e isto não depende do sinal de $(u_2 - u_1)$. As componentes do torque no elipsóide são tais que o eixo maior gira na direção do campo pelo caminho mais curto (Bates 39) (Morish 66) (Stratton 41). A energia das configurações com o eixo maior $\parallel$ a $\vec{H}$ são

$$U_1 = \frac{8\pi}{V} \frac{(u_2 - u_1) H^2}{1 + D_a} X_2 \quad \text{e} \quad U_2 = \frac{8\pi}{V} \frac{(u_2 - u_2) H^2}{1 + D_c} X_2$$

Lembrando que $X \ll 1$ a diferença de energia entre as duas configurações é dada por:

$$\Delta U = U_1 - U_2 = \frac{2}{V} H^2 (X_2 - X_1) (D_c - D_a) X_2$$

ΔU é máximo para elipsóides altamente assimétricos, quando $a \gg c$. Neste caso $D_a = 0$; $D_c = 4\pi$ para esféroides oblatos e $D_c = 2\pi$ para elipsóides prolatos.

A partir da anisotropia da forma micelar espera-se que o eixo maior do elipsóide se oriente na direção de $\vec{H}$, o que também daria as orientações observadas de cilindros com eixo $\parallel \vec{H}$ e plaquetas com $\vec{H}$ no plano.

Efeitos devidos à anisotropia de forma só serão observáveis se $\Delta U_{\text{forma}} \gg kT$. Tomando a anisotropia máxima (obtida praticamente para um fator 10 entre os eixos maior e menor) isto implica:

$$2\pi (X_2 - X_1) X_2 H^2 V = 10 kT$$

Para temperatura ambiente e valores típicos de 10^{-6} mesofases ($X \sim 10^{-6}$, $X_2 - X_1 \sim 10^{-7}$) a condição necessária é $H^2 V \sim 10^7 \text{ (G}^2 \text{cm}^3)$.

Para os campos magnéticos que orientam límesofa-
ses (H - 2Kc) esta condigão será satisfeita para elipsóides obla-
tos com $a = b = 10^{-2}$ cm, $c = 10^{-3}$ cm e para elipsóides prolato-
s com $a = 2 \cdot 10^{-2}$ cm, $b = c = 2 \cdot 10^{-3}$ cm. Isto significa que pã-
ra valores pequenos de H apenas partículas macroscópicas podem
apresentar efeitos de orientação devido à anisotropia de forma.
Partículas micelares com $V \sim 10^8 \text{ Å}^3$ necessitariam campos incri-
velmente altos (H - 10^8 G) para se orientarem por anisotropia de
forma.

Existe ainda a possibilidade de que os elipsóides
micelares estejam elasticamente acoplados, de maneira que um nú-
mero bastante grande deles alcance uma energia magnética maior
que as flutuações térmicas. O número N de unidades micelares é
lasticamente acoplados necessário para produzir uma resposta ma-
croscópica teria de satisfazer $V S_{ext}^N \sim 10^{-6} \text{ cm}^3$ sendo S_{ext} o
parâmetro de ordem dos elipsóides micelares. Esta condigão pode-
ria ser satisfeita pelas amostras investigadas.

II.4.4. Comparação das anisotropias molecular e de forma

O acoplamento elástico é o mecanismo que torna pos-
sível a orientação, seja devida à anisotropia diamagnética molecu-
lar ou de forma. Para decidirmos se os dois processos podem com-
petir ou ter efeitos convergentes precisamos comparar os valores
reais de ΔU_{mol} e ΔU_{forma} .
Consideremos uma micela com N moléculas anisotró-
picas, de anisotropia $\Delta\chi$, susceptibilidade média $\bar{\chi}$ e volume
 V_0 , num meio solvente de susceptibilidade χ_0 . O volume da mi-
celar será $N V_0$, e as energias magnéticas serão:

$$(\Delta U)_{forma} = \frac{N V_0}{2} H^2 (\bar{\chi} - \chi_0) 4\pi X$$

$$(\Delta U)_{mol} = \frac{S_{int}^{NV_0}}{2} H^2 \Delta\chi$$

sendo S_{int} o parâmetro de ordem descrevendo o grau de ordem en-
tre moléculas dentro de uma micela.
A razão entre as diferenças de energia é

Para estas liomesofases $\Delta X - \bar{X} - X_0$ e como $\bar{X} \sim 10^{-6}$ resulta $(\Delta U)_{\text{mol}} / (\Delta U)_{\text{forma}} \sim 10^5 S_{\text{int}}$. Portanto $(\Delta U)_{\text{mol}} \gg (\Delta U)_{\text{forma}}$ exceto no caso de moléculas quase completamente não correlacionadas, quando S_{int} vai a zero. Este seria o caso de moléculas anisotrópicas no estado líquido isotrópico. Portanto, se as cadeias carbônicas estivessem num estado completamente desordenado, como é aceito por alguns autores (Luzzati 68) (Luzzati & Tardieu 74), a anisotropia de forma poderia representar um papel na orientação destas liomesofases. Entretanto, tendo em vista as conclusões sobre o estado de conformação das cadeias carbônicas e as estimativas para os parâmetros de ordem de liomesofases dos itens anteriores $(S_{\text{int}} - 0,2 - 0,4)$ é possível concluir que a anisotropia molecular dos grupos metílicos é o fator determinante na orientação magnética dessas liomesofases e que o efeito de anisotropia de forma é desprezível perto daquele.

$$\frac{(\Delta U)_{\text{mol}}}{(\Delta U)_{\text{forma}}} = \frac{S_{\text{int}} \Delta X}{\frac{X - X_0}{1} \frac{4\pi X}{1}}$$

CAPÍTULO III

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

III.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

III.1.1. Princípio de utilização

A utilização da técnica de difração de raios X para determinação de estruturas e de distâncias características atômicas e moleculares está solidamente implantada (Guinier 56) (Azaroff 68) (Woolfson 70) (Warren 65). No caso dessas distâncias se situarem na região das dezenas e centenas de angstroms é utilizada a técnica de baixo ângulo (Guinier 55). A amplitude de espalhamento coerente por um conjunto de N átomos é expressa alternativamente em termos de fatores de espalhamento atômicos f_n dos átomos em posições discretas r_n ou em termos de uma função densidade eletrônica $\rho(r)$ como

$$A(s) = A_e \sum_{n=1}^N f_n \exp(2\pi i r_n \cdot s) =$$

$$A_e \int_{-\infty}^{\infty} \rho(r) \exp(2\pi i r \cdot s) dV_r$$

sendo A_e a amplitude de espalhamento Thomson de um elétron de carga e e s o vetor de espalhamento, de módulo $s = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$; λ é o comprimento de onda do raio X e θ o ângulo de espalhamento.

No caso de espalhamento por um cristal a condição de interferência máxima construtiva é que o vetor de espalhamento coincida com um vetor da rede recíproca $\vec{d}_{hkl}$, cujo módulo é igual ao inverso da distância interpiano d_{hkl} ; esta condição é equivalente à expressão pela lei de Bragg.

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

O fator de estrutura da célula unitária contendo M átomos será então

$$F_{hkl} = \sum_{m=1}^M f_m \exp 2\pi i (hx_m + ky_m + lz_m)$$

$$\vec{r}_m \equiv (x_m, y_m, z_m) \quad \text{sendo}$$

No caso de N unidades difratadoras idênticas (átomos, moléculas, células unitárias ou partículas), de fator de estrutura $F(\vec{s})$, a intensidade observada na ausência de interferência seria $N^2 I_e$, sendo I_e a intensidade de espalhamento Thomson por um elétron. Se a intensidade observada é $I_N(\vec{s})$, define-se a função de interferência (Guinier 56) como

$$I_N(\vec{s}) = \frac{N I_e |F(\vec{s})|^2}{I_N(\vec{s})}$$

que terá o valor 1 na ausência de interferência e poderá variar de 0 a N conforme o grau de interferência destrutiva ou construtiva entre as N unidades difratadoras.

Para um cristal, a função de interferência apresenta picos muito estreitos nas posições $\vec{s} \equiv \vec{d}_{hkl}$ e a intensidade de pico da reflexão (hkl) é proporcional a $N^2 |F_{hkl}|^2$.

A largura Δ do pico de difração está ligada ao número de planos espalhadores e ao tamanho D da partícula através da expressão aproximada de Scherrer

$$\Delta = \frac{D \cos \theta}{\lambda}$$

Na determinação de estruturas cristalinas o conhecimento dos valores de σ_{hkl} permite, após a indexação das reflexões, a obtenção da simetria e dos parâmetros da rede; conhecendo-se a densidade e peso molecular do material obtém-se o número de moléculas por célula unitária.

A etapa seguinte, determinar a posição dos átomos na célula unitária, não é trivial, uma vez que a intensidade medida nos da $|F_{hkl}|$ e para fazermos a transformação de Fourier e obtermos $\rho(r)$ precisamos das fases desconhecidas. Para estruturas centro simétricas a fase é 0 ou π , e portanto a ambiguidade permanece apenas quanto ao sinal de F_{hkl} . A obtenção da função de Patterson, dada pela transformação de Fourier da intensidade de medida, é muito útil mas não suficiente. Vários métodos para contornar o problema das fases são utilizados para a determinação de estruturas cristalinas, como método do átomo pesado e, atualmente, métodos diretos.

No caso de substâncias semicristalinas ou amorfas devemos ter cuidado na interpretação de máximos de espalhamento, pois eles correspondem a uma convolução do fator de estrutura da unidade difratadora com uma função de interferência entre as unidades difratoras.

No caso de bandas de difração mais ou menos difusas, é usual utilizar-se a lei de Bragg interpretando-se d como uma distância característica entre unidades difratoras; este procedimento só é justificado se tomarmos essa distância como uma estimativa afetada de um erro da ordem de 20-30% (Gunter 55). Pode-se também utilizar nesses casos a curva de intensidade medida para obter-se através da sua transformação de Fourier uma função de correlação, análoga à função de Patterson.

A utilização de difração de raios X no estudo de liomiosofases termotrópicas (Falgoutreites & Delord 74) (Chistyakov 75) e liotrópicas convencionais (Luzzati 68) (Fontell 74) (Ekwali 75) também está bem estabelecida (Azaroff 80).

No caso de CL termotrópicos esmécticos ocorrem apenas algumas reflexões de ordem mais baixa devidas à estrutura em camadas; conforme o grau de ordem dentro das camadas aparece uma banda relativa à distância média entre moléculas (esmécticos A e C) ou algumas reflexões de estruturas bidimensionais. Para CL nemáticos ocorrem apenas dois anéis mais ou menos difusos, relacionados à distância média entre moléculas nas direções paralela e perpendicular ao eixo molecular. Para CL termotrópicos é usual

fazer-se uma análise da intensidade espalhada para obter-se funções de distribuição cilíndricas.

Para CL liotrópicos convencionais existem estruturas unidimensionais e os resultados de difração permitem a determinação da simetria da rede e dos parâmetros da cela unitária. Dada a complexidade desses sistemas e o pequeno número de reflexões, não é feita uma determinação de estrutura, no sentido de determinar a posição dos átomos na cela unitária, mas em geral são testados modelos de estrutura comparando-se relações de intensidades calculadas e obtidas experimentalmente. Esse método não garante a unicidade da solução e em geral um modelo é aceito quando é coerente com informações obtidas por outras vias.

A análise da difração para CL liotrópicos nemáticos tem sido feita nos trabalhos desenvolvidos em nosso laboratório (Amaral et al. 79) (Amaral & Tavares 80) (Figueiredo Neto & Amaral 81) e é objeto do presente trabalho.

III.1.2. Aparelhos utilizados

Foram feitas medidas de difração de raios X em alto e baixo ângulo.

Para as medidas em alto ângulo (HAX), foi utilizada do um gerador Rigaku Denki de 1 kw operando com tubo de cobre e filtro de Níquel. Foram utilizadas uma câmara Debye-Scherrer e uma câmara de Laue em geometria de transmissão, ambas em foco ponto. Na câmara de Laue a distância amostra-filme pode ser variada no intervalo de 2 a 10 cm, conforme a região de θ em que estivermos interessados. Foram utilizados colimadores muito finos (até 0,3 mm) e construído um obturador especial para podermos atingir valores pequenos de θ .

Para as medidas em baixo ângulo (SAX) foi utilizada do um gerador Rigaku Denki de 3 kw de alta estabilidade, operando com tubos de cobre de foco fino e normal, também com filtro de Níquel. A esse gerador está acoplado um difratômetro de baixo ângulo onde se podem fazer medidas com filme e com detector. Para as medidas apresentadas nesta tese o detector foi utilizado apenas para o alinhamento do feixe: os resultados foram obtidos por técnica fotográfica em geometria de transmissão, utilizando tanto foco linha como foco ponto.

É fundamental a obtenção da figura de difração com

foco ponto para possibilitar sua interpretação, principalmente no caso de amostras orientadas, quando precisamos ter informação sobre todo o plano no espaço recíproco. Entretanto, quando estamos interessados em difrações que ocorrem preferencialmente no equador, pode ser muito útil a utilização do foco linha, de muito maior intensidade.

Também em SAX é possível variar a distância amostra-filme, mas foi em geral utilizada uma distância da ordem de 20 cm.

A leitura dos filmes foi feita num aparelho de boa precisão; de alguns deles foram obtidos registros num microdensitômetro para análise quantitativa de relações de intensidade. Não foi feita correção devida a efeitos experimentais (espalhamento Compton, atenuação, fator de polarização de Lorentz, etc.), pois na região de baixo ângulo estudada esses fatores têm pouca influência na intensidade relativa.

III.2. MICROSCÓPIA ÓPTICA

III.2.1. Princípio de utilização

A utilização da técnica de microscopia óptica (MO) para estudos de textura e de axialidade de substâncias birrefringentes também esta solidamente estabelecida (Wahlstrom 69).

Num meio isotrópico as ondas de luz de frequência f e comprimento de onda λ percorrem todas as direções com a mesma velocidade $v = \lambda f$. As ondas transversais não polarizadas têm as direções de vibração dos campos E e H , mutuamente perpendiculares, distribuídas no plano perpendicular à direção de propagação. Quando a luz é plano polarizada as vibrações do vetor E ocorrem numa única direção que, juntamente com a direção de propagação, determinam um plano de vibração.

Ao passar de um meio 2 para um meio 1 a luz é parcialmente refletida e parcialmente refratada, sendo o índice de refração dado por $n_2 = v_1/v_2$. Um feixe de luz não polarizado pode ser polarizado parcialmente pela reflexão ou refração; essa polarização ocorrerá respectivamente nas direções perpendicular e paralela ao plano de incidência da luz.

Quando o meio é anisotrópico uniaxial existe um eixo de simetria preferencial dito eixo óptico. Se a luz não polarizada incide na direção do eixo óptico ela não é refratada e atravessa o meio sem se tornar polarizada; na direção do eixo óptico, e somente nessa direção, a luz percorre o meio como se este fosse isotrópico.

Quando a luz ordinária incide numa direção não coincidente com o eixo óptico, o feixe é dividido em duas componentes polarizadas de mesma frequência mas que vibram em direções mutuamente perpendiculares e com velocidades de propagação diferentes. Estas componentes têm índices de refração diferentes mas é comum a direção de propagação. Este fenômeno é chamado de birrefringência.

As ondas que vibram em um plano perpendicular ao eixo óptico são ditas extraordinárias; para elas o cristal tem um índice de refração n_o . Para incidência ao longo do eixo óptico temos apenas raios ordinários propagando-se com velocidade $1/n_o$ e a direção de vibração é qualquer no plano perpendicular ao eixo óptico e a direção de propagação, portanto a luz é não polarizada.

As ondas que vibram num plano que inclui o eixo óptico são ditas extraordinárias; para essas ondas o cristal tem índices de refração que dependem da direção de vibração. O índice de refração para ondas extraordinárias vibrando paralelamente ao eixo óptico é designado n_E . Para essas ondas extraordinárias numa direção qualquer o cristal tem índice de refração entre n_o e n_E , sendo o valor exato uma função da direção de vibração.

A birrefringência é definida como $\Delta n = n_E - n_o$. Os cristais uniaxiais positivos têm $n_E > n_o$ enquanto os uniaxiais negativos têm $n_E < n_o$.

Para os meios anisotrópicos biaxiais existem duas direções ao longo das quais a velocidade de propagação é única (dois eixos ópticos primários). Existem neste caso três índices de refração principais, e a birrefringência é definida como a diferença entre o índice maior e o menor.

A análise da axiaticidade de um meio anisotrópico é feita em microscópio de luz polarizada, que contém placas polarizadoras e analisadoras que permitem a polarização da luz incidente e a análise da polarização da luz transmitida ou refletida. Este tipo de microscópio, quando utilizado com um sistema especial

de lentes em geometria dita conoscópica, produz luz polarizada convergente, que permite a obtenção de figuras de extinção típicas. Monocristais uniaxiais dão origem a uma figura típica, chamada cruz de malta, quando o eixo óptico está paralelo ao eixo do microscópio. A figura fica distorcida quando o eixo óptico não está centrado. Cristais biaxiais originam figuras típicas que se transformam de maneira característica quando se gira a platina do microscópio. O sinal de axialidade pode ser determinado inserindo-se uma placa acessória no microscópio e verificando-se a alteração produzida nas cores de interferência.

Em geometria usual (ortoscópica) o microscópio é útil para análise de texturas inclusive de amostras desorientadas. A utilização da microscopia óptica no estudo e caracterização de cristais líquidos também está bem estabelecida (Rosevear 54;68) (Hartshorne 74) (Sackmann & Demus 73) (Saupé 77). As propriedades de cristais uni e biaxiais estendem-se naturalmente aos cristais líquidos anisotrópicos. Estruturas nemáticas e esméticas A são uniaxiais, geralmente positivas, enquanto as colestéricas são uniaxiais negativas; a direção do eixo óptico é a do diretor da mesofase. Já as esméticas C, que têm o diretor inclinado em relação ao plano da camada, são biaxiais.

Mesofases liotrópicas são também em geral birrefringentes, embora existam algumas isotrópicas. As liotrópicas são uniaxiais positivas quando formadas por lamelas e uniaxiais negativas quando formadas por micelas cilíndricas. Recentemente foi descoberta uma mesofase liotrópica nemática biaxial.

Quando se observa uma amostra de CL entre polarizadores cruzados, se o diretor estiver perpendicular à superfície a luz que segue a direção do diretor é ordinária e a amostra parece negra (textura pseudo-isotrópica); entretanto, se o diretor estiver inclinado haverá interferência entre os dois raios refletidos, com passagem de luz entre os polarizadores cruzados, e a amostra aparecerá iluminada. Esta é uma maneira prática e rápida de visualizar o estado de orientação de uma amostra de CL.

Nos CL termotrópicos nemáticos a textura típica de fios pode ser vista em amostras planas de espessura da ordem de 100 μ ; nas amostras de espessura menor, de ordem de 10 μ , pode-se ver a maneira como os fios terminam, na chamada textura "schlieren" ou estrutura de nós. Aparecem vários núcleos negros que podem ter quatro braços (geralmente em forma de cruz) ou apenas dois,

devidos a linhas de singularidades perpendiculares ao filme, chamadas de "disinclinations" por Frank (58).

Esses núcleos são regiões onde o diretor (ou eixo óptico local) é paralelo ou perpendicular ao plano de polarização da luz incidente (Chandrasekhar 77). Nessas regiões a polarização não é alterada pelo material e a luz é extinta pelos analisadores cruzados. A posição dos núcleos negros não é alterada quando se gira os polarizadores cruzados, mas os braços giram continuamente mostrando que a orientação do diretor muda em torno da singularidade, que é caracterizada por um valor

$$s = \frac{1}{4} \cdot \text{número de braços}$$

O sentido de rotação dos braços pode ser o mesmo dos polarizadores ($s > 0$) ou oposto ($s < 0$); a velocidade de rotação dos braços coincide com a dos polarizadores para $s = \pm 1$ e é o dobro para $s = \pm 1/2$.

Singularidades vizinhas são de sinais opostos e a soma de s para todas as singularidades de uma amostra tende a ser zero.

O significado dessas texturas já era entendido por Friedel (22) mas um tratamento matemático da configuração real em torno das singularidades foi dado por Oseen (33) e Frank (58). Uma discussão mais completa da teoria da textura schlieren é de Nehring & Saupe (72). GL esméticos e liotrópicos convencionais também tem texturas características, que permitem sua caracterização e identificação (Sackmann 73) (Rosevear 54;68). A textura de CL liotrópicos nemáticos é semelhante à de termotrópicos nemáticos.

III.2.2. Aparelhos utilizados

Para estudos de orientação e textura foram utilizados um microscópio ortoscópio Wild de luz polarizada, acoplado com acessório para fotomicrografia, e um microscópio Leitz, de nos-

so laboratório. Para estudos de axialidade foram utilizados microscópios do Instituto de Química da USP e do Departamento de Física da UFSC, que podem ser montadas em geometria conoscópica.

O termo análise térmica refere-se originalmente a experiências em que se mede a temperatura de uma substância em função do tempo à medida que a substância é aquecida ou resfriada; obtém-se uma curva com descontinuidades ou mudanças de inclinação correspondentes às transições térmicas da amostra.

No início do século foi desenvolvido um método mais sensível, no qual se registrava as diferenças de temperatura entre a amostra e um material de referência, sendo os dois aquecidos ou resfriados na mesma proporção: a análise térmica diferencial (DTA). A diferencial de temperatura permanece nula ou constante até que ocorra uma reação térmica na amostra, quando a diferencial cresce até a transição se completar e depois decresce. A direção do pico obtido na curva de ΔT em função de T ou do tempo indica se a transição é endotérmica ou exotérmica.

O método tem sido muito utilizado em mineralogia e química inorgânica e orgânica e foram feitas melhorias sensíveis na sua sensibilidade, permitindo a análise de mg de material.

A área da curva registrada em DTA está relacionada da ao calor de transição ΔH mas uma análise quantitativa não é trivial e usualmente só pode ser feita através de calibração com substâncias padrão de ΔH bem conhecido, e com o inconveniente da calibração só ser válida para uma dada temperatura.

Em 1964 foi desenvolvida uma técnica alternativa, a calorimetria diferencial de varredura (DSC) na qual as temperaturas da amostra e da referência são mantidas iguais ou com uma diferencial fixa ao longo de toda a análise, e são registradas variações na energia fornecida à amostra necessárias para manter a diferencial de temperatura. Essa técnica é particularmente apropriada a medidas de calor de transição e calor específico. Os desenvolvimentos da técnica de DSC nos últimos anos tem sido bastante rápidos.

Para uma bibliografia completa sobre análise térmica, recomenda-se a revisão de Lombardi (79). Existem vários livros textos: Daniels (73), Wendlandt (74), Blazek (73) e Mackenzie (70).

A aplicação das técnicas de DTA e DSC tem sido fe-

ta para CL termotrópicos (Barrall & Johnson 74). Não encontramos praticamente nada na literatura sobre CL liotrópicos, mas existe uma ótima revisão de Ladbroke & Chapman (69) sobre análise térmica de lípidos, proteínas e membranas biológicas.

Foi ressaltado (Ladbroke & Chapman 69) que para sistemas de multicomponentes as amostras não devem ser muito pequenas de maneira a ser possível detectar transições de componentes da mistura; são aconselhadas amostras de 15-50 mg. Amostras pequenas no estado líquido cristalino tem ainda o inconveniente dos efeitos de paredes poderem promover super resfriamento. Por outro lado amostras grandes tem gradientes térmicos maiores e os picos se tornam menos definidos.

III.3.3. Aparelhos utilizados

Foi utilizado um aparelho DSC Perkin Elmer pertencente ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT-CAQUI) com acessório para medidas a baixa temperatura, em reservatório de nitrogênio líquido.

A amostra é selada em uma cápsula de alumínio e colocada em uma câmara ao lado de uma referência, constituída por outra cápsula selada, porém vazia. A amostra e a referência são aquecidas independentemente de forma que suas temperaturas são sempre iguais ou mantêm uma relação constante. Durante uma transição térmica é registrada a diferencial de potência necessária para manter a temperatura da amostra, também registrada; o registro é feito em função do tempo.

Para uma transição bem definida, a temperatura de transição corresponde ao ponto de desvio com relação à linha de base e não à posição do máximo do pico. A precisão na determinação dessa temperatura depende da pureza da amostra e da calibração da escala de temperatura.

O calor latente ΔH de uma amostra de massa m pode ser obtido da área A do pico através de

$$KA = m \Delta H$$

sendo K uma constante de calibração instrumental que pode ser obtida por calibração com uma substância padrão. A vantagem do

DSC é que esta constante, ao contrário daquela de aparelhos DTA, é independente da temperatura.

No nosso caso a calibração foi feita com uma amostra de água destilada, usando-se a relação:

$$\frac{A_a}{A_p} = \frac{\left(\frac{V}{S} m \Delta H\right)_a}{\left(\frac{V}{S} m \Delta H\right)_p}$$

onde os índices a e p designam respectivamente amostra e padrão; $\bar{V}$ é a velocidade do papel e $\bar{S}$ a sensibilidade (mcal/s) escolhidas.

A determinação do calor específico a partir de deslocamentos da linha de base não foi tentada por envolver calibrações bastante sofisticadas com padrões de sáfira.

III.4. MICROSCÓPIA ELETRÔNICA

III.4.1. Princípio de utilização

A utilização da microscopia eletrônica (ME) no estudo de estruturas microscópicas já está muito bem estabelecida (Hall 66).

O microscópio eletrônico opera em alto vácuo, o que torna impossível a observação direta de amostras no estado líquido e em particular de sistemas que contenham água. Além disso, como o feixe de elétrons é fortemente atenuado ao atravessar a matéria, somente espécimes muito finos, de espessura menor que 600 Å, com alto contraste e estáveis no feixe de elétrons podem ser analisados. Daí o emprego usual de réplicas de material ao invés do próprio material para estudos por microscopia eletrônica; surge então a questão primordial da fidelidade da réplica, que precisa preservar a estrutura original.

A técnica estabelecida de réplica de superfície é feita em vácuo e consiste na evaporação de um filme fino metálico (espessura 100-200 Å) obliquamente à superfície do espécime, que é apoiado num substrato de mica ou vidro (Goodman & Clunie 74). Todas as saliências e reentrâncias características da topo-

grafia da superfície são marcadas por sombras (técnica de sombra-mento) formando-se assim uma impressão tri-dimensional da superfície. Um filme de carbono é usualmente evaporado também sobre a superfície para dar mais resistência à réplica. O usual são réplicas de carbono-platina. A réplica é depois descolada do substrato numa interface água/ar e depois montada numa tela convencional de microscopia eletrônica. A resolução da réplica é de $\approx 20 \text{ \AA}$, correspondente à granulagem do próprio filme fino.

Material biológico e membranas foram inicialmente estudadas por técnicas de preparação que dependiam de uma reação química com compostos de metais pesados, que marcavam a estrutura, e era feita a partir de material biológico anidro, o que tornava altamente questionável a interpretação dos resultados em termos do material nas condições biológicas reais.

A utilização da técnica de microscopia eletrônica

no estudo de material biológico e aquoso em geral intensificou-se a partir da década de 60 com a introdução da técnica de criofixatura na preparação de réplicas (Staehelin 68). Essa técnica consiste basicamente em se tomar uma pequena quantidade da amostra, usualmente a temperatura ambiente, e fazer um resfriamento rápido a temperatura do nitrogênio líquido; usualmente a amostra é imersa em freon líquido para que o processo de resfriamento se já mais rápido. A ideia é que esse resfriamento rápido preserve a estrutura original, que permanece em super resfriamento, pois não houve tempo para ocorrerem transições de fase.

A seguir a amostra congelada é colocada no interior de uma câmara de evaporação em vácuo, sobre uma platiforma cuja temperatura mínima é a do nitrogênio líquido; essa platiforma pode ser aquecida por um circuito elétrico, se quisermos elevar a temperatura do conjunto. Uma lâmina metálica, também a temperatura, deixando a descoberto uma superfície com as rugosidades características da estrutura da zona fixurada.

Dessa superfície pode-se então fazer uma réplica com a técnica de sombreamento já descrita. Se desejável, pode-se aquecer a platiforma e manter a lâmina sobre a superfície fixurada; cria-se dessa forma um gradiente de temperatura que retira as primeiras camadas de água congelada por sublimação, aumentando os contrastes da superfície.

Esse processo de "etching" vai depender da temperatura da platiforma e do tempo de permanência nessa situação.

Normalmente leva-se a platiforma a -90 ou -100°C por 1 ou 2 minutos e depois obtém-se a réplica.

Estudos de mesofases de anfílicos anidros por microscopia eletrônica foram efetuadas por técnicas de réplica convencional e estudos de liomesofases foram efetuadas pelas técnicas de fixação química (Goodman & Clunie 74). Mais recentemente a técnica de criofratrura também tem sido utilizada no estudo de liomesofases convencionais (Candau & Wittmann 80) (Deamer et al. 70).

Quando estamos trabalhando com sistemas que apresentam transições de fase por resfriamento é sempre questionável se a estrutura da fase a mais alta temperatura é realmente preservada no processo de resfriamento rápido. Basta é uma limitação inerente a técnica.

Também deve-se ter muito cuidado com a possibilidade de produção de artefatos em alguma das etapas do processo.

III.4.2. Aparelhos utilizados

Réplicas pelo processo de criofratrura foram obtidas no equipamento do Laboratório de Microscopia Eletrônica da Faculdade de Medicina da USP. O procedimento é todo manual e exige grande habilidade técnica, tendo sido executado pelo técnico do Laboratório.

As réplicas foram depois analisadas por microscopia eletrônica de transmissão, inicialmente no Microscópio Eletrônico do Instituto do Coração, e posteriormente no Microscópio Eletrônico de nosso Departamento, um Siemens Elmiskop 1.

III.5. A MESOFASE EM ESTUDO

III.5.1. Preparação e composição

A mesofase em estudo é um sistema quaternário de composição típica em peso decil sulfato de sódio 36%/sulfato de sódio 5%/decanol 5%/água 54%.

As amostras foram preparadas pelo grupo de Resso-

nância Magnética Nuclear do IQUSP em tubos de vidro de 1,5 cm de diâmetro, segundo técnicas bem estabelecidas (Vainin 74) (Suzuki 79) (Paoli 81). Exige-se componentes de alta pureza, que são misturadas; uma fase homogênea é então produzida por centrifugação a temperaturas ligeiramente superiores à ambiente. É necessário cuidado para evitar hidrólise, que pode ocorrer de forma apreciável para temperaturas superiores a 60°C. As composições em peso das amostras utilizadas são dadas na tabela III.1.

Necessitamos também conhecer a composição em volume de cada

componente ou de seu peso molecular M e do volume molar $V_M = M/\rho = N_0 V$, sendo N_0 o número de Avogadro e V o volume de uma molécula. Na tabela III.2 estão as porcentagens em peso e volume da composição típica e os valores de M e ρ .

As densidades são valores efetivos, afetados de erros elevados, dependendo dos critérios de obtenção, já discutidos anteriormente (Tavares 78) (Figueiredo Neto 81-a). A densidade

de efetiva de anfifílicos com cadeias carbônicas curtas costuma ser um pouco maior que a da água (Husson et al. 60) (Vincent & Skoulios 66) porque a densidade do grupo hidrofílico, bem maior que a da água, compensa a densidade do grupo lipofílico, sempre menor que a da água. Podemos estimar um erro da ordem de 5% para as porcentagens em volume.

Temos também necessidade de conhecer o comprimento máximo de uma molécula de anfifílico estendida. O comprimento máximo de uma cadeia com n átomos de carbono, levando-se em conta a distância de 2,53 Å entre C alternados, o raio de van der Waals de 2,1 Å do grupo metil terminal e metade da ligação ao próximo átomo fora do núcleo hidrofóbico ($\approx 0,6$ Å), pode ser calculada por (Tanford 72):

$$l_{\max} = 1,5 + 1,265 n$$

Chegamos portanto a 14,15 Å para a parte lipofílica. Admitindo para a cabeça polar o raio iônico médio do anion sulfato ($R = 2,3$ Å) (Tavares 78) resulta um comprimento de 18,75 Å (sem contar o contra íon).

TABELA III.1 - Composição em peso das limesofases estudadas.

	Amostra I	Amostra II	Amostra III
deciil sulfato de Na	36,25	36,02	35,50
sulfato de Na	5,05	4,98	5,05
decanol	5,80	4,81	5,60
água	52,90	54,19	53,85

TABELA III.2 - Peso molecular, densidade efetiva e porcentagens em peso e volume da composição típica.

	M	p	% peso	% volume
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OSO}_3\text{Na}$	260,40	1,25	36	31
Na_2SO_4	142,04	1,11	5	5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OH}$	158,29	0,83	5	6
H_2O	18,00	1,00	54	58

A maior parte das medidas de raios X apresentadas

foi efetuada com amostras acondicionadas em capilares de vidro Lindeman e quartzo de 0,7 mm de diâmetro e em capilares de vidro Pyrex de 2 mm de diâmetro. Apenas para comparação, é também apresentada um resultado obtido anteriormente com um porta-amostras de paredes paralelas de mylar, descrito anteriormente (Tavares 78), onde o problema de vedação da amostra não podia ser resolvido de forma satisfatória; a espessura da amostra é de 1,4 mm. A amostra é introduzida nos capilares com uma seringa odontológica especial; a amostra é colocada num tubo vazio de anestésico dentário acoplável a seringa. Agulhas de espessura variável podem ser acopladas a seringa, podendo ser muito mais finas que as agulhas de seringas hipodérmicas convencionais.

Nos capilares mais grossos antes de ser feita a vedação é colocado um tarugo de teflon como tampão. A vedação é feita com um acrílico auto-polimerizável. É importante deixar numa pequena espessura de ar para evitar o contato da amostra com o acrílico.

Para observações no microscópio óptico a amostra foi acondicionada em porta-amostra de vidro de placas paralelas de 0,4 mm de espessura por 8 mm de largura, fechado a fogo nas extremidades.

Nas medidas de análise térmica e para obtenção das réplicas por criofratura foi retirada uma gota de amostra diretamente do tubo onde ela é preparada e guardada.

Para estudos do efeito de campos elétricos foi utilizado um capacitor isolado projetado e construído em nosso laboratório (Figueiredo Neto 81-a) e adaptado para ser acoplado ao goniômetro onde se localiza a amostra, no difratômetro de baixo ângulo. O capacitor produz um campo de 12 kV/cm perpendicular ao feixe de raios X numa região de ar de 0,5 cm.

Orientação magnética foi obtida em ímã permanente de 2 kg de nosso laboratório e no eletro-ímã de 14 kg do laboratório de Ressonância Magnética do IQUSP.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X NA LIOMESOFASE NEMÁTICA

IV.1.1. Considerações iniciais

Estudos de difração de raios X em liomesofases nemáticas foram efetuados em nosso laboratório e por Charvolin e colaboradores (Charvolin et al. 79) (Charvolin & Hendrikx 80). Os estudos realizados em nosso laboratório (Amaral et al. 78; 79) (Tavares 78) (Amaral & Tavares 80) (Figueiredo Neto & Amaral 81) mostraram que a difração de raios X em baixo ângulo em liomesofases nemáticas, tanto tipo II como tipo I, apresenta tipicamente duas bandas: uma bastante difusa na região $s^{-1} \approx 100 \text{ \AA}$, denominada banda interna (BI) e outra mais bem localizada na região de $40 \text{ \AA}$, denominada banda externa (BE).

O grau de orientação assim como as intensidades relativas de BI e BE variam consideravelmente com o porta-amostra utilizado, evidenciando fortes efeitos de interação com as superfícies de contacto. A intensidade de BE é fortemente dependente da espessura da amostra, diminuindo com o aumento desta; este efeito ocorre tanto em mesofases tipo II como tipo I, sendo característico das liomesofases nemáticas. Para amostras em capilares cilíndricos a orientação espontaneamente induzida pelas superfícies leva usualmente a orientação preferencial das duas bandas na direção equatorial, perpendicular ao eixo do capilar. Apenas a partir destas figuras de difração não é possível uma determinação das estruturas das mesofases, pois não

ocorrem várias reflexões com relações de distâncias características como nas mesofases convencionais, em que a simetria da rede unit ou bidimensional é facilmente reconhecida. A figura de difração destas liomesofases nemáticas difere bastante das figuras de difração de liomesofases "convencionais" pois existem apenas dois máximos de difração e eles diferem em largura e grau de orientação; as distâncias típicas correspondentes não apresentam uma relação característica que permita indexá-las como provenientes de uma mesma estrutura. Estes fatos indicam que não deve existir uma superestrutura com ordem posicional e as duas bandas não podem ser interpretadas em termos de estruturas lamelares e hexagonais usuais.

Estas figuras de difração se assemelham mais às obtidas com termotrópicos, onde também existem uma banda interna e uma banda externa, porém giradas uma em relação à outra, com orientação preferencial em direções diferentes, e associadas respectivamente ao comprimento das moléculas e à distância lateral entre as moléculas (Chistyakov 75). Nas mesofases liotrópicas não máticas pode ocorrer das duas bandas apresentarem graus de orientação diferente mas, quando orientadas, a orientação ocorre na mesma direção, o que exclui o tipo de interpretação dada às termotrópicas.

Uma proposta de estrutura só foi possível através do estudo de amostras orientadas magneticamente, como será discutido em detalhe mais adiante. A partir da simetria da figura de difração em amostras orientadas foi possível a determinação de estruturas do tipo micela plana (plaqueta ou disco) para o tipo II e micela cilíndrica para o tipo I. Nos resultados de baixo ângulo em amostras orientadas obtidos em nosso laboratório a simetria da unidade difratadora está claramente presente em BI; já nos resultados obtidos por Charvolin et al. (79) BI não é observada e a unidade difratadora refere-se à BH. Uma análise detalhada das discrepâncias entre esses resultados será feita neste trabalho.

Charvolin et al. (79), ignorando BI, interpretam BH como distância entre micelas homogeneamente dispersas na água, seguindo a hipótese usualmente feita para liomesofases convencionais. Entretanto, a presença de BI não pode ser explicada dentro desse contexto. A interpretação de nossas figuras de difração exigiu o abandono da hipótese usualmente feita para liomesofases convencionais de que existe distribuição homogênea de micelas na água, como será discutido em detalhe nos próximos itens.

Admitindo portanto a possibilidade de distribui-

ção inhomogênea das micelas na água, propusemos a formação de agregados de micelas contendo apenas água ligada de solvatação, enquanto o excesso de água se distribuiria entre os agregados. Assim BB, mais fina, foi associada a distância característica entre as micelas dentro dos agregados e BI, mais difusa, corresponderia a uma separação média entre micelas isoladas ou entre pequenos agregados de poucas micelas. A presença de BF indicaria então a formação de agregados maiores, nucleados por efeito de interação com as superfícies de contacto.

A análise feita para liomesofases tipo I (Figueiredo Neto & Amaral 81) (Figueiredo Neto 81-a) mostra que BF pode ser associada a reflexão (110) de agregados onde cerca de 100 micelas cilíndricas formam um arranjo hexagonal compacto, que inclui a água de solvatação ligada às micelas; já BI foi associada a distância média entre agregados com 3-4 micelas apenas. As condições de formação dos agregados grandes por efeito de superfície e por efeito de aquecimento foram estudadas para liomesofases tipo I (Figueiredo Neto & Amaral 80) (Figueiredo Neto 81-a).

Para liomesofases tipo II a largura de BF utilizada zando-se a relação de Scherrer indica também cerca de 10-20 planas se ligam com a água de solvatação, e o excesso de água é excluído dos agregados (Amaral & Tavares 80). Um estudo mais detalhado da formação de agregados lamelares em liomesofases tipo II é feito no presente trabalho.

Neste item são apresentadas e discutidos resultados de difração de raios X na mesofase tipo II de decil sulfato de sódio (SDS), em continuidade aos apresentados por Amaral et al. (78;79), Tavares (78) e Amaral & Tavares (80). Serão analisados efeitos de paredes, conformação das cadeias carbônicas, efeitos de orientação magnética, efeitos de aplicação de campos elétricos, efeitos da interface com o ar, utilizando difração de raios X em baixo e alto ângulo (respectivamente HAX e SAX).

IV.1.2. Efeito de paredes

O efeito da superfície do porta amostra sobre a me-

sofase foi estudado variando-se a espessura bem como o material e a geometria dos porta amostras utilizados, que foram os seguintes:

- P1 - capilar grosso de vidro pyrex (2 mm)
- P2 - porta-amostra de paredes paralelas de mylar (1,4 mm)
- P3 - capilar fino de quartzo (0,7 mm)
- P4 - capilar fino de vidro lindemann (0,7 mm).

Resultados de SAX são vistos na figura IV.1; resultados obtidos com P1, P2 e P3 já foram publicados e são mostrados para comparação. Os resultados novos deste trabalho, descritos nos próximos itens, foram obtidos principalmente com P1 e P4.

A figura de difração mostra as duas bandas características, sendo BI na região 80-140 Å, bastante difusa, e BE mais nítida em 38 Å. Vemos que as figuras de difração variam consideravelmente com o porta-amostra utilizado e a intensidade relativa de BE diminui com o aumento da espessura da amostra. Assim podemos ver uma intensificação de BE de P1 para P4.

Os resultados obtidos com P3 e P4, da mesma espessura, mostram que existe também uma forte dependência com o material do porta amostra. Capilares finos de quartzo dão a orientação de superfície mais forte; BE além de muito intensa e fina reflete-se a pontos de Bragg no equador, indicando planos refletor

paralelos ao eixo do capilar. A orientação preferencial ao longo do equador indica que as plaquetas tendem a se orientar paralelamente ao eixo do capilar e perpendicularmente às paredes do porta-amostra. Capilares de vidro lindemann de mesma espessura apresentam as duas bandas, mas muito menos orientadas. Essa forte dependência com o material parece ser característica da partícula liomesofase em estudo, pois esse efeito não foi verificado de forma tão acentuada nem em outra mesofase tipo II (Rossi & Amaral 81) nem em mesofases tipo I (Figueiredo Neto & Amaral 81) (Figueiredo Neto 81-a).

Capilares grossos de vidro pyrex apresentam BE muito fraca e BI intenso, com razoável orientação preferencial no equador.

Paredes paralelas de mylar (P2) mostram um grau intermediário de efeito de superfície: as duas bandas são fortes mas BI é isotrópica enquanto BE está orientada preferencialmente no equador.

Quando BE é forte, é possível que uma contribui-

Fig. IV.1 - Resultados de difração de raios X em baixo ângulo ob-
tidos com amostras em diferentes porta-amostras.

p3

p4

p1

p2

Amostras fortemente orientadas por efeito de pares des (capilar fino de quartzo) apresentam-se transparentes e com um fio no eixo do capilar quando vistas entre polarizadores cruzados, enquanto amostras desorientadas tem aparência translúcida. O problema da variação da figura de difração com a espessura da amostra foi analisado de forma sistemática em nosso laboratório utilizando-se capilares de espessura variável, em forma de funil, especialmente construídos para essas medidas, no estudo de outra liomesofase tipo II (Rossi & Amaral 81). Pode-se assim comprovar que não ocorre separação de fases entre regiões com figuras de difração diferentes, o que significa que a-

(Figueiredo Neto 81-a).

de placas paralelas também foi observada em liomesofases tipo I mostras de placas paralelas). Isotropia no caso de porta-amostras BB só é perdida para amostras sem simetria cilíndrica (porta-a-

A correlação entre o grau de orientação de BI e de fraco grau de orientação (quase anel completo).

demam apresenta BB, evidenciando formação de agregados, mas com não estejam totalmente acoplados. Assim o capilar de vidro lino dos mesmos (arcos de abertura menor) embora esses dois efeitos sa e mais fina) vem geralmente associado a uma melhor orientação O efeito de formação de agregados (BB mais inten-

proximidade.

superfície hidrofóbica favorecem a formação de agregados em sua guereido Neto 81-a) evidenciaram que tratamentos levando a uma obtidos com tratamento de superfície em liomesofases tipo I (PI- fície se fazem sentir até distâncias de um milímetro. Resultados próximo a superfície do porta-amostra e que os efeitos de super- esse processo de formação de agregados ocorre preferencialmente gados lamelares de micelas planas, nossos resultados mostram que Associando-se a presença de BB a formação de agre-

ção branca.

te que existe uma banda interna que não pode ser devida à radia- dos com PI, onde BI é muito mais intensa que BB, mostram claramente devida à radiação branca. Principalmente os resultados obti- intensidade de BB mostra claramente que BI não é fundamentalmen- bandas. O fato da intensidade de BI decrescer com o aumento de niquel não é observada variação na relação de intensidade das duas todo Neto & Amaral 81) que variando-se a espessura do filtro de to esta contribuição deve ser pequena pois foi verificado (Figuei- ção devida à radiação branca ocorre na posição de BI. Entretanto-

gregados de diferentes tamanhos se encontram em equilíbrio térmico dinâmico numa única fase.

IV.1.3. Medidas em alto ângulo e conformação das cadeias carbônicas

Enquanto a difração de raios X em baixo ângulo revela distâncias características entre agregados micelares, a difração em alto ângulo fornece distâncias intermoleculares características, tanto entre moléculas de água na porção aquosa como entre moléculas de anfifílico no interior das micelas. Medidas em alto ângulo foram efetuadas com a câmara de Debye Scherrer e a câmara de Laue e os resultados são vistos na figura IV.2.

A banda externa mais fraca em $3,0 \text{ \AA}$ pode ser identificada como característica da água líquida. A banda do meio em $4,6 \text{ \AA}$ é característica da parafina em estado desordenado. Ambas aparecem normalmente nos diagramas de alto ângulo de mesofases liotrópicas (Luzzati 68). O capilar vazio apresenta uma banda intermediária entre essas duas, que não se confunde com elas, e um halo correspondente a distâncias maiores, próximo ao obturador do feixe direto. Concluímos portanto que o estado conformacional das cadeias carbônicas nas mesofases liotrópicas tipo II não deve diferir daquele usual em mesofases liotrópicas convencionais.

Uma discussão pormenorizada do estado de conformação das cadeias carbônicas já foi feita no capítulo II e em função daquela discussão podemos admitir para liomesofases tipo II a situação típica de bicamadas na fase desordenada: cadeias com 1 kink em média por molécula e talvez conformações gauche na parte central da bicamada.

Tendo em vista a conformação típica de bicamadas de membranas, já discutida, e ainda a razão entre a extensão de uma cadeia flexível e a de uma cadeia estendida a temperatura ambiente (Tanford 74), podemos esperar uma contração de 20% para a porção lipofílica. Isto leva a uma estimativa de $30-32 \text{ \AA}$ para a espessura da bicamada, incluindo as cabeças polares. Julgamos que valores inferiores a $28 \text{ \AA}$ seriam inaceitáveis para essa espessura.

Fig. IV.2 - Resultados de difração de raios X em alto ângulo.

capilar vazio

capilar com amostra

RESULTADOS OBTIDOS COM LAUE

capilar com amostra

capilar vazio

RESULTADOS OBTIDOS COM D. E. SCHERRER

IV.1.4. Efeito de orientação magnética

Efeitos de orientação magnética residual (na ausência de campo H) puderam ser observadas em nosso laboratório somente em amostras sem efeito muito forte de orientação por superfície.

O porta-amostra P1 deu resultados que permitiram a proposição tanto do modelo de plaquetas para o tipo II como de cilindros para o tipo I, enquanto com P3 não foi possível observar orientação magnética residual por tempo suficientemente longo para permitir medidas de SAX.

A caracterização de amostras orientadas em campo magnético é facilmente feita pela simples observação da amostra entre polarizadores cruzados: amostras desorientadas apresentam-se totalmente translúcidas, enquanto amostras orientadas são transparentes e apresentam um plano translúcido passando pelo eixo do capilar e contendo o campo magnético, que divide a amostra em dois semi-cilindros, quando vistas com luz incidindo na direção de orientação H, e apresentam linhas paralelas ao eixo do capilar quando vistas com luz incidindo na direção 1H.

Chamando G₁ a geometria com feixe de raios X paralelo à direção em que atuou H e de G₂ a geometria com feixe de raios X perpendicular à direção em que atuou H, a figura IV.3 mostra um esquema dos resultados anteriormente obtidos em nosso laboratório com amostras acondicionadas em capilar P1 e previamente sujeitas à ação de um campo magnético H perpendicular ao eixo do capilar. Resultados obtidos por Charvolin et al. (79) também são esquematizados na figura para comparação e discussão.

A. Discussão desses resultados anteriores

Nossos resultados evidenciam uma unidade difratória na forma de disco ou plaqueta para tipo II (Tavares 78) (Amara et al. 79) e de cilindro para tipo I (Figueiredo Neto & Amara 80; 81); a distância entre as unidades difratoras, correspondente à BI, é observada na direção normal ao plano das plaquetas para tipo II e normal ao eixo dos cilindros para tipo I. A outra dimensão, correspondente ao diâmetro médio das plaquetas para tipo II e ao comprimento médio dos cilindros para tipo I, sendo inacessível ao baixo ângulo, deve ser maior que 500 Å.

Fig. IV.3 - Resultados de difração de raios X em liomiosofases ne
máticas orientadas: (a) Charvolin et al. (79); (b) Â
maral et al. (79); (c) Figueiredo Neto & Amaral (81).

A orientação observada corresponde àquela defini-

da na classificação das mesofases por NMR ($n||H$ para tipo I e $n \perp H$ para tipo II), mas com restrições adicionais impostas pelo porta-amostra. Assim, para tipo II, o diretor além de ser perpendicular ao campo é também perpendicular ao eixo do capilar. Já os estudos de NMR com amostra girando em torno deste eixo mostram que o diretor adquire a direção perpendicular ao campo e paralela ao eixo de giro. Vemos portanto que para tipo II a orientação magnética induz $n \perp H$, mas que outras influências, como superfície de contacto ou forças dinâmicas de rotação, adicionam restrições suplementares à orientação da liomesofase.

Neste ponto é fundamental confrontarmos nossos resultados com os de Charvolin et al. (79), que fizeram medidas com uma mesofase de SDS de concentrações ligeiramente diferentes das nossas, correspondentes a mesofases tipo I e tipo II, respectivamente sem adição de sal e com adição de uma quantidade não especificada de sal. O sistema SDS/H₂O/decanol na concentração em peso 40/53/7 passa de tipo I para tipo II por adição de mais do que 0,3% em peso de Na₂SO₄ (Chen et al. 77).

Sua experiência difere da nossa em alguns pontos:

foi realizada com uma câmara de Laue, onde a região da banda interna confunde-se com o feixe direto e portanto BI não pode ser resolvida; suas medidas foram feitas em duas configurações, sendo uma com campo forte de 14 kg presente (dita perpendicular) e outra na ausência de campo (dita paralela). Entretanto, ao invés de referir-se à geometria como sendo caracterizada pelo ângulo entre o feixe de raios X e o campo H, que é o ângulo observado, caracterizam a geometria pelo ângulo entre o feixe de raios X e o diretor n, o que é bastante ambíguo para mesofases tipo II: a condição $n \perp H$ não nos garante necessariamente a direção entre n e o feixe de raios X na geometria perpendicular e não fica claro se na geometria paralela o feixe de raios X é paralelo a n ou a H.

Além disso, como não são discutidas as dificuldades em manter orientação residual nem a questão de orientação por superfícies, não sendo mencionada a espessura do capilar, é questionável que na geometria com ausência de campo tivessem realmente uma amostra orientada; nessa geometria foram obtidos mais isotrópicos tanto para tipo II como para tipo I e isto poderia ser devido à desorientação da amostra.

Ainda que a geometria experimental não esteja clara

ra, os resultados de Charvolin para o tipo I podem ser entendidos imaginando-se que a amostra, mantida na posição vertical, foi girada de 90° em torno do eixo do capilar, como nós fazemos. Nestes casos suas geometrias paralela e perpendicular coincidem com as nossas G_1 e G_2 , apenas com a diferença do campo estar presente na geometria perpendicular. Seus resultados para a mesofase tipo I de SDS/água/decanol são análogos aos obtidos em nosso laboratório para a mesofase tipo I de laurato de potássio/água/KCl, referindo-se porém a B e os seus e a B e os nossos; um confronto desses resultados para tipo I já foi feito (Rigueiredo Neto & Amaral 81).

Para o tipo II a dúvida na definição da geometria utilizada torna seus resultados bastante difíceis de analisar, para não dizer incompreensíveis, pois apresenta figuras de difração praticamente idênticas para tipo II e tipo I, indicando porém direções diferentes para o diretor $\vec{n}$, que é na verdade desconhecida para o tipo II. Não foi possível descobrir porque afirmam ter o diretor $\vec{n}$ na direção vertical na configuração perpendicular e ter o diretor $\vec{n}$ na direção do feixe de raios X na configuração paralela. Isso é impossível de ser obtido por um giro do capilar em torno de seu eixo se o capilar estiver na vertical.

Uma explicação possível, admitindo que o capilar está na direção vertical, é que na sua configuração perpendicular, com campo presente, o diretor se coloque perpendicularmente ao campo e paralelamente ao eixo do capilar, que é o tipo de orientação observada em amostras girantes por NMR. Neste caso podem a sua configuração paralela é absurda e este resultado corresponde à verdade a uma amostra desorientada. Se por efeito do capilar a direção de $\vec{n}$ fosse única na configuração perpendicular, a simetria não seria alterada pelo giro em torno do eixo.

Outra possibilidade de explicar seus resultados é imaginar que na configuração dita paralela ($\vec{n} \parallel \vec{X}$) as amostras estejam na nossa situação experimental G_1 , sem campo presente, e que sua configuração perpendicular seja obtida com o capilar na horizontal, com seu eixo na direção do campo presente. Mesmo assim as duas medidas não poderiam ter sido obtidas por um simples giro do capilar pois na geometria perpendicular teríamos $\vec{n}$ distribuído num plano enquanto na geometria paralela $\vec{n}$ indicaria do $\vec{n}$ numa única direção.

Finalmente é possível que estivessem sempre com mesofases tipo I nas medidas por raios X.

A partir de seus resultados, entretanto, propõem (Charvolin et al. 79) também um modelo de micelas planas finitas na forma de disco para tipo II, associando BE a distância média entre micelas, homogeneamente distribuídas na água, na direção do difrator. Seus resultados para tipo II diferem dos nossos ainda pela alegada presença de uma difração correspondente a 72 Å associada a distância entre micelas na direção perpendicular ao difrator, que julgamos entretanto bastante questionável, pois depende de completar-se o halo orientado de BE de forma anisotrópica no resultado de configuração paralela.

É praticamente impossível um confronto com seus resultados sem uma definição precisa das suas condições experimentais. Além disso é difícil analisar uma possível discrepância existente na estimativa da dimensão maior da micela sem saber a concentração exata de sal nem as características de diâmetro e material do capilar, ambas não mencionadas no trabalho.

A diferença palpável que permanece, entretanto, tanto na interpretação dos resultados para o tipo I como para o tipo II, está na existência de BI em nossos resultados enquanto seus resultados se referem apenas a BE.

Ignorando BI, Charvolin analisa os resultados para tipo II associando 38 Å a distância entre micelas homogeneamente distribuídas em água, atribuindo uma espessura de 20 Å a bicamada anfifílica. Como foi visto no item anterior, nossa estimativa para essa espessura é de 30 Å. Estimativas de espessura de bicamadas da ordem de 20 Å são encontradas na literatura (Gallot & Skoulios 66) para cadeias C_{10} a 86°C, sempre a partir da hipótese de distribuição homogênea de micelas na água. Também esta implica uma hipótese de contração ilimitada das cadeias, pois não é feito um confronto com a espessura esperada para cadeia estendida.

Julgamos entretanto essas hipóteses inacreditáveis. Uma espessura muito pequena só poderia ser aceita para monocamadas, com cadeias entrelaçadas parcial ou totalmente; este aliás é o modelo aceito para muitas fases gel, proposto justamente a partir de um confronto com o comprimento da cadeia estendida. Entretanto, a hipótese de monocamadas desordenadas para o estado líquido-cristalino tem sido sempre descartada, a nosso ver sem uma justificativa plausível.

Tendo em vista a composição em volume de nosso sistema, julgamos que BH poderia ser explicada em termos de distribuição homogênea na direção normal as plaquetas de duas maneiras extremas:

1. monocamadas anfífilas com espessura da ordem de 16 Å e plaquetas ocupando cerca de 44% da área no plano das plaquetas;
2. bicamadas anfífilas com espessura da ordem de 30 Å e plaquetas ocupando cerca de 13% da área no plano das plaquetas.

Qualquer situação intermediária entre esses dois extremos permitiria explicarmos BH em termos de distribuição homogênea na direção do eixo óptico se não fosse a presença de BI. Nesta discussão da proposta de distribuição não homogênea das micelas na água e de formação de agregados de micelas e segregação de água livre, é interessante calcularmos a área por cabeça polar A, cuja importância na caracterização de liomiosomas já foi discutida no item 1.3. Admitindo a hipótese de distribuição homogênea na direção do eixo óptico e extensão lamelar infinita, A pode ser obtida a partir do parâmetro de repetição $\bar{d}$ da estrutura lamelar através de (Husson et al. 60) (Gallot e Skoulios 66)(Luzzati 68):

$$A = \frac{2 M V}{N_0 \rho}$$

onde M, V e ρ são o peso molecular, o volume específico parcial (densidade⁻¹) e a concentração em volume do anfifílico e N_0 é o número de Avogadro.

Se associarmos BH à distância de repetição ($d=38 \text{ Å}$) obtemos para a liomiosofase em estudo neste trabalho o valor de 62 Å, bem maior que o esperado para fases lamelares liotrópicas, que é tipicamente de 40 Å para sistemas sabão-água (Gallot e Skoulios 66)(Luzzati 68). Esta discrepância é bem significativa, mas não indicaria por si só distribuição inhomogênea na direção do eixo óptico, uma vez que poderia ser atribuída a extensão finita das plaquetas e à existência de água entre plaquetas no plano normal ao eixo óptico.

É portanto a presença de BI, com o mesmo tipo de orientação de BH, que nos obriga a abandonar a hipótese de distribuição homogênea de micelas na água e propor a formação de agregados de micelas. Essa formação de agregados permite também

explicar variações na largura de BH, relacionadas ao número de placas dentro do agregado e portanto ao tamanho destes.

B. Novas medidas

Tendo em vista que os resultados de Charvolin et al. (79) se referem a BH e os nossos a BI, tornou-se importante definirmos as condições de aparecimento das duas bandas numa amostra orientada magneticamente. Para isso a experiência foi refeita com o porta-amostra P4, com a intensão de verificarmos se a simetria das duas bandas ocorria de maneira similar em amostras orientadas magneticamente.

A figura IV.4 mostra resultados de G₁ e G₂ obtidos em amostras acondicionadas em P4 e orientadas previamente em campo magnético, para foco linha e foco ponto. Neste capilar ambas as bandas aparecem e podemos comprovar que também BH aparecem o mesmo tipo de comportamento: presente e forte em G₁ e ausente em G₂. Para foco linha a geometria G₁ também não apresenta halos de difração mas pode-se notar um espalhamento difuso que chega até o feixe direto.

Podemos concluir portanto que tanto os agregados grandes responsáveis por BH como os agregados pequenos responsáveis por BI se orientam da mesma forma na presença do campo magnético. Há indícios ainda de que a presença do campo possa induzir a formação de agregados pois BH é mais nítida e intensa em G₁ do que em amostras sem orientação magnética (G₀).

Outra questão investigada foi a influência da intensidade do campo magnético. Para isso a experiência de amostra orientada no capilar P1 foi repetida utilizando-se um campo magnético de 14 kg. A sequência de resultados obtidos é vista na figura IV.5.

A amostra, inicialmente desorientada, foi orientada da no ímã de 14 kg e apresentou resultados característicos G₁ e G₂ similares aos obtidos por orientação no ímã de 2 kg. Após alguns dias fora do ímã a orientação residual foi perdida e o resultado G₁ já apresenta figura de difração de tipo G₀. A amostra foi então colocada no ímã de 2 kg e voltou a apresentar as figuras G₁ e G₂ características.

Portanto, para efeito de orientação residual, mais importante que a intensidade do campo H é o tempo de permanência no ímã: amostras inicialmente desorientadas ficam total-

Foco ponto

Foco linha

G₀

G₁

G₁

Fig. IV.4 - Resultados de difração de raios X em amostras com
reorientação magnética residual (porta-amostra P4).

Fig. IV.5 - Sequência de resultados de SAX em amostra com orientação magnética residual (porta-amostra P1).

(d) G_1 (desorientando)

(c) G_1 (14kg)

(e) G_1 (2kg)

(b) G_1 (14kg)

(f) G_1 (2kg)

(a) G_0

Fig. IV.6 - Resultados de HAX com câmara de laue em amostra com orientação magnética residual (porta-amostra P1).

capilar vazio

Além disso existe um alinhamento para campos com-
tínuos, ou alternados de baixa frequência, devido a qualquer trans-
porte de íons no fluido, que em termotrópicos tende a alinhar mo-
léculas cilíndricas paralelamente ao campo elétrico. Quando o é-
feito devido ao transporte de íons dá um alinhamento diferente da
quele ditado pela anisotropia da constante dielétrica, geralmen-
te o transporte de íons é dominante; o mecanismo pelo qual os íons

perce-se o mesmo tipo de comportamento para outros grupos polares
de com o de $\Delta\epsilon$ para anfífilos com grupos polares - COOH e es-
forme discutido no item I.2. Sabe-se que o sinal de $\Delta\epsilon$ coinci-
componente de dipolo seja muito grande e de sinal contrário, com
(Lonsdale 39) essa será a direção de maior ϵ , a não ser que a
idade máxima e maior índice de refração na direção da cadeia
Como hidrocarbonetos saturados possuem polarizabi-

ternados em frequências acima de 100 KHz.
(Williams 74). Este efeito é em geral dominante para campos al-
tante dielétrica anisotrópica coincide com a direção do campo E
se orientar em um campo de maneira que a componente maior da cons-
efeito mais simples é a tendência de um dielétrico anisotrópico
rios efeitos concorrem tornando a situação bastante complicada. O
pos elétricos apresenta várias questões não resolvidas, pois va-
A orientação de GL nemáticos termotrópicos por cam

A. Efeitos esperados

IV.1.5. Efeito de campo elétrico

Gr. O halo difuso, que não apresenta nenhuma alteração de orien-
tação nas duas geometrias, corresponde à região 9-18 Å e é em
parte devido ao capilar de pyrex. A banda da parafina líquida é
muito fraca e nenhuma conclusão sobre sua orientação pode ser ti-
rada.

Vemos claramente BE presente em G_1 e ausente em
sentadas na figura IV.6.
característica da parafina desordenada, sendo os resultados apre-
tria de Laue na tentativa de detectar alguma variação na banda ca-
Essa mesma amostra foi a seguir medida em geome-

sortimentação levou também alguns dias.
mento orientadas após alguns dias de exposição. O processo de de-

alinhamento não é completamente compreendido (Williams 74). Quando um nemático termotrópico com $\Delta\epsilon < 0$ se orienta com eixo molecular $\parallel$ a um campo magnético H e na mesma direção se aplica em campo elétrico alternado de alta frequência, existe um valor crítico do campo E_c para o qual a orientação muda para o eixo molecular perpendicular a E . Entretanto ao se usar um campo contínuo o alinhamento se dá com $H \parallel E$; o mecanismo não é entendido em detalhe mas está provavelmente ligado à viscosidade anisotrópica do nemático orientado.

Além disso existem também alinhamentos por efeito de paredes e superfícies ou ainda alinhamento por convecção térmica, que poderão dominar se o campo elétrico aplicado não for suficientemente forte. É esta interação entre vários processos de alinhamento competitivo que dão uma grande variedade de resultados experimentais.

Para o caso de CL liotrópicos, com resistividade muito mais baixa que os termotrópicos, o processo de condução elétrica é dominante e os estudos efetuados se referem essencialmente a medidas da anisotropia da condutividade.

A condutividade nas fases lamelares é menor na direção do eixo óptico, perpendicular às lamelas, enquanto nas fases hexagonais ela é maior na direção do eixo óptico, que coincide com o eixo das micelas cilíndricas (Winsor 74). Portanto, se existir efeito de orientação por transporte de íons, este será o posto ao alinhamento esperado pela anisotropia da polarizabilidade de molecular e deverá dominar para campos contínuos.

Algumas soluções isotrópicas em repouso apresentam também birrefringência de fluxo devido à orientação pelo gradiente de velocidade de suas unidades micelares anisotrópicas. Um fenômeno de turbidez (efeito eletro-óptico) é observado em mesofases lamelares por aplicação de campos elétricos contínuos mas não por campos alternados; se o campo é aplicado por muito tempo, uma parte da turbidez permanece mesmo após o desligamento do campo. Entretanto este efeito de turbidez não parece estar ligado a nenhuma reorientação observável das unidades lamelares (Winsor 74).

A fase gel apresenta condutividade bastante inferior às fases líquido-cristalinas. Como a condutividade da fase gel é muito sensível à presença de pequenas quantidades de impurezas iônicas, o que não ocorre com as liomesofases, é provável que a baixa condutividade da fase gel seja devida a uma menor

concentração de íons móveis do que a qualquer obstáculo à sua passagem devido ao estado cristalino das cadeias carbônicas.

Foi verificado (Winsor 74) que a condutividade das fases lamelares decresce com o tempo, provavelmente devido a um processo de orientação homeotrópica das lamelas, que se orientam paralelamente aos eletrodos por efeito de superfície. Esta orientação final oferece resistência máxima à passagem de corrente.

Medidas de resistividade feitas por Photinos et al. (81) em amostras orientadas tipo II e nas fases lamelar e isotrópica, por variação de temperatura, evidenciaram uma resistividade anisotrópica, maior na direção do diretor da fase. A anisotropia praticamente não sofre alteração na transição lamelar + tipo II e desaparece na transição tipo II + isotrópica. Estes resultados foram tomadas como indicativos de defeitos na estrutura lamelar. Poderiam entretanto ser interpretadas igualmente admitindo-se que as fases tipo II também apresentam reminiscências da estrutura lamelar, como proposto em nosso modelo de agregados. Além disso existe a possibilidade da própria presença do campo induzir a formação desses agregados.

Julgamos portanto interessante fazer uma medida do efeito de campo elétrico na amostra, apesar dos resultados serem de difícil interpretação.

B. Resultados obtidos

Foi utilizado o arranjo já descrito em que, se existem correntes elétricas, isto ocorrerá apenas dentro da amostra e em muito menor grau do que nas condições experimentais das medidas de resistividade de Photinos et al. (81).

Amostras acondicionadas nos capacitores P1 e P4 foram colocadas no interior do capacitor com um campo nominal de 12 kV/cm perpendicular ao eixo do capacitor. O campo efetivo no interior da amostra é inferior e de valor desconhecido.

Pudemos notar uma tendência de alteração na posição do capacitor mais fino (P4), que estava apoiado na base, e que se inclinava sistematicamente na direção da placa negativa do capacitor, o que evidenciava que o campo estava realmente atuando sobre a amostra. Um primeiro resultado em capacitor P4 pode ser visto na figura IV.7-a.

Julgamos entretanto que houvesse algum problema de evaporação de água nesse capacitor e que o efeito observado fosse

1) A orientação inicial da banda, na direção do equador, alterou-se com o tempo de permanência no campo, passando por uma posição intermediária e atingindo a direção vertical. Desligando-se o campo elétrico a orientação na vertical foi perdida lentamente (durante vários dias), com as mícelas movendo-se cooperativamente, de maneira a banda tender novamente para a orientação equatorial usual. A orientação na vertical, que não

Os efeitos claros de se notar foram: E L R X. de modo geral a figura de difração era mais intensa na geometria diferenças de orientação entre as situações $E||RX$ e $E \perp RX$, mas não foi possível estabelecer de forma não ambígua raios X; também foram feitas medidas após desligar-se o campo.

partes mudando-se a altura do capilar em relação ao feixe de raios cruzados. Medidas de baixo-ângulo foram feitas nas duas partes separadas, mais transparente, conforme visualizada entre polarização e a parte superior, mais translúcida e a parte inferior, após permanecer mais bastante tempo em campo elétrico apresenta polarizabilidade das moléculas de anfílico. Essa mesma amostra de orientação esperada devido à anisotropia de orientação com $E||n$ e as lamelas paralelas às placas da geometria $E||RX$ mais parecida com G_1 . Ou seja, há indicação de resultados bastante similares aos obtidos por orientação magnética, porém a situação $E \perp RX$ dando resultado análogo a G_2 e de resultados obtidos está na figura IV.8. Inicialmente foram obtidos Para uma amostra acondicionada em P1 a sequência

fases tipo I (Figueiredo Neto & Amaral 81). mesofase tipo II. Efeitos similares foram observados em liofeso feito do campo elétrico na formação de agregados lamelares na lio

Essas medidas mostraram de forma inequívoca o efeito de quartzo.

do para amostra em P4 um resultado similar ao de amostra em capilar de quartzo. fortemente a amostra e intensificar extraordinariamente $B\beta$, dando geometrias, mas a presença do campo atuou na direção de orientar

Neste resultado não houve diferença entre as duas na figura IV.7-b.

Um segundo resultado em capilar P4 pode ser visto por para a região de ar na parte superior do capilar.

maneira igual, pode ocorrer transferência de água na forma de vapor, mesmo que a vedação seja boa e que o peso da amostra perca devido principalmente à perda de água em função do tempo. Isto

Fig. IV.7 - Duas seqüências de resultados de SAX em amostras sujeitas a campo elétrico E (porta-amostra P4).

(a)

(b)

Parte superior

(f) $\vec{E} \parallel \vec{RX}$

(e) $\vec{E} \parallel \vec{RX}$

(d) $\vec{E} \perp \vec{RX}$

Parte inferior

(a) $\vec{E} \perp \vec{RX}$

(b) $\vec{E} \perp \vec{RX}$

(c) $\vec{E} \perp \vec{RX}$

Fig. IV.8 - Sequência de resultados de SAX em amostra sujeita a campo elétrico, que apresentou separação de fase (por ta-amostra PI).

Tendo em vista a dúvida quanto ao resultado obtido inicialmente com amostra em campo B, ser devido à interface com o ar, esse problema foi investigado por técnica de Laue para uma amostra acondicionada em capilar P4, sujeita anteriormente a campo II, que também apresentou entre polarizadores cruzados uma separação em duas regiões distintas, ao menos pela orientação.

IV.1.6. Efeito da interface com o ar

na fase lamelar. Tares nas fases tipo II e não como evidência de alta imperfeição pretados como evidência adicional da formação de agregados lamelares de resistividade de Photinos et al. (81) devem ser interpretados de agregados lamelares. Isto indica que os resultados das alterações na figura de difração, indicando favorecimento da forma mesmo sendo inferior ao nominal no interior da amostra, provoca O que está claro porém é que a presença do campo, minante com o passar do tempo.

de alinhamento devido à condução de cargas, sendo este último do mento devido à anisotropia da constante dielétrica e um processo mas há indicações de haver competição entre um processo de alinhamento sobre o processo de orientação das plaquetas em campo elétrico, Não podemos portanto tirar conclusões definitivas

presença de um campo elétrico. face com o ar, e este processo pode ter sido favorecido pela rior, pode estar ligado à evaporação de água através de interface em duas regiões, com fortalecimento de BI na parte superior da as obtidas com capilares mais finos. O processo de separação (81). Nessa região a figura de difração assemelha-se ao campo elétrico em liomesofases tipo I (Figueiredo Neto & Amaral 81). Resultados análogos foram obtidos por efeito de de Bragg. Na direção desses pontos, BI modificou-se para tra to grande de BE, inclusive com aparecimento de alguns pontos a parte superior da amostra apresentou uma intensificação muito BE, numa figura típica de amostra orientada em capilar P1. Já 2) A parte inferior da amostra apresenta BI bem mais intensa que

processo de condução de cargas no meio anisotrópico. riação com II e E. Esta geometria é a mais favorável ao é muito alterada nas configurações E1 e E2, indica uma o

Fronteira de duas orientações

Orientação da parte inferior

G''

Fig. IV.9 - Resultados de HAX com câmara de Laue em amostra com duas regiões de orientação diferente (porta-amostra p4).

A figura IV.9 mostra resultados obtidos na interface de separação entre as duas orientações e na parte inferior, onde a orientação equatorial usual foi observada.

Na interface de separação entre as duas orientações podem ser vistas duas orientações superpostas, sendo a segunda, devida à região em contacto com o ar, girado na direção do meridiano vertical.

A orientação residual já estava sendo perdida mas pode-se notar ainda G_1 , bem mais intenso que G_2 .

Esse efeito na interface com o ar está provavelmente ligado à transferência de água para o ar, gerando uma região com menos água (BH mais intensa) e com diretor L à interface, ou seja, plaquetas com o plano paralelo à interface.

O fato de ocorrer apenas intensificação e melhor definição de BH , sem ocorrerem alterações em sua posição, vem confirmar que podem ocorrer variações na quantidade de água entre as plaquetas mas sem modificação na água ligada entre micelas dentro dos agregados.

IV.2. OBSERVAÇÕES DA LIOMBSOPASE COM MICROSCÓPIA ÓPTICA

Microscopia óptica foi utilizada tanto em geometria ortoscópica, para observação da textura, como em geometria conoscópica, para observação da axialidade, com amostra acondicionada em capilar de vidro de placas paralelas (0,4 mm espessura x 8 mm largura).

Observações nas lâminas usuais de microscópio mostraram que nessas circunstâncias a perda de água é crítica e os resultados são muito pouco confiáveis, apesar de existirem na literatura resultados com gradientes de concentração obtidos dessa forma (Hendrikx & Charvoijn 81). Observações das amostras em capilares cilíndricos são úteis para observação da orientação mas não se prestam a uma análise nem de textura (devido às dificuldades de focalização) nem de figuras de interferência.

Resultados de textura de amostra desorientada são vistas na figura IV.10; é mostrada também uma região próxima à interface com o ar, onde existe uma alteração de textura associada a uma alteração de estrutura por perda de água. A textura observada assemelha-se a resultados da literatura para liomesofases né-

Fig. IV.10 - Textura visualizada em microscópio de luz polarizada

(a) parte central da amostra

(b) interface com o ar.

(a)

matricas (Raddley & Saue 78) (Charvolin et al. 79) (Boden et al. 79) (Yu & Saue 80).

Após algum tempo a amostra se orientava espontaneamente no capilar de placas paralelas na chamada textura homeotrópica, em que o diretor se orienta perpendicularmente às paredes. Vista entre polarizadores cruzados a amostra se apresenta negra nessa orientação. Esse efeito de orientação espontânea por pares des paralelas em textura pseudo-isotrópica é típico de liomesofases nemáticas tipo II, enquanto as tipo I permanecem com textura schlieren e orientação planar, com diretor paralelo à superfície (Yu & Saue 80).

Esse tipo de orientação homeotrópica para mesofases tipo II difere da anteriormente observada em capilares cilíndricos, em que o diretor se orienta tangencialmente às paredes e perpendicularmente ao eixo do capilar, mostrando que a geometria do porta-amostra, e não apenas o material de parede, é fator decisivo na orientação da amostra como um todo.

Medidas da axialidade da amostra através da observação da figura de interferência em geometria conoscópica exigem que o diretor esteja na direção do eixo do microscópio, condição necessária para formação da figura típica de extinção. A orientação homeotrópica que ocorre espontaneamente em capilares de placas paralelas da essa condição mas, para torná-la mais perfeita, a amostra foi colocada também em campo magnético com H na direção das paredes paralelas.

Pudemos assim comprovar que a amostra é uniaxial positiva, como já determinado na literatura para liomesofases tipo II. Liomesofases nemáticas tipo II ($\Delta n < 0$, $n \parallel H$) tem $\Delta n > 0$ e as tipo I ($\Delta n > 0$, $n \parallel H$) tem $\Delta n < 0$, conforme determinado experimentalmente (Yu & Saue 80); essas observações concordam com o fato do maior índice de refração ocorrer na direção da cadeia em hidrocarbonetos saturados (Bonsdale 39). $|\Delta n|$ é tipicamente da ordem de $3 \cdot 10^{-3}$, bastante menor que o valor típico para nemáticos termotrópicos, em que $|\Delta n| \approx 2 \cdot 10^{-1}$ (Charvolin & Hendrix 80).

Foi observada entretanto uma fraca biaxialidade em nossa liomesofase tipo II, em grau maior do que o que poderia ser atribuído ao porta-amostra de vidro vazio, e que não havia sido mencionada anteriormente. Yu & Saue (80-a) reportaram ocorrência de uma fase biaxial num sistema ternário laurato K/água/decaol; foi mencionada uma fraca biaxialidade na fase tipo II, mas

que foi atribuída ao porta-amostra. Nossos resultados entre tanto indicam que realmente existe uma fraca biaxialidade nesta mesofase tipo II.

IV.3. TEMPOS DE RESPOSTA DAS LIOMESOFASES NEMÁTICAS

Como foi mencionado no item IV.1.4, os tempos de resposta para orientações e desorientações magnéticas são extremamente longos, da ordem de horas e mesmo dias. Isto ocorre tanto para liomesofases tipo II (Amaral et al. 79) como tipo I (Figueiredo Neto & Amaral 81), embora ainda não tenha sido feito um estudo sistemático desses tempos de resposta.

Resultados de NMR mencionam o fato da velocidade de reorientação ser uma função inversa do raio do tubo onde a amostra está colocada, para diâmetros inferiores a 4 mm (Fujitawara & Reeves 78). Nossos resultados também evidenciam que os efeitos de interface se fazem sentir até distâncias da ordem de 1 mm. Estas ordens de grandeza, tanto de tempos de resposta como de efeitos de parede, são muito maiores que as existentes para nemáticos terotrópicos e colocam a questão da aplicabilidade da teoria elástica contínua às liomesofases nemáticas.

A questão do compromisso entre orientação magnética e por superfície está sendo investigada de forma mais sistemática em nosso laboratório (Rossi & Amaral 81) e pretendemos verificar se um efeito de Frederikz ocorre nestas liomesofases de forma análoga às nemáticas terotrópicas.

Quanto aos tempos de resposta para orientação magnética, são tipicamente 10^4 vezes maiores em liomesofases nemáticas. Além disso, o fato do processo de desorientação poder ter um tempo de relaxação quase infinito, com orientação residual na ausência de H quase permanente em algumas amostras, não encontra equivalente nos nemáticos terotrópicos e é remanescente do comportamento de fases esméticas depois de orientadas.

As expressões para T_{subida} e $T_{descida}$ obtidas pela teoria elástica contínua (item I.5.1) não dão conta dessas diferenças. Liomesofases nemáticas não tem viscosidade maior que as nemáticas terotrópicas e a anisotropia $\Delta\chi$ pode ser apenas uma ordem de grandeza menor em liomesofases, conforme visto no item II.4. Difícilmente uma discrepância de 10^4 em T_{subida} poderia

ser explicada por diferenças em n e Δx .

Por outro lado a orientação residual só poderia ser explicada por valores extremamente baixos da constante elástica k , enquanto a estimativa feita é de que k deve ser 10^2 vezes apenas menor em liomesofases (Charvolin & Hendrikx 80). Além disso, como foi visto no capítulo II, um acoplamento forte entre as micelas é condição necessária para ocorrência do processo de orientação magnética.

Julgamos que é fundamental para a compreensão destas liomesofases nemáticas um estudo aprofundado destas questões; um programa de trabalho nesse sentido está sendo desenvolvido em nosso laboratório, visando a determinação experimental de Δx e k e uma análise das implicações do modelo estrutural proposto, com agregados de micelas, na teoria elástica contínua.

IV.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA FASE G

A hipótese de distribuição não homogênea de micelas na água tornou mais importante a questão da determinação da estrutura na fase que ocorre abaixo da temperatura Krafft dessas liomesofases: seria esta estrutura compatível ou não com uma distribuição homogênea de anfifílico e água?

A transição para uma fase aparentemente sólida, que denominaremos fase G, podia ser estudada facilmente por o correr próximo da temperatura ambiente (por resfriamento essa fase é atingida por volta de 20°C), não necessitando portanto de equipamento sofisticado de refrigeração para ser detectada.

A figura IV.11-a mostra resultados obtidos por SAX em capilar P4 nas temperaturas de 18°C e 30°C .

Os resultados na fase CL são similares aos obtidos anteriormente, evidenciando BE razoavelmente intensa. Na fase G vemos claramente uma estrutura lamelar razoavelmente orientada. BH da fase CL ainda aparece, mas bem fraca e mais difusa. As reflexões observadas correspondem a distâncias interpilares com relação 1:1/2:1/3, sendo a distância de repetição $d_{100} = 31,4 \text{ \AA}$. Apenas 3 ordens estão presentes. As intensidades podem ser classificadas respectivamente como I_{100} - muito forte (VS) I_{200} - média (M) e I_{300} - média (M). Medidas dos filmes da figura IV.11-a no microdensitômetro forneceram o resultado da figura IV.12.

Fig. IV.11 - Resultados de difração de raios X
 (a) baixo ângulo nas fases II (30°C) e G (18°C)
 (b) alto ângulo por Debye-Scherrer na fase G.

(b)

$T = 18^{\circ}\text{C}$

$T = 30^{\circ}\text{C}$

(a)

Fig. IV.12 - Medidas dos filmes da figura IV.11-a (SAX nas fases II e G) no microdensitômetro.

obtendo-se $I_1 = 100$, $I_2 = 10$, $I_3 = 8$. Vemos também que B1 deu lugar a traços dirigidos na direção dos pontos de Bragg que compõem os anéis, em processo análogo ao que ocorre na presença de campo elétrico e em capilares de quartzo.

Para melhor caracterizar a fase G foram efetuadas também medidas em alto ângulo utilizando as câmaras de Debye-Scherrer e Laue, que fornecem informações sobre o estado das cadeias carbônicas no interior das lamelas.

A figura IV.11-b mostra resultados obtidos na câmara de Debye-Scherrer na fase sólida. São observadas duas linhas intensas e bem definidas em $4,0$ e $4,2 \text{ \AA}$, características do empacotamento bidimensional das cadeias carbônicas estendidas, e próximo ao feixe direto, as reflexões 200 e 300 da estrutura lamelar. Além disso podem ser vistas várias linhas mais fracas que não puderam ser indexadas.

A figura IV.13 mostra resultados obtidos na câmara

de Laue com uma amostra que solidificou-se a partir de um cristal líquido orientado em campo magnético. Para uma distância a mostra-filme de 10 cm , o resultado para G mostra as três ordens lamelares bem orientadas, formado um ângulo com o equador; essas reflexões lamelares desaparecem em G , confirmando o resultado obtido na mesofase tipo II, orientada. Temos mais de duas reflexões em alto ângulo, mas as mais intensas correspondem às distâncias de $4,0$ e $4,2 \text{ \AA}$, observadas em Debye-Scherrer. Para uma distância amostra-filme de 3 cm as reflexões em baixo ângulo não podem ser observadas, e as duas reflexões de alto ângulo se apresentam como um acúmulo de pontos. Para uma distância intermediária de 6 cm a parte de baixo ângulo aparece, ainda que pouco nítida, bem como várias reflexões em alto ângulo. Aparece também uma banda intermediária entre as reflexões lamelares e as devida as cadeias carbônicas, em $5,35 \text{ \AA}$, com orientação diferente. Isto indica tratar-se de uma reflexão independente, talvez associada a distância característica entre as cabeças polares do anfifílico (raio médio estimado de $2,3 \text{ \AA}$).

Em alguns resultados tanto de Laue como de Debye-Scherrer os anéis devidos às cadeias carbônicas apresentam orientação preferencial, ainda que mal definida, formando um ângulo com a direção do detector, o que seria indicação de cadeias inclinadas e não perpendiculares ao plano lamelar. Em um dos resultados de Laue pudemos distinguir várias ordens superiores bastante fracas, mas a 4° ordem ausente, o que indica que devemos ter $1,00$

Fig. IV.13 - Resultados de HAX com câmara de Laue na fase G₁ variando-se a distância amostra - filme D.

D = 6 cm

D = 3 cm

D = 10 cm

G₁

G₁

= 0. Notamos que com o passar do tempo a figura de difração em

alto ângulo assemelhava-se mais a de um cristal.

Esta fase G não pode ser classificada como cristais; cristais de estrutura lamelar apresentam um número muito maior de reflexões. Por outro lado existe claramente estrutura bidimensional de cadeias carbônicas estendidas. Estamos portanto numa fase tipo gel ou coagel, cujas características foram discutidas no item I.4.

Em vários sistemas binários sabão/água a fase gel é meta-estável, dando origem a fase coagel com o decorrer do tempo. Sistemas binários de sabões de Na são mencionados na literatura como dando origem apenas a fase coagel (Vincent & Skoulios 66).

Essas informações, aliadas à observação de várias reflexões em alto ângulo e ao fato da figura de difração apresentar aspecto cristalino com o decorrer do tempo, indicam que esta fase G estudada em nosso sistema seja uma fase coagel, em que agregados lamelares anídeos se dispersam na água; isto viria corroborar o modelo de agregados lamelares proposto para a liomese-

fase nemática.

O cálculo da área por cabeça polar para a fase G ($d = 31,4 \text{ \AA}$), admitindo distribuição homogênea ao longo do eixo óptico e extensão lamelar infinita, dá um valor $A = 51 \text{ \AA}^2$. Este valor é extremamente alto e inaceitável para uma fase gel, caracterizada por valores no intervalo 30-40 $\text{\AA}$, evidenciando que boa parte da água deve estar fora da estrutura lamelar. Podemos ainda utilizar a informação dada pela intensidade relativa das reflexões lamelares observadas para termos modelos da densidade eletrônica da unidade difratadora na direção do eixo óptico. Isto será feito no capítulo seguinte.

IV.5. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL: TRANSIÇÕES DE FASE DO SISTEMA

Apesar da análise térmica diferencial ser das técnicas mais apropriadas ao estudo das transições de fase, não foram efetuados estudos sistemáticos de sistemas sabão/água. Encontramos apenas uma menção a um estudo preliminar na região de baixa temperatura em células não seladas, que indicava uma situação

muito complexa (Ladbrooke & Chapman 69). Entretanto, muitos estudos utilizando análise térmica foram efetuados em sistemas fosfolípidos/água, fornecendo várias informações sobre as transições de fase desses sistemas, como foi visto e discutido no item II.2.4. Decidimos estudar as transições de fase de nosso sistema por análise térmica e optamos pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Foram efetuadas cerca de 15 análises térmicas de amostras, a maioria por processo de aquecimento e algumas por resfriamento, no intervalo de temperatura de -80°C a $+100^{\circ}\text{C}$. Dois exemplos de resultados obtidos são vistos na figura IV.14.

Os resultados mostraram de forma inequívoca a existência de três transições de fase do sistema, ocorrendo por aquecimento nas temperaturas de $(0,4 \pm 0,6)^{\circ}\text{C}$, $(11,7 \pm 0,4)^{\circ}\text{C}$ e $(23,8 \pm 0,7)^{\circ}\text{C}$. A imprecisão é devida a flutuações observadas entre várias amostras independentes. Todas as transições são endotérmicas.

O processo de resfriamento é bastante difícil de ser seguido, por ocorrer muito rapidamente, mas foi possível observar que ocorre histerese nas três transições, com processo de super resfriamento. O deslocamento na temperatura de transição depende da velocidade de resfriamento, sendo de 5°C a 10°C para resfriamentos rápidos. Nas medidas com raios X, em que houve resfriamento lento, a fase gel é obtida a partir de 22°C . A tabela IV.1 dá os valores médios das temperaturas de transição e dos calores latentes, obtidos a partir das áreas do pico e de uma calibração feita com a área do pico de fusão do gelo, utilizando uma amostra de água destilada, conforme descrito no item III.3.2.

TABELA IV.1 - Resultados obtidos por DSC: temperaturas de transição e calores latentes médios em curvas de aquecimento

$T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H (\text{cal/g})$
$0,4 \pm 0,6$	69 ± 2
$11,7 \pm 0,4$	$6,6 \pm 0,6$
$23,8 \pm 0,7$	$3,2 \pm 0,3$

Fig. IV.14 - Dois resultados de curvas obtidas por DSC em processo de aquecimento da amostra.

A transição a 24°C tem um calor latente de $(3,2 \pm 0,3)\text{cal/g}$;

como foi visto através do estudo de raios X esta transição envolve uma alteração na conformação das cadeias carbônicas, que passam de conformação estendida na fase G para a forma desordenada da fase de cristal líquido. Admitindo que esta transição seja devida apenas à parte anfifílica da liomesofase obtemos um calor latente de $2,2\text{ kcal/mol}$ para a fusão das cadeias carbônicas. A temperatura desta transição é muito superior à

temperatura de fusão do hidrocarboneto com $n=10$, que é -35°C , evidenciando a importância das interações entre as cabeças polares. Por outro lado é muito inferior às temperaturas de transição de sabões ani-dros, que ocorrem na região de $100-250^{\circ}\text{C}$, evidenciando a importância das interações entre as cabeças polares e a água.

A análise térmica de sabões de Na ani-dros $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-COONa}$ (Pacor & Spier 68) (Ladbrooke & Chapman 69) indica três transições de fase entre a fase cristalina tridimensional "curd" e a fase lamelar líquido cristalina "neat"; as duas fases intermediárias "waxy" e "subneat" apresentam ordem bidimensional das cadeias carbônicas. Para $n=10$ os calores de transição são respectivamente $2,1$; $0,2$ e $2,0\text{ kcal/mol}$. A soma dos calores de transição entre todas as transições do sólido ani-dro ao líquido isotrópico é de $4,5\text{ kcal/mol}$, inferior ao calor da fusão do hidrocarboneto correspondente, o que indica que existe um grau considerável de ordem das cadeias no estado líquido cristalino e mesmo no líquido do isotrópico.

Portanto o calor latente obtido para a transição de "fusão" das cadeias na nossa liomesofase coincide com o calor latente total de passagem de ordem bidimensional a unidimensional no sabão ani-dro de mesmo comprimento de cadeia, ainda que com cá-bega polar diferente.

Esta transição a 24°C é também análoga à transição principal de sistemas fosfolípidos/água, que ocorrem na mesma região de temperatura; o calor latente para membranas de lecithina com $n=14$; 16 e 18 é respectivamente $6,3$; $9,7$ e $10,8\text{ kcal/mol}$ (Hinz & Sturtevant 72). Portanto existe acordo razoável entre nosso valor e o esperado para cadeias de mesmo comprimento em lecithinas.

A transição a 12°C tem um calor latente de $(6,6 \pm 0,6)\text{cal/g}$; não sabemos ainda a qual a mudança estrutural ou dinâmica que ocorre nesta transição.

Nos sistemas fosfolipídeo/água com n pequeno e principal, também ligada a estrutura e dinâmica do anfifílico e cuja natureza foi discutida no item III.3.2. No nosso caso também ocorre uma transição de 12°C abaixo da transição de "fusão" das cadeias mas, ao contrário do que ocorre em membranas de lecitina, não existe uma diferença de alargamento apreciável entre as duas e esta segunda tem calor latente maior que a de fusão das cadeias. Podemos concluir apenas que em nosso sistema as alterações ocorridas nesta transição são muito maiores que as que poderiam ser esperadas por processo de desordenação das moléculas anfifílicas e que portanto devem envolver mudanças estruturais ou dinâmicas das micelas.

A transição em 0°C deve estar associada a fusão da parte aquosa, mas seu calor latente não pode ser explicado somente pelo processo de fusão. Admitindo que toda a porção aquosa se fundisse, como a amostra tem 53% em peso de água, esperaríamos um calor latente de $42,4 \text{ cal/g}$ para a amostra como um todo, muito inferior ao valor $(69 \pm 2) \text{ cal/g}$ observado.

Este resultado é oposto ao observado em sistemas fosfolipídeo/água, onde o pico em 0°C é em geral menor do que o esperado para fusão da parte aquosa, pois a água ligada às micelas não se solidifica nem resfriando-se a amostra a -100°C . O calor latente associado a esta transição é utilizado para obter-se informações sobre a quantidade de água ligada ao fosfolipídeo (Ladbroke & Chapman 69). O pico em 0°C só aparece para sistemas com cerca de 20% em peso de água, que corresponde à água totalmente ligada (10 moléculas água/molécula anfifílica).

O exame da curva de resfriamento para lecitinas com água em excesso mostra que a solidificação do gelo ocorre em duas etapas, parte da água com super resfriamento em -15°C e parte em -50°C . No processo de aquecimento o pico de fusão a 0°C é muito maior para amostras resfriadas abaixo de -50°C do que para amostras resfriadas até -30°C . Portanto, além da água totalmente ligada, que não chega a solidificar-se nem em -100°C , existe uma água mais livre que se solidifica em -15°C e uma água de tipo intermediário que se solidifica em -50°C .

No nosso caso não foi feita uma análise completa variando-se sistematicamente a temperatura de resfriamento máximo, difícil de ser controlada, mas podemos concluir que não existe evidência de água ligada ao anfifílico. Este fato está pro-

estrutura das fases a temperatura inicial. Tanto as fases lamelares como hexagonais puderam ser caracterizadas por ME e por difração de raios X de forma coerente.

Estudos de fases lamelares em sistemas ternários e quaternários também foram estudados por criofatura e ME (Forge & Lydon 77) (Candau & Wittman 80). O estudo de liomiosofases nemáticas por essa técnica foi feito apenas em nosso laboratório.

Com o objetivo de se estudar as estruturas existentes na faixa das milhares de angstroms, que são as dimensões esperadas para os agregados micelares, foram obtidas dez réplicas de dois lotes independentes de amostras da liomiosofase em estudo, utilizando-se a técnica de criofatura. Dessas, 8 foram obtidas a partir da amostra na temperatura ambiente, sendo quatro sem sublimação e quatro com sublimação da parte aquosa para maior contraste. Duas réplicas foram obtidas a partir da amostra na fase G, com sublimação após o resfriamento rápido.

Essas réplicas foram inicialmente analisadas no Microscópio Eletrônico do Instituto do Coração, onde foram obtidas cerca de 50 fotos. Posteriormente foram analisados por mim de maneira mais sistemática no Microscópio Eletrônico do IFUSP, onde foram obtidas cerca de 100 chapas, dentre as quais foram selecionadas algumas, apresentadas nas figuras IV.15-18.

Os resultados obtidos a partir da fase líquido cristalina mostram claramente a existência de uma separação em dois tipos de material com estruturas típicas na forma de plaquetas com diâmetro da ordem de 2000 Å. Os resultados com sublimação fazem rebaixar a parte aquosa porém na réplica é bastante difícil decidir se se trata de uma matriz aquosa com estruturas anfifílicas nela dispersas ou se estamos na presença de uma matriz anfifílica com bolsas aquosas. Porém certamente não existe distribuição homogênea de micelas em água na direção do eixo óptico pois a profundidade do rebaixamento é muito mais que o esperado para uma única camada de água entre lamelas.

As plaquetas não tem tamanho uniforme, mas as variações permanecem dentro da mesma ordem de grandeza. Foi feita uma estimativa da área percentual ocupada pelas plaquetas, obtendo-se o valor $0,35 \pm 0,05$, coincidente com a porcentagem de área difícil na mesofase; este resultado concorda com um modelo de agregados lamelares, praticamente sem água entre as lamelas, dispersos na solução salina.

(a)

(b)

Fig. IV.15 - Microscopia eletrônica de réplica obtida a partir da
Fase II, sem etching (a) e com etching (b). Aumento
to 20000 $\times$ 2 (1 μ m $\rightarrow$ 4 cm).

Fig. IV.16 - Microscopia eletrônica de réplica obtida por criofratura, com etching de um minuto, a partir de outra amostra na fase II. Aumento 10000 $\times$ 3 (11 μ m $\times$ 3cm).

Fig. IV.17 - ME de réplica obtida por criofratura a partir da fase G. Aumento 8000×2 ($1 \mu\text{m} + 1,6 \text{ cm}$).

Fig. IV.18 - ME de réplica obtida por criofratura a partir da fase G. Aumento 80000x2 (1 μ m $\rightarrow$ 16 cm).

Os resultados obtidos a partir da fase G foram extremamente felizes, tendo sido obtidas réplicas do processo de transição de fase. Vemos zonas que repetem o resultado obtido a partir da fase líquido cristalina e zonas lamelares bastante perfeitas. Observamos claramente que as estruturas circulares emergem da lamelar e se aglomeram em volta dela nas zonas de transição.

A distância de repetição das lamelas é bastante difícil de ser medida com os aumentos usuais e por isso foram tiradas algumas chapas com aumentos bastante grandes, no limite de resolução da técnica. Ainda assim é difícil decidir qual a unidade básica de repetição, pois frequentemente a quebra na estrutura lamelar envolve um conjunto de lamelas. A menor espessura de lamela observável nas fotos é compatível com a distância de repetição obtida por raios X em baixo ângulo.

Uma dúvida que permanece é se as estruturas observadas correspondem realmente às fases líquido cristalina e coagel ou se estão deslocadas no diagrama de fase. Por exemplo, pode ser que a amostra que veio da temperatura ambiente mudou para uma das fases de baixa temperatura apesar do resfriamento rápido e que a amostra vinda da fase G tenha mudado para outra fase a temperatura ainda mais baixa.

O fato das estruturas lamelares observadas serem muito perfeitas e extensas, enquanto os resultados de raios X na fase G apresentam apenas três ordens lamelares, poderia indicar ter realmente ocorrido tal deslocamento no diagrama de fases do sistema. Nesse caso os resultados obtidos a partir da temperatura ambiente poderiam corresponder à fase coagel medida por raios X, na qual esperamos também separação de agregados lamelares anidros dispersos na água, e a estrutura lamelar mais perfeita seria correspondente a uma das fases a mais baixa temperatura. Pretendemos prosseguir estas experiências obtendo réplicas a partir de amostras nas várias fases para comprovar essa possibilidade.

Podemos entretanto concluir a partir dos resultados obtidos que a hipótese de distribuição não homogênea e formação de agregados lamelares dispersos no excesso de água encontra respaldo nas estruturas visualizadas por ME.

CAPÍTULO V

MODELO DE AGRGADOS LAMELARES

V.1. CÁLCULOS DE INTENSIDADE DE DIFRAÇÃO

V.1.1. Fase G

O problema da determinação do perfil de densidade eletrônica $\rho(x)$, na direção normal ao plano lamelar, a partir das intensidades observadas para as reflexões lamelares tem sido bastante atacado no estudo de membranas (Wilkins et al. 71)(Lesslauer et al. 72)(Worthington et al. 73)(Moody 74)(Worcester & Franks 76)(Pape & Kreutz 78) e de bicamadas de lípidos (Levine & Wilkins 71)(Luzzati et al. 72)(Tardieu & Luzzati 73). Na determinação pelos chamados métodos diretos os dois aspectos críticos referem-se à definição da fase de cada reflexão e do espalhamento na origem do espaço recíproco. A determinação das fases na difração por empilhamento de membranas pode ser feita com razoável precisão a partir do método de aumento progressivo de quantidade de água (Worcester & Franks 76); vários métodos de estimar o espalhamento na origem foram desenvolvidos (Lesslauer et al. 72). Entretanto, os métodos diretos se aplicam quando se tem um número razoavelmente grande de reflexões. Uma revisão da determinação de estruturas de membranas por métodos diretos foi feita por Worthington et al. (73).

Outra possibilidade é um método de deconvolução da função de Patterson, obtida diretamente da transformada de Fourier da curva de intensidade espalhada (Moody 74). Pode-se utilizar uma representação gaussiana para $\rho(x)$ (Pape & Kreutz 78) ou ainda

da representação $p(x)$ como uma função de grau que toma valores discretos (Luzzati et al. 72) e obter-se parâmetros que definem $p(x)$. O problema das fases pode ser resolvido testando-se todas as combinações de fase possíveis (Luzzati et al. 72).

Um método alternativo mais simples é o de se utilizar um modelo para a função densidade eletrônica e confrontar as intensidades calculadas teoricamente com as observadas. Um modelo bem simples, mas de boa aproximação física, é o que considera $p(x)$ como uma função de grau, associando patamares às regiões definidas pelos grupos CH_3 , CH_2 , cabeça polar e água (Levine & Wilkins 71).

No nosso caso, tendo em vista o pequeno número de reflexões presentes e a existência de modelos mais ou menos bem definidos para $p(x)$, decidimos, numa abordagem inicial de problema, optar pela solução mais simples: construir um modelo físico para $p(x)$ e calcular as relações de intensidade esperadas a partir desse modelo.

Como foi visto no item IV.4, os resultados de SAX na fase G revelam uma estrutura lamelar com distância de repetição $d = 31,4 \text{ \AA}$ e cadeias carbônicas estendidas; as intensidades relativas das reflexões são $I_1 = 100$, $I_2 = 10$, $I_3 = 8$, $I_4 = 0$. Para cadeias carbônicas estendidas perpendicularmente ao plano lamelar esperamos uma espessura de $37,5 \text{ \AA}$ no caso de uma bicamada e de no mínimo $18,75 \text{ \AA}$ para uma monocamada. As componentes do sistema que devem compor as micelas (anfifílico e álcool) correspondem a 37% do volume total da fase. Portanto se admitirmos uma distribuição homogênea de anfifílico e água na direção perpendicular ao plano lamelar esperamos distâncias de repetição de respectivamente $100 \text{ \AA}$ e $50 \text{ \AA}$ para bicamadas e monocamadas se o ângulo entre a cadeia carbônica e a normal à lamela for $\gamma = 0$. Para termos distribuição homogênea de anfifílico e água e uma distância de repetição de $31,4 \text{ \AA}$ teríamos de ter uma espessura de anfifílico de no máximo $12 \text{ \AA}$, o que poderia ser obtido somente com uma monocamada de cadeias estendidas e inclinadas em relação à normal com $\cos \gamma = 0,64$, ou seja, $\gamma = 50^\circ$.

A medida que formos admitindo que a água está sendo excluída da estrutura lamelar, podemos diminuir o ângulo γ e aumentar a espessura da camada anfifílica. A espessura máxima possível corresponderia à própria distância de repetição, portanto com formação de agregados lamelares anidros; neste caso teríamos uma bicamada com cadeias estendidas e inclinadas em relação à nor-

mal de um ângulo definido por $\cos \gamma = 0,84$ ou $\gamma = 33^\circ$.

Vemos portanto que a distância de repetição observada pode ser explicada por dois modelos diferentes, es-

quematizados na figura V.1:

1) As porções anfífilas e aquosa se distribuem homogeneamente na direção normal às lamelas e a lamela é uma monocamada inclinada com $\gamma = 50^\circ$. Neste caso os grupos CH_3 não estão centralizados no meio da camada anfífila e $\rho(x)$ caracteriza-se por apenas dois degraus, um correspondente aos grupos CH_2 e outro a superposição de cabeças polares e grupos CH_3 .

2) A água é totalmente segregada e as lamelas se aglomeram formando multilamelas anídras. Temos uma bicamada de anfífilos, com CH_3 no meio, mas também devemos ter um ângulo de inclinação $\gamma = 33^\circ$ pois d é menor que a espessura da bicamada.

Qualquer modelo intermediário entre esses dois extremos poderia ser compatível com $d = 31,4 \text{ \AA}$; assim, poderíamos ter monocamadas com $\gamma < 50^\circ$ ou bicamadas com $\gamma > 33^\circ$, ou ainda interpenetração parcial das cadeias, acopladas com exclusão parcial da água da estrutura lamelar.

A fase gel é geralmente associada a monocamadas inclinadas, mas com $\gamma < 50^\circ$, geralmente da ordem de $20^\circ - 30^\circ$ (Vincent & Skoulios 66). Nagle (76) comenta que na conformação estendida é energeticamente favorável uma inclinação das cadeias, se a área por cabeça polar for maior que a seção reta da cadeia estendida. Por outro lado existem evidências de estarmos numa fase coagel, em que ocorre separação de agregados lamelares anídras dispersos na água. Portanto não podemos, a priori, decidir por um único modelo.

Resolvemos então testar modelos para $\rho(x)$ variando entre esses dois extremos e confrontar as intensidades calculadas com as observadas. Adotamos para $\rho(x)$ a forma da figura V.2, tendo como parâmetros variáveis:

- ρ_1 - densidade eletrônica da cabeça polar
- R_1 - espessura da cabeça polar
- ρ_2 - densidade eletrônica dos grupos CH_2
- R_2 - espessura dos grupos CH_2
- ρ_3 - densidade eletrônica dos grupos CH_3
- R_3 - espessura dos grupos CH_3
- ρ_0 - densidade eletrônica da água

Fig. V.1 - Corte transversal da estrutura lamelar mostrando dois modelos extremos, sem água e com o máximo de água, em tre as lamelas.

Fig. V.2 - Modelo adotado para a função densidade eletrônica $p(x)$, sendo x a direção normal ao plano das lamelas.

O fator de estrutura para uma lamela isolada é da

do por

$$F(s) = 2 \int_{-l/2}^{l/2} p(x) \cos(2\pi x s) dx$$

sendo $s = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$ o módulo do vetor de espalhamento e $l/2$ a meia

espessura de uma lamela, considerada como centro simétrica.

Para uma função $p(x)$ na forma de degraus a inte

gração pode ser feita de forma trivial.

A intensidade espalhada por um conjunto de N la

melas pode ser escrita como

$$I_N(s) = N^2 |F(s)|^2 F(s)$$

onde $F(s)$ é uma função de interferência entre as lamelas, que reduz-se a picos estreitos nas posições das reflexões de Bragg

para N suficientemente grande.

No nosso caso, a largura dos picos é suficiente-

mente fina para garantir que podemos tomar a intensidade como sen

do. $N^2 |F(s)|^2$. Para comprovação, fizemos um cálculo de $I_N(s)$

considerando 10 lamelas e, conforme pode ser visto na figura V.3,

a intensidade calculada, utilizando-se a função de interferência,

concorda muito bem com o valor lido diretamente na curva de $F(s)$.

Pudemos portanto proceder a cálculos de $F(s)$ vá

riando os parâmetros de definição de $p(x)$, para análise do e-

feito de cada um deles. Nas determinações de $p(x)$ é usual a-

tribuir-se a matriz (água) o nível zero e usar-se unidades arbi-

trárias, ou seja, o que importa é a razão entre o contraste de

densidade eletrônica das várias partes.

Inicialmente fizemos cálculos considerando apenas

a influência das cabeças polares e dos grupos CH_3 , pois a den-

sidade eletrônica do grupo parafínico é bem próxima da água; usã

mos portanto $\rho_2 = \rho_0 = 0$. Adotamos $\rho_1 = 1$ para a cabeça polar

e para o grupo CH_3 , de densidade eletrônica bem mais baixa que

a da água, o valor $\rho_3 = -0,5$.

Para sentirmos a influência das cabeças polares

foi estudado o caso de um único degrau (espessura do grupo $\text{CH}_3 =$

$= R_3 = 0$) variando-se a espessura R_1 da cabeça polar e o parâ

metro.

Fig. V.3 - Fator de estrutura F_2 para uma lamela e intensidade normalizada I_N/N^2 para $N=10$ lamelas em função do ângulo de espalhamento $\epsilon = 2\theta$ (parâmetros de $p(x)$ e distância de repetição arbitrários).

$$r = R_3 + R_2 + R_1/2$$

relacionado com a espessura total da camada anfifílica. Na figura V.4 vemos resultados para P^2 mostrando que a oscilação da função é determinada pelo parâmetro $\bar{r}$ ($P(s)$ com período de oscilação $1/\bar{r}$) e a envoltória dos picos de intensidade decai com R_1 , o que acarreta uma queda de intensidade para reflexões de ordem mais alta.

O efeito dos grupos CH_3 foi simulado considerando-se dois degraus; fixamos $R_1 = 4,6 \text{ \AA}$, que é o tamanho estimado da cabeça polar, e $r = 16,45 \text{ \AA}$ (correspondente ao comprimento da molécula estendida) e variamos R_3 . O resultado é visto na figura V.5 para $R_3 = 0; 1; 2$. A intensidade dos picos decai monotonicamente para $R_3 = 0$, enquanto a introdução dos grupos CH_3 ($R_3 \neq 0$) provoca uma oscilação na intensidade dos picos: a intensidade dos picos de ordem ímpar na função P^2 torna-se maior que a dos picos de ordem par, e este efeito é intensificado pelo aumento de R_3 . Se o período $\bar{d}$ da estrutura lamelar for próximo da espessura ℓ da camada (pouca ou nenhuma água entre lamelas) isto acarretará reflexões lamelares de ordem ímpar mais intensas que as de ordem par. Esse tipo de efeito já havia sido comentado no estudo de bicamadas de membranas (Wilkins et al. 71). No estudo das fases gel e coagel feito por Vincent & Skoulios (66) é comentado que a fase coagel é caracterizada por intensidades maiores das reflexões ímpares, e que esse efeito não ocorre nas fases gel; entretanto esta observação não foi correlacionada com a estrutura na fase coagel. Vemos agora que essa distribuição de intensidades caracteriza a fase coagel como agregados lamelares de bicamadas anidras, ao passo que a fase gel pode ter monocamadas e água entre lamelas.

Procuramos a seguir simular modelos possíveis de bicamadas e monocamadas de anfifílico.

Para simular o modelo de bicamadas foram efetuados cálculos considerando-se dois degraus e variando-se os parâmetros r e R_3 , mantendo-se fixo $R_1 = 4,6 \text{ \AA}$; isto corresponde de a variarmos simultaneamente a espessura dos grupos CH_3 e CH_2 , e portanto a espessura total ℓ . As intensidades para as quatro primeiras reflexões com $d = 31,4 \text{ \AA}$ foram lidas das curvas $P^2(s)$ para os valores de s correspondentes e o resultado pode ser visto na tabela V.1. A contração com as intensidades medidas in-

Fig. V.4 - Efeito da variação da posição (r) e espessura (R_2) das cabeças polares no fator de estrutura F_2 de uma lamela.

Fig. V.5 - Efeito da introdução de grupos CH_3 com espessura R_3 no fator de estrutura F_2 de uma lamela.

TABELA V.1 - Intensidades calculadas para modelos de $p(x)$ ($p_1 = 1$; $p_2 = 0$; $p_3 = -0,5$; $R_1 = 4,6 \text{ \AA}$) em função dos parâmetros r e R_3 confrontadas com valores experimentais.

r	R_3										
15,7	0	117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
15,7	1	117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
15,7	2	117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
14	0	117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
14	1	117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
14	2	117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
12	0	117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
12	1	117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
12	2	117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
10	0	117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
10	1	117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
10	2	117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
13	0	117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
16	1	117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
23	0	117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
I_4		117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
I_3		117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
I_2		117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
I_1		117	98	79	72	90	110	44	60	80	16
EXP		117	98	79	72	90	110	44	60	80	16

TABELA V.2 - Intensidades calculadas para modelos de $p(x)$ ($p_1 = 1$; $p_2 = p_3 = 0$, $R_1 = 4,6 \text{ \AA}$) em função do parâmetro r , confrontadas com valores experimentais.

$r \text{ (Å)}$	I_1	I_2	I_3	I_4
4,3	32	2	30	20
5,3	18	18	43	4
6,3	5	43	28	3
7,3	1	60	4	19
8,3	1	60	2	21
9,3	8	40	24	3
10,3	20	20	43	3
EXP ↑	100	10	8	0

Fig. V.6 - Fator de estrutura $F_2(s)$ de uma lamela para dois valores extremos $r = 4,3 \text{ \AA}$ e $r = 15,7 \text{ \AA}$. São indicados os valores de s correspondentes às reflexões lamelares observadas.

dica $r = 14 \text{ \AA}$ e $R_3 = 2 \text{ \AA}$, o que só seria possível com ausência praticamente total de água entre as lamelas e mesmo interpenetração das cabeças polares de planos lamelares vizinhos.

O modelo de monocamadas foi simulado por um único degrau ($R_3 = 0$), mantendo-se $R_1 = 4,6 \text{ \AA}$ e variando-se r . As intensidades obtidas estão na tabela V.2. Vemos que nenhum valor pequeno de r pode explicar os resultados experimentais, pois eles tendem sistematicamente a diminuir a intensidade de primeira ordem. A figura V.6 mostra resultados para valores extremos de r ; podemos verificar como alterações de r se refletem nas intensidades nas posições das reflexões lamelares.

Esta análise feita a partir de um modelo muito simples para $\rho(x)$, com apenas dois degraus, já se mostra bastante útil e permite optarmos entre os dois modelos extremos. A confrontação das intensidades obtidas e calculadas exige simultaneamente a presença de grupos CH_3 no meio da bicamada e valores grandes de r . Assim podemos claramente eliminar a hipótese de monocamadas com quantidade grande de água entre as lamelas e de- finir a fase G como uma fase coagel, em que agregados lamelares de bicamadas quase anêditos se dispersam na água.

Finalmente fizemos cálculos usando três funções de grau e valores reais para os patamares de $\rho(x)$, procurando obter um ajuste mais preciso do parâmetro r .

As densidades eletrônicas da água e da parte para- finica são razoavelmente bem conhecidos, sendo determinadas a partir de considerações de carga e volume. Valores usualmente acei- tos são respectivamente $0,33$ e $0,27 \text{ e/\AA}^3$. A presença de sal na água aumenta ρ_0 , e um valor típico passa a ser $0,35 \text{ e/\AA}^3$. O grupo CH_3 tem densidade eletrônica bem baixa, e é usual colo- car-se seu contraste com a água de 3 a 7 vezes maior que o con- traste do grupo CH_2 com a água.

A determinação da densidade eletrônica da cabeça polar é menos segura; temos em geral uma carga relativamente gran- de mas mal localizada e valores bem diferentes são obtidos con- forme o volume disponível que se considere. Em geral ρ_1 é de- terminado pelo ajuste, e seu valor oscila entre $0,3 \text{ e/\AA}^3$ e $1,5 \text{ e/\AA}^3$. Os cálculos foram feitos atribuindo-se $\rho_1 = 0,2$; $\rho_2 = -0,05$; $\rho_3 = -0,27$; $\rho_0 = 0$. Mantivemos $R_1 = 4,5 \text{ \AA}$ e $R_3 = 2 \text{ \AA}$. A figura V.7 mostra as intensidades das quatro ordens em função de R_2 . As in- tensidades relativas de I_1 , I_2 e I_3 apresentam concordância

INTENSIDADE (unidades arbitrárias)

Fig. V.7 - Curvas de intensidades calculadas I_1 , I_2 , I_3 e I_4 em função da espessura R_2 dos grupos CH_3 .

Como já foi discutido no item IV.1 a difração na liomesofase tipo II é caracterizado por uma banda externa BE, na zonaavelmente bem definida em 38 Å, e uma banda interna difusa BI, entre 80 Å e 140 Å. O fato da intensidade relativa de BI e BE variar fortemente com as condições da amostra e das duas bandas apresentarem orientação na mesma direção levou a proposta de BI e BE provirem de estruturas distintas. O modelo de agregados admite que BE corresponde a distância característica entre lamelas dentro dos agregados; a largura de BE indica a existência de cerca de 10-20 planos difratadores (Tavares 78) (Amaral et al. 79) e portanto de agregados grandes; BI foi inicialmente associada a distância média entre micelas planas isoladas. (Amaral & Tavares

V.1.2. Liomesofase tipo II

Esse resultado de uma camada de água de solvatação estaria de acordo com estudos da fase gel em sistemas anfifílicos/alcool, que mostraram a necessidade de existência de pelo menos uma camada de água de solvatação (4 Å) para promover a dissolução do álcool no anfifílico (Vincent & Skoulios 66).
 As lamelas são formadas por bicamadas de cadeias estendidas e inclinadas em relação a normal de um ângulo $\gamma \approx 40^\circ$.
 Fase coagel em que agregados lamelares, provavelmente com uma única camada de água de solvatação entre lamelas, se dispersam na água. Podemos entretanto concluir que a fase G é uma fase coagel em que agregados lamelares, provavelmente com uma única camada de água de solvatação entre lamelas, se dispersam na água. As lamelas são formadas por bicamadas de cadeias estendidas e inclinadas em relação a normal de um ângulo $\gamma \approx 40^\circ$.
 Torna-se muito difícil fazer um ajuste das quatro intensidades através da mudança simultânea em outros parâmetros. Por isso, para um estudo detalhado de $\rho(r)$, dado o grande número de parâmetros envolvidos, seria realmente aconselhável um tratamento mais elaborado para obtenção de $\rho(r)$ a partir da transformação de Fourier da intensidade observada, atribuindo fases às reflexões; somente a partir de um tratamento desse tipo poderíamos talvez definir de forma mais precisa a quantidade de água entre as lamelas e o ângulo de inclinação das cadeias. Pretendemos seguir esse caminho num programa mais extenso de medida das fases a baixa temperatura, já iniciado em nosso laboratório.

razoável com as experimentais para $R_2 = 7,4 \text{ Å}$ e $r = 11,65 \text{ Å}$, correspondendo a uma bicamada de espessura $L = 28 \text{ Å}$, ou seja, uma camada de água de solvatação e cadeias inclinadas com $\cos \gamma = 0,75$ e $\gamma = 41^\circ$; entretanto I_0 não se anula nessas condições.

(80) mas um estudo detalhado de sua origem não havia sido feito. Os resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior confirmam esse modelo de agregados.

Com os resultados obtidos na fase G verificamos que na transição ordem-desordem das cadeias carbônicas a distância entre lamelas modifica-se de 31,4 Å para 38 Å. Parte dessa diferença é devida ao aumento de espessura da bicamada, que na fase G contém cadeias estendidas mas inclinadas e na II mesofase contém cadeias desordenadas mas sem inclinação permanente. Nossa estimativa de $\ell = 30$ Å para a fase II deixa uma espessura de água de 8 Å entre micelas planas, o que corresponde a duas camadas de água de solvatação. Portanto na transição de fase deve ocorrer simultaneamente quebra dos agregados lamelares da fase G e introdução de parte da água entre as lamelas.

Para simular agregados lamelares na fase líquido-cristalina foi desenvolvido um programa que calcula $I(s)$ para M agregados separados por uma espessura d_p de água. Cada agregado é composto por N lamelas separadas por uma espessura d_a de água e em cada lamela $p(x)$ é expressa como uma função de três degraus ($p_0 = 0$).

O programa foi usado inicialmente para testar o efeito da função de interferência no cálculo de $I_N(s)$ e pode-se constatar que para um agregado com 10 lamelas $I_N(s)$ já pode ser tomado como $N^2 |F(s)|^2$ (figura V.3).

Esses resultados nos mostram também que o espaçamento por um agregado com 10 lamelas tem intensidade praticamente nula na região de BI e que portanto BI não pode ser atribuída aos mesmos agregados que originam BF.

Com a banda externa entre 80 e 140 Å e uma distância de repetição dentro dos agregados de 38 Å vemos que apenas lamelas isoladas ou agregados com 2 ou 3 lamelas podem ter distâncias características que originem BI.

Admitindo para a bicamada uma espessura $\ell = 30$ Å, a distância máxima entre lamelas isoladas é obtida supondo-se distribuição homogênea de anfilítico e água ao longo da normal ao plano lamelar. Isto corresponde a uma camada de água $d_p = 51$ Å e uma separação entre lamelas $D = 81$ Å, que coincide com o limite inferior de BI.

Para um agregado com 2 lamelas, mantendo-se a hipótese $\ell = 30$ Å teremos $d_a = 8$ Å e um tamanho de agregado $TA = 68$ Å. A distância máxima entre tais agregados é obtida com a

mesma hipótese de distribuição homogênea ao longo da normal as $\bar{d}_p$ molas; obtemos $\bar{d}_p = 94 \text{ \AA}$ e uma distância entre agregados $D = 162 \text{ \AA}$, maior que o limite superior de BI. O valor $D = 140 \text{ \AA}$ corresponderia a $\bar{d}_p = 72 \text{ \AA}$ e agregados ocupando 75% da área no plano das lamelas.

Já agregados com 3 lamelas teriam $TA = 106 \text{ \AA}$ e só poderiam estar sendo observados em BI para $\bar{d}_p = 34 \text{ \AA}$ e uma área de ocupação de 50% no plano das lamelas.

Resolvemos portanto calcular inicialmente o fator de estrutura de agregados com 2 e 3 lamelas variando os contrastes de densidade eletrônica e as espessuras de bicamadas anfitípicas e da água, mas mantendo a distância de repetição em $38 \text{ \AA}$.

As figuras 8 e 9 mostram resultados obtidos com $N = 1, 2$ e 3 micelas para $p(x)$ de baixo contraste ($p_1 = 1$; $p_2 = p_3 = 0$) e de alto contraste ($p_1 = 2$; $p_2 = -0,5$; $p_3 = -1,5$) mantendo-se $R_1 = 4,5$; $R_2 = 9,0$; $R_3 = 2$ e $d_a = 7 \text{ \AA}$.

O resultado mais marcante é que o fator de estrutura para 3 lamelas cai a zero na região de BI para todos os modos de densidade eletrônica, devido à função de interferência entre as três micelas. Isto indica que BI não pode ser associada à distância característica entre agregados de 3 micelas.

Para agregados de duas micelas o fator de estrutura $p(x)$ de baixo contraste (figura 8), ou seja, retirando-se o grupo CH_3 da posição localizada no meio da bicamada. Para um modelo com alto contraste (figura 9) o fator de estrutura é nulo na região de BI para 1, 2 e 3 micelas, em decorrência da baixa intensidade do p_i co inicial em $s = 0$ no fator de estrutura de uma lamela. Portanto só poderemos interpretar BI como distância média entre agregados de duas micelas se admitirmos uma bicamada sem contraste muito definido entre os grupos CH_2 e CH_3 ; esta é uma hipótese viável para cadeias desordenadas pois, apesar de esperarmos uma maior probabilidade de ocorrência dos grupos CH_3 no centro da bicamada, sua posição tem uma certa flutuação e além disso a área disponível para os grupos CH_2 cresce bastante, o que leva a uma queda de sua densidade eletrônica em comparação com a fase ordenada.

Vemos portanto que a análise efetuada permite atribuir-se BI a distância média entre agregados de duas micelas e entre micelas isoladas. Não podemos entretanto concluir que só existam agregados com $N = 1-2$ e $N = 10$, pois o que verifica-

Fig. V.9 - Fator de estrutura I_N para $N = 1, 2$ e 3 lamelas com um modelo de $\phi(x)$ de alto contraste. São indicadas as posições de BI e BE.

mos é que para valores $N > 2$ o fator de estrutura cai a zero na região de BI.

Em alguns resultados com foco linha foi observada uma estrutura em BI, com aparecimento de um pico duplo em 90 Å e 135 Å e uma queda de intensidade em 110 Å (Tavares 78) (Amaral et al. 79) e seria tentador associar esses picos a $N=1$ e $N=2$. Entretanto esses resultados não foram confirmados nas medidas com foco ponto e seriam necessários estudos mais detalhados com detector para esclarecer a estrutura de BI.

Fizemos também cálculos para M agregados de 2 la-
meas, para verificar o aparecimento de BI na região esperada. Fo-
ram feitos cálculos para uma função $\rho(x)$ com dois degraus ($\rho_1=1$;
 $\rho_2=0$; $\rho_3=-0,5$; $R_2=8$; $R_3=1,5$) admitindo $\epsilon=28$ Å e
 $d_a=10$ Å (logo $TA=66$ Å) em duas condições:

$$1) d_p = 74 \text{ Å} \quad e \quad M = 1,2,3,4,5,7,10 ;$$

$$2) d_p = 48 \text{ Å} \quad e \quad M = 1,2,5 .$$

Observamos que no caso 1 a intensidade na região de BI já cai para $M=3$, permitindo a observação isolada de BI, enquanto no caso 2 a intensidade na região de BI permanece sem-
pre muito maior que em BI. Isso ocorre porque o programa usa um
valor fixo para d_p , criando artificialmente uma estrutura per-
feita de agregados, o que leva ao crescimento de BI mesmo para a
região de agregados, dependendo da relação entre as periodicidades
dentro dos agregados e entre agregados; entretanto a largura ob-
servada de BI, muito inferior a do pico na região de BI, mostra
claramente que BI não pode estar sendo originada apenas por agre-
gados pequenos de duas micelas. Essa periodicidade entre agre-
dos faz ainda surgir um pico correspondente a $\bar{D}$ com o aumento
de M , ao invés de uma banda difusa. Concluímos portanto que pa-
ra a simulação de BI seria necessário introduzirmos uma aleato-
riedade no espaçamento entre agregados com $N=1$ e $N=2$ e pre-
tendemos dar continuidade a este estudo nessa direção.

A análise aqui efetuada mostrou que não podemos ob-
ter BI e BI a partir de uma única estrutura de agregados de micé-
las; podemos portanto tomar a presença de BI como indicativa da
existência de micelas planas isoladas e de agregados de duas pla-
quetas e a presença de BI como indicativa da existência de agre-
gados grandes de 10-20 plaquetas com apenas duas camadas de água
de solvatação.

V.2.1. Introdução

O problema das interações entre micelas quando imersas num solvente é bastante análogo ao problema de interações entre partículas coloidais, uma vez que as micelas podem estar carregadas em sua superfície, pois aí se localizam as cabeças polares das moléculas anfifílicas que a constituem.

A teoria DLVO (Derjaguin & Landau 41; Verwey & Overbeek 48) de estabilidade em colóides floculados leva em conta o balanço entre as forças atrativas de van der Waals e repulsiva coulombiana, que atuam em partículas coloidais imersas num banho iônico. Essa teoria na sua forma original foi desenvolvida para os casos de placas planas paralelas e de partículas coloidais esféricas (Verwey & Overbeek 48). O primeiro caso é o que interessa na análise de liomiosofases tipo II. O problema foi também estendido ao caso de geometria cilíndrica (Spamaay 59) (Brenner & McQuarrie 73), que é o de interesse para liomiosofases tipo I (Figueiredo Neto 81-a).

Uma revisão da aplicabilidade dessa teoria em colóides foi feita por Napper & Hunter (75); outra revisão bastante interessante sobre forças intermoleculares de curto e longo alcance é a de Israelachvili & Ninham (77). No caso de colóides liofílicos, e também no caso de liomiosofases, além dessas duas forças deve ser ainda levado em conta o fato de ocorrer solvatação das partículas, ou seja, de haver uma interação específica bastante forte entre a partícula e o solvente aquoso.

A. Interação repulsiva

A interação coulombiana é tratada no contexto de uma dupla camada elétrica. A teoria da dupla camada elétrica, ou eletroquímica, geralmente presente na fronteira entre duas fases, se uma das fases é uma solução contendo íons livres, foi desenvolvida há bastante tempo. Esse tipo de problema encontra aplicação em vários campos, desde semicondutores até partículas coloidais e membranas biológicas. A dupla camada elétrica resulta da distribuição desigual de íons positivos e negativos entre as duas fases.

Uma primeira teoria aproximada para a dupla camada elétrica foi dada por Gouy-Chapman e por Debye-Hückel (Vervey & Overbeek 48). Nessas teorias os íons são consideradas pontuais. A distribuição média de cargas e a função potencial elétrico correspondente são calculadas através da equação de Poisson-Boltzmann, obtida a partir da equação de Poisson e admitindo-se que a concentração média dos íons pode ser calculada a partir do potencial elétrico médio por uma distribuição de Boltzmann.

A teoria de Debye-Hückel faz a seguir uma aproximação linear para essa equação: a linearização da equação de Poisson-Boltzmann é conhecida como aproximação de Debye-Hückel e dá desvios menores no caso de partículas esféricas, sendo bastante questionável no caso de partículas planas. Na verdade o método básico de aplicar uma distribuição de Boltzmann para determinar as concentrações a partir do potencial médio só é correto para valores pequenos do potencial e esta restrição é da mesma ordem que a aproximação de Debye-Hückel.

Para a geometria plana porém o tratamento matemático é mais simples e a teoria de Gouy-Chapman não utiliza a linearização da equação de Poisson-Boltzmann, embora utilize o mesmo método básico.

A teoria de Debye-Hückel é largamente utilizada no estudo de colóides e semicondutores enquanto a teoria de Gouy-Chapman é mais utilizada no estudo de membranas. Em ambas as teorias uma correção para tamanho finito dos íons sugerida por Stern pode ser aplicada (Vervey & Overbeek 48). Os desvios na distribuição dos íons em relação à concentração média se fazem sentir numa distância característica chamada comprimento de blindagem de Debye, definido como

$$\lambda_D = \frac{1}{\kappa} = \frac{e \kappa T}{N_0 8 \pi e^2 I}$$

sendo

ϵ a constante dielétrica do meio aquoso

T a temperatura absoluta

k a constante de Boltzmann

e a unidade de carga elétrica

N_0 o número de avogadro

I a força iônica em moles/litro, definida como

$$I = \frac{1}{2} \sum_j n_j v_j^2 \quad \text{onde}$$

n_j é a concentração de íons de tipo j em moles/litro e v_j é a valência do íon de tipo j .
Para a temperatura ambiente o comprimento de Debye é dado por

$$\kappa_D = \frac{\sqrt{I}}{3,04} \quad (\text{\AA})$$

A aproximação de Debye-Hückel é válida para forças iônicas baixas, em geral inferiores a 0,1 Molar.

Considerando-se íons pontuais, o potencial repul-

sivo decai exponencialmente, com uma distância característica da ordem do comprimento de Debye. Entretanto, para altas concentra-

ções iônicas, encontramos uma concentração absurdamente alta na superfície, impossível de ocorrer devido às dimensões finitas

dos íons. Stern propôs então dividir-se a carga em duas camadas; uma parte é pensada como uma camada de íons adsorvidas na su-

perfície, representada por uma carga superficial concentrada num

plano a uma pequena distância da superfície. Nesta região (camada de Stern) o potencial elétrico decai linearmente, como no meio

dielétrico de um condensador plano. A seguir vem a parte onde a

carga está espacialmente difusa (camada de Gouy-Chapman). Para

forças iônicas grandes praticamente toda a carga móvel está pre-

sente na camada de Stern (Verwey & Overbeek 48).

A teoria de Gouy-Chapman e também a de Debye-Hückel

admitem potencial (ou carga) constante na superfície da partícula

ou carga) esperada após a camada de Stern nas expressões teó-

ricas, e isto garante um acordo com o fato experimental de que es-

se potencial nunca é superior a 100-150 mV.

A hipótese de potencial (ou carga) superficial fixa

foi abandonada por Nham & Parsegian (71), que obtiveram, para

o caso de geometria plana, uma solução para a equação de Poisson-Boltzman não linearizada, tratando a fração α de grupos iônicos

associados como uma função auto consistente do potencial eletrostático. O tratamento é especialmente adaptado para pro-

blemas biológicos, em que as moléculas tem grupos polares não iônicos com constantes de dissociação, para ionização em H^+ , bem

conhecidas. No nosso caso, teríamos uma constante de dissociação infinita por termos grupos polares totalmente dissociados em presença de água; admitindo uma camada de Stern de íons adsorvidos teríamos uma constante de dissociação indefinida após a camada de Stern.

Foi comentado recentemente (McQuarrie et al. 80) que a fórmula geral para a força repulsiva na geometria planar, derivada originalmente para o caso de potencial constante, numa aproximação de Poisson-Boltzmann ou de Debye-Hückel, tem validade de mais geral e é exata, não necessitando de aproximações para sua validade.

Métodos computacionais mais recentes que permitem uma solução mais exata do problema da dupla camada elétrica foram aplicados apenas a geometria de partículas esféricas (Olivares & McQuarrie 75).

B. Interação atrativa e solvatação

A interação atrativa foi tratada inicialmente considerando-se uma somatória de interações entre pares de moléculas, com forças de van der Waals-London, segundo a teoria desenvolvida por Hamaker. Pode-se então demonstrar que, enquanto a força de dispersão entre átomos e moléculas é de curto alcance, com uma dependência com r^{-7} , as forças de dispersão entre corpos condensados grandes é de muito maior alcance, decaindo muito mais lentamente com a distância. No caso de geometria plana o potencial atrativo decai com r^{-2} para placas de espessura muito grande (Vervey & Overbeek 48).

Posteriormente um grande avanço foi dado pela teoria de Lifshitz, que mostrou as deficiências do método aditivo, principalmente no caso de meios polares. Essa teoria não depende de parâmetros arbitrários, baseando-se apenas em propriedades dielétricas medidas. A teoria de Lifshitz foi generalizada depois para incluir um terceiro meio entre os dois corpos em interação (teoria DLP), sendo porém de difícil aplicação (Israelachvili & Ninham 77).

Uma opção intermediária é utilizar a teoria mais simples, pelo método aditivo, mas com a constante de Hamaker determinada por métodos mais rigorosos; este foi o procedimento adotado no estudo de lixosofases tipo I (Figueiredo Neto 81-a).

A constante de Hamaker para interação entre dois corpos na presença de um terceiro meio foi calculada de forma rigorosa para o caso hidrocarbonetos-água (Parsegian & Ninham 69) podendo-se aceitar seu valor no intervalo $3,4 \times 10^{-14}$ a $6,8 \times 10^{-14}$ erg. No caso de liomesofases podemos considerar a força atrativa entre as porções de hidrocarbonetos das micelas, desprezando a contribuição das cabeças polares nessa interação atrativa.

As forças de solvatação, que não estão incluídas na teoria DLVO clássica, são de mais difícil tratamento teórico. Dois efeitos ocorrem:

- a força atrativa passa a ter um caráter oscilatório para distâncias pequenas, devido à granulação do solvente, que ao nível das distâncias moleculares não pode mais ser considerado contínuo (Chan et al. 78) (Horn & Israelachvili 80) (Grimson & Rickayzen 81);
- a presença de água ligada aumenta o tamanho efetivo das partículas numa interação repulsiva de volume excluído. Este efeito é o mais importante para considerações de estabilidade e distância média de equilíbrio entre partículas em soluções coloidais liofílicas e em liomesofases; nestas, a estabilidade é governada por 2 fatores: carga e solvatação.

C. Estabilidade coloidal

Nos colóides liofóbicos a estabilidade é governada apenas pela carga das partículas e a teoria DLVO foi fundamental para a compreensão do processo de floculação em colóides (Verwey & Overbeek 48).

O processo de floculação corresponde à formação espontânea de aglomerados de partículas na solução, inicialmente homogênea, quando se aumenta a força iônica. Pequenas quantidades de eletrólito podem provocar floculação, e a quantidade efetiva depende drasticamente da valência e da natureza do eletrólito (regra empírica de Schulz-Hardy). E também por um processo de floculação que se formam os chamados tactóides, que correspondem a agregados de partículas em solução nas formas de plaquetas ou de cilindros (Kruyt 52).

A teoria DLVO mostrou que a força atrativa F_A supera a repulsiva F_R tanto para distâncias de separação $2b$ muito pequenas (quando $F_A \rightarrow \infty$) como para distâncias de separação muito grandes (quando $F_R \rightarrow 0$).

to grandes (pois F_R decai exponencialmente enquanto F_A decai com uma potencia). Para distancias intermedias pode ocorrer uma regiao em que $F_R > F_A$. Nestas condicoes teremos um maximo na curva potencial total, para $Kb \sim 1$, correspondente a uma barreira de potencial que impede uma aproximacao grande das particulas. Se esta barreira nao existir, as particulas ao se aproximarem por efeito de movimento browniano nao mais de separam e ocorrem flocculacao.

Se existe a barreira, deve existir tambem um minimo secundario para valores grandes de Kb , como pode ser visto na figura V.10. Este minimo, se suficientemente baixo levava a coagulacao das particulas coloidais, ainda que esta flocculacao seja de outro carater que aquele em que as particulas ja estao proximas: a flocculacao determinada por este minimo e mais reversivel. Varios fenomenos de agregacao, como formacao de tactoides, separacao de uma fase anisotropica em solucoes de virus de tabaco e outros, foram atribuidos a presenca deste minimo secundario na curva potencial, mas esta interpretacao tem recebido serias criticas, que discutiremos mais adiante.

As condicoes de existencia da barreira de potencial para $Kb \sim 1$ determinam as condicoes de flocculacao do sistema. Na teoria DLVO original foram utilizadas as concentracoes de flocculacao, conhecidas experimentalmente ($I \sim 0,1 - 0,2$ para coloides liofobicos e eletrólitos de valencia 1) para determinar H , chegando-se a um valor $H = 2 \times 10^{-12}$ erg. Usando a teoria de Stern encontram-se valores para a concentracao de flocculacao muito mais baixos e para se obter concordancia com as concentracoes reais e necessario escolher uma constante H muito menor (Vervey & Overbeek 48).

Como os calculos rigorosos mais modernos dao valores de $H \approx 10^{-14}$ erg, isto significa que a teoria DLVO precisa incorporar a teoria de Stern para ter validade, principalmente no caso de altas forcas ionicas. A nao consideracao do tamanho finito dos ions e portanto uma aproximacao mais grossiera que as introduzidas na aproximacao de Debye-Hückel.

Coloides liofilicos nao apresentam, como regra, o fenomeno de flocculacao sob a influencia de pequenas quantidades de eletrólito. Em casos especiais, porem, fenomenos muito similares sao observados, por exemplo quando uma quantidade suficiente de alcool foi adicionada a solucao (Vervey & Overbeek 48). Em muitos casos as propriedades fisicas de coloides liofilicos sao

Fig. V.10 - Resultado típico para a energia total de interação $E = V_R + V_A$ em função de K_B em situações com e sem floculação (Verwey & Overbeek 48), para valores diferentes de carga na superfície da partícula.

Existem vários exemplos em que a ordem a longo alcance não pode ser explicada por um mínimo do tipo DLVO mas pode ser explicada por forças repulsivas de longo alcance e um tratamento de mecânica estatística correto (Israelachvili & Ninham 77). É o caso de partículas de latex e do vírus do tabaco. Nestes sistemas a ordem é obtida por forças repulsivas; entretanto as partículas, com a restrição de uma solução finita, são forçadas a se ordenar em sistemas de uma ou duas fases, onde o ganho em entropia da fase mais difusa e desordenada compensa a perda de entropia e ganho em energia da fase mais concentrada e ordenada.

Existem também o exemplo de vesículas de fosfolípídeos (Israelachvili & Ninham 77), com diâmetro da ordem de algumas centenas de angstroms. Se o equilíbrio fosse determinado pelas forças de longo alcance tratadas por DLVO esperaríamos vesículas menores para forças iônicas maiores, pois a repulsão entre paredes opostas diminuiria. Entretanto se observa um efeito inverso, demonstrando que são as forças interfaciais de curto alcance que determinam essas estruturas (a área por cabeça polar de

las. Existe também o exemplo de vesículas de fosfolípídeos (Israelachvili & Ninham 77), com diâmetro da ordem de algumas centenas de angstroms. Se o equilíbrio fosse determinado pelas forças de longo alcance tratadas por DLVO esperaríamos vesículas menores para forças iônicas maiores, pois a repulsão entre paredes opostas diminuiria. Entretanto se observa um efeito inverso, demonstrando que são as forças interfaciais de curto alcance que determinam essas estruturas (a área por cabeça polar de

Um ponto importante a ser enfatizado entretanto é que o conhecimento da energia livre de interação entre duas partículas, tomada isoladamente, pode nos dizer muito pouco sobre propriedades de um conjunto de tais partículas, principalmente no que se refere ao mínimo secundário para valores grandes de K_b , mencionado anteriormente (figura V.10). Um tratamento de mecânica estatística completo é essencial para uma compreensão da estrutura e da estabilidade micelar. Assim a existência de um mínimo na energia de interação entre duas partículas não garante a formação desse estado e também a existência de um estado associado ou ordenado não implica necessariamente que as partículas estejam numa posição correspondente a um mínimo da energia livre de interação de duas partículas.

Todos esses fatos são evidências de que as liomiosomas nemáticas apresentam comportamento muito semelhante ao de colóides liofílicos, e portanto sua estabilidade pode ser analisada em termos da teoria DLVO desde que se leve em conta a interação adicional de solvatação e a questão da água ligada e da água livre, fundamental em liomiosomas.

Influenciadas por eletrólitos da mesma forma que em liofílicos; por exemplo pode ocorrer uma diminuição considerável na viscosidade por adição de pequenas quantidades de eletrólito.

cresce com o aumento da força iônica devido à blindagem da repul-
são entre cabeças polares).

Enquanto a forma de partículas coloidais rígidas não é afetada por alterações nas forças interfaciais de curto alcance, as micelas compostas de lípidos não são rígidas e suas formas são muito sensíveis a mudanças nas forças interfaciais induzidas por alterações na força iônica e no pH. Portanto a estabilidade e o equilíbrio de fase de partículas coloidais rígidas são determinados por forças de longo alcance, mas para as estruturas flexíveis, como micelas, vesículas e membranas biológicas, as forças de curto alcance - intimamente acopladas à geometria molecular - tem pelo menos importância igual na determinação da estrutura e da estabilidade desses sistemas.

V.2.2. Análise da liomesofase tipo II

A. Cálculos por DLVO

Vamos inicialmente calcular o comprimento de Debye para nossa liomesofase. A força iônica do meio deve ser calculada admitindo-se a presença de sal totalmente dissociado e dos contra íons na água.

O número de moléculas por grama de solução é $\omega N_0/A$, sendo ω a porcentagem em peso e M o peso molecular do composto. Admitindo-se que a densidade da água não é alterada pela presença dos íons a concentração em moléculas/cm³ será dada por

$$n = \frac{1}{M} \frac{\omega N_0}{M}$$

A força iônica do meio no nosso caso será dada em

ção por

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{\omega}{M} \right)_{\text{amfifílico}} + 2 \left(\frac{\omega}{M} \right)_{\text{sal}}$$

Fazendo os cálculos obtemos os resultados da table

TABELA V.3 - Porcentagem em peso ω , peso molecular M, força iônica I, comprimento de Debye κ_D e $K = 1/\kappa_D$.

Ion	ω	M	I	κ_D	K
Na	0,36	260,4	1,28	2,69	0,372
Na	0,05	142	1,30	2,67	0,375
Na			2,58	1,89	0,528
Total					

Considerando a força iônica total temos $\kappa_D = 1,89 \text{ \AA}$, que é da ordem da distância de uma ligação iônica. Isto significa que os contra ions são trazidos de volta às proximidades da mi-
cela, que fica praticamente blindada por uma camada de Stern de ions adsorvidos.

Nestas condições, apesar de termos uma força iônica muito alta, que inclusive torna questionável os pressupostos básicos da teoria DLVO, a carga e o potencial efetivos após a camada de Stern serão baixos, razão pela qual julgamos interessante fazer os cálculos das forças repulsiva e atrativa em função da distância de separação entre as placas.

A repulsão coulombiana foi calculada de duas maneiras: pela teoria DLVO clássica com correção de Stern e pelo método do potencial auto-consistente (Ninham & Parsegian 71). Em ambos os casos são feitos aproximações que limitam a validade dos resultados.

Na teoria DLVO clássica o potencial repulsivo é da forma (Verwey & Overbeek 48):

$$V_R = \left(\frac{K}{r} \right)^2 f(u, z) \quad \text{sendo}$$

$$u = \frac{v e \psi_D}{kT} \quad ; \quad z = \frac{v e \psi_0}{kT} \quad \text{onde}$$

ψ_0 é o potencial na superfície da partícula;
 ψ_D é o potencial a uma distância b (no meio das placas).

A correção de Stern consiste em se tomar ψ_0 ao invés de ψ , sendo ψ_0 o potencial efetivo na distância δ , que é a espessura da camada de Stern, e medir as distâncias a partir de δ . Vamos considerar no nosso caso $\delta = 1,2 \text{ \AA}$.

Conhecendo-se o valor de z , Vervey & Overbeek (48) dão uma tabela com os valores de $f(u, z)$ e u em função de Kb , sendo z_b a separação entre as placas.

Precisamos portanto fazer uma estimativa de z para nosso caso. O valor máximo de z corresponde ao potencial ψ_0 , ligado à carga por unidade de área σ através de (Vervey & Overbeek 48)

$$\sigma = \frac{e}{4\pi K} \psi_0$$

Sendo porém $\sigma = \frac{e}{A}$, onde A é a área por cabeça polar, obtemos

$$z = \frac{4\pi e}{K A K T}$$

Admitindo uma área $A = 40 \text{ \AA}^2$ obtemos a temperatura ambiente

$$z = \frac{K}{0,0700}$$

Após a camada de Stern teremos praticamente, $K=0,375$, donde $z = 0,19$.

Estamos portanto num caso de z extremamente baixo, justamente devido à alta força iônica do meio com blindagem quase total das micelas. Entretanto, levando em conta flutuações térmicas, calculamos V_R para o caso $z=1$, que é o menor valor da tabela de Vervey & Overbeek, sabendo que este cálculo corresponde a um limite superior para V_R . O resultado é visto na figura V.11.

É possível também calcular diretamente a força repulsiva por cm^2 pela relação (Vervey & Overbeek 48)

$$F_R = 2 n k T (\cosh u - 1)$$

onde n é o número de contra íons por unidade de volume no sol-

mente. Aqui também precisamos do valor z para determinar n ; neste caso as tabelas relacionando z e n contém também o valor $z = 0,5$. Os resultados para $z = 0,5$ e $z = 1$ podem ser vistos na figura V.12.

Outra maneira de calcular R é através do potencial auto-consistente. Neste caso os íons são considerados pontuais mas o processo de auto-consistência diminui os desvios dessa aproximação.

Nesse formalismo a força repulsiva para distâncias maiores que ℓ_D e valência 1 é dada por

$$R^R = n kT [\epsilon + 1/\epsilon] \quad \text{sendo}$$

$$\epsilon = 1 - \frac{K}{\alpha} \frac{n \cdot A}{e^{-Kb}}$$

α é a fração de grupos dissociados, que no formalismo auto-consistente é uma função bem definida dos demais parâmetros e da constante de dissolução da molécula presente na partícula.

No nosso caso temos que usar α como parâmetro. Se admitirmos que ocorre blindagem praticamente total da micela devemos usar um valor muito pequeno para α , enquanto $\alpha = 1$ corresponde a situação de ionização total. Usamos α como parâmetro nesse formalismo equivale a usarmos a constante de dissociação como parâmetro e restringe bastante a validade dos resultados.

Fizemos cálculos para $\alpha = 0,1$ e $\alpha = 0,01$ e os resultados para R podem ser vistos na figura V.13. A contribuição atrativa (V_A e F_A) foi calculada pela fórmula obtida por soma de contribuições de pares de átomos (Vervey & Overbeek 48):

$$V_A = - \frac{48\pi}{H} \left\{ \frac{1}{1} + \frac{(b+\ell)^2}{2} - \frac{(b+\ell/2)^2}{2} \right\}$$

$$F_A = - \frac{24\pi}{H} \left\{ \frac{1}{1} + \frac{(b+\ell)^3}{2} - \frac{(b+\ell/2)^3}{2} \right\}$$

sendo ℓ a espessura da placa.

Fig. V.11 - Módulos das energias atrativa V_A e repulsiva V_R em função da meia separação entre as placas. V_R calculado para $z = 1$.

Fig. V.12 - Módulos das forças atrativa F_A e repulsiva F_R em função da meia separação entre as placas, F_R calculada para $z = 0,5$ e $z = 1$.

Fig. V.13 - Módulos das forças atrativa F_A e repulsiva F_R em função da meia separação entre as placas. F_R calculada para $\alpha = 0,01$ e $\alpha = 0,1$.

Fig. V.14 - Energia de interação total $E = V_R + V_A$ em função da
 meia separação entre as placas, V_R calculada para
 $z = 1$. E indicada a localização do máximo da barrei-
 ra de potencial.

Consideramos $\epsilon = 28 \text{ \AA}$ e atribuímos a constante de Hamaker $H = 5 \times 10^{-14} \text{ erg}$, valor no meio do intervalo aceito para sistemas de hidrocarboneto e água ($3,4 - 6,8 \times 10^{-14} \text{ erg}$). Gráficos de F_A e V_A são vistos também nas figuras V.11, 12, 13 para comparação das interações atrativa e repulsiva.

B. Discussão

A análise dos resultados das forças atrativa e repulsiva (figuras V.12 e 13) mostra que para um grau de blindagem grande das micelas ($z = 0,5$ e $\alpha = 0,01$) não ocorre cruzamento das curvas de $|F_R|$ e $|F_A|$; temos sempre $|F_A| > |F_R|$ e portanto estamos em condição de floculação. As micelas tendem a se aproximar o máximo que puderem, até atingirem a forte repulsão de volume excluído. Isto ocorre na teoria DLVO para $z < 0,8$ e no formalismo auto-consistente para $\alpha < 0,1$ e corresponde a situação física esperada para a liamesofase tipo II.

Analisemos o caso limite $z = 1$, em que ocorre cruzamento das curvas e existe um intervalo em que $|F_R| > |F_A|$. Na figura V.11 vemos as curvas $|V_R|$ e $|V_A|$ para $z = 1$; na figura V.14 pode-se ver $E = V_A + V_R$ para $z = 1$. Nesse caso existem um máximo e um mínimo na função E , que devem ocorrer respectivamente no primeiro e segundo cruzamento das curvas ($|F_R| = |F_A|$). Existe entretanto uma discrepância entre os pontos de cruzamento das forças (figura V.12) e os pontos de máximo e mínimo de E (figura V.14); essa discrepância deve ser parcialmente devida ao uso de tabelas para o cálculo de V_R e da fórmula analítica para F_R mas, principalmente, devida à maneira de se fazer a correção de Stern, que desloca as curvas de força e potencial por um valor δ fixo e com isso altera a relação entre as duas.

Vemos que para $z = 1$ a barreira de potencial, correspondente a $|F_R| = |F_A|$ para o menor valor $\bar{b}$ e ao máximo $\bar{b}$ ocorre para uma separação entre placas bastante pequena ($b = 3,5 \text{ \AA}$ pela figura V.12 e $b = 1,5 \text{ \AA}$ pela figura V.14), de forma que essa barreira de potencial praticamente se confunde com a barreira de volume excluído, se levarmos em conta a existência de duas camadas de água de solvatação ligada às micelas.

Portanto mesmo no caso extremo $z = 1$ a força repulsiva não poderia impedir a floculação e serviria apenas para garantir a permanência da água de solvatação ligada às micelas.

O segundo cruzamento $|F_R| = |F_A|$ para $z = 1$ define o mínimo na função F e ocorre para $b = 6 \text{ \AA}$ pelo cálculo de F_A e para $b = 8 \text{ \AA}$ pelo cálculo de F_R . Haveria nesse caso indicação de uma distância de equilíbrio entre plaquetas da ordem de $12-16 \text{ \AA}$; dada a imprecisão dos cálculos efetuados e a incerteza na espessura da bicamada não podemos afirmar que esse resultado seja discrepante da estimativa já feita de uma espessura de água de $8-10 \text{ \AA}$ entre plaquetas. Diferenças de $b = 7 \text{ \AA}$ para $b = 10 \text{ \AA}$ correspondem a uma diferença de energia de $2 \cdot 10^{-3} \text{ erg/cm}^2$, que poderia ser maior que kT para plaquetas de área grande, com raio maior que $250 \text{ \AA}$. Entretanto esse mínimo é muito mal definido e largo na energia de interação entre duas micelas e, como foi ressaltado por Israelachvili & Ninham (77) é perigoso inferir conclusões sobre o comportamento de um sistema de muitas partículas a partir deste mínimo no potencial de interação entre duas partículas.

De qualquer forma esse resultado não é muito significativo pois estamos realmente numa situação em que $z < 1$ e ocorre floculação; o valor $z = 1$ só poderia ocorrer por flutuações térmicas e não pode ser usado como condição de equilíbrio.

Podemos concluir dessa análise que, devido ao pequeno comprimento de Debye, ocorre blindagem das micelas e que a única barreira impedindo sua coalescência é a interação de volume excluído, que deve levar em conta não apenas a camada de contra íons de Stern mas também a camada de água de solvatação, bastante ligada à micela, estimada em $4 \text{ \AA}$ por micela em nosso caso.

A análise feita para liomiosofases tipo I (Figura 81-a) chegou essencialmente ao mesmo resultado, incluindo condições de floculação e interação de volume excluído incluindo água de solvatação. Embora seja difícil uma comparação entre os resultados dos cálculos para os dois tipos de liomiosofases nemáticas, pois a diferença na geometria do sistema leva a formalismos matemáticos bastante diferentes, tanto para a interação repulsiva como atrativa, também no caso de liomiosofases tipo I as curvas $|F_R|$ e $|F_A|$ apresentaram cruzamento para $\alpha > 0,1$. Para liomiosofases tipo I a interação de volume excluído inclui uma camada maior de água de solvatação ligada às micelas ($8 \text{ \AA}$ para cada micela cilíndrica ao passo que em nosso caso existem $4 \text{ \AA}$ para cada micela plana), o que está de acordo com o comportamento geral de liomiosofases: quantidade maior de água em fases hexagonais e menor em fases lamelares, já comentado anteriormente.

Nossos cálculos foram feitos para liomesofases nemáticas com presença de sal. Entretanto, se formos analisar o caso de liomesofases convencionais de sistemas binários anfifílicos/água, veremos que se o anfifílico for iônico a presença dos contra íons na água já fornece condições de alta força iônica. Como pode ser visto na tabela V.3, a contribuição dos contra íons é da mesma ordem que a contribuição do sal. Usualmente é admitido que os contra íons de micelas na fase hexagonal estejam totalmente ligados as micelas (Ekwall 75).

Portanto, liomesofases convencionais também devem estar em condições de floculação e aproximação definida por volume excluído; é por isso que a estabilidade de liomesofases em geral é totalmente determinada pela capacidade do anfifílico ligar água. É portanto o compromisso entre a interação atrativa de van der Waals, a interação de volume excluído e flutuações térmicas que determina a estabilidade desses sistemas.

Admitindo portanto que estamos em condições de floculação em liomesofases nemáticas surge a questão: porque não ocorre sempre formação de agregados grandes de micelas? A presença da banda interna (SAX) indica a existência de micelas isoladas e agregados pequenos de duas plaquetas e os resultados do capítulo anterior mostram que são as interações com as superfícies que provocam a formação de agregados grandes. Para esclarecer este ponto convém analisarmos em maior detalhe a interação atrativa em nosso sistema.

Admitindo blindagem praticamente total das micelas, V_R cai muito mais rapidamente que V_A e para $b > 10\text{\AA}$ podemos admitir $E \approx V_A$. A figura V.15 nos mostra um gráfico de V_A para valores grandes de b em unidades de $KT/\text{\AA}^2$. A energia atrativa depende da área das plaquetas e verifica-se que para plaquetas com raio $R = 250\text{\AA}$ temos $|V_A| < KT$ para $b > 25\text{\AA}$ enquanto para $R = 1000\text{\AA}$ temos $|V_A| < KT$ para $b > 65\text{\AA}$. Isso significa que se as plaquetas estiverem suficientemente afastadas a energia da interação atrativa será menor que a energia térmica. Entretanto, se elas chegarem a se aproximar a energia atrativa torna-se muito maior que KT e elas não mais se separam.

Como vimos no item V.1.2, os limites de BI indicam micelas isoladas separadas por uma camada de água de no mínimo 51 $\text{\AA}$ ou agregados de duas plaquetas separados por 72 $\text{\AA}$. Essas espessuras de água estão justamente nos limites para $|V_A| \approx KT$ para plaquetas com raio entre 250-500 $\text{\AA}$. Resultado bastante similar.

Fig. V.15 - Energia de interação atrativa para valores grandes da
meia separação entre as placas.

mililar foi obtido recentemente para liomesofases tipo I em nosso laboratório.

Isso define uma condição de equilíbrio bastante de-
licado em liomesofases nemáticas: estamos em condições de focu-
lagão e existe água em excesso, logo pode ocorrer segregação de
água e formação de agregados de micelas que mantêm apenas água de
solvatação, mas a energia de agitação térmica pode impedir esse
processo. Assim qualquer influência externa que tenda a orientar
as micelas ou a excluir água pode promover a formação de agrega-

Além disso a energia atrativa precisa ser maior
que a energia para quebra da ligação com a água. Como foi men-
cionado anteriormente (item IV.5) para sistemas fosfolípidos/água
com mais de 20% em peso de água existe uma água muito ligada de
solvatação, uma água quase livre e uma água de ligação intermediária;
espera-se situação análoga em liomesofases. Portanto, como
existe água entre as micelas, elas só coalescerão se a força a-
trativa for maior que as energias de interação com a água, sobre
a qual se tem muito pouca informação para os casos de água dita
livre e de ligação intermediária.

Para uma melhor elucidação desta questão de forma-
ção de agregados de micelas é importante levar em conta portanto
outro fator: a capacidade da micela ligar água. Se a interação
dominante é a de volume excluído, e a capacidade da micela em li-
gar ou não toda a água presente no sistema que vai determinar a
existência ou não de duas fases em equilíbrio, com concentrações
diferentes, como ocorre tipicamente em tactóides (Kruyt 52).

Convém lembrar aqui a informação conhecida de mem-
branas de fosfolípidos: sistemas homogêneos se formam até um má-
ximo de 40% de peso em água. Esse é o limite da capacidade de li-
gação do sistema e colocando-se mais água ocorre separação de fa-
ses, com agregados lamelares dispersos na água. Essa concentra-
ção de 40% em peso é também o limite de separação das fases li-
quido-cristalina e isotrópica no diagrama de fase dos sistemas bi-

nários sabões/água.

Temos também a evidência de segregação de água em
fases gel diluídas; os resultados de difração de raios X mostram
que a distância de repetição cresce linearmente com o aumento da
concentração de água até atingir um limite para 75% de água e de-
pois permanece constante, mostrando que a água em excesso não é
incorporada à estrutura lamelar. Nas fases coaguladas essa segrega-

sendo a ordem de grandeza da energia de interação entre as micelas e sua distância de separação D é possível fazer uma estimativa da ordem de grandeza da constante elástica k através de $k = E/D$.

V.2.3. Estimativa da constante elástica

Entretanto é bastante difícil no momento adicionar resultados quantitativos a estes argumentos qualitativos.

O papel do álcool na formação de liomesofases nemáticas é menos claro, mas deve ser o de alterar a capacidade de ligação de água às micelas, pois ele se encontra preferencialmente no interior delas. Por outro lado, existe evidência de que o processo de floculação em colóides liofílicos ocorre quando se acrescenta álcool a solução.

item 1.5.3.

que ocorre sempre no diagrama de fase para concentrações mais baixas de água que a forma cilíndrica, conforme já foi discutido no gar ao anfifílico a conformação micelar mais estável é a lamelar, sal: o sal liga parte da água. Sobreando menos água para se li- em liomesofases nemáticas por adição de pequenas concentrações de tamento explique o fato de ocorrer uma transição tipo I + tipo II Podemos admitir portanto que esse tipo de comportamento fase com menos água (Ladbrooke & Chapman 69).

Resultados de DSC em membranas indicam um comportamento desse tipo para o sal. Há ainda evidência de que a medição gel-CL em lecitinas muda na direção da região do diagrama de da que a concentração de sal cresce, o comportamento da transição gel-CL em lecitinas muda na direção da região do diagrama de

que se formam em liomesofases nemáticas.

lina é que pode estar sendo segregada dos agregados de micelas anteriormente ligada a micela, se ligar ao sal, e esta solução se e o mais provável é que a água em excesso, e mesmo parte da água O sal e o anfifílico competem na ligação da água

influência desses aditivos.

está na capacidade do sistema ligar a água em excesso através da troito e/ou álcool. Parece claro portanto que o ponto crítico de 50% em peso de água, mas exigem a adição suplementar de ele-

Mesofases liotrópicas nemáticas formam-se com mais res (Vincent & Skoulios 66).

ção ocorre espontaneamente para concentrações de água muito meno

Assim entre micelas dentro de agregados, admitindo-se $H = 0,02 \text{ erg/cm}^2$ e $D = 10 \text{ \AA}$, para plaquetas de raio $R = 500 \text{ \AA}$ teríamos $K = 1,5 \cdot 10^{-5}$ dinas, uma ordem de grandeza maior que em CL termostáticos, indicando um acoplamento muito grande de entre as micelas dentro de agregados grandes.

Já para micelas isoladas ou agregados pequenos de duas plaquetas teríamos H da ordem da energia térmica e $D = 50 \text{ \AA}$, donde $K = 0,8 \cdot 10^{-7}$ dinas, uma ordem de grandeza menor que em CL termostáticos, indicando um acoplamento relativamente fraco entre micelas isoladas e entre pequenos agregados.

Portanto as respostas de cristais líquidos liotrópicos nemáticos e perturbações externas dependerão criticamente da formação de agregados de micelas e não é trivial definir a aplicabilidade da teoria elástica contínua a esses sistemas.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Nosso intuito neste trabalho foi o de melhor fundamentar o modelo de agregados de micelas, proposto originalmente por nós para liomesofases nemáticas tipo II e posteriormente estendido ao tipo I, estudar alguns aspectos do comportamento de liomesofases nemáticas e abrir novas perspectivas para o trabalho que está sendo desenvolvido em cristais líquidos em nosso laboratório. Não tivemos, entretanto, a pretensão de esgotar todos os assuntos que nos propusemos a estudar.

Podemos resumir as conclusões deste trabalho nos seguintes itens:

1) Orientação Magnética de Liomesofases

A análise feita mostrou que essa orientação é devido à anisotropia da susceptibilidade magnética molecular do anfilílico. O efeito da anisotropia de forma das micelas é desprezível devido ao grau de ordem das cadeias carbônicas, que não podem ser consideradas em estado totalmente desordenado, como admitido por vários autores. Assim como em nemáticos e termotrópicos orientação magnética só pode ocorrer havendo acoplamento elástico entre as micelas. Separando-se o parâmetro de ordem molecular num parâmetro de ordem interno, relativo ao ordenamento das moléculas dentro da micela, e um parâmetro de ordem externo, relativo ao ordenamento das micelas, situa-se no mesmo intervalo parâmetros nemáticos liotrópicos e termotrópicos.

2) Difração de Raios X na Liomesofase Tipo II

Os resultados confirmam o modelo de agregados de micelas planas proposto. A presença da banda externa BB em 38 Å pode ser tomada como indicativa da formação de agregados de 10-20 micelas contendo apenas duas camadas de água de solvatação (~8Å) entre micelas. A formação de agregados é favorecida por efeitos de interface com paredes dos porta-amstras e com o ar e muito intensificada pela aplicação de campo elétrico.

Cálculos efetuados com modelos para a função densidade eletrônica $\rho(x)$ na direção normal ao plano das micelas indicam que a presença da banda interna BI na região de 80-140 Å na figura de difração é indicativa da existência de micelas isoladas e de agregados de duas plaquetas. Efeitos de orientação magnética residual ocorrem de forma análoga em BI e BB indicando processos de orientação similares tanto para micelas isoladas como para agregados de micelas; os processos de orientação e desorientação ocorrem coletivamente mas com tempos de relaxação muito grandes, de ordem de horas e mesmo dias.

3) Microscopia Óptica da Liomesofase Tipo II

Os resultados confirmaram o tipo de textura esperado em geometria ortoscópica. Em geometria conoscópica confirmou-se ser a amostra de axialidade positiva, mas foi verificada uma fraca biaxialidade, não mencionada anteriormente.

4) Difração de Raios X na Fase G a 18°C

Os resultados mostraram em baixo ângulo 3 reflexões de uma estrutura lamelar com parâmetro 31,4 Å e em alto ângulo raias características de cadeias carbônicas estendidas. Cálculos de intensidades a partir de modelos para $\rho(x)$ confrontados com as intensidades observadas permitem concluir por uma fase coagel com agregados lamelares, contendo apenas uma camada de água de solvatação entre lamelas, dispersos no excesso de água. As lamelas correspondem a bicamadas de cadeias estendidas incli-

nadas de ~40° em relação à normal.

O estudo das interações atrativa de van der Waals e repulsiva coulombiana entre micelas planas imersas num banho é letrolítico pela teoria de DLVO indica que estamos em condições de floculação e formação de agregados de micelas. Devemos então tanto incluir a água ligada de solvatação numa interação de volume excluído entre micelas. A energia atrativa para micelas homogeneamente distribuídas na mesofase é entretanto menor que kT , o que explica a formação de agregados ser determinada por intera

7) Estudo da Interação entre Micelas

Os resultados obtidos a partir da fase II evidenciam que ocorre separação das porções anfífilas e aquosa em estruturas de 2000 Å. Os resultados obtidos a partir da fase G mostram a transição de estruturas lamelares bastante perfeitas, com distância de repetição compatível com os resultados de raios X, para estruturas análogas às obtidas a partir da fase II. Os resultados dão apoio ao modelo de agregados; não está excluída entretanto a possibilidade de transição de fase no processo de resfriamento rápido, com deslocamento das estruturas observadas em relação ao diagrama de fases do sistema.

6) Microscopia Eletrônica de Réplicas por Criofratura

A análise térmica por DSC evidenciou três transições de fase ocorrendo, por aquecimento, em 0°C , 12°C e 24°C . A transição a 24°C entre as fases G e nemática T_N po II é devida à transição de ordenamento das cadeias carbônicas e seu calor latente concorda com o esperado para cadeias desse comprimento. Entretanto ela deve envolver necessariamente quebra dos agregados lamelares da fase G e introdução de água entre as lamelas. Além de desordenamento e rotação das moléculas anfífilas, por ter características diferentes da pré-transição observada em parafinas e sistemas fosfolípidos-água. A transição a 12°C deve envolver outros processos além de desordenamento e rotação das moléculas anfífilas, por ter características diferentes da pré-transição observada em parafinas e sistemas fosfolípidos-água. A transição a 0°C está associada com a fusão da água; o calor latente não indica a presença de água ligada às micelas mas sim a ocorrência de outros processos simultaneamente à fusão.

5) Transições de Fase do Sistema

ções com interfaces. Verifica-se que constantes elásticas variam do de um fator 100 são esperadas entre micelas conforme o grau de formação de agregados.

O estudo desenvolvido abre várias perspectivas para pesquisas em continuidade, que já foram ressaltadas no decorrer desta tese. Alguns tópicos nos parecem os mais relevantes no momento:

- estudo sistemático das fases abaixo da temperatura Krafft de fusão da porção parafínica, por difração de raios X, microscopia eletrônica e análise térmica.

- estudo dos tempos de resposta e das propriedades do meio anisotrópico para confronto com a teoria elástica contínua, e em particular estudo do efeito de Friederickz e da anisotropia diatômica.

- estudo da influência dos aditivos, em particular do sal, nas transições de fase do sistema.

A abordagem desses três tópicos já foi iniciada em dois trabalhos de doutoramento e um de mestrado em nosso laboratório.

REFERENCIAS

- R. Alben, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 13, 193 (1971).
- L.Q. Amaral, C.A. Pimentel and M.R. Tavares, Acta Crystallog. A34 (S4) S 188 (1978); IX Hungarian Diffraction Conference, Pecs, 1978, Collected Abstracts pg. 1.
- L.Q. Amaral, C.A. Pimentel, M.R. Tavares and J.A. Vanin, J. Chem. Phys. 71, 2940 (1979).
- L.Q. Amaral and M.R. Tavares, Mol. Cryst. & Liq. Cryst. Lett. 56, 203 (1980).
- L.Q. Amaral - Preprint IFUSP/P-224 (1980-a); 8th International Liquid Crystal Conference, Kyoto, Japan, 1980, Abstracts J-9 (pg. 407).
- L.Q. Amaral, Acta Crystallog. A37 (Suppl.) C-364 (1981).
- L.Q. Amaral, Preprint IFUSP/P-280 (1981-a).
- G.E.A. Aniansson, J. Phys. Chem. 82, 2805 (1978).
- L.V. Azaroff, Elements of X-Ray Crystallography (McGraw-Hill, USA, 1968).
- L.V. Azaroff, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 60, 73 (1980).
- R.R. Balmbra, J.S. Clunie and J.F. Goodman, Proc. Roy. Soc. A285, 534 (1965).
- M.F. Barnothy, Biological Effects of Magnetic Fields (Plenum Press, N.Y., 1964).
- E.M. Barrall II and J.F. Johnson, in Liquid Crystals & Plastic Crystals (John Wiley, N.Y., 1974), vol. 2, pp. 254-306.
- L.S. Bartell and D.A. Kohl, J. Chem. Phys. 39, 3097 (1963).
- E.R. Bates, Modern Magnetism (Cambridge, 1939).
- G.B. Birrell and O.H. Griffith, Arch. Biochem. Biophys. 172, 455 (1976).

- P.J. Black, K.D. Lawson and T.J. Flautt, *J. Chem. Phys.* **50**, 542 (1969).
- A. Blazek, *Thermal Analysis* (Van Nostrand Reinhold, London, 1973).
- N. Boccara, *Ann. Physique* **76**, 72 (1973).
- N. Boden, P.H. Jackson, K. McMullen and M.C. Holmes, *Chem. Phys. Lett.* **65**, 476 (1979).
- N. Boden, K. Radley and M.C. Holmes, *Mol. Phys.* **42**, 493 (1981).
- N. Boden, L.D. Clark, R.J. Bushby, J.W. Emsley, G.R. Luckhurst and C.P. Stockley, *Mol. Phys.* **42**, 565 (1981-a).
- S.L. Brenner and D.A. McQuarrie, *J. Theor. Biol.* **39**, 343 (1973); *Biophys. J.* **13**, 301 (1973).
- G.H. Brown, J.W. Doane and V.D. Neff, *A Review of the Structure and Physical Properties of Liquid Crystals* (CRC Press, Chemical Rubber Co., Cleveland, 1971).
- G.H. Brown and J.W. Doane, *Appl. Phys.* **4**, 1 (1974).
- G.H. Brown, ed., *Advances in Liquid Crystals* (Academic Press, vol. 1, 1975, vol. 2, 1976, vol. 3, 1978, vol. 4, 1979).
- G.H. Brown and J.J. Wolken, *Liquid Crystals and Biological Structures* (Academic Press, 1979-a).
- B. Cabane, *J. Physique* **42**, 847 (1981).
- J.A. McCammon and J.M. Deutch, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6675 (1975).
- F. Candau, J. Boutilier, F. Tripiet and J.C. Wittmann, *Polymer* **20**, 1221 (1979).
- F. Candau and J.C. Wittmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **56**, 171 (1980).
- D.Y.C. Chan, D.J. Mitchell, B.W. Niham and B.A. Palitthorpe, *Chem. Phys. Lett.* **56**, 533 (1978).
- S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, 1977).
- S. Chandrasekhar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **63**, 171 (1981).
- D. Chapman, R.M. Williams and B.D. Ladbroke, *Chem. Phys. Lipids* **1**, 445 (1967).
- D. Chapman, in *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, vol. 1, pp. 228-307 (John Wiley, 1974).

- J. Charvolin, A.M. Levelut and E.T. Samulski, J. Physique-Lettres 40, L-587 (1979).
- J. Charvolin and Y. Hendrikx, in Proc. Conf. on Liquid Crystals of 1 and 2-D Order and their Applications, eds. W. Helfrich and G. Hepke, Springer Series in Chem. Phys. (Springer Verlag, Berlin, 1980).
- J. Charvolin and Y. Hendrikx, J. Physique Lettres 41, L-597 (1980-a).
- D.M. Chen, F.Y. Fujiwara and L.W. Reeves, Can. J. Chem. 55, 2396 (1977).
- I. Chistyakov, in Adv. Liq. Crystals (Academic Press, 1975), vol. 1, pp. 143-68.
- D.W. McClure, J. Chem. Phys. 49, 1830 (1968).
- T. Daniels, Thermal Analysis (Kogan Page, London, 1973).
- D.W. Deamer, R. Leonard, A. Tardieu and D. Branton, Biochim. et Biophys. Acta 219, 47 (1970).
- P. Delord et J. Falguetrettes, C.R. Acad. Sci. Paris 260, 2468 (1965).
- P. Delord, J. Physique 30, C4-14 (1969).
- B.V. Deryaguin and L. Landau, Acta Phys. Chim. URSS 14, 633 (1941).
- P. Diehl and C.L. Khetrapal, in NMR-Basic Principles and Progress, vol. 1, pp. 1-96, eds. P. Diehl, E. Fluck and R. Kosfeld (Springer, Berlin, 1969).
- S. Doniach, J. Chem. Phys. 68, 4912 (1978); 70, 4587 (1979).
- P. Ekwall, L. Mandell, K. Fontell, J. Colloid & Interface Science 31, 508 (1969).
- P. Ekwall, in Adv. Liquid Cryst. (Academic Press, 1975), vol. 1, pp. 1-142.
- W. Eisner and R.D. Emswiler, Adv. in Liquid Crystals, vol. 2, pp. 73-172 (Academic Press, 1976).
- D.M. Engelman, J. Mol. Biol. 47, 115 (1970).
- J.L. Ericksen, Arch. Rational Mech. Anal. 4, 231 (1960); Trans. Soc. Rheol. 5, 23 (1961).
- J.L. Ericksen, Adv. Liquid Crystals, vol. 2, pp. 233-298 (Academic Press, 1976).

- 178.
- J. Faigneirettes, Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. 82, 171 (1959).
 - J. Faigneirettes and P. Delord, in Plastic Crystals and Liquid Crystals (John Wiley, 1974), vol. 2, pp. 62-79.
 - A.M. Figueiredo Neto and L.Q. Amaral, Preprint IFUSP/P-214 e P-215 (1980); 8th International Liquid Crystal Conference, Kyoto, Japan, 1980, Abstracts H-15P (pg. 313) e H-16P (pg. 314).
 - A.M. Figueiredo Neto and L.Q. Amaral, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 74, 109 (1981).
 - A.M. Figueiredo Neto, "Formação de agregados de micelas em cristais líquidos liotrópicos tipo I - Estudo por difração de raios X e outras técnicas", tese de doutoramento (IFUSP, 1981-a).
 - A.M. Figueiredo Neto and L.Q. Amaral, Preprint IFUSP/P-314 (1982); Preprint IFUSP/P-320 (1982).
 - P.J. Flory, Proc. Roy. Soc. A 234, 73 (1956).
 - P.J. Flory, J. Polym. Sci. 49, 105 (1961).
 - P.J. Flory, Science 188, 1268 (1975).
 - K. Fontell, in Liquid Crystals and Plastic Crystals (John Wiley, 1974), vol. 2, pp. 80-109.
 - A. Forge and J.E. Lydon, J. Colloid & Interface Sci. 59, 186 (1977).
 - B.J. Forrest and L.W. Reeves, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 58, 233 (1980).
 - B.J. Forrest and L.W. Reeves, Chem. Rev. 81, 1 (1981).
 - B.J. Forrest and L.W. Reeves, J. Am. Chem. Soc. 103, 1641 (1981-a).
 - F.C. Frank, Disc. Faraday Soc. 25, 19 (1958).
 - G. Friedel, Ann. Physique 18, 273 (1922).
 - F.Y. Fujiwara and L.W. Reeves, Can. J. Chem. 56, 2178 (1978).
 - F. Fujiwara, L.W. Reeves, M. Suzuki and J.A. Vanin, in Solution Chemistry of Surfactants, ed. K.L. Mittal (Plenum, 1979), vol. 1, p. 63.
 - F.Y. Fujiwara and L.W. Reeves, J. Phys. Chem. 84, 653 (1980).
 - F.Y. Fujiwara and L.W. Reeves, J. Phys. Chem. 84, 662 (1980-a).
 - B. Gallot et A. Skoulios, Kolloide Zeit. & Zeit. Polymere 208 (1), 37 (1966).

- H. Gaspardoux et J. Prost, *J. Physique* 32, 953 (1971).
- P.G. de Gennes, *J. Physique* 30, C4-65 (1969).
- P.G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 12, 193 (1971).
- P.G. de Gennes, *Sol. State Comm.* 10, 753 (1972); *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 21, 49 (1973).
- P.G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1974).
- J.F. Goodman and J.S. Clunie, in *Liquid Crystals and Plastic Crystals* (John Wiley, N.Y., 1974) vol. 2, pp. 1-23.
- G.W. Gray and P.A. Winsor, eds., *Liquid Crystals and Plastic Crystals* (Ellis Horwood, John Wiley & Sons, 2 volumes, 1974).
- G.W. Gray, in *Liquid Crystals and Plastic Crystals* (John Wiley, 1974-a), vol. 1, pp. 327-337.
- M.J. Grimsom and G. Rickayzen, *Mol. Phys.* 42, 767 (1981).
- A. Guinier and G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays* (John Wiley & Sons, N.Y., 1955).
- A. Guinier, *Theorie et Technique de la Radio-Cristallographie* (Dunod, Paris, 1956).
- C.B. Hall, *Introduction to Electron Microscopy* (McGraw-Hill, 1966).
- N.H. Hartshorne, in *Liquid Crystals and Plastic Crystals* (John Wiley, N.Y., 1974) vol. 2, pp. 24-61.
- Y. Hendrikx and J. Charvolin, *J. Physique* 42, 1427 (1981).
- H.J. Hinz and J.M. Sturtevant, *J. Biol. Chem.* 247, 6071 (1972).
- F.T. Hong, *J. Colloid & Interface Sci.* 58, 471 (1977).
- R.G. Horn and J.N. Israelachvili, *Chem. Phys. Let.* 71, 192 (1980).
- F. Husson, H. Mustachi and V. Luzzati, *Acta Crystal.* 13, 668 (1960).
- F.R. Husson and V. Luzzati, *J. Phys. Chem.* 68, 3504 (1964); *J. Colloid & Interface Science* 21, 534 (1966).
- P.C. Isola, L.W. Reeves and J.A. Vanin, in *Can. J. Chem.* 57, 1108 (1979).
- J.N. Israelachvili and B.W. Ninham, *J. Colloid & Interface Sci.* 58, 14 (1977).

- M.B. Jackson, *Biochem.* 15, 2555 (1976).
- R.E. Jacobs, B. Hudson and H.C. Andersen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 72, 3993 (1975).
- M.J. Janiak, D.M. Small and G.G. Shipley, *Biochem.* 15, 4575 (1976).
- A. Johansson and T. Drakenberg, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* 14, 23 (1971).
- A. Johansson and B. Lindman, in *Liquid Crystals and Plastic Crystals* (John Wiley, 1974), pp. 192-230, vol. 2.
- W.H. Jeu, *Solid State Physics*, Suppl. 14 (1978).
- K. Kalyanasundaram and J.K. Thomas, *J. Phys. Chem.* 80, 1462 (1976).
- F.E. Karasz and J.A. Pople, *J. Phys. Chem. Solids* 20, 294 (1961).
- H. Keller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 21, 1 (1973).
- C.L. Khetrapal, A.C. Kunwar, A.S. Tracey and P. Diehl, *NMR Studies in Lyotropic Liquid Crystals, NMR-Basic Principles and Progress*, vol. 9, eds. P. Diehl, E. Fluck and R. Kosfeld (Springer Verlag, 1975).
- E.A. Kosturin, *Sov. Phys. Cryst.* 14, 435 (1969).
- T.J. Krieger and H.M. James, *J. Chem. Phys.* 22, 796 (1954).
- H.R. Kruyt, in *Colloid Science I - Irreversible Systems* (Elsevier, 1952), cap. VII, pag. 326.
- B.D. Ladbroke and D. Chapman, *Chem. Phys. Lip.* 3, 304 (1969).
- R.G. Laughlin, in *Adv. Liq. Crystals* (Academic Press, 1978), vol. 3, pp. 42-148.
- K.D. Lawson and T.J. Flautt, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5489 (1967).
- J.B. Lennard-Jones and A.F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc. A* 169, 317 (1939); A170, 464 (1939).
- F.M. Leslie, *Quart. J. Mech. Appl. Math.* 19, 357 (1966); *Arch. Rational Mech. Anal.* 28, 265 (1968).
- F.M. Leslie, *Adv. Liquid Crystals*, vol. 4, pp. 1-82 (Academic Press, 1979).
- W. Lesslauer, J.E. Cain and J.K. Blaisie, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 69, 1499 (1972).

- † V.K. Levine and M.H.F. Wilkins, *Nature New Biology* 230, 69 (1971).
- L. Liebert, guest editor, *Liquid Crystals, Solid State Physics Supplement 14*, Adv. in Research and Applications, eds. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, N.Y., 1978).
- L. Liebert and A. Martinet, *J. Physique Lettres* 40, L-363 (1979).
- N.T. Liu and R.L. Kay, *Biochem.* 16, 3484 (1977).
- G. Lombardi, *For Better Thermal Analysis (International Confederation for Thermal Analysis, II Edition, Rome, 1979)*.
- K. Lonsdale, *Proc. Royal Soc. A171*, 541 (1939).
- R.C. Long Jr. and J.H. Goldstein, *J. Mag. Res.* 23, 519 (1976).
- G.R. Luckhurst, in *Liquid Crystals and Plastic Crystals* (John Wiley, 1974), vol. 2, pp. 144-191.
- Z. Luz and S. Meiboom, *J. Chem. Phys.* 59, 275 (1973).
- V. Luzzati, H. Mustachi and A. Skoulios, *Nature* 180, 600 (1957).
- V. Luzzati, H. Mustachi and A. Skoulios, *Disc. Faraday Soc.* 25, 43-50 (1958).
- V. Luzzati, H. Mustachi and F. Husson, *Acta Cryst.* 13, 660 (1960).
- V. Luzzati and F. Husson, *J. Cell Biology* 12, 207 (1962).
- V. Luzzati, in *Biological Membranes* (ed. D. Chapman, Academic Press, 1968) pg. 71-123.
- V. Luzzati, A. Tardieu and D. Taupin, *J. Mol. Biol.* 64, 269 (1972).
- V. Luzzati and A. Tardieu, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 25, 79 (1974).
- J.E. Lydon and D.G. Robinson, *Biochim. et Biophys. Acta* 260, 298 (1972).
- A.J. Mabis, *Acta Cryst.* 15, 1152 (1962).
- S. Mabrey and J.M. Sturtevant, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 73, 3862 (1976).
- R.C. Mackenzie, ed., *Differential Thermal Analysis* (Academic Press, London, N.Y., 1970) vol. 1.

- L. Mandell, K. Fontell and P. Ekwall, in Ordered Fluids and Liquid Crystals, eds. R.S. Porter and J.F. Johnson, Adv. Chem. Series 63, 89-124 (1967).
- S. Marcelja, Nature 241, 451 (1973).
- S. Marcelja, J. Chem. Phys. 60, 3599 (1974).
- S. Marcelja, Biochim. et Biophys. Acta 367, 165 (1974-a).
- S. Meiboom and Z. Luz, Mol. Cryst. & Liq. Cryst. 22, 143 (1973).
- D.L. Melchior, H.J. Morowitz, J.M. Sturtevant and T.Y. Tsong, Biochim. et Biophys. Acta 219, 114 (1970).
- B. Melly, J. Charvolin and P. Keller, Chem. Phys. Lipids 15, 161 (1975).
- F.M. Menger, Acc. Chem. Res. 12, 111 (1979).
- W.L. McMillan, Phys. Rev. 194, 1238 (1971).
- W.L. McMillan, Phys. Rev. A6, 936 (1972).
- M.F. Moody, Biophys. J. 14, 697 (1974).
- A.H. Morrish, The Physical Principles of Magnetism (John Wiley & Sons, 1966).
- L.N. Mulay, Magnetic Susceptibility (Interscience, 1963).
- A. Müller, Proc. Roy. Soc. A127, 417 (1930); ib. A138, 514 (1932).
- K. Nagai, J. Chem. Phys. 47, 4690 (1967).
- J.F. Nagle, J. Chem. Phys. 58, 252 (1973).
- J.F. Nagle, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 70, 3443 (1973-a).
- J.F. Nagle, Proc. R. Soc. London A337, 569 (1974).
- J.F. Nagle, J. Membrane Biol. 27, 233 (1976).
- J.F. Nagle and D.A. Wilkinson, Biophys. J. 23, 159 (1978).
- D.H. Napper and R.J. Hunter, in Surface Chemistry and Colloids (ed. M. Kerker), vol. 7, pg. 161 (Butterworths, London, 1975).
- J. Nehring and A. Saue, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 68, 1 (1972).
- B.W. Ninham and V.A. Parsegian, J. Theor. Biol. 31, 405 (1971).
- J. Okabayashi, M. Okuyama and T. Kitagawa, Bull. Chem. Soc. Japan 48, 2264 (1975).
- W. Olivares and D.A. McQuarrie, Biophys. J. 15, 143 (1975).

- † L. Onsager, Ann. N.Y. Acad. Sci. 51, 627 (1949).
- Orsay Liquid Crystals Group, Sol. State Commun. 9, 653 (1971).
- J.A. Osborn, Phys. Rev. 67, 351 (1945).
- C.W. Osse, Trans. Faraday Soc. 29, 883 (1933).
- A. Pacault, J. Hoarau et A. Marchand, in Adv. Chem. Phys., ed. I. Prigogine (Interscience, 1961), vol. III, pp. 171-238.
- P. Pacor and H.L. Spier, J. Am. Oil Chem. Soc. 45, 338 (1968).
- V.R. Paoli, "Sítios, bicamadas e colostericidade em cristais líquidos liotrópicos formados por micelas finitas de anfifílicos", tese de doutoramento (IQUSP, 1981).
- E.H. Pape and W. Kreutz, J. Appl. Cryst. 11, 421 (1978).
- V.A. Parsegian, Trans. Faraday Soc. 62, 848 (1966).
- V.A. Parsegian and B.W. Ninham, Nature 224, 1197 (1969).
- J.D. Parsons, Mol. Phys. 42, 951 (1980).
- M.C. Phillips, R.M. Williams and D. Chapman, Chem. Phys. Lipids 3, 234 (1969).
- P.J. Photinos, L.D. Yu and A. Saue, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 67, 277 (1981).
- J.A. Pople and F.E. Karasz, J. Phys. Chem. Solids 18, 28 (1961).
- R.G. Priest, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 60, 167 (1980).
- E.B. Priestley, P. Wojtowicz and P.J. Sheng, eds., Introduction to Liquid Crystals (Plenum Press, N.Y., 1974).
- D.A. McQuarrie, W. Olivares, D. Handerson and L. Blum, J. Colloid & Interface Sci. 77, 272 (1980).
- K. Radley, L.W. Reeves and A.S. Tracey, J. Phys. Chem. 80, 174 (1976).
- K. Radley and A. Saue, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 44, 227 (1978).
- K. Radley and A. Saue, Mol. Phys. 35, 1405 (1978-a).
- R.P. Rand, D. Chapman and K. Larsson, Biophys. J. 15, 1117 (1975).
- L.W. Reeves, Comunicação privada (1980).
- F.B. Rosevear, J. Am. Oil Chem. Soc. 31, 628 (1954); J. Soc. Cosmetic Chem. 19, 581 (1968).

- W. Rossi e L.Q. Amaral, 9ª Reunião da Sociedade Brasileira de Cristalografia, Poços de Caldas, 1981, Resumos IV.9, pg. 48.
- L.K. Runnels and C. Colvin, in Liquid Crystals, vol. 3 (eds. G.H. Brown and M.M. Labes), p. 209 (Gordon & Breach, 1972).
- H. Sackmann and D. Demus, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 21, 239 (1973).
- I. Sakurai, Y. Kawamura, A. Ikegami and S. Iwayanagi, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 77, 7232 (1980).
- P. de Santis, E. Giglio, A.M. Liquori and A. Ripamonti, J. Polymer Science A1, 1383 (1963).
- A. Saue and G. Englert, Phys. Rev. Lett. 11, 462 (1963).
- A. Saue, J. Colloid & Interface Sci. 58, 549 (1977).
- R.F. Schaefer, J. Chem. Phys. 49, 4168 (1968).
- E. Schechter, T. Gulik-Krzywicki and H.R. Kaback, Biochim. et Biophys. Acta 274, 466 (1972).
- H. Schindler and J. Seelig, Biochem. 14, 2283 (1975).
- J. Seelig, J. Am. Chem. Soc. 93, 5017 (1971).
- J. Seelig, Quart. Rev. Biophys. 10, 353 (1977).
- J. Seelig, H.U. Gally and R. Wohlgemuth, Biochim. et Biophys. Acta 467, 109 (1977-a).
- A.E. Skoulios and V. Luzzati, Acta Crystal. 14, 278 (1961).
- A.E. Skoulios, Acta Cryst. 14, 419 (1961).
- G.W. Smith, in Adv. Liq. Crystals (Academic Press, 1975), vol. 1, pp. 189-266.
- O. Söderman, G. Lindblom, L.B.A. Johansson and K. Fontell, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 59, 121 (1980).
- M.J. Spinaay, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 78, 680 (1959).
- P.A. Spegt, A.E. Skoulios and V. Luzzati, Acta Cryst. 14, 866 (1961).
- L.A. Staehelin, J. Ultrastructure Res. 22, 326 (1968).
- M.J. Stephen and J.P. Straley, Rev. Mod. Phys. 46, 617-704 (1974).
- G.T. Stewart, in Liquid Crystals and Plastic Crystals, vol. 1, pp. 308-326 (John Wiley, 1974).

- J.P. Straley, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 22, 333 (1973).
- J.A. Stratton, Electromagnetic Theory (McGraw-Hill, New York, 1941).
- E.C. Stoner, Phil. Mag. 36, 803 (1945).
- A. Sussman, in Liquid Crystals and Plastic Crystals, vol. 1, pp. 338-355 (John Wiley, 1974).
- M. Suzuki, "Estudo de solubilização em cristais líquidos liotrópicos por RMN", tese de doutoramento (IQUSP, 1979).
- C. Tanford, J. Phys. Chem. 76, 3020 (1972); 78, 2469 (1974).
- A. Tardieu and V. Luzzati, J. Mol. Biol. 75, 711 (1973).
- M.R. Tavares, "Estudo de mesofase liotrópica por difração de raios X em baixo ângulo", dissertação de mestrado (IFUSP, 1978).
- H. Träuble and D.H. Haynes, Chem. Phys. Lipids 7, 324 (1971).
- H. Träuble and H. Eibl, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 71, 214 (1974).
- J.R. Trudell, D.G. Payan, J.H. Chin and E.N. Cohen, Biochim. et Biophys. Acta 373, 436 (1974).
- V. Vand, Acta Cryst. 6, 797 (1953).
- J.A. Vanin, "A estrutura da formamida orientada em fase nemática liotrópica, estudada por RMN", tese de doutoramento (IQUSP, 1974).
- E.J.W. Verwey and J.T.G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (Elsevier, N.Y., 1948).
- J.M. Vincent and A. Skoulios, Acta Cryst. 20, 432; 441; 447 (1966).
- A. de Vries, Mol. Cryst. & Liq. Cryst. 10, 219 (1970).
- A. de Vries, J. Chem. Phys. 56, 4489 (1972).
- E.E. Wahlstrom, Cristalografia Óptica (Ao Livro Técnico, RJ, 1969).
- B.E. Warren, X-Ray Diffraction (Addison-Wesley Pub. Comp., Massachusetts, 1969).
- W. Wendlandt, Thermal Methods of Analysis (John Wiley & Sons, N.Y., 2nd. edition, 1974).
- M.H.F. Wilkins, A.E. Blaurock and D.N. Engelmann, Nature New Biology 230, 72 (1971).

- D.A. Wilkinson and J.F. Nagle, *Biochem.* 18, 4244 (1979).
- R. Williams, in *Liquid Crystals and Plastic Crystals* (John Wiley, 1974), vol. 2, pp. 110-121.
- P.A. Winsor, *Chem. Rev.* 68, 1-40 (1968).
- P.A. Winsor, in *Liquid Crystals and Plastic Crystals* (John Wiley, 1974), vol. 2, pp. 122-143.
- P.J. Wojtowicz, in *Introduction to Liquid Crystals* (Plenum Press, N.Y., 1974), pp. 333-350.
- M.M. Woolfson, *An Introduction to X-Ray Crystallography* (Cambridge, London, 1970).
- D.L. Worcester and N.P. Franks, *J. Mol. Biol.* 100, 359 (1976).
- C.R. Worthington, G.I. King and T.J. McIntosh, *Biophys. J.* 13, 480 (1973).
- S.H. Wu and H.M. McConnell, *Biochem.* 14, 847 (1975).
- C.S. Yannini, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4611 (1969).
- L.J. Yu and A. Saue, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4879 (1980).
- L.J. Yu and A. Saue, *Phys. Rev. Lett.* 45, 1000 (1980-a).
- H. Zöcher, *Trans. Faraday Soc.* 29, 945 (1933).
- R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* 39, 1714 (1963).