

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA

Efeito dos Íons da Série de Hofmeister em Sistemas Micelares

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo

SBI-IFUSP



305M810T3782

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3782

ex. 1

Vicente Pereira de Barros

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Rosângela Itri (Orientadora) *Rosângela Itri*

Profa. Dra. Maria Teresa Lamy Freund (IFUSP)

Prof. Dr. Maurício Baptista (IQUSP)

SÃO PAULO

2003

[Handwritten Signature]
Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

B277e

M

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Barros, Vicente Pereira de

Efeito dos Íons da Série Hofmeister em Sistemas
Micelares. São Paulo, 2003

Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo
Instituto de Física. Departamento de Física Aplicada

Orientador: Profa. Dra. Rosangela Itri
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Sistemas Micelares;
2. Íons da Série de Hofmeister;
3. Espalhamento de Raios - X;
4. Baixo ângulo;
5. Espalhamento de luz;

USP/IF/SBI-012/2003

Agradecimentos

Normalmente, esta é a parte do livro em que se agradece a todos os que contribuíram para a realização do trabalho.

Primeiramente, agradeço a Deus pelo sucesso alcançado na vida. Agradeço a minha família por tudo o que me deu e por estar sempre comigo, pronto a ajudar-me em qualquer situação. Agradeço a todos os funcionários do trabalho que me dão suporte e me ajudam a crescer e a aprender. Agradeço também aos amigos da UFRJ por toda a ajuda e dedicação ao trabalho durante o curso.

Por fim, agradeço aos professores que me ensinaram a estudar no Instituto de Física, especialmente ao Professor Fernando Tadeu de grande apoio durante o curso. Também agradeço aos meus amigos, em especial ao meu irmão, ao Alexandre.

“... não há limites para fazer livros, e o muito estudar é enfado da carne.”

Salomão em Eclesiaste capítulo 12 versículo 12 Bíblia versão ARA.

Este trabalho foi realizado em parte com o auxílio financeiro da FAPERJ.

Agradeço ao Professor Roberto de Sá, chefe do Laboratório de Biomecânica no Instituto de Física da UFRJ, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Física. Também agradeço ao Professor Roberto de Sá, chefe do Laboratório de Física, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Física. Também agradeço ao Professor Roberto de Sá, chefe do Laboratório de Física, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Física. Também agradeço ao Professor Roberto de Sá, chefe do Laboratório de Física, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Física.

Agradeço ao Professor Roberto de Sá, chefe do Laboratório de Física, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Física. Também agradeço ao Professor Roberto de Sá, chefe do Laboratório de Física, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Física.

Agradeço ao Professor Roberto de Sá, chefe do Laboratório de Física, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Física. Também agradeço ao Professor Roberto de Sá, chefe do Laboratório de Física, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Física. Também agradeço ao Professor Roberto de Sá, chefe do Laboratório de Física, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Física.

Agradeço ao Professor Roberto de Sá, chefe do Laboratório de Física, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Física. Também agradeço ao Professor Roberto de Sá, chefe do Laboratório de Física, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Física. Também agradeço ao Professor Roberto de Sá, chefe do Laboratório de Física, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Física.

Agradeço ao Professor Roberto de Sá, chefe do Laboratório de Física, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Física. Também agradeço ao Professor Roberto de Sá, chefe do Laboratório de Física, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Física.

Agradeço ao Professor Roberto de Sá, chefe do Laboratório de Física, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Física. Também agradeço ao Professor Roberto de Sá, chefe do Laboratório de Física, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Física.

Agradecimentos

Normalmente esta é a parte do trabalho em que o texto flui com mais facilidade e desenvoltura.

Agradeço primeiramente a Deus pela incrível oportunidade da vida.

Agradeço a minha família que soube tolerar as inúmeras ausências, mesmo com protestos significativos. Agradeço a todas as comunidades de cristão que eu faço parte, a IEAD em Jardim Marta pela atenção e o carinho de todos manifestos em suas orações, onde incluo minha noiva, aos irmãos da UBF pela presença cristã e dedicação ao trabalho da missão no campus.

Aos amigos da graduação que tornaram a estadia no Instituto de Física algo prazeroso e humano, em especial ao Fernando Tadashi pelo grande apoio computacional que sem ele este trabalho estaria comprometido (ou seria muito diferente), ao Alexandro Jacobi, Marcelo Maia e a Andrea Taschetto que estiveram até o fim da graduação e do mestrado junto comigo. E de um grande amigo que não esteve tão presente, mas suas sugestões sempre foram interessantes e me deixaram vendo o mundo de uma forma diferente, o André Fernando Soares de Godoy.

Ao Instituto Astronômico e Geofísico da USP pela compreensão na parte final deste trabalho, professora Cláudia Oliveira e Beatriz Barbuy.

A Rosângela Itri pela paciência e amizade na orientação.

A Professora Shirley Shereier pelo uso do Laboratório de Bioquímica no Instituto de Química, o Professor Mário Politi pelo uso do Laboratório de Cinética Rápida também do IQUSP, a Professora Maria Regina Alcântara do Grupo de Reologia em Sistemas Organizados pelas medidas de reologia e ao Professor Antônio José Palangana do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (Paraná) pelas medidas de refratometria e viscosimetria.

Aos professores do Instituto de Física em especial ao Professor Ricardo Galvão que acreditou em um aluno que não tinha muita "vocaçãõ" para continuar na Física.

Aos amigos do laboratório em especial ao Evandro Duarte e ao Wilker Caetano no apoio na química, ao Wanderlã Scopel pelas discussões, ao Fábio Furlan pela ajuda no editor de textos e o bom humor, ao Gian Carlo Brito pelas discussões sobre química e ao Leandro pelas divertidas conversas.

Aos irmãos de fé do Instituto de Física, ao Evaldo pelas dicas sobre Monte Carlo, ao Hannes pelas conversas edificantes, ao Anderson Jacomini pelas preocupações manifesta em todas as conversas.

Aos meus alunos que nos ajudam bastante em continuar motivado com o trabalho na Física.

A FAPESP pelo apoio financeiro.

Em suma para todos que puderam ajudar neste trabalho.

Resumo

Neste trabalho investigamos a influência que alguns íons da série de Hofmeister tem sobre as características estruturais de micelas *zwiteriônicas* de 3-(N-Hexadecil-N,N-dimetilamônio) propanosulfonato (HPS) e aniônicas de dodecil sulfato de sódio (SDS), ambas formadas em sistemas aquosos com concentração de 100 mM de surfactante. As técnicas utilizadas foram espalhamento de Raios - X a baixos ângulos (SAXS) e espalhamento dinâmico de luz (DLS). Os ânions estudados são classificados como caotrópicos (mais fracamente hidratados): cloreto (Cl^-), tiocianato (SCN^-), fosfato (H_2PO_4^-) e perclorato (ClO_4^-); e cosmotrópico (mais fortemente hidratado): sulfato (SO_4^{2-}), tendo sido adicionados à solução na forma de seus respectivos sais de sódio.

Micelas de HPS na ausência de eletrólito podem ser representadas por pequenos elipsóides prolatos de revolução (anisometria $\nu \approx 1,5$), com a menor dimensão do interior hidrofóbico ($R_{\text{par}} \approx 21 \text{ \AA}$) compatível com o tamanho da cadeia estendida de hidrocarbonetos (contração de cerca de 10 %) e espessura da camada dipolar $\sigma \approx 8 \text{ \AA}$, de acordo com os resultados de SAXS. A presença dos ânions caotrópicos (até 2 M) na solução aquosa não altera de maneira significativa as características intramicelares (R_{par} e σ), mas induz um certo crescimento micelar: $\nu \approx 1,8$ com a adição de Cl^- e SCN^- e $\nu \approx 2,0$ no caso do ClO_4^- , independente da concentração de sal. No caso do íon H_2PO_4^- , a micela de HPS cresce ($\nu \approx 2,0$) a 0,5 M de eletrólito e sofre uma transformação de forma esférica - cilíndrica na presença de 1 M de sal. Valores de diâmetros hidrodinâmicos obtidos com DLS concordam com as dimensões observadas por SAXS, com exceção do sistema micelar na presença de ClO_4^- aonde foi notado, através de medidas de reologia, um comportamento não-newtoniano das soluções micelares. Os resultados de SAXS indicam também uma partição seletiva dos ânions na camada dipolar *zwiteriônica* na sequência $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^-$. Tal afinidade com a camada dipolar deve ser mediada por forças de solvatação e formação de par iônico entre os ânions e os grupos amônio que residem próximos à interface polar/apolar da micela *zwiteriônica*.

A adição de 0,5 M de Na_2SO_4 na amostra de HPS favorece a formação de agregados maiores ($\nu \approx 2,4$) em geometria cilíndrica, provavelmente originada pela adsorção de íons Na^+ na superfície externa da micela, uma vez que o ânion SO_4^{2-} por ser cosmotrópico prefere residir no meio aquoso do que na camada dipolar micelar.

No caso de micelas de SDS, os resultados de SAXS evidenciam que estas também podem ser representadas por pequenos elipsóides prolatos ($\nu \approx 1,6$), com $R_{\text{par}} = 16,7 \text{ \AA}$ compatível com o tamanho da cadeia estendida e $\sigma \approx 7 \text{ \AA}$. A adição de NaCl , NaSCN , NaH_2PO_4 e NaClO_4^- (até 0,50 M) não altera as características intramicelares, com um pequeno aumento na anisometria micelar e expansão da camada polar. Esta deve ser consequência do fenômeno de condensação de cátions Na^+ na superfície das micelas aniônicas. Não foi observada nenhuma tendência à ligação de ânions nestas micelas. Os resultados de DLS confirmaram estas conclusões. A presença de 0,50 M de sulfato de sódio em micelas de SDS induz, possivelmente, uma transição de forma micelar esférica - cilíndrica.

Abstract

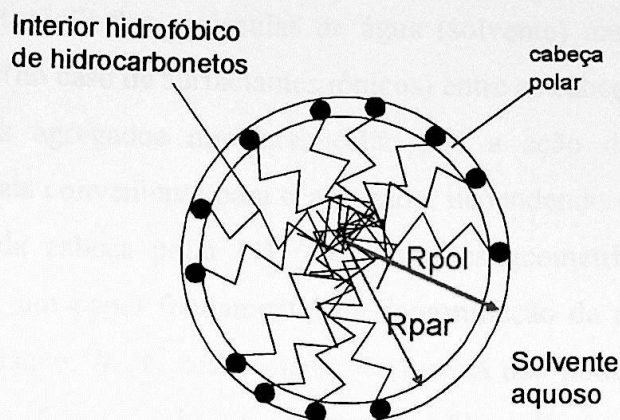
In the present work, the influence of some Hofmeister ions on two different micellar systems is investigated by means of small angle X-ray scattering (SAXS) and dynamic light scattering (DLS). The micelles were composed of 3-(N-Hexadecyl-N,N-dimethylammonium) propanosulphonate (zwitterionic, HPS) and sodium dodecyl sulphate (anionic, SDS), both at 100 mM in water. The studied anions are classified as caotropic (weaker hydrated): chloride (Cl^-), thiocyanate (SCN^-), phosphate (H_2PO_4^-) and perchlorate (ClO_4^-); and cosmotropic (stronger hydrated): sulphate (SO_4^{2-}), added to the solution in the sodium salt form.

HPS micelles, in the absence of electrolyte, can be represented as small prolate ellipsoids (anisometry $\nu \approx 1.5$), with the smallest dimension of the hydrophobic core ($R_{\text{par}} \approx 21 \text{ \AA}$) compatible to the length of the hydrocarbon extended chain (shrink of *circa* 10 %) and dipolar layer thickness $\sigma \approx 8 \text{ \AA}$, extracted from SAXS results. The presence of caotropic anions (up to 2 M) in the aqueous solution does not alter in a significant way the main intramicellar characteristics (R_{par} e σ), but induces micellar growth: $\nu \approx 1.8$ by adding Cl^- and SCN^- and $\nu \approx 2.0$ in the case of ClO_4^- , independent of salt concentration. For the ion H_2PO_4^- , the HPS micelle grows ($\nu \approx 2.0$) at 0.5 M electrolyte and has a shape transition from spheroidal to cylinder in the presence of 1 M salt. Hydrodynamic diameters values obtained by DLS agree with the dimensions observed by SAXS, except for the system in the presence of ClO_4^- where it has been noticed, by rheology measurements, a non-newtonian behavior of the micellar solutions. The SAXS results also indicate a specific partition of the anions in the zwitterionic dipolar layer following the sequence $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^-$. Such affinity to the dipolar layer must be mediated by solvation forces and ionic pair formation between the anions and the ammonia groups that reside near the polar/apolar interface of the zwitterionic micelle.

The addition of 0.5 M Na_2SO_4 in the HPS sample favors the formation of bigger aggregates ($\nu \approx 2.4$) in a cylindrical geometry, probably due to the adsorption of the ions Na^+ to the outer micellar surface, once the cosmotropic anion SO_4^{2-} might prefer to reside in the aqueous bulk rather than in the micellar dipolar medium.

In the case of SDS micelles, the SAXS results also evidence that these can be described as small prolate ellipsoids (anisometry $\nu \approx 1.6$), with $R_{\text{par}} = 16.7 \text{ \AA}$ consistent with the extended dodecyl chain length and $\sigma \approx 7 \text{ \AA}$. The addition of NaCl , NaSCN , NaH_2PO_4 and NaClO_4^- (up to 0.50 M) does not modify the main intramicellar characteristics, with a small increase in the micellar anisometry and an expansion of the polar head region. This must be a consequence of the condensation phenomenon that happens between the cations Na^+ and the anionic micellar surface. It has not been observed any anion binding tendency to the micelle. The DLS results are consistent with the SAXS findings. The presence of sodium sulphate 0.50 M in SDS micelles induces, possibly, a micellar shape transformation from spheroidal to cylinder.

Capítulo 1	1
Introdução.....	1
1.1-) Os íons da série de Hofmeister e suas interações com membranas modelo	6
1.2-) Motivações e estrutura do trabalho	13
Referências bibliográficas	17
Capítulo 2	19
Materiais e Métodos	19
2.1-) Materiais	19
2.1.1) Amostras compostas por 100 mM de HPS em água.....	19
2.1.2) Amostras compostas por 100 mM de SDS em água.....	21
2.2-) Métodos.....	22
2.2.1-) Espalhamento de Raios – X a Baixos Ângulos – SAXS	22
2.2.1.1-) Arranjo Experimental.....	22
2.2.1.2-) Método de Análise	24
2.2.2-) Espalhamento Dinâmico de Luz – DLS.....	29
2.2.2.1-) Arranjo Experimental e Metodologia de Aquisição de Dados.....	29
2.2.2.2-)Método de Análise	32
2.3-) Medidas adicionais: índice de refração e viscosidade (reologia).....	39
Referências bibliográficas	43
Capítulo 3	44
Amostras 100 mM de HPS em Água: Resultados e Discussões	44
3.1-) Influência da presença de cloreto de sódio na solução micelar	44
3.2-) Influência da presença de tiocianato de sódio na solução micelar.....	52
3.3-) Influência da presença de fosfato de sódio na solução micelar	54
3.4-) Influência da presença de sulfato de sódio na solução micelar	58
3.5-) Influência da presença de perclorato de sódio na solução micelar	60
Referências bibliográficas	67
Capítulo 4	68
Amostras 100 mM de SDS em Água: Resultados e Discussões	68
4.1-) Influência da presença de cloreto de sódio na solução micelar	68
4.2-) Influência da presença de tiocianato de sódio na solução micelar.....	73
4.3-) Influência da presença de fosfato de sódio na solução micelar	75
4.4-) Influência da presença de sulfato de sódio na solução micelar	77
4.5-) Influência da presença de perclorato de sódio na solução micelar	82
Referências bibliográficas	85
Capítulo 5	86
Conclusões.....	86
Referências bibliográficas	92
Apêndice A	93
Método de otimização da escolha dos parâmetros das simulações do fator de forma micelar.....	93
Referências bibliográficas	100



R_{par} = dimensão da parte parafínica, R_{pol} = dimensão total da micela que inclui as cabeças polares e água de hidratação

Figura 1. 1: Ilustração de uma micela direta

A formação da micela ocorre em uma determinada concentração conhecida com *concentração micelar crítica* (c.m.c). Nesta concentração, a qual depende da natureza do anfifílico, ocorrem bruscas alterações em algumas propriedades físicas do sistema, tais como tensão superficial, pressão osmótica e condutividade elétrica. Para que ocorra a formação das micelas, além da c.m.c o sistema precisa atingir uma temperatura adequada, chamada de *temperatura micelar crítica* (t.m.c), na qual há um grande aumento na solubilidade do anfifílico. Tal temperatura, que é característica de cada anfifílico, é também chamada por alguns autores de temperatura de Kraft [1]. Outros autores consideram a temperatura de Kraft como sendo aquela em que a solubilidade dos monômeros é igual à c.m.c., e a temperatura micelar crítica é o ponto em que a solubilidade total (dos monômeros mais micelas) aumenta abruptamente [2].

A estruturação de agregados micelares é regida basicamente por três fatores: a termodinâmica de auto-associação, as interações entre as moléculas constituintes dos agregados micelares e as interações entre os próprios agregados micelares.

Em termos da termodinâmica da auto-associação micelar, existem duas interações importantes. A primeira, denominada de interação hidrofóbica, atua entre as cadeias de

hidrocarbonetos e o solvente aquoso, tendo o efeito hidrofóbico como peça fundamental em sua compreensão. A segunda, denominada de interação hidrofílica, provém das “forças de hidratação” (ou “solvatação”) das moléculas de água (solvente) nas cabeças polares e das interações de Coulomb (no caso de surfactantes iônicos) entre as cabeças polares [3].

Desta forma os agregados micelares estão sob a ação de diversas forças, que determinam a forma mais conveniente para o agregado, dependendo do tamanho relativo das cadeias parafínicas e da cabeça polar [4]. As limitações geométricas do empacotamento molecular também têm um papel fundamental na determinação da resultante das forças no processo de auto-associação. A dimensão menor da micela não pode exceder $2l$, onde l é o comprimento da cadeia de hidrocarbonetos estendida. Além disso, existe a área ótima por cabeça polar, a_0 , determinada por um balanço delicado entre as componentes atrativas e repulsivas na interação entre as cabeças polares [3].

De acordo com Tanford [5], para uma cadeia saturada de hidrocarbonetos com n_c átomos de carbono, o comprimento efetivo da cadeia l é da mesma ordem ou menor que o tamanho molecular das cadeias totalmente estendidas l_{\max} , dado por:

$$l \leq l_{\max} \cong (1,54 + 1,265n_c) \text{ \AA} \quad (1.1)$$

Lembrando que o volume total V do interior parafínico de uma micela e o volume v_{par} de uma cadeia alquila mantêm entre si a mesma relação que a área superficial total da micela A e a suposta área ótima a_0 , temos que:

$$\frac{V}{v_{\text{par}}} = \frac{A}{a_0} = ag \quad (1.2)$$

onde ag é o número de agregação micelar. No caso de uma esfera temos,

$$\frac{\frac{4}{3}\pi l^3}{v_{\text{par}}} = \frac{4\pi l^2}{a_0} \Rightarrow \frac{v_{\text{par}}}{a_0 l} = \frac{1}{3} \quad (1.3)$$

e de uma maneira análoga para cilindros:

$$\frac{v_{\text{par}}}{a_0 l} = \frac{1}{2} \quad (1.4)$$

e estruturas lamelares.

$$\frac{v_{\text{par}}}{a_0 l} = 1 \quad (1.5)$$

O volume de uma cadeia alquila v_{par} pode ser escrita como [4, 5]:

$$v_{\text{par}} \cong (27,4 + 26,9n_c) \quad (1.6)$$

Desta forma, podemos perceber das expressões 1.3 – 1.5 que anfífilicos com cabeças polares pequenas e que apresente a razão $v_{\text{par}}/a_0 l \geq 1$, como alguns fosfolipídios (exemplo fosfatidiletanolamina) tendem a formar lamelas, bicamadas planas ou vesículas grandes, enquanto que anfífilicos com cabeças polares grandes como sabões e detergentes (por exemplo, SDS) formam, em geral, micelas aproximadamente esféricas na c.m.c e em concentrações baixas. Vale a pena ressaltar que no caso de micelas iônicas, o aumento da concentração e o efeito de aditivos podem resultar na formação de agregados cilíndricos ou planares se a área ótima por cabeça polar for reduzida. Como exemplo, podemos citar a blindagem eletrostática das cabeças polares iônicas por adição de sal à solução.

Na figura 1.2 apresentamos um esquema ilustrativo do empacotamento de moléculas anfífilicas. Valores intermediários da razão $v_{\text{par}}/a_0 l$ geram estruturas semelhantes às obtidas nos valores limites (1/3, 1/2 e 1).

O estudo de sistemas micelares é bastante importante do ponto de vista de aplicações nas indústrias de sabões, detergentes e cosméticos. Além disso, as interações que ocorrem em sistemas micelares, como atração entre cadeias de hidrocarbonetos e repulsão causada por interações eletrostáticas e de volume excluído entre os grupos polares das moléculas de

surfactante, são similares às interações que estabilizam membranas biológicas e estruturas terciárias de proteínas. Graças a estas similaridades, micelas vem sendo investigadas como modelos de membrana, com o intuito de mimetizar diferentes propriedades de sistemas biológicos mais complexos. Por exemplo, estudos sobre associação e solvatação de surfactantes e micelas em soluções aquosas podem ajudar no entendimento do papel da água em sistemas biológicos. O efeito da adição de íons em sistemas micelares pode ajudar na elucidação de problemas relacionados a seletividade e concentrações locais de íons na superfície da membrana, essenciais para o entendimento de permeação iônica através de bicamadas. Neste contexto, existe uma grande quantidade de trabalhos na literatura focalizando a ação de íons da série de Hofmeister em sistemas de membrana modelo. Descrevemos a seguir algumas características dos íons de Hofmeister, seguido de uma descrição das motivações deste trabalho.

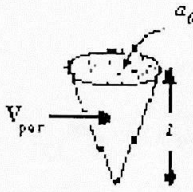
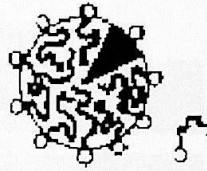
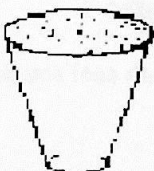
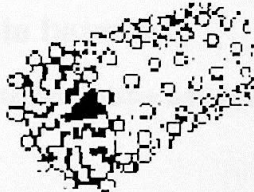
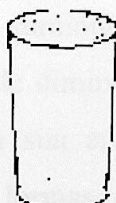
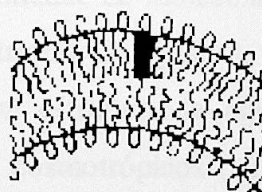
Anfifílico	v_{par}/a_0l	Forma de empacotamento	Estrutura formada
Anfifílicos com uma cadeia de hidrocarbonetos e uma cabeça polar grande	$<1/3$	Cone 	Micelas Esféricas 
Anfifílico com uma cadeia de hidrocarbonetos e uma cabeça polar pequena	$1/3 - 1/2$	Cone Truncado 	Micelas Cilíndicas 
Anfifílicos com duas cadeias de hidrocarbonetos, uma cabeça polar grande e cadeias fluidas	$1/2 - 1$	Cone Truncado 	Vesículas, Bicamadas Flexíveis 

Figura 1.2: Possíveis formas de empacotamento de moléculas anfifílicas [3].

1.1-) Os íons da série de Hofmeister e suas interações com membranas modelo

Os íons da série de Hofmeister são usados em várias aplicações como desenovelamento de proteínas, estruturação e desnaturação de macromoléculas biológicas [6]. A característica mais estudada nos íons da série de Hofmeister é a sua capacidade em alterar a estrutura da água, uma vez que eles tem a propriedade de modificar as ligações naturais da estrutura da mesma, tendo um efeito similar ao aumento da temperatura ou da pressão [7]. Desta forma, como os íons alteram a formação natural das pontes de hidrogênio, as moléculas de água se ordenam de forma diferente ao redor de cada íon. Assim, podemos classificar o íon como mais (menos) hidratado quanto mais (menos) moléculas de água se organizam ao seu redor. Na figura 1.3 temos uma ilustração deste efeito para alguns íons. Nela não estão representados alguns sais estudados como SCN^- e HPO_4^- em função de não termos encontrado uma classificação comparativa destes sais.

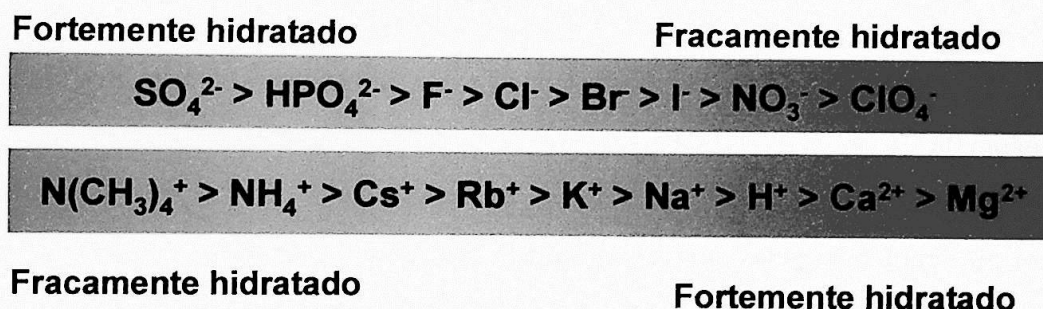


Figura 1. 3: Escala da propriedade de hidratação de alguns íons da série de Hofmeister na água. [8]

Denomina-se a atuação de certos íons em organizar mais moléculas de água ao seu redor como aumentar a estrutura da água e o inverso, diminuir a quantidade de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio ao seu redor, de diminuir a estrutura da água. Os íons da série de Hofmeister são classificados quanto a sua atuação na estrutura da água e propriedade de estabilizar proteínas [9, 10] de duas formas: os íons cosmotrópicos (sulfato (SO_4^{2-}), fosfato (HPO_4^{2-})) aumentam a estrutura da água e estabilizam proteínas enquanto os caotrópicos (tiocianato (SCN^-) e perclorato (ClO_4^-), por exemplo) decrescem a estrutura da

mesma e desestabilizam proteínas [9, 10]. Nesta classificação o íon cloreto (Cl^-) é o que apresenta o menor efeito sobre a estrutura de proteínas e da água.

No entanto, o conceito de estruturação da água não é restrito apenas ao efeito da quantidade de água organizada em volta do íon. Para tentarmos entender melhor o que significa a expressão “aumentar a estrutura da água” usemos um exemplo. A água é conhecida como um líquido organizado em uma estrutura tetraédrica [11]. Ao dissolver um sal na água, as interações íon-água compreendem três regiões distintas para o solvente: a) as moléculas adjacentes ao íon são fortemente orientadas e tem perda de liberdade de rotação; b-) a camada posterior de solvente pode ser fracamente afetada pelo campo eletrostático do íon e parcialmente orientada (camada de hidratação secundária) e c-) a uma grande distância do centro iônico, o campo eletrostático do íon é insignificante e a estrutura da água não é afetada pelo mesmo, conservando a estrutura tetraédrica característica da água pura.

Existem vários modelos que tentam explicar o comportamento ilustrado na figura 1.3. Com relação ao tamanho dos íons percebemos que ânions hidratam mais do que cátions para o mesmo raio iônico, pois no estado líquido as pontes de hidrogênio são formadas e rompidas inúmeras vezes e na presença de ânions os átomos de hidrogênio se aproximam mais do íon, mais eficientemente do que átomos de oxigênio, hidratando assim melhor o ânion [12]. Normalmente íons monovalentes com baixa densidade de carga (H_2PO_4^- , HSO_4^- , I^- , K^+ , Cs^+ , etc) que apresentam interação mais fraca com a água do que a chamada interação “água-água”, isto é interação de dipolo entre as moléculas de água, são caotrópicos. Em contrapartida, íons menores, com múltiplas cargas e com mais alta densidade de carga são cosmotrópicos, ou seja, são “estruturadores” da água, (SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , Mg^{2+} , etc) exibindo uma interação maior com a água do que a interação “água-água” [13]. A tabela 1.1 mostra diferentes densidades de carga em função do raio iônico para alguns ânions da série de Hofmeister. Estas explicações se utilizam da interação de Coulomb no líquido.

Tabela 1. 1: Raio iônico, densidade de carga superficial $\sigma = ze/4\pi r^2$ onde z número de eletrons, e carga do eletron e r o raio iônico, e classificação na série de Hofmeister para alguns ânions [14].

Ânion	Classificação de Hofmeister	Raio iônico (Å)	σ (mC/m ²)
SO ₄ ⁻²	Cosmotrópico	2,30	-482
Cl ⁻	-	1,82	-385
Br ⁻	Caotrópico	1,98	-325
NO ₃ ⁻	Caotrópico	1,96	-332
I ⁻	Caotrópico	2,24	-254
SCN ⁻	Caotrópico	2,20	-263
ClO ₄ ⁻	Caotrópico	2,36	-229

Outras interações usadas em teorias de líquidos são importantes na compreensão do comportamento dos íons da série de Hofmeister, sendo uma delas a interação entrópica. Podemos usar um exemplo para entendermos esta interação. Observando a figura 1.4, onde é ilustrado o fenômeno da difusão de partículas em um gás, na situação I as partículas B estão confinadas no primeiro compartimento da caixa e isoladas do outro compartimento pela membrana semi-permeável A. Na situação II, as partículas se difundem pela parede para preencher o outro compartimento. O movimento das partículas não é associado a uma força mecânica (causada por um potencial) mas sim pela variação da entropia do sistema. Desta forma certos autores associam o termo “forças entrópicas” para descrever fenômenos que têm seu comportamento determinado pela variação da entropia [15].

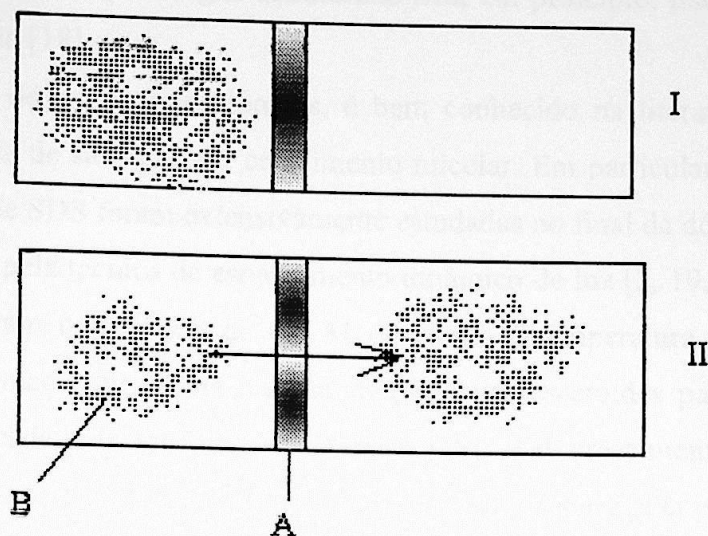


Figura 1. 4 Ilustração do fenômeno da difusão.

Este modelo tenta explicar porque certos íons são mais hidratados do que outros. Vejamos: cada elemento possui uma capacidade térmica, capacidade de absorver calor com a variação da temperatura, que é o produto da massa pelo calor específico. A partir da definição termodinâmica que associa o calor específico a volume constante C_v de uma dada substância à variação de entropia ΔS num sistema, gerada pela variação de temperatura do mesmo a partir de uma temperatura inicial T_i até a temperatura final T_f , temos [16]:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_v}{T} dT \quad (1. 7)$$

Podemos associar a presença de uma certa substância em um sistema a uma variação de entropia que causa um rearranjo das moléculas no líquido, no nosso caso a água. Neste contexto, íons que causem uma pequena variação da entropia, ou seja, não induzem uma grande desorganização das moléculas de água ao seu redor, são mais bem hidratados [17].

Uma maneira de se determinar o efeito estrutural que o íon provoca nas moléculas de água é através de medidas da entropia de hidratação do íon, ΔS_{hid} , e da viscosidade da água. Se ΔS_{hid} é negativa o íon é “estruturante” ou cosmotrópico, se é positiva o íon é caotrópico. Íons que aumentam a viscosidade em solução diluída são cosmotrópicos e os que diminuem

são caotrópicos, uma vez que a água estruturada terá, em princípio, maior viscosidade que a água não estruturada [18].

Em termos de surfactantes iônicos, é bem conhecido na literatura que a adição de grandes quantidades de sal induzem crescimento micelar. Em particular, adição de NaCl em micelas aniônicas de SDS foram extensivamente estudadas no final da década de 1970 e início da década de 1980 pela técnica de espalhamento dinâmico de luz [2, 19, 20, 21, 22, 23]. Estes trabalhos demonstram que adição de 0,6 M de NaCl (à temperatura da ordem de 25 °C) induzem a transformação de forma micelar de pequenos esferóides para agregados do tipo cilindro, acompanhada por crescimento micelar [19]. Tal crescimento é governado pela blindagem eletrostática da superfície micelar negativamente carregada pelos contra-íons Na^+ , através do decréscimo da repulsão eletrostática entre as cabeças polares de SDS possibilitando uma maior aproximação das mesmas. O mesmo efeito também foi observado pela adição de sal em micelas catiônicas [24, 25]. De fato, vários estudos tem demonstrado que a concentração local de contra-íons na superfície das micelas iônicas é muito maior que longe da interface, ou seja, no meio da solução aquosa [26], enquanto a de co-íons é pequena [27]. Mais que isto, não existem interações específicas de co-íons na interface, por exemplo, a concentração de ânions Cl^- e Br^- na interface de micelas de SDS é a mesma, podendo variar com o tipo de contra-íon (Na^+ , K^+ , por exemplo) [27]. Um trabalho recente sobre a atividade de água em soluções micelares de SDS na presença de eletrólitos adicionados [28] mostrou que as trocas nas propriedades da água no meio da solução são principalmente determinadas pelos ânions do sal, tal que Cl^- e ClO_4^- diminuem a atividade da mesma. Por outro lado, mudanças nas propriedades da água na superfície micelar de SDS são governadas pela natureza dos cátions presentes no sistema. Por exemplo, íons Na^+ e NH_3^+ decrescem a atividade enquanto íons K^+ e Mg^+ aumento a atividade da água [28], e a transição de forma micelar esfero-cilindro é dependente da concentração do eletrólito *versus* atividade da água.

Um efeito bastante interessante é a ligação de íons em interfaces “neutras”, em membranas de fosfolipídios [29, 14, 30, 31] e micelas *zwiteriônicas* [32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39]. Foi mostrado [40] que, em bicamadas de fosfolipídios *zwiteriônicos*, ânions monovalentes ligam mais que cátions monovalentes e ânions caotrópicos ligam mais que cosmotrópicos. Além disso, existe seletividade iônica tal que, por exemplo, ânions da série de

Hofmeister particionam preferencialmente nas regiões dipolares das membranas na sequência $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- \gg \text{NO}_3^-$ [14].

Do ponto de vista biológico, é interessante notar que a afinidade de ânions no tecido da tiróide aumenta na sequência $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ [41, 42], justificando a concentração de I^- no tecido tiroidal. O fator que parece ser correlacionado com a afinidade na ligação destes íons à superfície da membrana é a densidade de carga na superfície do ânion, como lista a tabela 1.1. Uma densidade de carga maior está correlacionada com uma constante de associação maior. Conforme já mencionado, a densidade de carga iônica influencia a propriedade dos íons perderem suas águas de solvatação. A ligação à superfície da membrana implica em alguma perda na camada de solvatação do ânion. Assim, ânions maiores com baixas densidades de carga perdem água de solvatação mais facilmente e se ligam à membrana com maior afinidade.

Estudos realizados sobre a ligação de eletrólitos em micelas *zwiteriônicas* mostram o mesmo efeito: existe seletividade de ânions da série de Hofmeister na interface *zwiteriônica* de HPS, por exemplo, na sequência $\text{OH}^- \ll \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ [32, 43] e na DDAPS (ácido n-dodeciltrimetilamonio propanosulfonato) na sequência $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{SCN}^- < \text{ClO}_4^-$ [39], sem alterar significativamente as características (tamanho e forma) das micelas *zwiteriônicas*. Estes dois sistemas diferem no tamanho da região hidrofóbica micelar, mas possuem o mesmo grupo hidrofílico (amônio propanosulfonato), de tal maneira que a camada dipolar é dividida numa superfície interna positivamente carregada (grupos NH_3^+) definindo aproximadamente a interface hidrofóbica/hidrofílica, e uma superfície mais externa negativamente carregada (SO_3^-), formando um dipolo orientado (figura 1.5 A) [33, 34]. Estudos de espalhamento de nêutrons demonstraram a extensão radial do dipolo de micelas *zwiteriônicas* do tipo-betaína com os grupos amônio e carboxilato na superfície interna e externa da camada dipolar, respectivamente [36]. Vale a pena mencionar que o tipo de cátion do eletrólito pode influenciar uma maior ou menor ligação do ânion na micela *zwiteriônica* [43].

Existem alguns modelos que tentam explicar a origem da seletividade dos íons em micelas *zwiteriônicas* [33, 34, 36]. Em particular, trabalhos recentes de Okada e col. [38, 39] em micelas de DDAPS mostram que estes efeitos podem ser descritos principalmente por duas contribuições: trocas na solvatação dos ânions quando estes migram da fase aquosa para a camada dipolar micelar e formação de par-iônico com os grupos catiônicos da micela. As

trocas na solvatação dominam principalmente a partição de ânions bem hidratados, enquanto ânions pobremente hidratados particionam na micela e se ligam mais devido à associação iônica [38, 39]. A ligação de origem eletrostática é facilmente entendida se considerarmos um modelo simples (figura 1.5 A) onde a densidade dos grupos positivamente carregados é maior que os negativamente carregados porque os primeiro estão mais próximos do centro micelar ($R_{par} < R_{total}$). O potencial eletrostático $\psi(r)$ a uma distância r do centro da micela, em uma camada esférica de raios R_{par} e R_{total} é então dado por:

$$\psi(r) = \frac{Ne}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{R_{total} - r}{R_{par}r} \quad \text{para} \quad R_{par} \leq r \leq R_{total} \quad (1.9)$$

enquanto

$$\psi(r) = 0 \quad \text{para} \quad r \geq R_{total} \quad (1.10)$$

onde N representa o número de cargas na superfície da micela (o número de agregação), ϵ a constante dielétrica na camada esférica. A equação 1.9 indica, portanto, que existe um potencial eletrostático positivo entre R_{par} e R_{total} que justifica qualitativamente a ligação de ânions na superfície mais interna da micela (próximo a R_{par} , figura 1.5 A). No entanto, existem limitações neste modelo, já que o mesmo não leva em conta a natureza dos ânions (tamanho propriedades de hidratação, etc). Mais ainda, sabemos que no sistema real devem ocorrer diferenças na constante dielétrica na camada esférica. Assim, ϵ seria um $\epsilon(r)$, o que também não é considerado neste modelo.

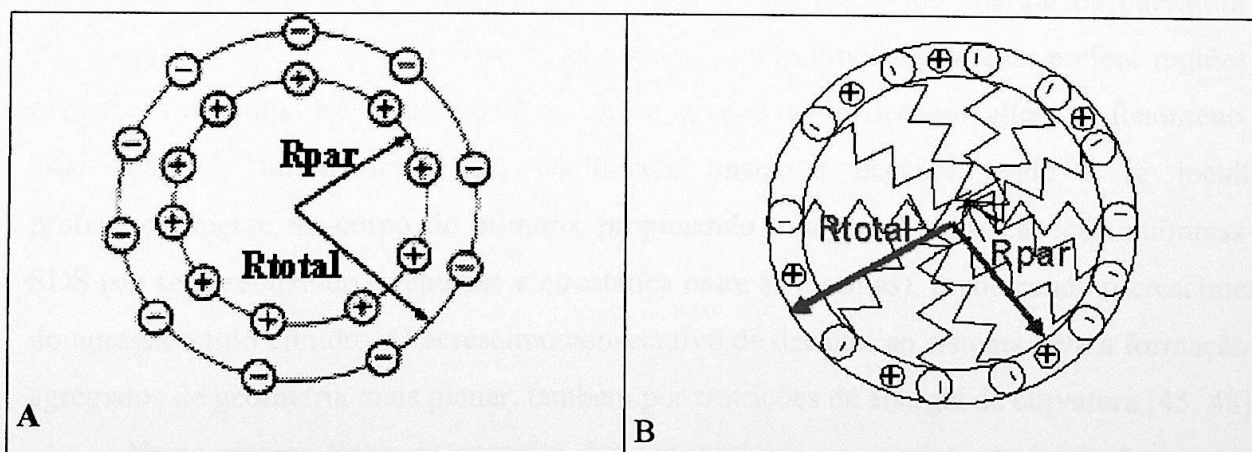


Figura 1. 5: Esquema ilustrativo de micela zwitteriônica (A) e aniônica (B).

1.2-) Motivações e estrutura do trabalho

O presente trabalho vêm em continuidade à linha de pesquisa que vem sendo desenvolvida no Laboratório de Cristalografia do IFUSP (Instituto de Física da Universidade de São Paulo) há alguns anos, focalizando o efeito de aditivos em micelas (aquosas e reversas) em fase isotrópicas e líquido-cristalinas.

No estudo de fases líquido-cristalinas foram investigadas por espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) as transições de fase isotrópica (I) \rightarrow nemática cilíndrica (Nc) \rightarrow nemática discótica (Nd) por influência da adição de decanol, que chamaremos de co-surfactante, a sistemas relativamente concentrados (0,90 M) de micelas de SDS em comparação à transição isotrópica (I) \rightarrow hexagonal (H) induzida por aumento significativo da concentração de SDS em água pura (1,4 M) [44]. Os resultados evidenciaram uma transformação de forma micelar esferóide \rightarrow agregado tipo cilindro \rightarrow agregado tipo disco (nas fases I \rightarrow Nc \rightarrow Nd) por aumento gradativo da razão molar [decanol]/[SDS], a uma razão molar [água]/[SDS] constante, enquanto micelas cilíndricas longas são formadas na transição I \rightarrow H por aumento da concentração de surfactante. Foram observados resultados similares de transformação de forma esfera \rightarrow cilindro \rightarrow disco por adição de decanol a micelas de SDS em baixas concentrações (cerca de 350 mM) [45]. A primeira troca na simetria, de agregados esferoidais para cilíndricos, pode ser entendida como consequência de crescimento micelar induzido pela adição de decanol [44, 46]. A transição de forma micelar esferoidal (elipsóide prolato) para esfero-cilindro é prevista segundo considerações de energia de curvatura da interface polar/apolar [47]. O decanol, por ter uma cabeça polar pequena, prefere regiões de pequena curvatura. Neste contexto, a adição gradativa de decanol altera o fenômeno de associação de tal maneira que, na micela mista, o decanol tende a se localizar preferencialmente no corpo do cilindro, propiciando a separação das cabeças aniônicas de SDS (ou seja, reduzindo a repulsão eletrostática entre as mesmas), favorecendo o crescimento do agregado tipo cilindro. O acréscimo consecutivo de decanol ao sistema leva a formação de agregados de geometria mais planar, também por restrições de energia de curvatura [45, 48].

Nesta mesma linha de pesquisa foi desenvolvido um projeto de iniciação científica [49] baseado no estudo do efeito da adição da decilamina ao sistema de SDS em razões

crescentes de [decilamina]/[SDS]. O objetivo consistia em verificar as mudanças na micela geradas por alterações na cabeça polar do aditivo (a decilamina possui uma cabeça polar maior que o decanol). Os resultados indicaram que não ocorrem grandes variações nas dimensões da micela.

Foi estudado também o efeito do anestésico local tetracaína (TTC) em sistemas micelares de SDS e HPS nas concentrações de 35 mM e 25 mM respectivamente por técnicas de SAXS, fluorescência e EPR (ressonância paramagnética eletrônica) [50]. Os resultados indicaram que em ambos os sistemas a droga era incorporada à micela. A TTC protonada se localiza mais próxima à interface polar/apolar das micelas, enquanto a forma desprotonada penetra mais no interior hidrofóbico micelar. A TTC, em ambas as formas, geram um aumento da organização molecular nas micelas de SDS, o que não é observado de forma tão clara nas micelas de HPS. Não foi verificada nenhuma mudança significativa no tamanho e na forma das micelas de ambos os surfactantes com a adição da TTC.

A investigação do efeito de outra droga farmacológica em sistemas micelares foi centrada na incorporação do anti-depressivo clorpromazina (CPZ) em micelas de SDS [51]. Os resultados indicaram que a presença da CPZ protonada causa mudanças consideráveis no tamanho e na forma micelar. Para os sistemas menos concentrados de SDS (40 mM) as micelas têm a forma de pequenos elipsóides prolatos de revolução com anisometria (razão entre eixo maior e menor da micela, ν) da ordem de 1,5. A adição da CPZ na razão de 1 molécula de CPZ para 8 monômeros de SDS induz um crescimento micelar e uma mudança de forma para agregados do tipo cilindros. Aumentando-se a concentração de SDS no meio micelar (100 mM) notamos a formação de cilindros maiores com $\nu=4$. O aumento das dimensões micelares com a adição da droga está relacionado com o efeito da blindagem das micelas aniônicas causado pela incorporação da droga catiônica e localização da mesma próxima à cabeça polar do SDS.

Foi estudada também a influência da uréia (5M) em micelas reversas compostas do surfactante AOT (bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio)/*n*-Hexano/água, por SAXS e por espalhamento estático de luz [52]. Verificou-se que as características das micelas se conservavam (tamanho e forma) da micela, mas a presença da uréia induzia o aparecimento de forças atrativas no sistema, influenciando a flexibilidade interfacial das micelas reversas [53].

Assim, em continuidade à linha de pesquisa do estudo de membranas modelos (micelas) na presença de aditivos, este projeto tem como objetivo estudar o efeito de alguns íons da série de Hofmeister em sistemas micelares compostos por HPS (*zwiteriônico*) e SDS (aniônico). As estruturas químicas destes surfactantes são apresentadas na figura 1.6. A figura 1.5B inclui um desenho esquemático de uma micela aniônica de SDS.

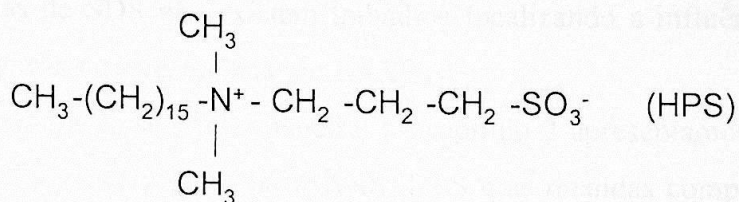
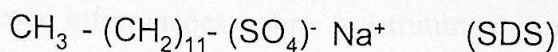


Figura 1. 6: Surfactantes estudados neste trabalho.

Em micelas de HPS, focalizamos o efeito que a adição de alguns sais de sódio que possuem os ânions Cl^- , SCN^- , H_2PO_4^- , ClO_4^- e SO_4^{2-} , tem sobre as características estruturais das mesmas. A motivação desta dissertação ocorreu em função de um trabalho na literatura em que são investigados os efeitos de alguns ânions da série de Hofmeister sobre a ligação das formas protonada e desprotonada do anestésico local tetracaína (TTC) em micelas *zwiteriônicas*, por fluorescência, ressonância paramagnética nuclear eletrônica (RPE) e espalhamento de luz estático [54]. Os resultados mostraram que a ligação de ambas as formas da TTC aumenta com adição de sulfato e cloreto, mas decresce na presença de tiocianato e perclorato. Mais ainda, o peso molecular das micelas na presença do íon perclorato era muito maior do que o verificado nos demais sais em função dos agregados micelares formados serem maiores. Assim, com o intuito de confirmarmos este resultado através de outras técnicas que focalizem a estrutura das micelas e permitam uma análise das mudanças ocorridas com a presença do sal, utilizamos a técnica de espalhamento de raios-X a baixos ângulos SAXS complementada com dados de espalhamento dinâmico de luz (DLS).

No caso de micelas de SDS, sabemos que existe uma interação eletrostática predominante entre a superfície aniônica micelar e os contra-íons Na^+ . Entretanto, objetivamos observar se a presença de diferentes eletrólitos de sódio, ou seja, diferentes ânions, induzem mudanças na estrutura da água que alterem as características da formação micelar. A escolha dos íons se baseou no fato do íon SO_4^{2-} ser cosmotrópico enquanto os ânions SCN^- , ClO_4^- e H_2PO_4^- serem caotrópicos e o íon Cl^- possuir um efeito neutro nesta classificação. Usamos SAXS para nos fornecer informações sobre a estrutura dos agregados micelares formados. Confirmamos os resultados obtidos com a técnica de espalhamento dinâmico de luz. Vale a pena ressaltar que, embora existam alguns resultados antigos na literatura da adição de NaCl a micelas de SDS não existem trabalhos focalizando a influência de outros eletrólitos em micelas iônicas e *zwiteriônicas* por SAXS.

O trabalho se estrutura da seguinte maneira: no capítulo 2 apresentamos os conceitos básicos das técnicas utilizadas neste trabalho (SAXS, DLS e as medidas complementares de viscosimetria, refratometria e reologia). Nos capítulos 3 e 4 apresentamos e discutimos os resultados obtidos por SAXS e DLS para as amostras de HPS e SDS 100 mM em água respectivamente. As conclusões e perspectivas futuras encontram-se no capítulo 5. No apêndice A é apresentado o método de otimização da escolha dos parâmetros das simulações do fator de forma micelar usado na análise de SAXS.

Referências bibliográficas

- ¹ H. Wennerström & B. Lindman, *Phys. Rep.*, **52**, 1 (1979).
- ² N. A. Mazer & G. B. Benedek *J. Phys. Chem.*, **80**, 1075 (1976).
- ³ J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces". Academic Press: London 2^o Ed. (1991).
- ⁴ C. Tanford, "*The hydrofobic Effect*". Wiley: New York (1973).
- ⁵ C. Tanford, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3020 (1972).
- ⁶ M. T. Ru, S. Y. Hirokane, A. S. Lo, J. S. Dordick, J. A. Reimer & D. S. Clark, *J. Am. Chem Soc.* **122**, 1565 (2000).
- ⁷ C-X. Li, B. Park, J-S. Kim & H. Lee, *Fluid Phase Equil.*, **145** 1(1998).
- ⁸ Página <http://www.sbu.ac.uk/water/hofmeist.html>
- ⁹ Collins, K. D. & M. W. Washabaugh, *Q. Rev. Biophys.* **18**, 324 (1985).
- ¹⁰ M. W. Washabaugh, & K. D. Collin, *J. Biol. Chem.*, **261**, 12477 (1986).
- ¹¹ F. H. Stiling, *Science*, **209**, 451 (1980).
- ¹² M. F. Kropman & H. J. Bakker. *Science*, **241** 795 (2001).
- ¹³ N. Muller *J. Solution Chem.*, **17**, 661 (1988).
- ¹⁴ J. R. Rydall & P. M. Macdonald, *Biochemistry*, **31**, 1092 (1992).
- ¹⁵ J. N. Israelachvili, P. M. McGuiggan *Science*, **241** 795 (1998).
- ¹⁶ P. W. Atkins, "Physical Chemistry". Oxford University Press (1987).
- ¹⁷ H. L. Friedman & C. V. Krishnan, in F. Franks (Ed), "*Water A comprehensive treatise*", Vol. 3, Plenum Press, New York, (1973).
- ¹⁸ Y. Marcus, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **82**, 233 (1986).
- ¹⁹ C. Y. Young, P. J. Missel, N. A. Mazer, G. B. Benedek & M. C. Carey *J. Phys. Chem.*, **82**, 1375 (1978).
- ²⁰ P. J. Missel, N. A. Mazer, G. B. Benedek, C. Y. Young & M. C. Carey *J. Phys. Chem.*, **84**, 1044 (1980).
- ²¹ M. Corti, & V. Degiorgio, *J. Phys. Chem.* **85**, 711 (1981)
- ²² P. J. Missel, N. A. Mazer, G. B. Benedek, M. C. Carey *J. Phys. Chem.*, **87**, 1264 (1983).
- ²³ R. B. Dorshow, C. A. Bunton, & D. F. Nicoll, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1409 (1983).
- ²⁴ R. B. Dorshow, J. Briggs, C. A. Bunton & D. F. Nicoll, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2388(1982)
- ²⁵ G. Biresaw, D. C. McKenzie, C. A. Bunton, & D. F. Nicoli, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5144 (1985).
- ²⁶ J. Bocker, J. Brickmann, P. Bopp, *J. Phys. Chem.*, **98**, 712 (1994).
- ²⁷ I. M. Cuccovia, A. A. Neto, C. M. A. Wendel, H. Chaimovich & L. S. Romsted, *Langmuir*, **13**, 5032 (1997).
- ²⁸ E. Dutkiewicz, A. Jakubowska *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9898 (1999).
- ²⁹ B. A. Cunningham & L. J. Lis, *Bioch. et Biophys. Acta*, **861**, 237 (1986).
- ³⁰ B. A. Cunningham, W. Tamura-Lis, L. J. Lis & J. M. Collins, *Bioch. et Biophys. Acta*, **984**, 109 (1989).
- ³¹ R. Bartucci & L. Sportelli, *Bioch. et Biophys. Acta*, **1195**, 229 (1994).
- ³² S. Brochsztain, P. Berci Filho, V. G. Toscano, H. Chaimovich & M. J. Politi, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6781 (1990).
- ³³ M.S. Baptista & M. Politi *J. Phys. Chem.*, **95**, 5936 (1991).
- ³⁴ M. S. Baptista, I. Cuccovia, H. Chaimovich, M. Politi *J. Phys. Chem.*, **96**, 6442 (1992).
- ³⁵ N. Kamenka, M. Chorro, Y. Chevalier, H. Levy & R. Zana *Langmuir*, **11**, 3351 (1995).
- ³⁶ N. Kamenka, M. Chorro, Y. Chevalier, H. Levy & R. Zana *Langmuir*, **11**, 4234 (1995).
- ³⁷ N. Kamenka, M. Chorro, Y. Chevalier, H. Levy & R. Zana *Langmuir*, **12**, 3225 (1996).
- ³⁸ T. Matsudo & T. Okada, *Phys. Chem Chem. Phys.*, **1**, 3577 (1999).
- ³⁹ K. Iso & T. Okada, *Langmuir*, **16**, 9199 (2000).
- ⁴⁰ J. F. Tocanne & J. Tessié, *Biochim. Biophys. Acta*, **1031**, 111 (1990).
- ⁴¹ P. B. Schneider, J. Wolff, *Biochim. Biophys. Acta*, **94**, 114 (1965).
- ⁴² J. Wolff "Diminished Thyroid Hormone Formation: Possible Causes and Clinical Aspects", F. K. Schattauer Verlag, New York (1982).
- ⁴³ I. M. Cuccovia, L. S. Romsted & H. Chaimovich, *J. Coll. Interf. Science*, **220**, 96 (1999).
- ⁴⁴ R. Itri & L.Q. Amaral, *Phys. Rev. E*, **47**, 2551 (1993).
- ⁴⁵ C. V. Teixeira, R. Itri & L. Q. Amaral, *Langmuir*, **16**, 6102 (2000).
- ⁴⁶ W. M. Gelbart, W. E. McMullen, A. Masters & A. Ben - Shaul, *Langmuir*, **1**, 101 (1985).
- ⁴⁷ G. Taddei, L. Q. Amaral, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6102 (1992).
- ⁴⁸ L. Q. Amaral, O. Santini Filho, G. Taddei, N. Vila -Romeu, *Langmuir*, **13**, 5016, (1997)
- ⁴⁹ V. P. Barros "Estudo da estrutura micelar em fases isotrópicas de SLS em Água dopadas com decilamina." Iniciação Científica, IFUSP, (1998-2000).

- ⁵⁰ C.V. Teixeira, R. Itri, F. Casallanovo & S. Schreier, *Bioch. et Biophys. Acta*, **1510**, 93 (2001).
⁵¹ W. Caetano, E. L. Gelamo, M. Tabak & R. Itri, *J. Interf. Science*, **248**, 149 (2002).
⁵² C.L.C. Amaral, R. Itri & M. J. Politi, *Langmuir*, **12**, 4635 (1996).
⁵³ R. Itri, C. L. C. Amaral & M. J. Politi, *J. Chem. Phys.*, **111**, 7668 (1999).
⁵⁴ G. S. S. Ferreira, D. M. Perigo, M. J. Politi & S. Schreier *Phot. and Photobiol.*, **63**, 755 (1996).

2.1-) Materiais

2.1.1-) Síntese de nanopartículas de 100 nm de PPS em água.

Para a síntese das nanopartículas de PPS em água, foram utilizadas as seguintes condições: 100 mg de PPS em água desionizada e 100 mg de KPS em água desionizada. O sistema foi agitado em um banho de água a 70°C por 24 horas. Após a síntese, as nanopartículas foram lavadas com água desionizada para remover o excesso de KPS. As nanopartículas foram armazenadas em água desionizada a 4°C até serem utilizadas. Após a síntese, cada nanopartícula foi lavada com água desionizada por 24 horas para se garantir de a mesma maneira em condições de trabalho. Para a caracterização das nanopartículas, foram utilizadas as seguintes condições: 100 mg de PPS em água desionizada e 100 mg de KPS em água desionizada. O sistema foi agitado em um banho de água a 70°C por 24 horas. Após a síntese, as nanopartículas foram lavadas com água desionizada para remover o excesso de KPS. As nanopartículas foram armazenadas em água desionizada a 4°C até serem utilizadas.

Entre estes métodos, foram realizadas algumas modificações de procedimentos de síntese das nanopartículas de PPS em água. Os métodos de síntese das nanopartículas de PPS em água foram realizados em um volume de 100 mL de água desionizada e 100 mg de PPS em água desionizada. O sistema foi agitado em um banho de água a 70°C por 24 horas. Após a síntese, as nanopartículas foram lavadas com água desionizada para remover o excesso de KPS. As nanopartículas foram armazenadas em água desionizada a 4°C até serem utilizadas.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

Neste capítulo descrevemos inicialmente as amostras estudadas. A parte experimental do trabalho foi realizada com o emprego de duas técnicas diferentes: o espalhamento de Raios - X a baixos ângulos (SAXS) e o espalhamento dinâmico de luz (DLS). Apresentamos os princípios básicos destas técnicas e como foram utilizadas em nosso trabalho. Realizamos também medidas de índice de refração, de viscosidade e reologia de alguns sistemas micelares para melhor entendermos alguns dados de DLS, como descrito na última parte deste capítulo.

2.1-) Materiais

2.1.1) Amostras compostas por 100 mM de HPS em água.

Estudamos sistemas de HPS (Merck 99% de pureza) 100 mM em água bidestilada e deionizada em concentrações diferentes de sais de cloreto, perclorato, tiocianato, fosfato e sulfato de sódio.

A preparação das amostras consistiu na elaboração de uma amostra “mãe” de 100 mM de HPS em água que era distribuída em tubos de ensaios menores onde estavam contidas as massas de sais correspondentes à concentração desejada. As amostras eram agitadas mecânicamente até a solubilização total dos constituintes. Após a solubilização, deixava-se cada amostra repousar pelo menos 1 dia para se verificar se a mesma estava em equilíbrio termodinâmico, ou seja, não apresentava separação de fase. Toda a preparação de amostras foi feita em ambiente com temperatura controlada de 24 ± 1 °C.

Dentro deste contexto, foram realizadas medidas preliminares de solubilidade de soluções micelares na presença de concentrações crescentes dos sais estudados em intervalos de 0,50 M, com o intuito de checarmos a concentração limite de sal que poderia ser adicionada ao sistema. Mais ainda, procuramos sempre trabalhar abaixo deste limite, e investigar o efeito dos diferentes ânions da série de Hofmeister, à mesma concentração, nos sistemas micelares. A tabela 2.1 apresenta as concentrações de sais adicionadas ao sistema de HPS 100 mM em água

estudadas pela técnica de SAXS assim como a concentração limite de sal no qual o sistema permanecia em fase micelar sem precipitação.

Foram feitas duas séries de medidas de SAXS: uma realizada pela professora Rosângela Itri em 1998 no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas, onde foram obtidas curvas de SAXS de amostras menos concentradas (entre 0,5 e 1,0 M) de perclorato, cloreto e tiocianato de sódio, e outra em outubro de 2001 também no LNLS onde foram medidas amostras mais concentradas dos mesmos sais e também de 2 novos sais, o sulfato de sódio e o fosfato monossódico monohidratado. Os sais eram de procedência da Merck 99 % de pureza, exceção feita ao sal de perclorato de sódio com procedência Fluka (pureza de 99%).

Como realizamos primeiro medidas de SAXS e não observamos variações significativas na estrutura das micelas por efeito da concentração da maior parte dos sais adicionados, as medidas de DLS (tabela 2.1) foram feitas nas maiores concentrações de sal estudadas por SAXS. Apenas para amostras cujos resultados de DLS não eram claros, HPS em água na presença dos sais perclorato e fosfato de sódio (capítulo 3), foram feitas também medidas de DLS em concentrações menores de sal (tabela 2.1).

As medidas de DLS foram realizadas no laboratório de Cinética Rápida do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, conforme descrito no item 2.2.2.1.

Tabela 2.1: Concentração de sais de sódio nas soluções de 100 mM de HPS em água investigadas por SAXS e DLS, e a concentração limite de cada sal adicionado à solução para que a amostra se mantivesse em fase, à temperatura de 24 ± 1 °C (entre parênteses são descritos os limites de solubilidade dos sais em água pura [1]).

	Cosmotrópico		Caotrópico		
	[Na ₂ SO ₄](M)	[NaCl](M)	[NaSCN](M)	[NaH ₂ PO ₄] [*] (M)	[NaClO ₄](M)
100 mM HPS					
Amostras medidas por SAXS	0,5	0,5 ; 1,0 e 2,0	0,5 ; 1,0 e 2,0	0,5 e 1,0	0,5 e 1,0
Amostras medidas por DLS	0,5	2,0	2,0	0,5 ; 0,8 e 1,0	0,5 ; 0,8 e 1,0
Máxima concentração de sal	0,6 (2,0)	6,0 (6,2)	5,0 (18,7)	1,8 (6,9)	1,0 (16,7)

* As soluções de NaH₂PO₄ estavam em um pH de 4,0. Assim, a forma mais presente do íon deve ser H₂PO₄⁻ que é Caotrópico.

2.1.2) Amostras compostas por 100 mM de SDS em água.

Foram estudados sistemas de SDS (Merck 99% de pureza) 100 mM em água bidestilada e deionizada em concentrações diferentes de sais de cloreto, perclorato, tiocianato, fosfato e sulfato de sódio.

O procedimento para a preparação das amostras foi o mesmo utilizado para o sistema de HPS 100 mM em água (item 2.1.1).

Também realizamos medidas preliminares de solubilidade de soluções micelares de SDS na presença de concentrações crescentes dos sais estudados em intervalos de 0,25 M. A tabela 2.2 apresenta as concentrações de sais estudadas pela técnica de SAXS, bem como a concentração limite de cada sal no sistema SDS/água. Verificamos que a concentração limite em que o sal poderia ser adicionado ao sistema era sempre menor se comparada à concentração limite obtida no sistema de HPS em água e os valores da solubilidade dos sais em meio aquoso obtidos na literatura [1]. Tal fato se deve, conforme será discutido mais em detalhe nos próximos capítulos, à diferença de interação entre os íons com micelas *zwiteriônicas* e iônicas. É bem conhecido na literatura que a adição de sal a sistemas micelares iônicos propicia crescimento micelar significativo [2,3] devido ao efeito de blindagem das cargas superficiais pelos contra-íons. Em particular, dados de espalhamento de luz mostraram que no caso do sistema aniônico SDS (da ordem de 70 mM), à temperatura de 25 °C, a adição de 0.4 a 0.6 M de NaCl [2,3] e 0.4 M de NaClO₄ [4] induz uma transformação de forma micelar esfera-cilindro, seguida de crescimento acentuado da micela para concentrações maiores de sal. Neste contexto, formam-se micelas alongadas, com grande número de agregação, levando ao fenômeno de precipitação. O limite da concentração de sal adicionada ao sistema micelar é função da temperatura, de tal maneira que em altas temperaturas as micelas de SDS são pequenas esferas (de número de agregação pequeno) mesmo na presença de altas concentrações molares de sal [2].

Seguindo o mesmo procedimento utilizado no sistema de HPS, estudamos por DLS apenas as amostras com as maiores concentrações de sal medidas por SAXS (tabela 2.2). Como ficamos em dúvida sobre o efeito do sulfato de sódio que apresentou resultados diferentes das demais amostras (capítulo 4), realizamos medidas de DLS para o sistema SDS/água/sulfato de sódio numa concentração intermediária (tabela 2.2).

Todas as medidas de SAXS foram feitas no LNLS, em outubro de 2001.

Tabela 2.2: Concentração de sais de sódio nas soluções de 100 mM de SDS em água investigadas por SAXS e DLS e máxima concentração de cada sal possível na solução para que a amostra se mantivesse em fase, à temperatura de 24 ± 1 °C (entre parênteses são descritos os limites de solubilidade dos sais em água pura[1]).

	Cosmotrópico		Caotrópico		
100 mM SDS	[Na ₂ SO ₄](M)	[NaCl](M)	[NaSCN](M)	[NaH ₂ PO ₄]* (M)	[NaClO ₄](M)
Amostras medidas por SAXS	0,25 e 0,50	0,25	0,25	0,25 e 0,50	0,25 e 0,50
Amostras medidas por DLS	0,25 e 0,50	0,25	0,25	0,50	0,50
Máxima concentração de sal	0,8(2,0)	0,5(6,2)	0,5(18,7)	0,8(6,9)	0,5(16,7)

2.2-) Métodos

2.2.1-) Espalhamento de Raios – X a Baixos Ângulos – SAXS

Os processos de espalhamento envolvem uma relação inversa entre o tamanho dos centros espalhadores e o ângulo de espalhamento, de modo que nanopartículas coloidais (dimensões de cerca de 1 nm a 50 nm) que apresentam contraste de densidade (eletrônica para RX e massa para nêutrons) espalham em intervalos angulares muito pequenos (2θ entre 0,02 a 1,4 graus para comprimento de onda de 1,608 Å, por exemplo, utilizado neste trabalho).

2.2.1.1-) Arranjo Experimental

As medidas de espalhamento de raios – X a baixos ângulos (SAXS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, SP), à temperatura ambiente (22 ± 1)°C, com comprimento de onda de 1,608 Å, distância amostra-detector de 730,9 mm. As amostras eram injetadas em um porta-amostras, com janelas planas de mica colocadas perpendicularmente ao feixe incidente. Após cada medida experimental, a amostra era retirada e o porta-amostras lavado com fluxo de água destilada. Na figura 2.1 apresentamos um esquema ilustrativo da linha de SAXS do LNLS.

As curvas de SAXS obtidas (tempo de exposição entre 10 e 15 minutos) foram corrigidas por homogeneidade do detector (linear sensível à posição) e normalizadas levando em consideração o decréscimo da intensidade do feixe incidente durante a medida experimental. A seguir, subtraía-se o espalhamento parasita (solvente, no nosso caso a água) usando o seguinte procedimento:

$$I(q)_{\text{corrigida}} = I_{\text{amostra}} \cdot At_{\text{amostra}} - I_{\text{água}} At_{\text{água}} \quad (2.1)$$

onde: $I(q)_{\text{corrigida}}$ corresponde à intensidade de espalhamento da amostra corrigida considerando o espalhamento do solvente; I_{amostra} intensidade de espalhamento da amostra; $I_{\text{água}}$ intensidade de espalhamento da água; At_{amostra} atenuação da amostra e $At_{\text{água}}$ atenuação da água. Consideramos parasita apenas o espalhamento da água (várias medidas registradas pelo menos a cada intervalo de uma hora), pois testes preliminares mostraram que o espalhamento da água na presença dos sais era idêntico ao da água pura.

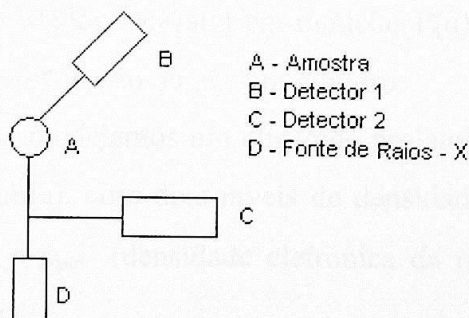


Figura 2. 1: Ilustração esquemática da linha de SAXS do LNLS. O detector 2 registra o decréscimo da intensidade do feixe e permite o cálculo da transmissão da amostra.

2.2.1.2-) Método de Análise

A intensidade de espalhamento de um sistema isotrópico composto por partículas globulares (razão axial menor que 3), é dada por: [5,6]

$$I(q) = kn_p P(q)S(q) \quad (2.2)$$

onde:

n_p = densidade numérica de partículas espalhadoras;

q = vetor de espalhamento, cujo módulo é: $q = \frac{4\pi s \sin(\theta)}{\lambda}$;

2θ = ângulo de espalhamento;

$P(q)$ = fator de forma das partículas;

$S(q)$ = função de interferência entre partículas.

k = fator instrumental.

Trabalhamos com micelas *zwiteriônicas* (carga total nula) e aniônicas, em baixas concentrações. As curvas de SAXS não apresentaram influência da função de interferência ($S(q) \rightarrow 1$). Assim, a análise dos dados consistiu em modelar $P(q)$ supondo que a micela seja representada por um esferóide de revolução ou por um cilindro.

No caso de um esferóide, modelamos um elipsóide prolato[7], de semi-eixos R_{par} (raio parafínico) e νR_{par} (ν = anisometria), com dois níveis de densidade eletrônica ρ_{par} (densidade eletrônica da região parafínica) e ρ_{pol} (densidade eletrônica da região polar) em relação ao solvente ρ_0 (figura 2.2) dada por

$$P(q) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} [(\rho_{par} - \rho_{pol})V_{par}v(R_{par}qg_1(\xi)) + (\rho_{pol} - \rho_0)V_{total}v(R_{par} + \sigma)qg_2(\xi)]^2 \cos(\xi)d\xi \quad (2.3)$$

$$e \quad v(u) = 3 \left[\frac{\sin(u) - u \cos(u)}{u^3} \right]$$

onde: ξ é o ângulo entre o eixo do elipsóide e o vetor de espalhamento q , V_{total} e V_{par} são os volumes das regiões total e da parte parafínica da micela, respectivamente,

$$\begin{aligned}
 g_1(\xi) &= (\cos(\xi)^2 + v^2 \text{sen}(\xi)^2)^{\frac{1}{2}} \\
 g_2(\xi) &= (\cos(\xi)^2 + v'^2 \text{sen}(\xi)^2)^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

v' é a razão axial da partícula inteira (incluindo a região polar), tal que $v' = \frac{(vR_{par} + \sigma)}{R_{par} + \sigma}$.

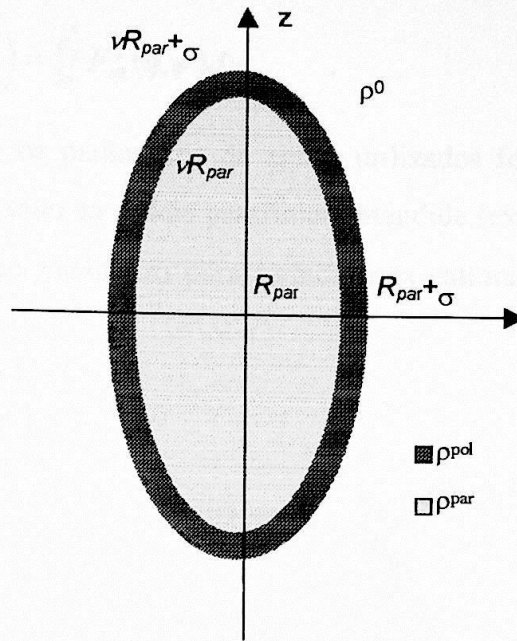


Figura 2. 2: : Modelo para uma micela elipsoidal. O eixo de revolução é z. A espessura σ da região polar é constante.

No caso de um cilindro, simulamos um cilindro de comprimento L com dois níveis de densidade eletrônica ρ_{par} e ρ_{pol} (seção transversal, figura 2.3) em relação ao meio ρ_0 (análogo ao modelo do esferóide), tal que [5]:

$$\begin{aligned}
 F_{cil}^2(q, \psi) &= 4(\rho_{par} - \rho_{pol})^2 V_{par}^2 \frac{\text{sen}^2(qvR_{par} \cos(\psi)) J_1^2(qR_{par} \text{sen}(\psi))}{(qvR_{par} \cos(\psi))^2 (qR_{par} \text{sen}(\psi))^2} \\
 &+ 4(\rho_{pol} - \rho_0)^2 V_{tot}^2 \frac{\text{sen}^2(qv_{tot} R_{total} \cos(\psi)) J_1^2(qR_{total} \text{sen}(\psi))}{(qv_{tot} R_{total} \cos(\psi))^2 (qR_{total} \text{sen}(\psi))^2}
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$

onde agora:

$v = \frac{L}{2R_{par}}$ é a anisometria da região de densidade eletrônica ρ_{par} do cilindro e $v_{tot} = \frac{L}{2(R_{par} + \sigma)}$; $\sigma = R_{total} - R_{par}$ e ψ é o ângulo formado entre o eixo longo do cilindro e o vetor de espalhamento, J_1 é a função de Bessel de primeira ordem e

$$P(q) = \langle |F_{cil}(q)|^2 \rangle = \int_0^\pi F_{cil}^2(q, \psi) d\psi \quad (2.6)$$

Nas equações 2.3 a 2.6 os parâmetros de ajuste utilizados foram R_{par} , que deixamos variar em torno do valor do tamanho da cadeia parafínica estendida (expressão 1.1), ρ_{pol} , σ , v e ρ_0 . Deixamos variar este último parâmetro para termos uma estimativa do efeito do sal na densidade eletrônica do meio aquoso.

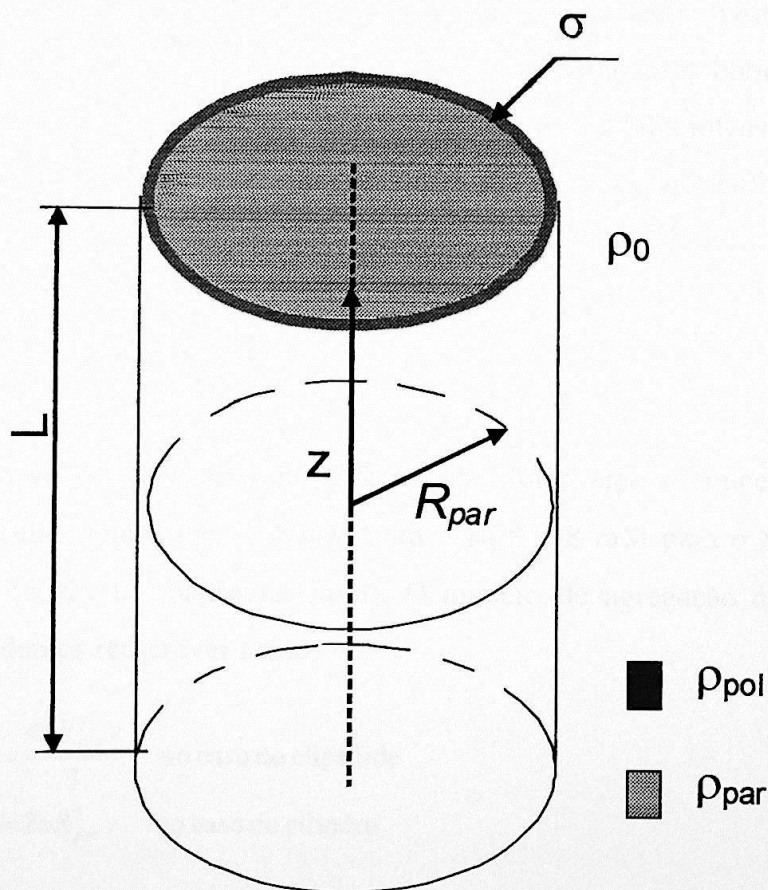


Figura 2. 3: Modelo de um micela representada por um cilindro de comprimento L, raio interno R_{par} e espessura da camada polar σ constante.

Foi desenvolvido um programa em linguagem PERL para a otimização da escolha dos parâmetros para a simulação do fator de forma. Era dada uma configuração inicial de parâmetros que gerava uma curva do fator de forma. Logo em seguida, o programa fazia incrementos e decrementos aleatórios destes parâmetros na busca da configuração que minimizava o χ^2 da curva simulada em relação à experimental, sendo χ^2 definido como:

$$\chi^2 = \sum_i^N \frac{(\hat{Y}_i - Y_i)^2}{S_i^2} \quad (2.7)$$

onde \hat{Y}_i são os pontos calculados pelo modelo, Y_i os dados experimentais, N número de dados obtidos e S_i incerteza no ponto experimental i . Maiores informações sobre este procedimento encontram-se no Apêndice A.

No entanto, mais de um conjunto de parâmetros poderia representar muito bem a mesma curva experimental. Assim, para conferirmos se o conjunto de parâmetros obtido era o correto utilizamos um outro parâmetro que correlaciona o arranjo experimental à intensidade espalhada através da equação 2.2. O parâmetro k aparece como um fator de normalização da curva modelada em relação à curva experimental, uma vez que n_p (eq. 2.2) pode ser calculada a partir da concentração molar do surfactante e do número de agregação como:

$$n_p = \frac{(C_{sol} - cmc) * N_{av}}{ag} \quad (2.8)$$

onde: C_{sol} = concentração de surfactante na solução em Molar, cmc = concentração micelar crítica do surfactante (utilizamos $c.m.c = 50\mu\text{M}$ para o HPS e 8 mM para o SDS [8]), N_{av} = número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ partículas /mol). O número de agregação ag é dado pelas expressões 1.2 que podemos reescrever como:

$$\begin{aligned} ag \cdot v_{par} &= \frac{4\pi R_{par}^3 v}{3} && \text{no caso do elipsóide} \\ ag \cdot v_{par} &= 2\pi R_{par}^3 v && \text{no caso do cilindro} \end{aligned} \quad (2.9)$$

onde v_{par} é o volume da cadeia de hidrocarbonetos dado por Tanford (expressão 1.7) [9], resultando em $v_{par} = 350 \text{ \AA}^3$ e 485 \AA^3 para SDS e HPS, respectivamente.

Como k inclui o fator instrumental, ele deve ser o mesmo para todas as amostras medidas se o conjunto de parâmetros obtidos forem corretos. Ou seja, o fator k deve permanecer inalterado para as várias curvas de SAXS obtidas com o mesmo arranjo experimental. Assim, calculamos o fator para uma amostra padrão com valores bem conhecidos na literatura (soluções aquosas micelares na ausência de sal [10]), e este foi mantido para todas as amostras dentro de uma incerteza de 10%. Desta forma encontrávamos os parâmetros dos modelos (elipsoidal ou cilíndrico) que melhor ajustavam os dados experimentais e mantinham o mesmo fator k . Mesmo para medidas realizadas em dias e arranjos experimentais diferentes, desde que tenhamos uma amostra padrão sendo realizada nos dois dias, podemos normalizar os dados experimentais por esta amostra e mantermos o valor k .

Estimamos também a densidade eletrônica do meio aquoso, considerando que todo o sal estaria diluído na água, tal que:

$$\rho_0 = \rho_{\text{água}} + \frac{N_{el}}{Vol_{sol}} \quad (2.10)$$

onde: $\rho_{\text{água}}$ corresponde à densidade eletrônica da água pura $0,327 \text{ e}/\text{Å}^3$ [11]. N_{el} corresponde ao número de elétrons contidos na massa de sal e Vol_{sol} ao volume de solvente. Por exemplo: em uma solução na presença de NaCl temos 28 elétrons para cada molécula de NaCl. Assim, em 1 mol de NaCl temos:

$$N_{el} = 28 \text{ e/molécula} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol} = 1,69 \times 10^{25} \text{ elétrons/mol}$$

Portanto, em 1 Molar de NaCl ($1 \text{ mol}/1 \text{ L}_{\text{solvente}} = 1 \text{ mol}/(10^{27} \text{ Å}^3)$), supondo que a densidade da água não se altera significativamente na presença dos sais [1]), temos:

$$\rho_{\text{sal}} = (1,69 \times 10^{25} \text{ e/mol}) \times (10^{-27} \text{ mol/Å}^3) = 0,0169 \text{ e/Å}^3$$

e

$$\rho_0 = (0,327 + 0,017) \text{ e/Å}^3 = 0,344 \text{ e/Å}^3$$

Todos os valores calculados são apresentados nas tabelas 3.4 e 4.2 dos capítulos 3 e 4, respectivamente.

2.2.2-) Espalhamento Dinâmico de Luz – DLS

Nos processos de espalhamento de luz temos uma informação das partículas suspensas em solução através das diferenças no índice de refração da solução, e da flutuação da intensidade de luz espalhada causada pelo movimento aleatório das partículas (movimento browniano). O espalhamento de luz nos fornece uma informação importante sobre as dimensões das partículas, conforme explicado a seguir.

2.2.2.1-) Arranjo Experimental e Metodologia de Aquisição de Dados.

As medidas de espalhamento dinâmico de luz foram realizadas no laboratório de Cinética Rápida do Instituto de Química da USP, em colaboração com o Prof. Mário José Politi, usando um equipamento da Brookhaven modelo BI-200 (Brookhaven Instrument Corp., Holtsville, NY) com laser de Argônio (potência 8 W, comprimento de onda de 512 nm).

As amostras eram colocadas em cubetas feitas de material transparente (quartzo) e expostas ao feixe de luz. As medidas foram feitas à temperatura de 25 °C.

Os fótons espalhados eram coletados em um detector posicionado a 90° da amostra e levados por fibra óptica a um fotodiodo para serem convertidos em pulsos elétricos. A figura 2.4 apresenta um diagrama simplificado do equipamento. A análise do sinal era feita por um correlador modelo BI 9000 AT.

Correlação é uma medida da similaridade entre duas quantidades. A correlação entre dois sinais $A(t)$ e $B(t)$ é definida como:

$$C(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(t)B(t+\tau)dt \quad (2.11)$$

sendo T o tempo de integração, t_0 o tempo inicial e τ o acréscimo no tempo; $A(t)$ e $B(t)$ são as amplitudes dos sinais variando no tempo. Se $A(t)$ e $B(t)$ são as mesmas funções, isto é, $B(t+\tau)$ é uma versão adiantada de $A(t)$, então $C(\tau)$ é chamada de função de autocorrelação.

No caso do espalhamento de luz, a intensidade de luz que chega ao detector colocado a uma posição angular fixa é $I(t)$ no instante t e $I(t+\tau)$ no instante $t+\tau$. Neste contexto, para sinais estacionários (sinais independentes do tempo inicial) e para sistemas ergódicos (sistemas nos quais as médias temporais são equivalentes a média das configurações dos sistemas), a função de autocorrelação pode ser escrita como:

$$C(\tau) = \langle I(0) | I(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} I(t) I(t - \tau) dt \quad (2.12)$$

onde $\langle I(0) | I(\tau) \rangle$ é a média das configurações do sistema.

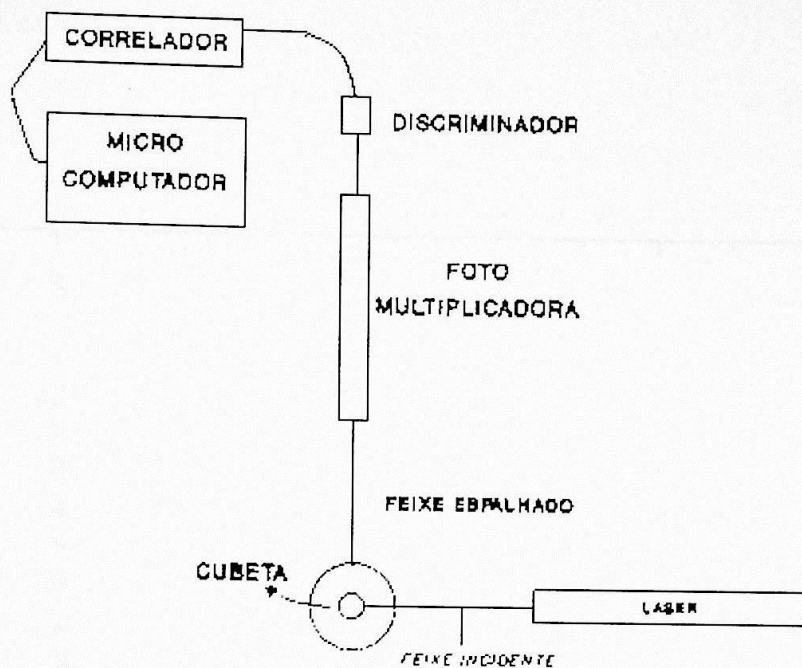


Figura 2. 4: Diagrama simplificado do equipamento de DLS

Experimentalmente a função $C(\tau)$ pode ser obtida com um integrador analógico. Entretanto, segundo o fabricante, a integração analógica pode levar a distorções na função medida. Assim, devido aos avanços da eletrônica digital e a natureza discreta dos fótons, torna-se útil aproximar a integral na equação (2.12) por uma soma finita de N produtos obtidos pela amostragem do sinal em intervalos discretos $\Delta\tau$ tal que:

$$C(\tau_j) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i n_{i-j} \quad j = 1, 2, 3, \dots, M \quad (2.13)$$

onde τ_j é o j -ésimo incremento temporal, n_i é o número de pulsos durante o tempo de amostragem $\Delta\tau$ centrado no tempo t , n_{i-j} é o número de pulsos durante $\Delta\tau$ centrado em $t-\tau_j$ e M é o número de canais correladores.

A figura 2.5 mostra um exemplo de uma função de autocorrelação $C(\tau)$ obtida experimentalmente para a amostra de HPS 100 mM em água com o equipamento de DLS descrito acima.

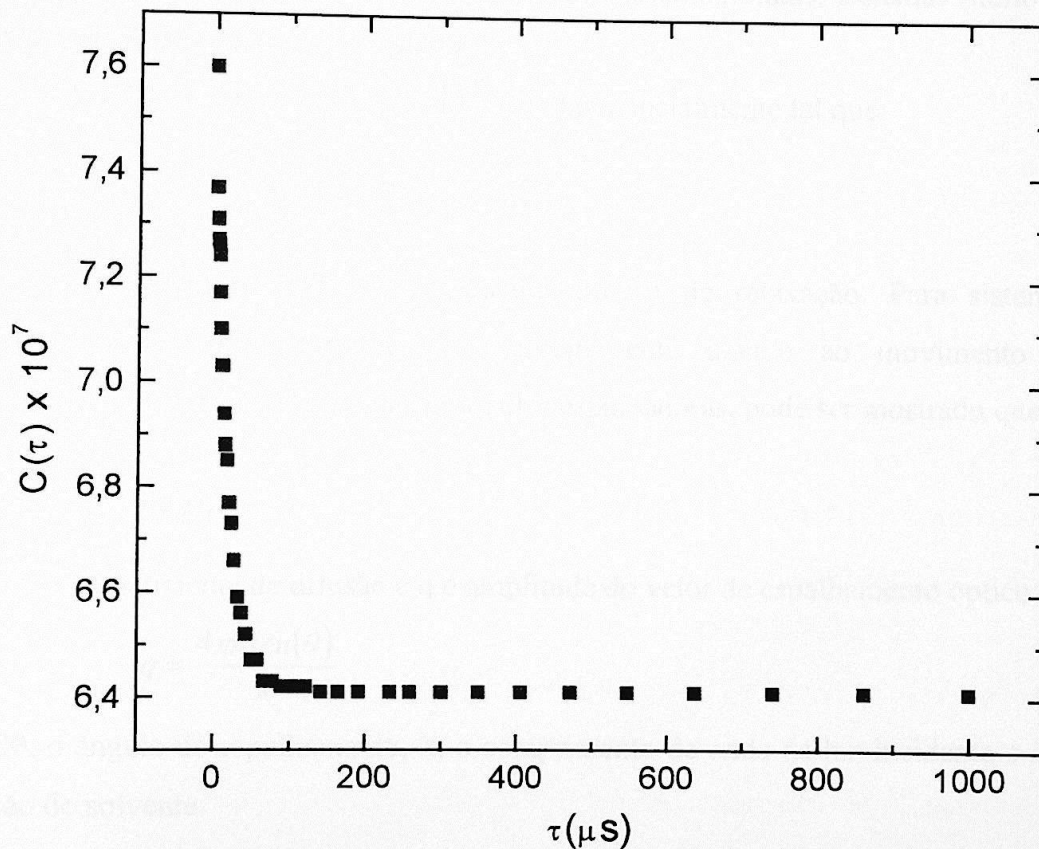


Figura 2. 5: Função de autocorrelação temporal da amostra de HPS 100 mM em água obtida por DLS.

2.2.2.2-)Método de Análise

O ponto de partida na análise da função de autocorrelação temporal $C(\tau)$ medida experimentalmente é associá-la à função de autocorrelação teórica através da relação de Siegert[12] como:

$$C(\tau) = B + f |g(\tau)|^2 \Rightarrow |g(\tau)|^2 = \frac{C(\tau) - B}{f} \quad (2.14)$$

onde B é a linha de base e f está relacionada com as propriedades do feixe de luz laser (coerência temporal e espacial) e da óptica do detector, sendo determinada durante o procedimento de ajuste da expressão 2.14, e $g(\tau)$ é a função de autocorrelação teórica normalizada. A relação de Siegert é raramente violada exceto quando existem poucos espalhadores ou o sistema é não-ergódico. Géis, vidros coloidais, sistemas muito interagentes são exemplos de sistemas não ergódicos.

A função de autocorrelação $g(\tau)$ decai exponencialmente tal que:

$$|g(\tau)| = \exp(-\Gamma\tau) \quad (2.15)$$

onde Γ é denominado de taxa de decaimento ou de relaxação. Para sistemas diluídos monodispersos, onde o decaimento é inteiramente devido ao movimento de difusão translacional do centro de massa das partículas espalhadoras, pode ser mostrado que [13]:

$$\Gamma = D_T q^2 \quad (2.16)$$

onde D_T é o coeficiente de difusão e q é amplitude do vetor de espalhamento óptico dado por:

$$q = \frac{4\pi n \sin(\theta)}{\lambda} \quad (2.17)$$

com 2θ , o ângulo de espalhamento, λ , o comprimento de onda da luz incidente e n o índice de refração do solvente.

Quando a distância entre os centros espalhadoras é pequena (sistema concentrado), o coeficiente de difusão translacional está também relacionado com a difusão mútua, sendo que a auto-difusão e a mútua variam diferentemente com a concentração dependendo das forças atrativas e repulsivas envolvidas no sistema. Para sistemas suficientemente diluídos, os 2

coeficientes se aproximam assintoticamente a um valor limite [13,14], $D_T \rightarrow D_0$, onde D_0 é dado pela relação de Stokes-Einstein[15].

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (2.18)$$

sendo k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura em K, η a viscosidade do meio em cP e R_h o raio hidrodinâmico da partículas. O equipamento era configurado inicialmente com valores de viscosidade para meios aquosos de 0,89 cP e índice de refração 1,33. Enfatizamos que a relação (2.18) é válida apenas para líquidos newtonianos.

No caso de sistemas polidispersos, a contribuição individual dos vários tamanhos de partículas medidas no sinal emitido fazem com que $g(\tau)$ seja uma combinação linear de funções exponenciais, dada por:

$$g(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (2.19)$$

onde $G(\Gamma)$ é uma função distribuição de intensidades normalizada que indica o peso de todas as classes de tamanho de partículas que estão representadas no sinal, com

$$\int_0^\infty G(\Gamma) d\Gamma = 1 \quad (2.20)$$

Existem 3 formas bem conhecidas na literatura[13,16] para se determinar Γ da expressão 2.19. Primeiro, para a obtenção de $G(\Gamma)$, e assim $g(\tau)$, podemos a princípio calcular a transformada inversa de Laplace da expressão 2.19. No entanto, existe sempre o problema de truncamento da transformada inversa devido a um intervalo finito de integração utilizado experimentalmente. Um outro caminho é assumir uma forma específica para $G(\Gamma)$ sendo necessário um conhecimento prévio do sistema de partículas estudado. Uma terceira maneira não assume uma função mas se baseia no formalismo estatístico das funções geradoras dos cumulantes e momentos, que iremos mostrar mais detalhadamente aqui. Maiores detalhes ver referências [13, 17].

A função geradora dos momentos é definida como $M(-\tau; \Gamma)$:

$$M(\tau; \Gamma) \equiv \overline{\exp(-\Gamma\tau)} = \langle g(\tau) \rangle \quad (2.21)$$

onde a barra significa a média sobre Γ , ponderada pela função distribuição $G(\Gamma)$ como apresenta 2.19. A distribuição de momentos $\mu_m(\Gamma)$ pode ser expressa como:

$$\mu_m(\Gamma) \equiv \frac{d^m}{d(-\tau)^m} (M(-\tau; \Gamma))|_{\Gamma=0} \quad (2.22)$$

A função geradora dos cumulantes $K(-\tau, \Gamma)$ é definida como:

$$K(\tau, \Gamma) \equiv \ln(M(\tau; \Gamma)) = \ln(\langle g(\tau) \rangle) \quad (2.23)$$

O cumulante de ordem m de Γ , $K_m(\Gamma)$, é o coeficiente de ordem m da expansão em série de MacLaurin de $K(\tau, \Gamma)$, isto é:

$$K_m(\Gamma) = \left[\frac{d^m}{d(-\tau)^m} \right] K(-\tau; \Gamma)|_{-\tau=0} \quad (2.24)$$

e

$$K(-\tau; \Gamma) = \sum_{m=1}^{\infty} K_m(\Gamma) \left[\frac{(-\tau)^m}{m!} \right] \quad (2.25)$$

Os cumulantes podem ser reescritos em termos dos momentos, usando:

$$K_1 = \left(\frac{d}{d(-\tau)} (\ln(\langle g(\tau) \rangle)) \right) = \int_0^{\infty} \Gamma G(\Gamma) d\Gamma = \bar{\Gamma} \quad (2.26)$$

Assim, o primeiro cumulante está associado ao raio hidrodinâmico médio a partir da expressões 2.16 e 2.18. Já o segundo cumulante está associado ao raio médio quadrático, de onde podemos encontrar a polidispersão associada ao desvio das dimensões das partículas a partir da conhecida expressão da variância, dada por:

$$S^2 = \overline{\Gamma^2} - \bar{\Gamma}^2 \quad (2.27)$$

Para ilustrarmos este procedimento, normalizamos os dados apresentados na figura 2.5 correspondentes à função de autocorrelação temporal da amostra de HPS 100 mM de acordo

com 2.14 e calculamos o $\ln|g(\tau)|$ como mostra a figura 2.6. Para fazermos a expansão em série de MacLaurin de $K(\tau, \Gamma)$ (eq.2.23), utilizamos um polinômio de ordem 10 na forma:

$$y(\tau) = A_0\tau + A_1\tau^2 + \dots + A_{10}\tau^{10} \quad (2.28)$$

Utilizamos o “software” Origin (versão 6.0) para calcularmos os coeficientes A_0, A_1, \dots, A_{10} que melhor se ajustassem à curva $\ln|g(\tau)|$. Tomando os termos correspondentes para o coeficiente de difusão médio (primeiro termo) e para a polidispersão (segundo termo) encontramos o valor médio do raio hidrodinâmico da partícula espalhadora de $(31 \pm 19) \text{ \AA}$.

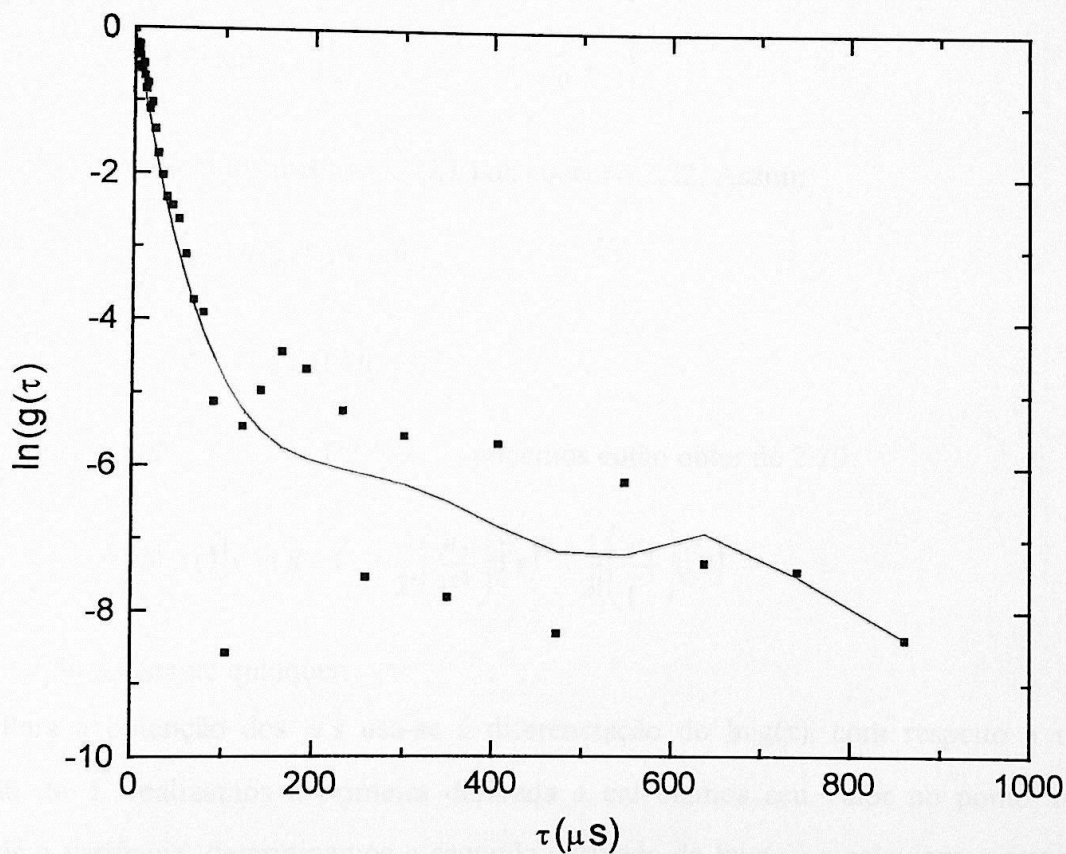


Figura 2. 6: $\ln |g(\tau)|$ da amostra de HPS 100 mM (pontos), feita uma expansão com 10 termos em série de potência (linha contínua) como descrito no texto.

Uma demonstração mais simples, no entanto menos formal, para a expansão dos cumulantes é dada por Pusey [14], onde se expande $\exp(-\Gamma\tau)$ na equação 2.19 em torno de $\exp(-\bar{\Gamma}\tau)$:

$$\exp(-\Gamma\tau) = \exp(-\bar{\Gamma}\tau) \exp[-(\Gamma - \bar{\Gamma})\tau] = \exp(-\bar{\Gamma}\tau) \cdot \left(1 - (\Gamma - \bar{\Gamma})\tau + \frac{(\Gamma - \bar{\Gamma})^2 \tau^2}{2!} - \frac{(\Gamma - \bar{\Gamma})^3 \tau^3}{3!} + \dots \right) \quad (2.29)$$

sendo o expoente $\bar{\Gamma}$ a razão de decaimento médio dada por:

$$\int_0^{\infty} \Gamma G(\Gamma) d\Gamma = \bar{\Gamma} \quad (2.30)$$

Substituindo a expressão 2.29 na 2.19 obtemos:

$$|g(\tau)| = \exp(-\bar{\Gamma}\tau) \left\{ 1 + \frac{\mu_2 \tau^2}{2!} - \frac{\mu_3 \tau^3}{3!} + \dots \right\} \quad (2.31)$$

onde μ 's são os momentos médios de $G(\Gamma)$ da equação 2.22. Assim:

$$\mu_1 \equiv \int (\Gamma - \bar{\Gamma}) G(\Gamma) d\Gamma = 0 \quad (2.32)$$

$$\mu_2 \equiv \int (\Gamma - \bar{\Gamma})^2 G(\Gamma) d\Gamma = S^2 \quad (2.33)$$

Como o $\ln(1+X) = X - 1/2 X^2 + \dots$, podemos então obter de 2.29:

$$\ln[\beta |g(\tau)|] = \ln \beta - \bar{\Gamma}\tau + \frac{1}{2!} \left(\frac{\mu_2}{\bar{\Gamma}^2} \right) (\bar{\Gamma}\tau)^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{\mu_3}{\bar{\Gamma}^3} \right) (\bar{\Gamma}\tau)^3 + \dots \quad (2.34)$$

onde β é uma constante qualquer.

Para a obtenção dos μ 's usa-se a diferenciação do $\ln|g(\tau)|$ com respeito a τ . Para a obtenção de $\bar{\Gamma}$ realizamos a primeira derivada e calculamos seu valor no ponto $\tau=0$. Para obtermos a variância, determinamos a segunda derivada de $\ln|g(\tau)|$ e calculamos seu valor em $\tau=0$. Na figura 2.7 apresentamos a primeira derivada (linha contínua nos primeiros pontos) tal que o programa "Origin" pudesse calcular um diferencial linear. Os valores encontrados a partir deste método nos forneceu um raio hidrodinâmico médio de $(35 \pm 10) \text{ \AA}$. Este procedimento diminui a polidispersão pois o mesmo não leva em conta a oscilação dos pontos mais distantes da curva.

Durante as medidas de espalhamento de luz ficamos inicialmente em dúvida sobre qual o método utilizado pelo equipamento que nos fornecia automaticamente os valores do diâmetro hidrodinâmico e da polidispersão das partículas coloidais estudadas. Então, seguimos os procedimentos descritos acima para a amostra de HPS 100 mM em água. O programa do equipamento nos forneceu um valor de $(36 \pm 5)\text{Å}$, o que nos indicou que o mesmo deve utilizar o método dos cumulantes. Outra particularidade é que o método dos cumulantes somente é válido para sistemas com polidispersão menor que 30%.

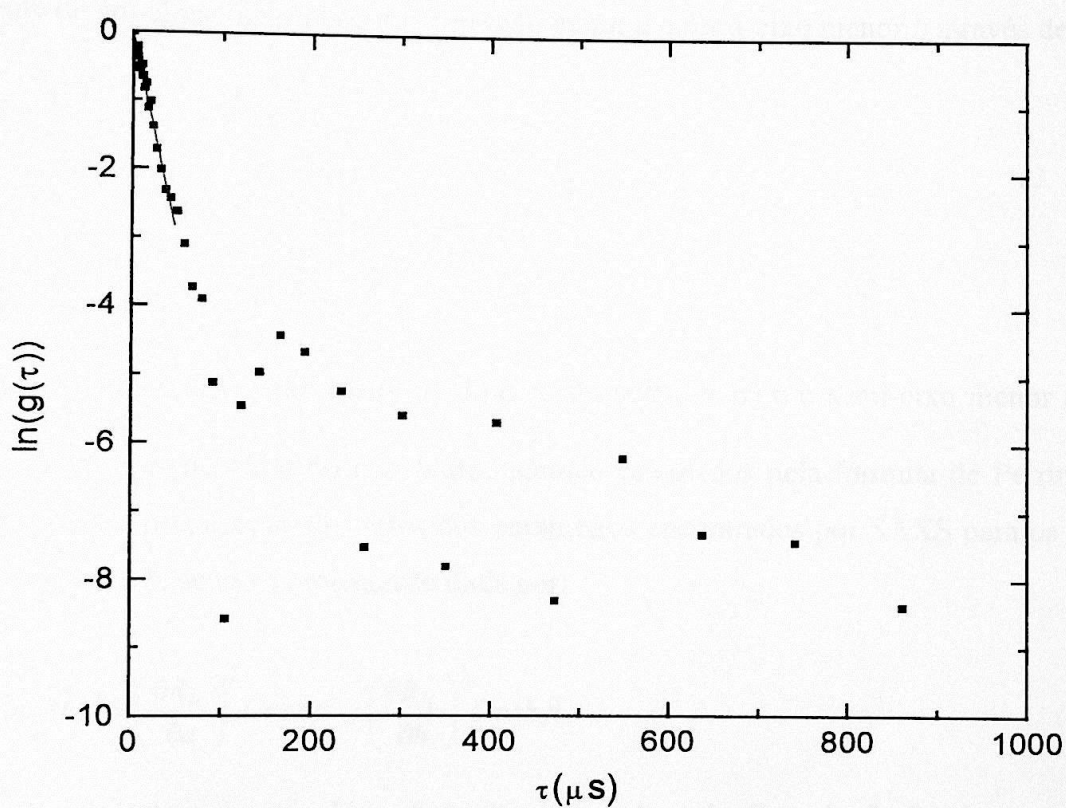


Figura 2. 7: $\ln |g(\tau)|$ da amostra de HPS 100 mM (pontos), feita a derivada nos pontos iniciais (linha contínua). Ver texto para detalhes.

Para efeito comparativo dos dados de raios-x e luz, calculamos o raio efetivo de uma micela esférica equivalente a um elipsóide e/ou cilindro de mesmo volume parafínico, tal que:

$$\begin{aligned} R_{efetivo} &= \left(v^{1/3} R_{par} + \sigma \right) \text{ para elipsóide} \\ R_{efetivo} &= \left((1,5v)^{1/3} R_{par} + \sigma \right) \text{ para cilindro} \end{aligned} \quad (2.35)$$

onde R_{par} , σ e v são parâmetros obtidos da análise de SAXS. Comparamos o raio hidrodinâmico R_H ($D_0=2R_H$) equivalente com o raio efetivo obtido por SAXS. No caso de elipsóides, utilizamos também a fórmula de Perrin [13] que calcula o raio hidrodinâmico equivalente de um elipsóide prolato de semi-eixo maior a e semi-eixo menor b através de:

$$R_H = \frac{a \sqrt{1 - (b/a)^2}}{\ln \left[\frac{1 + \sqrt{1 - (b/a)^2}}{(b/a)} \right]} \quad (2.36)$$

Assumimos o semi-eixo maior a como sendo $(vR_{par} + \sigma)$ e o semi-eixo menor b como $R_{par} + \sigma$.

As incertezas no valor do raio hidrodinâmico calculados pela fórmula de Perrin foram obtidas a partir da propagação dos erros dos parâmetros encontrados por SAXS para os valores dos semi-eixos a e b , sendo a propagação dada por:

$$(incRh)^2 = \left(\frac{\partial R_H}{\partial a} \right)^2 (inca)^2 + \left(\frac{\partial R_H}{\partial b} \right)^2 (incb)^2 \quad (2.37)$$

onde: $incRh$ =incerteza no raio hidrodinâmico calculado pela fórmula de Perrin, $inca$ e $incb$ incertezas nos valores do semi-eixo maior a e menor b respectivamente, obtidos por SAXS[18].

2.3-) Medidas adicionais: índice de refração e viscosidade (reologia).

Em virtude das diferenças observadas entre o resultados de SAXS e DLS para o sistema de HPS em água na presença dos sais de perclorato e fosfato de sódio (capítulo 3) e para o sistema de SDS em água na presença do sulfato de sódio (capítulo 4), foram realizadas medidas de índice de refração e de viscosidade destes sistemas, cujos valores são usados nas expressões 2.16 a 2.18, para checarmos eventuais discrepâncias com os valores padrões utilizados.

As medidas de refratometria e de viscosidade de soluções de HPS 100 mM na ausência e presença de perclorato e fosfato de sódio, nas concentrações de 0,5 e 1,0 M, e de SDS 100 mM na ausência e presença de sulfato de sódio a concentrações de 0,25 e 0,50 M do sal, foram realizadas no laboratório de Cristais Líquidos, sob a responsabilidade do Professor Antônio José Palangana, no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (Paraná). O refratômetro era do modelo Abbe (marca ATAGOT modelo 3T). A medida consiste em depositar uma pequena quantidade da solução em um prisma que é iluminado por uma fonte luminosa monocromática e o índice de refração da amostra é obtido diretamente pela leitura de uma escala.

O princípio de funcionamento do refratômetro de Abbe segue a idéia do refratômetro por imersão onde se faz incidir um conjunto de raios monocromáticos sobre a interface formada por um prisma imerso no líquido de índice de refração desconhecido. Os raios que se refratam na interface são observados mediante uma luneta cujo campo fica dividido em duas regiões: uma iluminada e outra escura. A posição da linha que separa as duas regiões depende do ângulo limite de refração que é convertida em uma escala auxiliar. O refratômetro de Abbe usa quantidades pequenas de amostra, cobrindo uma pequena mas suficiente região do prisma e faz a conversão da posição da linha na luneta para valores do índice de refração diretamente.

O conceito básico envolvido no refratômetro usa a lei de Snell (eq. 2.38). Considerando-se uma situação em que o feixe de raios luminosos esteja em um meio mais refringente (índice de refração maior) n_1 e encontre uma interface que separe este meio de um outro menos refringente n_2 , pela lei de Snell o raio incidente que forma um ângulo θ_i será refratado para o meio n_2 com um ângulo θ_r , ambos em relação a normal, tal que:

$$n_1 \text{sen}(\theta_i) = n_2 \text{sen}(\theta_r) \quad (2.38)$$

Podemos aumentar o ângulo de incidência até um ângulo limite θ_c onde o ângulo de refração alcança 90° e sairá rasante à superfície, resultando na seguinte expressão:

$$\text{sen}(\theta_c) = \frac{n_2}{n_1} \quad (2.39)$$

O valor deste ângulo pode ser medido facilmente através do instrumento e, sabendo-se o índice de refração do meio n_1 (no nosso caso o valor do índice de refração do prisma $n_1 = 1,5$), podemos encontrar o valor do meio n_2 . O ângulo limite será caracterizado pelo surgimento das duas regiões (uma bem iluminada e outra não na luneta de observação) como ilustra a figura 2.8.

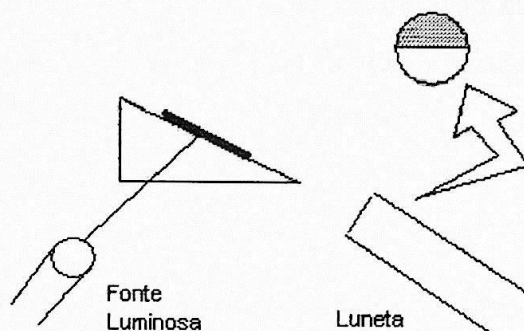


Figura 2. 8 esquema simplificado do Refratômetro de Abbe.

Já para as medidas de viscosidade, foi utilizado um reômetro Brookfield Cone/Placa modelo LVDV – III. O reômetro era calibrado com um óleo de viscosidade conhecida.

Para as amostras de HPS 100 mM na presença de 0,5 e 1,0 M de perclorato de sódio também foram realizadas medidas de reologia para conferir se o líquido possuía um comportamento newtoniano ou não. As medidas foram realizadas no laboratório do Grupo de Reologia em Sistemas Organizados sob responsabilidade da Professora Maria Regina Alcântara, Instituto de Química da USP, usando um reômetro Paar Physica modelo MCR 300.

O princípio de operação do reômetro consiste em rotacionar um “spindle” (cone, que se encontra imerso em um determinado volume de amostra (0,5 ml)), através de uma mola calibrada. A resistência que o fluido exerce contra o “spindle” é medida por um transdutor

rotatório através da deflexão da mola calibrada. A faixa de precisão na medida do equipamento é determinada pela velocidade rotacional, tamanho e formato do “spindle”, pelo recipiente em que se encontra o fluido e pelo fundo de escala do torque da mola calibrada. A medida da viscosidade é obtida pela medida da força advinda da resistência do fluido ao deslocamento. O valor preciso da viscosidade do líquido se dá no momento em que, mesmo com uma velocidade rotacional alta entre as peças móveis do equipamento, conseguimos manter a mesma viscosidade.

A incerteza no equipamento modelo LVDV – III é considerável para fluidos que possuem baixos valores de viscosidade, menores que 1 cP. O mesmo problema foi verificado de forma menos acentuada para o equipamento modelo MCR 300, pois este possui uma sensibilidade maior.

Num fluido, supondo que o fluxo ocorra de modo laminar e não turbulento, ou seja, o fluxo ocorre em camadas (figura 2.9), a força \vec{F} necessária para que a placa superior se mova com velocidade v_0 é proporcional à viscosidade do fluido. A tensão que provoca o escoamento do fluido é denominada tensão de cisalhamento e é dada por:

$$T = \frac{F}{A} \quad (2.40)$$

onde: T = tensão de cisalhamento em N/m^2 ou Pascal (Pa) e A = área da placa.

Como o fluxo ocorre em camadas podemos observar variação de velocidade em cada camada. A velocidade é maior na camada que está em contato com a superfície em movimento, diminuindo nas camadas mais distantes da placa em movimento, tendendo a zero na camada próxima à superfície estacionária.

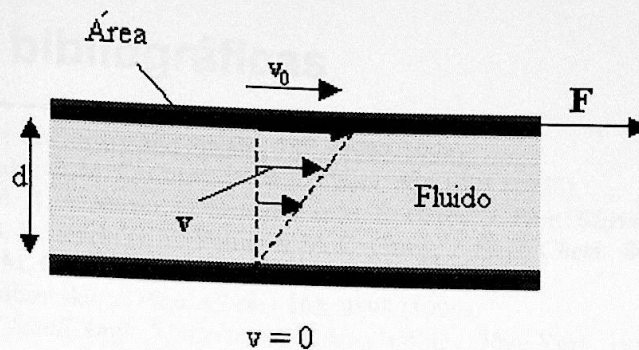


Figura 2. 9: Esquema de um fluxo laminar entre duas placas.

Podemos definir a taxa de cisalhamento, S , como sendo a variação da velocidade entre as superfícies:

$$S = \frac{\Delta v}{\Delta d} \quad (2.41)$$

Caracterizamos como fluido newtoniano aquele cujo comportamento obedece a equação de Newton para fluidos ideais, ou seja, a tensão de cisalhamento deve ser proporcional ao deslocamento γ entre as camadas [19,20]. Atualmente esta constante de proporcionalidade é denominada de viscosidade,

$$T^\kappa \propto \frac{d\gamma}{dt} \Rightarrow T^\kappa = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.42)$$

onde κ é o índice de comportamento do fluido. A tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento são proporcionais. Logo, caracterizamos um fluido como sendo newtoniano, aquele fluido cuja relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento é linear, e a variação da viscosidade ao longo do tempo a uma taxa de cisalhamento constante é nula. O índice κ assume o valor 1 para fluidos newtonianos [19].

Referências bibliográficas

- ¹ Lide, D. R., Handbook of Chemistry and Physics 78th, (1997-1998).
- ² N. A. Mazer, G. B. Benedek & M. C. Carey, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1075 (1976).
- ³ C. Y. Young, P. J. Missel, N. A. Mazer, G. Benedek & M. C. Carey, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1375 (1978); P. J. Missel, N. A. Mazer, G. B. Benedek, C. Y. Young & M. C. Carey, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1044 (1980); Missel, N. A. Mazer, G. B. Benedek, & M. C. Carey, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1264 (1983).
- ⁴ E. Dutkiewicz & A. Jakubowska, *J. Phys. Chem.*, **103**, 9898 (1999).
- ⁵ A. Guinier, G. Fournet, "Small Angle Scattering of X-rays" (Wiley: New York, 1955).
- ⁶ M. Kotlarchyk, S. H. Chen, *J. Chem. Phys.*, **86**, 3271(1982).
- ⁷ J. Marignam, P. Basserai & P. Delord, *J. Phys. Chem*, **90**, 645 (1986).
- ⁸ J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces". Academic Press, London, (1994).
- ⁹ C. Tanford, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3020 (1972).
- ¹⁰ Y. C. Liu, S. H. Chen & R. Itri, *J. Phys. Condens. Matter*, **8**, A169 (1996).
- ¹¹ R. Itri & L. Q. Amaral, *Phys. Review E*, **47**, 2551 (1993).
- ¹² Reščič J., Vlachy V., Jamnik A. & Glatter, *J. Coll. Int. Science*, **239**, 49 (2001).
- ¹³ B. Chu., "Laser Light Scattering", pg. 233. Academic Press, London, (1974).
- ¹⁴ P. N. Pusey, D. W. Schaefer, E. D. Koppel, R. D. Camerini-Otero, R. M. Franklin, *J. Phys. (Paris)* **33**, C1-163 (1972a).
- ¹⁵ L. D. Landau & E. M. Lifschitz, "Fluid Mechanics", Pergamon Press, New York, (1967).
- ¹⁶ R. J. Ma & C. H. Wang, *J. Phys. Chem.*, **87**, 679 (1983).
- ¹⁷ D. E. Koppel, *J. Chem. Phys.*, **57**, 4814 (1972).
- ¹⁸ J. H. Vuolo, "Fundamentos da teoria de Erros", *Edgard Blücher*, São Paulo (1992).
- ¹⁹ R. W. Fox, "Introdução a mecânica dos Fluidos", *Guanabara dois*, Rio de Janeiro (1981).
- ²⁰ Z. A. Sant'Ana, "Propriedade Reológicas e Magnéticas de Lioesofases Colestéricas Uni e Biaxiais" Tese de doutorado, IQUSP, (1999).

Capítulo 3

Amostras 100 mM de HPS em Água: Resultados e Discussões

3.1-) Influência da presença de cloreto de sódio na solução micelar

A Figura 3.1 apresenta as curvas de SAXS das amostras de HPS 100 mM em solução aquosa na ausência e presença de concentrações crescentes de cloreto de sódio.

Podemos observar um aumento da intensidade espalhada e um deslocamento da posição do pico da curva de SAXS para valores menores de q com o aumento da concentração de NaCl na solução. Tal pico é característico de estrutura intramicelar [1,2,3] e seu deslocamento pode ser um indicativo de crescimento micelar. As variações de altura do pico podem estar relacionadas a trocas no contraste de densidade eletrônica entre a região dipolar da micela e o meio aquoso, assim como a uma modificação do tamanho micelar. Conforme discutido no capítulo 2, nossa análise é baseada em modelar o fator de forma micelar supondo que a micela possa ser representada por um elipsóide de revolução (eqs. 2.3 – 2.4) ou um cilindro (eqs. 2.5 - 2.6), tendo como parâmetros de ajuste do modelo à curva experimental o raio parafínico R_{par} , a densidade eletrônica da região polar ρ_{pol} , a espessura da região polar σ , a anisometria da região parafínica v (razão entre os eixos maior e menor da região hidrofóbica do objeto espalhador) e a densidade eletrônica do solvente ρ_0 . Entretanto, como também já mencionamos no capítulo 2, podem existir diversos conjuntos de parâmetros que resultem em bons ajustes (mesma qualidade de χ^2 , eq. 2.7) às curvas experimentais. Como um exemplo apresentamos a figura 3.2 com duas curvas simuladas em comparação aos dados experimentais obtidos do sistema HPS em água na presença de 1, 0 M de NaCl. Os parâmetros de ajuste se encontram na tabela 3.1.

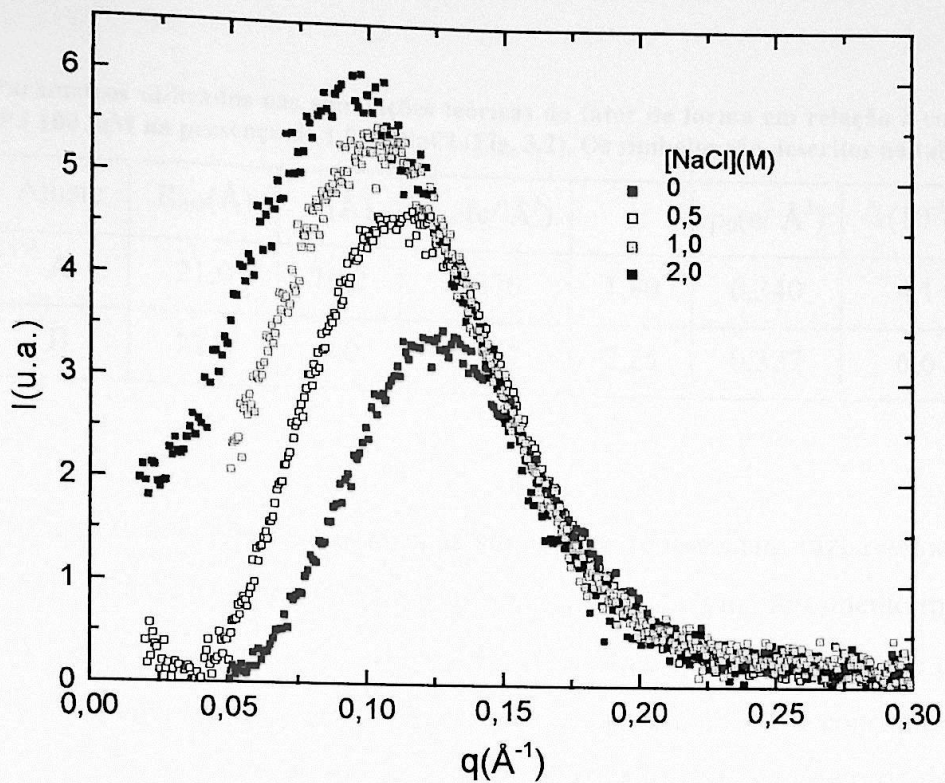


Figura 3.1: Curvas de SAXS das amostras de HPS 100 mM em solução aquosa na ausência e presença de cloreto de sódio.

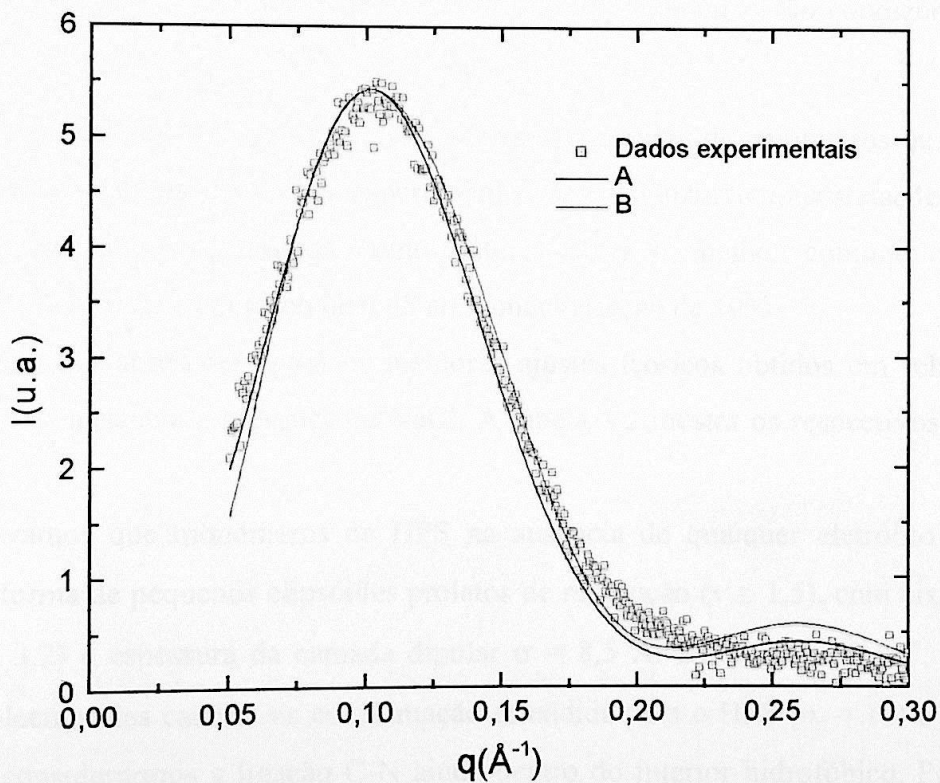


Figura 3.2: Comparação entre simulações realizadas para amostra HPS em solução aquosa contendo 1,0 M de NaCl. Os parâmetros usados nas simulações A e B são descritos na tabela 3.1.

Tabela 3. 1: Parâmetros utilizados nas simulações teóricas do fator de forma em relação à curva de SAXS da amostra de HPS 100 mM na presença de 1,0 M NaCl (Fig. 3.2). Os símbolos são descritos na tabela 3.2.

Ajuste	$R_{par}(\text{Å})$	$\sigma(\text{Å})$	$\rho_{pol}(e/\text{Å}^3)$	ν	$\rho_0(e/\text{Å}^3)$	$k(10^{-1})$
A	21,0	10,2	0,370	1,80	0,340	4,1
B	22,0	9,0	0,367	2,25	0,327	6,6

Conforme podemos observar, ambas as simulações representam razoavelmente a curva de espalhamento. Os parâmetros apresentados na tabela 3.1 indicam um crescimento micelar maior ($\nu = 2,25$) para o ajuste B enquanto ρ_0 varia significativamente de B para A. Note que em B $\rho_0 = 0,327 e/\text{Å}^3$, correspondendo à densidade eletrônica da água pura. Já a constante k varia muito (entre 0,41 e 0,66). O valor de k assumido como ideal para o nosso conjunto de dados é de 0,48. Tal valor foi obtido das simulações que melhor se ajustavam às curvas experimentais de HPS (figura 3.3) e de SDS em água (próximo capítulo), cujos parâmetros são condizentes com dados conhecidos na literatura [2,3,4].

Assim, percebemos que podem haver diversos conjuntos de parâmetros que levem a bons ajustes teóricos às curvas de SAXS experimentais, mas induzindo interpretações errôneas nos resultados. Neste contexto, usamos como critério obter o melhor conjunto de parâmetros associados a um valor de k em torno de 0,48 com uma variação de 10%.

A figura 3.3 apresenta agora os melhores ajustes teóricos obtidos em relação às curvas experimentais na ausência e presença de NaCl. A tabela 3.2 mostra os respectivos parâmetros de ajuste.

Observamos que monômeros de HPS na ausência de qualquer eletrólito adicionado se associam na forma de pequenos elipsóides prolatos de revolução ($\nu \cong 1,5$), com eixo menor $R_{par} \cong 21 \text{ Å}$ (tabela 3.2) e espessura da camada dipolar $\sigma = 8,5 \text{ Å}$. De acordo com C. Tanford [5], o tamanho molecular das cadeias na conformação estendida para o HPS ($n_c = 16$) é de $l_{max} \cong 23 \text{ Å}$ (eq. 1.1), se considerarmos a ligação C-N ainda dentro do interior hidrofóbico. Portanto, nossos resultados indicam que as cadeias de hidrocarbonetos não estão totalmente estendidas no interior micelar, mas há uma pequena contração de cerca de 10%. Os parâmetros observados concordam

com os obtidos previamente por SAXS para o mesmo sistema [2,3]. Estudos de espalhamento de luz realizados à mesma concentração molar de HPS em água, revelaram um raio hidrodinâmico de micelas esféricas de 27 Å [6], um pouco menor que o raio efetivo observado por SAXS ($R_{ef} \cong 32$ Å, eq. 2.35). Entretanto, a espessura da camada dipolar foi estimada em 4 Å, definida entre a superfície aniônica mais externa e a catiônica mais interna da micela *zwiteriônica*, considerando as liberdades de rotação (e graus de ocupação) das 4 ligações envolvidas $R_3N^+ - (CH_2)_3 - SO_3^-$ [6]. Os dados de SAXS revelam, entretanto, uma camada dipolar de espessura $\sigma = 8,5$ Å. Isto porque a técnica de RX, sensível ao contraste de densidade eletrônica da camada dipolar em relação ao interior micelar hidrofóbico e ao solvente aquoso, nos fornece informação da camada dipolar como um todo, incluindo o grupo sulfonato mais água de hidratação. Portanto, podemos concluir que nossos resultados são compatíveis com o de espalhamento de luz [6].

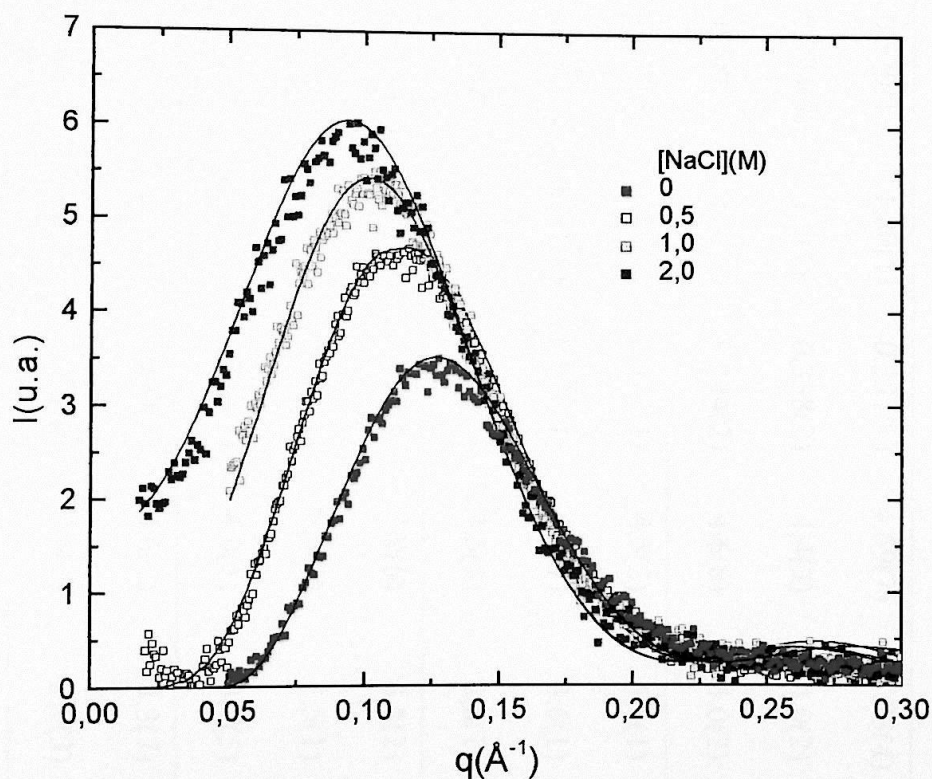


Figura 3. 3: Curvas de SAXS das amostras de HPS 100 mM em solução aquosa na ausência e presença de cloreto de sódio. Linha cheia corresponde ao melhor ajuste de $P(q)$ (eq (2.3)) supondo micelas elipsoidais. Os parâmetros obtidos encontram-se na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Valores dos parâmetros obtidos por ajustes teóricos às curvas experimentais das amostras de 100 mM de HPS na presença de diversos sais de sódio. Conc= concentração do sal, R_{par} = raio parafínico, σ = espessura da região polar, ρ_{pol} = densidade eletrônica da região polar, ν = anisometria, ρ_0 = densidade eletrônica do meio, k constante experimental, η_p = densidade numérica de partículas (eq 2.2), e o modelo utilizado nas simulações. Os valores entre parênteses indicam a incerteza do último algarismo.

Sal	Conc. (M)	$R_{par}(\text{Å})$	$\sigma(\text{Å})$	$\rho_{pol}(e/\text{Å}^3)$	ν	$\rho_0(e/\text{Å}^3)$	$k(10^{-1})$	$\eta_p (10^{23})$ micelas/m ³	Modelo
-	0	20,7(3)	8,4(1)	0,371(1)	1,46(4)	0,327	4,8(2)	5,06(8)	elipsoidal
NaCl	0,5	21,8(1)	9,43(9)	0,370(1)	1,80(1)	0,331(1)	4,69(7)	3,73(4)	elipsoidal
	1,0	21,0(1)	10,5(5)	0,373(3)	1,9(1)	0,338(2)	4,4(3)	4,0(2)	elipsoidal
	2,0	21,0(1)	9,3(7)	0,38(1)	1,9(1)	0,344(2)	4,6(8)	4,0(2)	elipsoidal
NaSCN	0,5	21,4(5)	10,8(1,2)	0,375(5)	1,77(7)	0,335(1)	4,5(2)	4,0(1)	elipsoidal
	1,0	22,3(1)	8,79(5)	0,390(1)	1,71(1)	0,338(1)	4,7(1)	3,6(1)	elipsoidal
	2,0	21,7(2)	9,80(5)	0,380(1)	1,80(1)	0,338(1)	4,5(1)	3,8(1)	elipsoidal
NaH ₂ PO ₄	0,5	21,0(1)	7,7(5)	0,385(5)	2,0(1)	0,339(1)	4,9(6)	3,8(2)	elipsoidal
	1,0	21,0(1)	8,7(1)	0,370(1)	2,0(1)	0,341(1)	5,5(1)	3,5(1)	elipsoidal
	1,0	18,8(9)	12,4(1,2)	0,365(5)	1,85(5)	0,344(1)	4,9(1)	3,7(5)	cilíndrico
Na ₂ SO ₄	0,5	21(1)	8,7(5)	0,38(1)	1,8(2)	0,340(1)	4,6(2)	4,3(7)	elipsoidal
	0,5	19,1(4)	9,0(1,5)	0,38(1)	2,4(2)	0,339(1)	4,6(2)	2,9(3)	cilíndrico
NaClO ₄	0,5	20,0(1)	8,67(3)	0,390(1)	2,00(1)	0,3305(5)	4,8(1)	4,1(2)	elipsoidal
	1,0	19,5(1)	9,6(5)	0,405(5)	1,9(0,1)	0,350(1)	4,5(2)	4,8(1)	elipsoidal

Em termos da influência da adição de até 2 M de NaCl sobre as micelas de HPS, o valor de R_{par} permanece praticamente inalterado dentro de uma variação de 1 Å, demonstrando que a adição de cloreto de sódio não altera as características do empacotamento das cadeias parafínicas no seio micelar.

Por outro lado, observamos um pequeno crescimento micelar na presença do sal ($v=1,8 - 1,9$) em relação ao agregado na ausência do mesmo ($v \cong 1,5$) (Tabela 3.2), levando a uma variação de 26 % na anisometria da micela, independente da concentração de NaCl. A espessura da região dipolar aumentou cerca de 1 a 2 Å e a densidade eletrônica $\rho_{pol} = 0,375 \pm 0,005 e/\text{Å}^3$ permaneceu constante dentro das incertezas avaliadas para este parâmetro. Da análise da densidade numérica de micelas, n_p (Tabela 3.2), podemos inferir que a presença de NaCl induz a formação de um número menor de agregados maiores de HPS, independente da concentração de sal. Um aumento de cerca de 28 % no peso molecular de micelas de HPS, na presença de 2M de NaCl, foi também previamente observado por espalhamento estático de luz [6]. Além disso, estudos através da técnica de supressão de fluorescência resolvida no tempo da adição de cloreto de sódio em sistemas micelares compostos por outros surfactantes *zwiteriônicos* (do tipo dodecildimetilamonio - alcano - carboxilato e dodeciltrimetil amonio propanosulfonato, DDAPS), evidenciaram pouca tendência a crescimento micelar [7].

Neste trabalho realizamos também medidas de DLS para o sistema de HPS em água na ausência e presença de 2,0 M de NaCl, cujos resultados de diâmetro hidrodinâmico se encontram na tabela 3.3. Verificamos haver um bom acordo entre os valores obtidos por DLS e os diâmetros efetivos obtidos por SAXS (eq 2.35) e os diâmetros equivalentes ao elipsóide pela fórmula de Perrin (eq 2.36). Vale a pena ressaltar que os resultados de DLS não se mostraram muito sensíveis a pequenas variações no tamanho micelar, onde notamos apenas um aumento na polidispersão com a adição de NaCl ao sistema, enquanto os de SAXS indicaram um crescimento micelar.

Nossos resultados de SAXS dão suporte para concluir então que as mudanças nas curvas experimentais de HPS na presença de cloreto de sódio de 0,5 a 2 M (variações na altura e posição do pico) não estão relacionadas à mudança no tamanho do agregado micelar, mas a variações do contraste de densidade eletrônica entre a região dipolar e o seio da solução ($\rho_{pol} - \rho_0$), uma vez que o valor de ρ_0 aumenta com a concentração do sal. Fazendo-se uma análise comparativa (tabela 3.4) entre o valor de ρ_0 obtido da simulação e o esperado teoricamente (expressão 2.10), observamos que para pequenas concentrações de NaCl (0,5 M) todo o sal está diluído no meio aquoso.

Entretanto, quando aumentamos a concentração de sal, o valor teórico é sempre maior do que o obtido pelas simulações (a diferença aumenta com a concentração), atingindo uma diferença de 5% a 2 M de eletrólito, indicando que parte do sal adicionado deve residir muito próximo ou na camada dipolar da micela.

Conforme já apresentado na introdução, existem vários trabalhos na literatura [8, 9, 10, 11, 12] que demonstram que micelas *zwiteriônicas*, embora eletricamente neutras, ligam íons de maneira seletiva na camada dipolar sendo que a ligação de ânions é maior que a de cátions em micelas *zwiteriônicas* similares às estudadas aqui. Em trabalhos recentes, Okada e col [13, 14] explicam a origem da seletividade e da captura de ânions por micelas *zwiteriônicas* baseada em trocas na solvatação dos íons, que migram da solução aquosa para a camada dipolar micelar, e na formação de par iônico entre os ânions e os grupos catiônicos da micela. A formação de par iônico ocorre devido à presença de um potencial eletrostático positivo entre R_{par} e R_{total} (figura 1.5A) favorecendo a partição dominada por ânions na proximidade do interior hidrofóbico [11]. Estudos realizados por Iso & Okada [14] focalizando a adição de até 100 mM de NaCl em micelas de DDAPS indicam que a partição de íons Cl^- na camada dipolar é totalmente governada por trocas na solvatação dos mesmos. Fazendo um paralelo com nossos resultados de SAXS, a adsorção de íons Cl^- próxima ao grupo amônio do HPS deve reduzir a densidade de carga superficial positiva da esfera de raio R_{par} , tal que os grupos sulfonatos sejam menos atraídos por esta superfície. Tal efeito pode propiciar uma expansão da camada dipolar [12] justificando o aumento da espessura σ desta camada com a adição de NaCl ao sistema (tabela 3.2).

Em nosso trabalho, embora estejamos trabalhando com uma micela *zwiteriônica* cuja cabeça dipolar é a mesma que a de DDAPS, adicionamos um quantidade muito maior de eletrólito. Assim, não podemos inferir qual mecanismo de interação é dominante na adsorção de íons Cl^- na micela, mas apenas concluímos que, conforme acrescentamos uma quantidade maior de NaCl, parte do sal deve migrar da solução para a micela.

Tabela 3.3: Comparação entre os valores dos diâmetros efetivos obtidos por DLS e SAXS e o diâmetro equivalente ao elipsóide obtido pela fórmula de Perrin para as amostras de HPS 100 mM. $D_{\text{hef DLS}}$ = Diâmetro hidrodinâmico efetivo obtido por DLS, $D_{\text{ef SAXS}}$ = Diâmetro efetivo obtido por SAXS (eq. 2.36) e D_{eqPerrin} = Diâmetro hidrodinâmico equivalente ao modelo elipsoidal obtido por SAXS (eq. Perrin 2.36). Todas as medidas foram feitas a $T=25^{\circ}\text{C}$. Valores entre parênteses indicam a incerteza nos valores dos diâmetros equivalentes de Perrin e SAXS e a polidispersão nas medidas de DLS.

Sal	Concentração (M)	$D_{\text{hef DLS}}(\text{Å})$	$D_{\text{ef SAXS}}(\text{Å})$	$D_{\text{eqPerrin}}(\text{Å})$
-	0	72(5)	64,8(4)	69(4)
NaCl	2,00	73(10)	70(2)	78(6)
NaSCN	2,00	70(5)	72,4(2)	79(6)
NaH ₂ PO ₄	0,5	91(5)	67(1)	75(2)
	0,8	101(11)	-	-
	1,00	108(5)	78(4)	-
Na ₂ SO ₄	0,50	98(5)	76(4)	-
NaClO ₄	0,5	291(81)	68,4(6)	75(1)
	0,8	334(74)	-	-
	1,00	392(90)	69(6)	75(2)

Tabela 3.4: Comparação da densidade eletrônica do meio calculada teoricamente e os valores obtidos por simulação do sistema HPS 100 mM. $\Delta\rho_0$ é a diferença percentual entre ρ_0 teórico e o obtido por simulação, definido como $\Delta\rho_0=100*(\rho_{0\text{teórica}}-\rho_{0\text{simulado}})/\rho_{0\text{teórica}}$.

Sal	Concentração(M)	$\rho_0(\text{e}/\text{Å}^3)$ (teórica)	$\rho_0(\text{e}/\text{Å}^3)$ (obtida na simulação)	$\Delta\rho_0(\%)$
NaCl	0,50	0,335(3)	0,331(1)	1,2(0,9)
	1,00	0,344(3)	0,338(2)	2(1)
	2,00	0,361(4)	0,344(7)	5(2)
NaSCN	0,50	0,339(3)	0,335(1)	1(1)
	1,00	0,351(4)	0,338(1)	4(1)
	2,00	0,375(4)	0,338(1)	10(1)
NaH ₂ PO ₄	0,50	0,348(3)	0,339(1)	3(1)
	1,00	0,369(4)	0,344(1)	7(1)
Na ₂ SO ₄	0,50	0,348(3)	0,339(1)	3(1)
NaClO ₄	0,50	0,345(3)	0,3305(5)	4(1)
	1,00	0,363(4)	0,350(1)	4(1)

3.2-) Influência da presença de tiocianato de sódio na solução micelar

A figura 3.4 apresenta as curvas de SAXS de HPS em água na presença de tiocianato de sódio. Conforme podemos observar existe um aumento significativo na intensidade espalhada entre as amostras na ausência e presença de 0,5 M de sal. Já a adição de uma quantidade maior de tiocianato de sódio não altera significativamente a intensidade espalhada. O mesmo se verifica com relação à posição do pico da curva de espalhamento: o deslocamento observado entre as curvas das amostras mais concentradas é menor do que o deslocamento entre a curva na ausência e na presença de 0,5 M do tiocianato de sódio. Assim, as curvas de SAXS das amostras na presença de 1,0 M e 2,0 M de tiocianato de sódio são muito semelhantes. Tal observação é refletida nos resultados das simulações (linhas contínuas na figura 3.4) como discutiremos a seguir.

De maneira análoga aos resultados de HPS em solução aquosa de cloreto de sódio, observamos um pequeno crescimento micelar ($v \cong 1,8$) induzido pela adição de tiocianato de sódio nas micelas de HPS, acompanhado por um decréscimo da densidade numérica de micelas. A medida de DLS (tabela 3.3), quando 2,0 M de NaSCN é adicionado ao sistema, concorda perfeitamente com a medida de SAXS. Conforme trabalho de espalhamento de luz estático de Schreier e col [15], a adição de 0,5 M de NaCl ou NaSCN induz a formação de micelas de HPS com o dobro de peso molecular em relação à micela na ausência de eletrólito. Nossos resultados evidenciam, entretanto um aumento no número de agregação (e , conseqüentemente, do peso molecular) de cerca de 20% para ambos os sais, independente da concentração dos mesmos. Não sabemos, até o presente momento, a origem de tal discrepância.

Focalizando agora os detalhes da estrutura intramicelar observamos, de maneira análoga ao efeito do NaCl, que o raio parafínico da micela de HPS não sofre variações significativas na presença de tiocianato de sódio (tabela 3.2). A densidade eletrônica da região dipolar a princípio não se altera com a adição de 0,5 M de NaSCN, mas parece ocorrer uma expansão da região dipolar. Entretanto, o valor de espessura da camada dipolar σ ($10,8 \pm 1,2 \text{ \AA}$) tem uma incerteza grande, o que não nos permite afirmar a existência de um aumento significativo da espessura da região dipolar. Talvez este aumento na incerteza seja ocasionado pela diferença na curva de SAXS em valores pequenos de q observada na amostra na presença de 0,5 M de tiocianato. A adição de quantidades maiores de tiocianato parece induzir um pequeno aumento na densidade eletrônica e

espessura da camada polar em relação à micela na ausência de sal. Tal efeito pode ser relacionado à adsorção de ânions SCN^- na camada dipolar.

Se compararmos o efeito do NaSCN na densidade eletrônica do solvente ρ_0 (tabela 3.2) obtida por simulação com aquela esperada teoricamente considerando todo o sal diluído na água (tabela 3.4), percebemos um aumento na diferença entre estes valores com o acréscimo da quantidade de sal no sistema (a 0,5 M $\Delta\rho_0 = 1,2\%$; 1,0 M $\Delta\rho_0 = 3,7\%$; 2,0 M $\Delta\rho_0 = 9,9\%$). Ou seja, as diferenças nos valores de $\Delta\rho_0$ são muito maiores por influência da adição de NaSCN que do NaCl (praticamente o dobro para concentrações entre 1,0 e 2,0 M). Este resultado concorda com resultados de Iso & Okada [14] que observaram que micelas de DDAPS tem uma maior seletividade por ânions SCN^- que por Cl^- , governada por formação de par-iônico e trocas na solvatação [13, 14], seguindo a série de Hofmeister. O ânion SCN^- é mais fracamente hidratado (densidade de carga maior [16]) que o íon Cl^- (tabela 1.1), tornando a sua presença na água menos favorável.

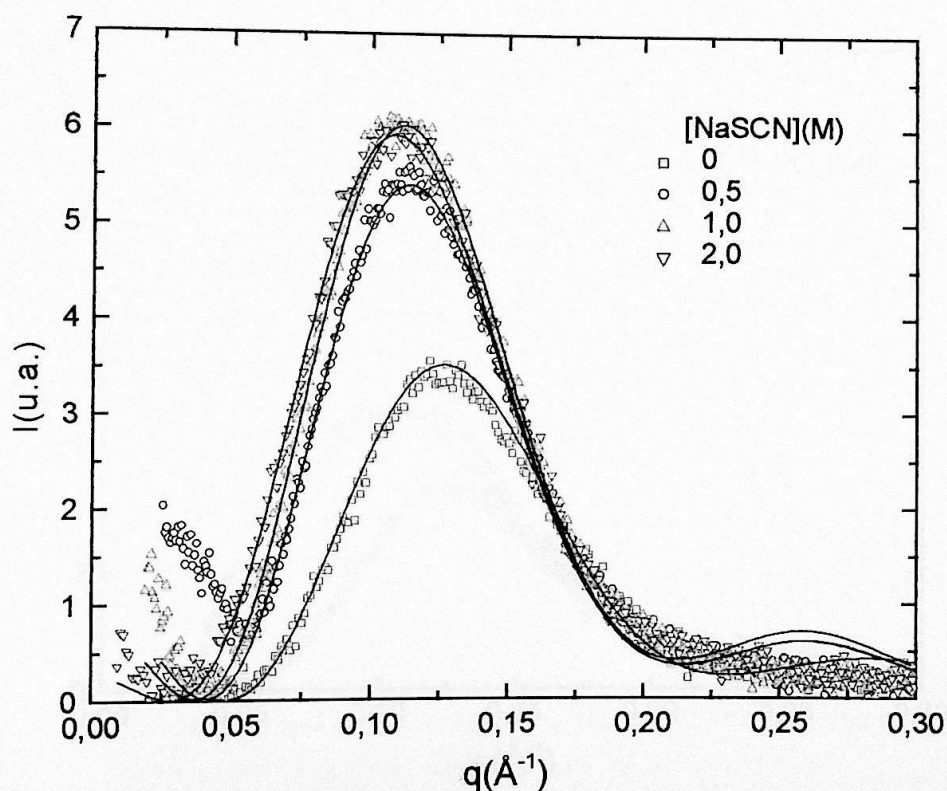


Figura 3.4: Curvas de SAXS das amostras de HPS 100 mM em solução aquosa na ausência e presença de tiocianato de sódio. As linhas cheias correspondem ao melhor ajuste de $P(q)$ (eq (2.3)) supondo micelas elipsoidais. Os parâmetros obtidos encontram-se na tabela 3.2.

3.3-) Influência da presença de fosfato de sódio na solução micelar

Na Figura 3.5 apresentamos o efeito do fosfato de sódio no sistema HPS em solução aquosa. Neste caso, podemos perceber que a concentração do sal altera bastante a forma da curva de SAXS. O efeito da presença do sal à concentração de 0,5 M é semelhante ao observado com a adição do cloreto de sódio: há um deslocamento do pico para valores menores de q e um aumento da intensidade quando comparada com a amostra sem a presença de sal. Uma característica diferente nesta curva, entretanto, é que a razão entre a largura a meia altura da curva na presença do fosfato de sódio e a curva na ausência do sal é maior do que a razão entre as curvas de HPS na ausência e presença de cloreto de sódio. Portanto, a presença do fosfato de sódio alarga a curva de SAXS do sistema de HPS 100 mM em água.

O comportamento da curva de SAXS da amostra com 1,0 M de fosfato de sódio é bem diferenciado (figura 3.5) e será analisado separadamente.

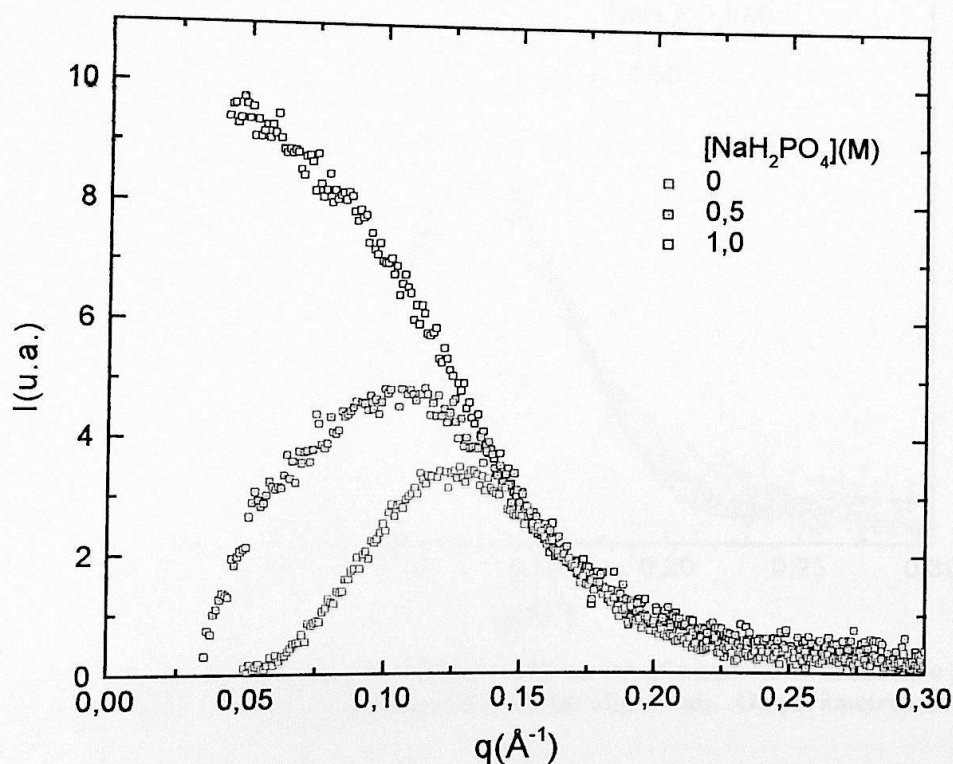


Figura 3.5: Comparação entre as curvas de SAXS das amostras de HPS 100 mM em solução aquosa na ausência e presença do sal de fosfato de sódio em diferentes concentrações.

A Figura 3.6 mostra os resultados de simulação na ausência e presença de 0,5 M de fosfato de sódio. Conforme podemos observar a partir dos parâmetros de ajuste (tabela 3.2), a conformação das cadeias parafínicas não é alterada pela adição de 0,5 M de fosfato de sódio (R_{par} permanece inalterado). Existe um aumento da densidade eletrônica polar (ρ_{pol} aumenta de 0,375 $e/\text{\AA}^3$ para 0,385 $e/\text{\AA}^3$), provavelmente induzido pela partição de ânions H_2PO_4^- na camada dipolar, que não estão totalmente distribuídos no meio aquoso ($\Delta\rho_0 = 3\%$ na tabela 3.4).

Os resultados demonstram também que a presença de 0,5 M de fosfato de sódio induz um pequeno crescimento micelar ($\nu = 2,0$), com o decréscimo do número de agregados, de maneira similar ao efeito dos 2 outros sais estudados até agora.

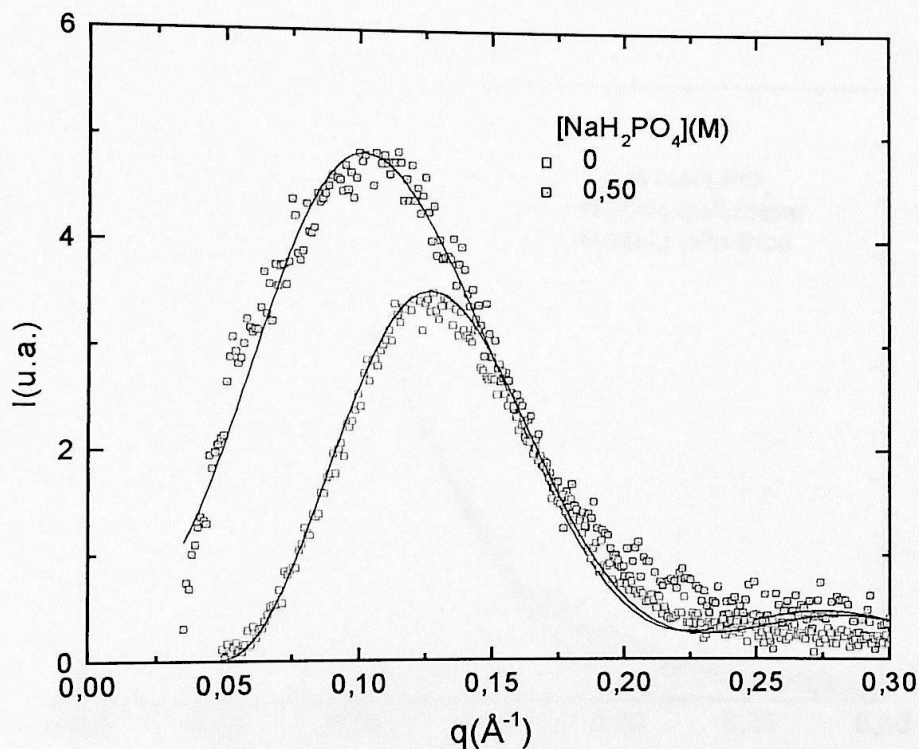


Figura 3.6: Curvas de SAXS das amostras de HPS 100 mM em solução aquosa na ausência e presença de 0,50 M fosfato de sódio. Linha cheia: $P(q)$ (eq (2.3)) supondo micelas elipsoidais. Os parâmetros de ajustes encontram-se na tabela 3.2.

Analisando agora o efeito que a presença de 1,0 M de fosfato de sódio exerce sobre micelas de HPS, apresentamos na figura 3.7 simulações supondo micelas elipsoidais e cilíndricas, cujos melhores parâmetros de ajuste também se encontram na tabela 3.2. O primeiro resultado importante a ser observado é que o modelo cilíndrico se ajusta muito melhor à curva experimental que o elipsoidal, evidenciando que o fosfato de sódio em uma concentração de 1,0 M induz uma mudança de forma micelar elipsoidal – cilíndrica. Do ponto de vista teórico, elipsóides longos são termodinamicamente instáveis e uma evolução de forma deve ocorrer de elipsóide para esferocilindro (corpo de um cilindro com extremidades semi-esféricas).

Verificamos uma contração das cadeias parafínicas e uma expansão da camada dipolar do cilindro (σ aumenta para 12 Å) acompanhadas por um decréscimo de ρ_{pol} devido ao aumento de volume da camada dipolar.

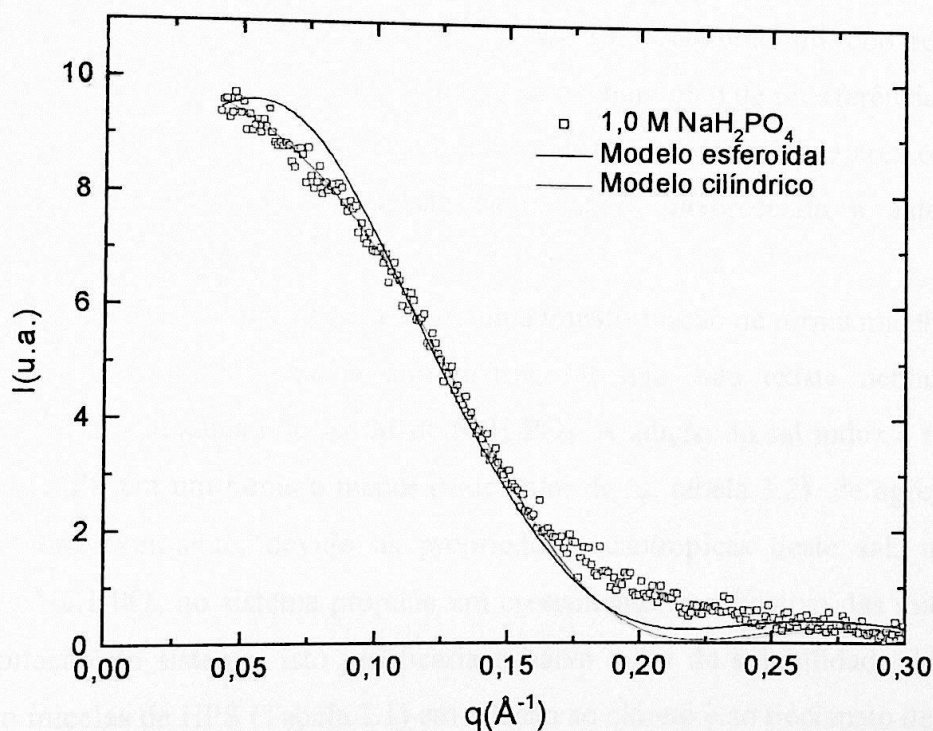


Figura 3.7: Curva de SAXS da amostra de HPS 100 mM em solução aquosa na presença de 1M fosfato de sódio: comparação entre a melhor simulação do modelo cilíndrico e elipsoidal. Os parâmetros de ajuste encontram-se na tabela 3.2.

Note que a diferença entre a densidade eletrônica teórica da solução aquosa e a observada experimentalmente é da ordem de 7% (tabela 3.4) indicando que este percentual de sal não se dissolveu no meio aquoso. Repare ainda que para 1,0 M de eletrólito adicionado, $\Delta\rho_0$ é muito maior para H_2PO_4^- (7%) que para SCN^- (4%) e Cl^- (2%) (tabela 3.4). Ou seja, o ânion H_2PO_4^- deve ser muito menos hidratado do que SCN^- e Cl^- na série de Hofmeister, de tal maneira que é energeticamente favorável para o sistema “capturar” uma concentração maior de NaH_2PO_4 do seio da solução para a camada dipolar, em comparação com outros 2 sais estudados até agora (NaCl e NaSCN).

É bem conhecido que a solvatação de ânions é mais fraca quando os íons são transferidos da água para a camada dipolar da micela *zwiteriônica* [13, 14]. A pequena solvatação deve facilitar uma maior associação dos ânions H_2PO_4^- com os grupos amônia das micelas de HPS, favorecendo a blindagem da superfície interna positivamente carregada. Como consequência, ocorre um aumento do potencial eletrostático negativo da superfície mais externa da micela que deve atrair mais cátions Na^+ (fenômeno de condensação), tal que a micela como um todo permanece neutra. Este argumento é baseado no fato de não se observar nenhum pico de interferência intermicelar na curva de SAXS. Tal fenômeno de blindagem deve induzir uma redução na área ótima por cabeça polar dos anfífilicos (redução da repulsão eletrostática), favorecendo a auto-associação de monômeros em agregados tipo-cilindro.

Vale a pena ressaltar que, embora exista uma transformação de forma micelar, os agregados formados permanecem com pequena anisometria, ou seja, não existe nenhum crescimento acentuado induzido pela adição de 1,0 M de NaH_2PO_4 . A adição do sal induz a reassociação dos monômeros de HPS em um número menor (vide valor de n_p , tabela 3.2) de agregados micelares tipo cilindro. Provavelmente, devido às propriedades caotrópicas deste sal, um aumento na quantidade de NaH_2PO_4 no sistema propicie um crescimento significativo das micelas, levando a rápida precipitação do sistema. Isto justificaria o baixo valor de solubilidade deste sal (1,8 M) observado em micelas de HPS (Tabela 2.1) em relação ao cloreto e ao tiocianato de sódio.

Quanto às medidas de DLS, os valores dos raios hidrodinâmicos observados são maiores que os obtidos por SAXS. Realizamos também uma medida de DLS numa concentração intermediária das de SAXS, como indica a tabela 3.3. Como a fórmula de Perrin é aplicada para um elipsóide, não apresentamos o diâmetro equivalente da micela cilíndrica. Uma possível razão para a discrepância nos valores encontrados entre DLS e SAXS seria alterações nos valores de

viscosidade e do índice de refração do sistema micelar na presença deste sal. Assim realizamos medidas de viscosidade e índice de refração, cujos valores são apresentados na tabela 3.5.

Tabela 3. 5: Valores obtidos para o índice de refração n , e a viscosidade η dos sistemas micelares compostos por HPS 100 mM em meio aquoso na presença de fosfato de sódio em diferentes concentrações e os valores dos raios hidrodinâmicos corrigidos comparados aos valores dos diâmetros efetivos obtidos por SAXS. Os números entre parênteses indicam incertezas nos valores (SAXS) ou polidispersão (DLS).

[sal](M)	n	η (cp)	D_{hef} DLS(Å)	D_{ef} SAXS(Å)
0	1,339(1)	0,9(6)	72(7)	64,8(4)
0,5	1,344(1)	1,0(1)	79(4)	67(1)
0,8	1,350(1)	1,3(1)	67,5(7)	-
1,0	1,353(1)	1,4(1)	67(3)	78(4)

Percebemos que não há grandes variações no valor da viscosidade e do índice de refração com acréscimo deste sal ao sistema. No entanto, observamos que se corrigirmos as medidas experimentais de DLS pelos valores corretos de viscosidade e índice de refração apresentados na tabela 3.5, os diâmetros hidrodinâmicos estão mais próximos dos valores dos diâmetros efetivos obtidos por SAXS. O fato da diferença do valor obtido por SAXS ser menor para a amostra de 0,5 M de sal e maior para a amostra com 1 M de sal está associada ao fato que em 1 M o melhor resultado obtido para as simulações de SAXS é o de um cilindro, enquanto em DLS a análise é feita considerando agregados esféricos.

3.4-) Influência da presença de sulfato de sódio na solução micelar

O efeito da adição de 0,5 M de sulfato de sódio em micelas de HPS observado por SAXS é mostrado na figura 3.8. Verificamos um aumento de intensidade e uma mudança na forma da curva experimental. A melhor função $P(q)$ que se ajusta aos dados experimentais corresponde ao modelo de agregação de monômeros de HPS em micelas tipo-cilindros (figura 3.8). Os parâmetros obtidos com estas simulações se encontram na tabela 3.2.

Verificamos uma pequena contração das cadeias parafínicas nas micelas de HPS na presença de sulfato de sódio quando comparadas às micelas na ausência do sal. Os valores de espessura e densidade eletrônica da região dipolar são equivalentes, dentro das incertezas, aos valores encontrados para a micela na ausência de sal, indicando que não há alterações relevantes nesta região. No entanto, o aumento da anisometria é significativo ($v = 2,4$) na presença de 0,5 M de sal (cerca de 53 % maior que a micela na ausência do sal). Talvez este aumento de tamanho explique o fato de não conseguirmos solubilizar maiores concentrações de sal em fase micelar deste anfifílico (tabela 2.1), já que a presença de grandes quantidades deste sal poderia levar à formação de grandes agregados e, conseqüentemente, à precipitação do soluto.

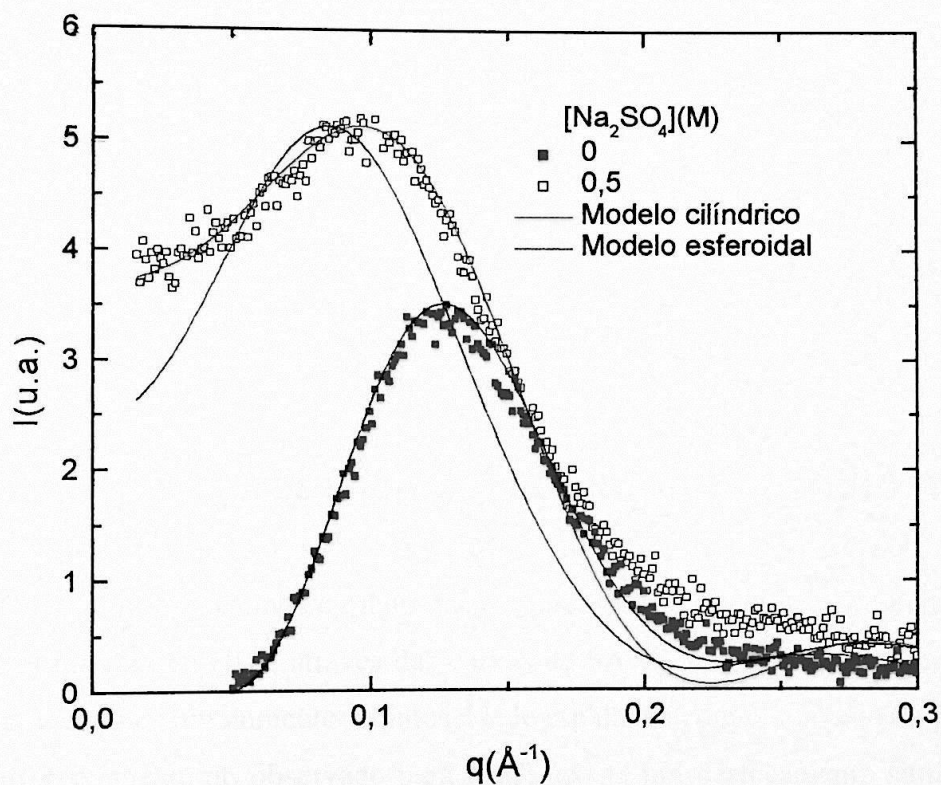


Figura 3.8: Curvas de SAXS das amostras de HPS 100 mM em solução aquosa na ausência e presença de 0,5 M de sulfato de sódio. As linhas cheias correspondem aos melhores ajustes de $P(q)$ supondo micelas elipsoidais e cilíndricas.

Em função das micelas serem maiores a densidade numérica de partículas é consideravelmente menor (tabela 3.2). Houve uma redução de cerca de 3% na densidade eletrônica do meio (tabela 3.3) em relação à esperada se todo o sal estivesse diluído no meio, indicando que uma pequena parte do sal deve se encontrar próximo ou na região da camada dipolar da micela. Como o ânion sulfato (cosmotrópico) é mais fortemente hidratado [17] ele tende a permanecer no meio aquoso enquanto um número maior de cátions Na^+ podem residir próximos à superfície negativa mais externa micelar.

Existem poucos trabalhos na literatura sobre ânions bivalentes em micelas *zwiteriônicas* [15]. Muito provavelmente a presença de um ânion cosmotrópico fortemente hidratado altere as propriedades da água de tal maneira que, em conjunto com uma grande quantidade de cátions Na^+ na proximidade da superfície externa micelar, ocorra uma mudança no balanço entre as forças hidrofóbicas, hidrofílicas e de solvatação do sistema, favorecendo a associação de um número menor de monômeros de HPS em micelas maiores, formando agregados tipo-cilindro na presença de 0,5 M de Na_2SO_4 .

Os resultados de DLS apresentados na tabela 3.4 indicam que o diâmetro hidrodinâmico obtido por DLS (98 ± 5) Å é pouco maior do que o diâmetro equivalente obtido por SAXS (76 ± 4) Å. Não realizamos medidas de índice de refração e viscosidade neste sistema. Possivelmente, a correção dos dados de DLS por tais valores resultaria numa maior compatibilidade entre os dados de DLS e SAXS.

3.5-) Influência da presença de perclorato de sódio na solução micelar

Na Figura 3.9 apresentamos o efeito que o aumento da concentração do perclorato de sódio exerce sobre as micelas de HPS, através das curvas de SAXS, e as melhores simulações obtidas. Novamente, percebemos um aumento da intensidade espalhada com o aumento da presença do sal. Entretanto, diferentemente do observado para NaCl , existe um deslocamento sutil da posição do pico intramicelar para valores maiores e menores de q a 0,5 e 1,0 M, respectivamente.

Observando os parâmetros apresentados na tabela 3.2 notamos que a presença do perclorato de sódio induz uma pequena contração no raio parafínico da micela de HPS. Ocorre crescimento micelar, de maneira análoga à influência observada dos outros sais, com exceção do sulfato e fosfato a 1,0 M, com a anisometria $\nu = 1,9 - 2,0$. A densidade numérica de partículas diminui

quando 0,5 M de NaClO_4 é incorporado ao sistema. Para a concentração de 1,0 M de eletrólito verificamos um aumento da densidade numérica de partículas comparado à amostra com menor concentração de sal, o que é explicado pelo fato do raio parafínico e da anisometria da micela diminuírem um pouco se comparados com a amostra menos concentrada em sal.

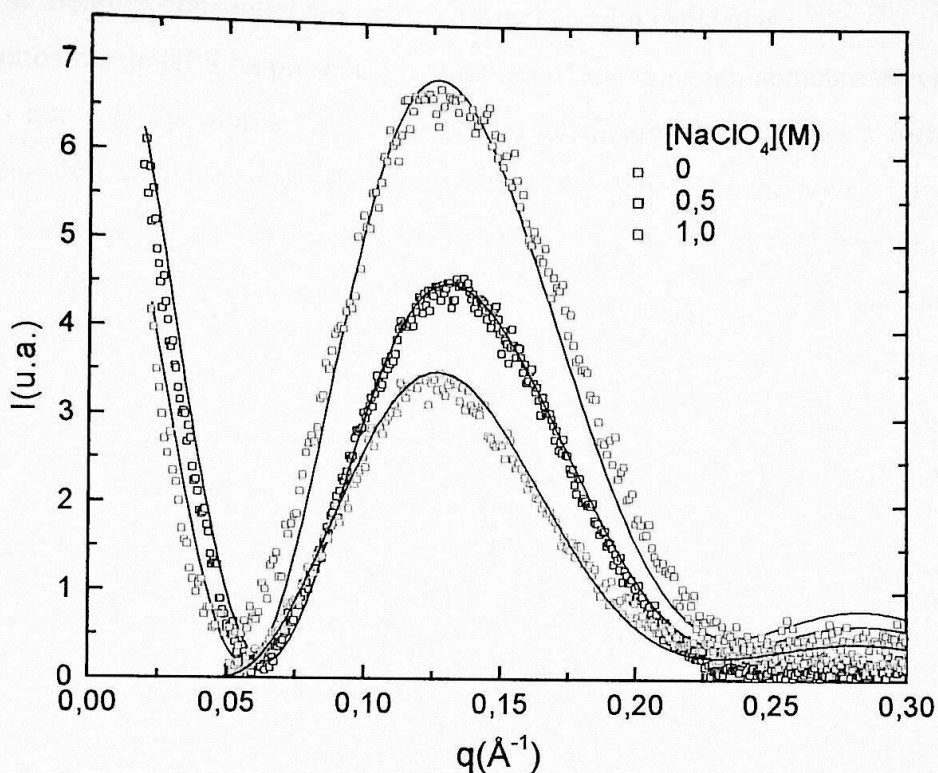


Figura 3.9: Curvas de SAXS das amostras de HPS 100 mM em solução aquosa na ausência e presença de perclorato de sódio. As linhas cheias correspondem ao melhor ajuste de $P(q)$ (eq (2.3)) supondo micelas elipsoidais. Os parâmetros obtidos encontram-se na tabela 3.2.

A espessura da região polar não se altera significativamente. Em contrapartida, a densidade eletrônica da região polar sofre um aumento significativo, indicando que provavelmente parte do sal adicionado deve se localizar mais próximo à cabeça dipolar, alterando as características micelares (R_{par} e ρ_{pol}), sem induzir mudança de forma micelar. Verificamos que a presença de perclorato de sódio altera a densidade eletrônica do meio, mas o valor obtido por simulação é menor que o calculado considerando toda a massa de sal diluída no meio aquoso ($\Delta\rho_0 = 4\%$, tabela 3.4). Tal diferença é similar ao valor observado quando 1,0 M de NaSCN é adicionado ao sistema. Novamente, segundo a série de Hofmeister, o ânion ClO_4^- é fracamente hidratado. Sendo

assim, a associação iônica dever ser a principal responsável pela “captura” dos ânions na região dipolar da micela [14].

Para complementarmos os dados obtidos por SAXS realizamos medidas de DLS, cujos valores de diâmetro hidrodinâmico se encontram na tabela 3.4. Como podemos observar, encontramos valores de diâmetro hidrodinâmico muito maiores do que os obtidos por SAXS, mesmo para as menores concentrações de perclorato de sódio estudadas.

Nas amostras de HPS na presença de perclorato notava-se um aumento da viscosidade mais acentuada do que para os outros sais. Assim, para verificarmos se ocorria a formação de redes entre as micelas de HPS que causaria o aumento da viscosidade e o aumento do raio hidrodinâmico medido nos sistemas na presença do perclorato de sódio, realizamos medidas de DLS em temperaturas diferentes. Desta forma se ocorressem formações de redes causadas talvez pela interação entre os agregados micelares, o aumento da agitação térmica poderia quebrar tais redes. Os resultados se encontram na tabela 3.6, onde percebemos que o aumento da temperatura não causa grandes alterações nos valores de diâmetros hidrodinâmicos medidos por DLS.

Tabela 3.6: Valores do diâmetro hidrodinâmico das partículas em solução de HPS 100 mM na presença de NaClO_4 em função da temperatura, D_h = Diâmetro hidrodinâmico obtido por DLS; as incertezas se referem à polidispersão nos valores observados.

[sal] (M)	D_h (Å) (T=25°C)	D_h (Å) (T=40°C)
0,5	291±81	274±76
0,8	334±74	265±59
1,0	348±104	306±63

O que percebemos também é que há um aumento do diâmetro hidrodinâmico com o aumento da concentração do sal, o que indica uma dependência do coeficiente de difusão com a concentração do sal (expressão 2.18). Para verificarmos se ocorriam variações nos valores de índice de refração e de viscosidade das soluções com o aumento da concentração de sal que levassem a estimativas erradas do valor do diâmetro hidrodinâmico, fizemos medidas destas grandezas como descritas no capítulo 2. Os valores observados para as amostras em questão

encontram-se na tabela 3.7, bem como os valores dos diâmetros hidrodinâmicos corrigidos com os novos valores de viscosidade e índice de refração.

Tabela 3.7: Valores obtidos para o índice de refração n , e a viscosidade η dos sistemas de HPS 100 mM em meio aquoso na presença e ausência de perclorato de sódio em diferentes concentrações e os valores dos diâmetros hidrodinâmicos corrigidos.

[sal] (M)	n	η (cP)	$D_{h,cf}$ DLS(Å)	D_{cf} SAXS(Å)
0	1,339(1)	0,9 (6)	72(7)	64,8(4)
0,5	1,340(1)	30,1(1)	11(2)	68,4(6)
1,0	1,346(1)	143,7(1)	2,4(5)	69(6)

A variação no valor da viscosidade na solução de HPS na presença de perclorato é muito significativa, variando entre 30 e 140 cP, dependendo da concentração molar do sal. A partir dos valores dos diâmetros hidrodinâmicos corrigidos pelos novos valores de viscosidade e índice de refração, notamos que agora os valores são muito menores do que os valores obtidos por SAXS. Assim, observando os resultados apresentados na tabela 3.7 chegamos a conclusão que não apenas as variações na viscosidade estariam causando a diferença tão significativa nas dimensões observadas por DLS para as amostras na presença de perclorato de sódio. Para verificarmos se o fluido de HPS 100 mM na presença de perclorato possuía um comportamento newtoniano, pois caso contrário não poderíamos usar a relação de Stoke-Einstein e automaticamente o valor encontrado para o diâmetro hidrodinâmico não corresponderia à realidade, realizamos medidas de reologia, conforme descrito no capítulo 2.

Na figura 3.10 apresentamos o comportamento da viscosidade em função do tempo da amostra de HPS 100mM em água, a uma taxa de cisalhamento constante, e percebemos que o mesmo se trata de um fluido newtoniano, visto que a viscosidade média tem um comportamento linear ao longo do tempo (equação 2.42). As flutuações ocorrem em função do equipamento não possuir uma boa resolução para valores de viscosidade muito baixos. Já o gráfico 3.11 apresenta de maneira análoga o comportamento da viscosidade ao longo do tempo para a amostra composta por HPS 100 mM na presença de 0,5 M de perclorato, caracterizando-o como um fluido não-newtoniano.

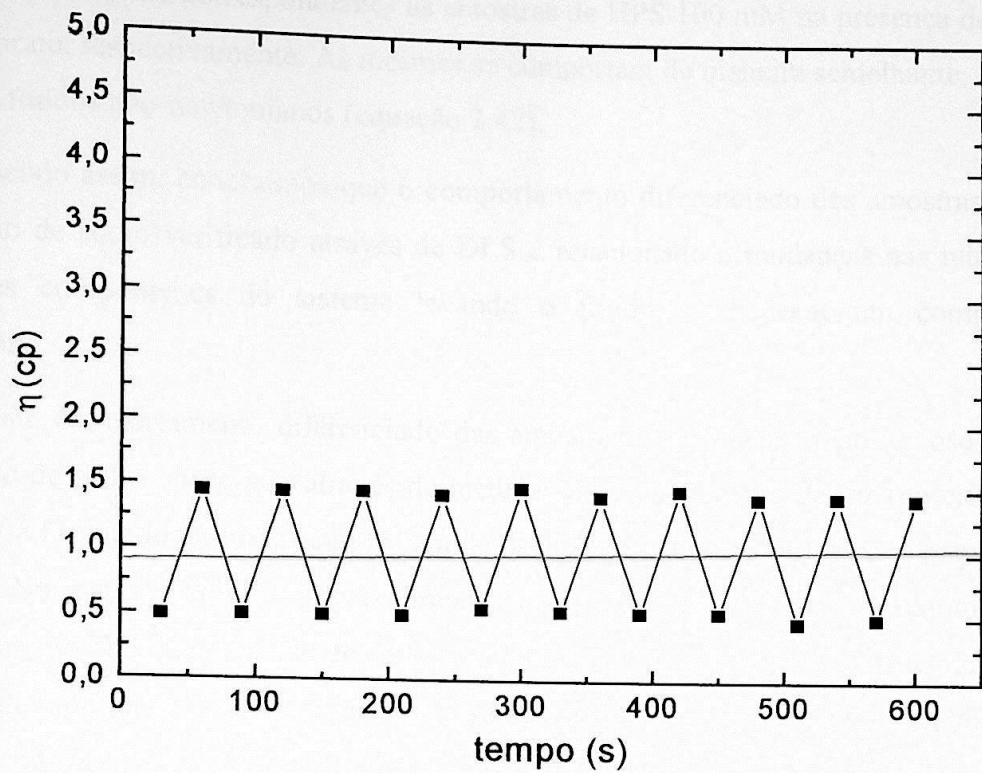


Figura 3. 10: Gráfico da viscosidade versus tempo da amostra de 100 mM de HPS em água.

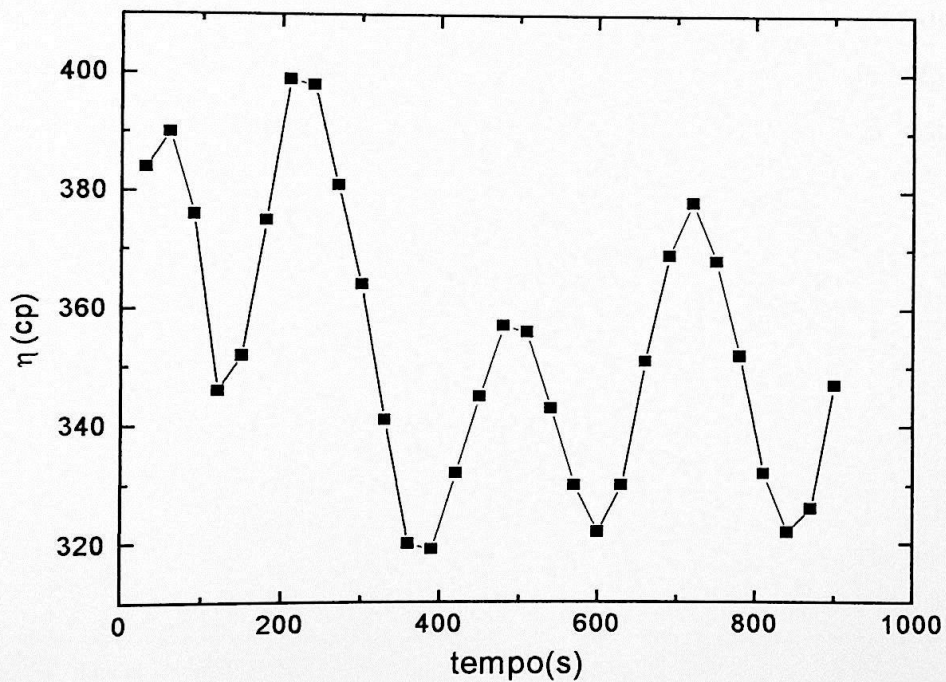


Figura 3.11: Gráfico da viscosidade versus tempo da amostra de 100 mM de HPS em água na presença de 0,5 M de perclorato de sódio.

As figuras 3.12 e 3.13 apresentam a tensão de cisalhamento e viscosidade em função da taxa de cisalhamento correspondentes às amostras de HPS 100 mM na presença de 0,5 M e 1,0 M de perclorato, respectivamente. As mesmas se comportam de maneira semelhante, caracterizando – as como fluidos não-newtonianos (equação 2.42).

Sendo assim, concluímos que o comportamento diferenciado das amostras na presença de perclorato de sódio verificado através de DLS é relacionado a mudanças nas interações entre os diferentes componentes do sistema levando o fluido a obedecer um comportamento não newtoniano.

Este comportamento diferenciado das amostras de HPS em meio aquoso na presença de perclorato de sódio observado através de medidas de espalhamento de luz (no caso espalhamento estático) já foi citado na literatura [15] aonde os autores encontraram micelas com peso molecular enorme. No entanto, muito provavelmente, não se levou em conta o comportamento não-newtoniano do fluido na análise de dados. Podemos associar que a transferência do íon perclorato para a região dipolar [14] é ocasionado não somente por interações eletrostáticas mas também pelo fato de sendo menos hidratado é mais favorável ao ânion permanecer na região dipolar. Como as interações não são apenas de caráter eletrostático a agitação térmica não é suficiente para romper as ligações que ocorrem nas micelas, estas ligações fortes entre NH_3^+ e ClO_4^- . De alguma maneira, estas interações podem levar o sistema a formar redes que mudam o comportamento reológico das soluções. Ainda não está claro para nós como caracterizar e justificar esta observação experimental.

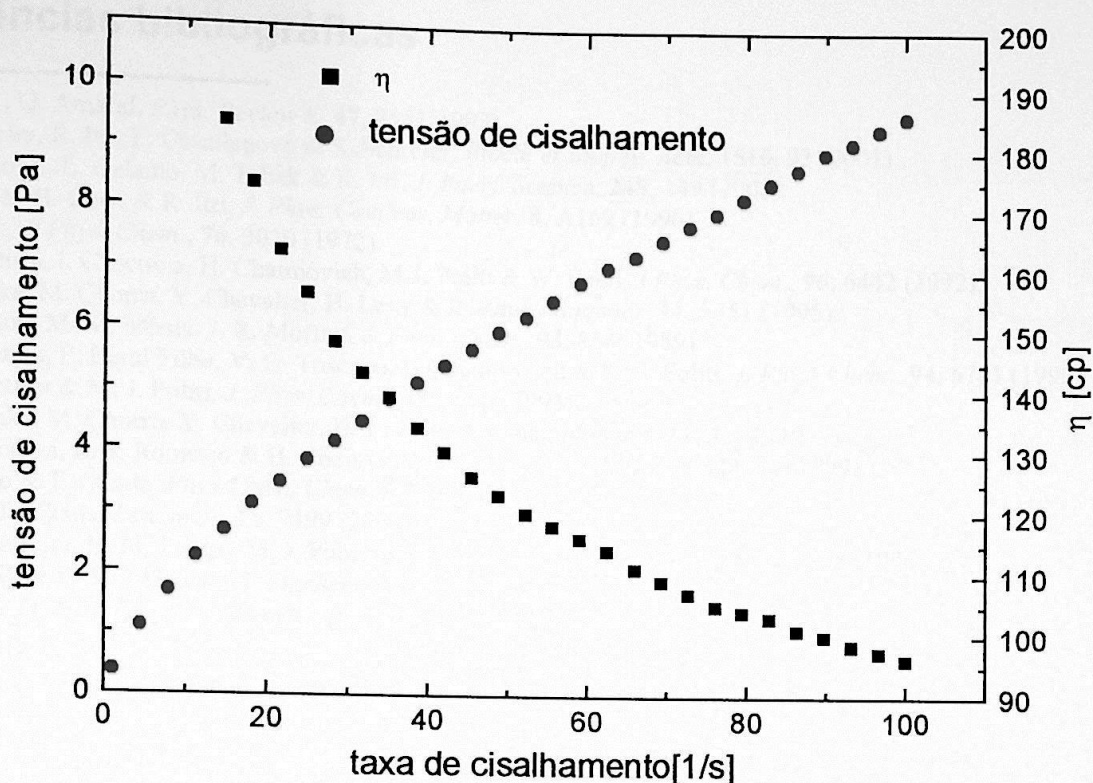


Figura 3.12: Gráfico da viscosidade versus taxa de cisalhamento da amostra de HPS 100 mM na presença de 0,5 M de perclorato de sódio

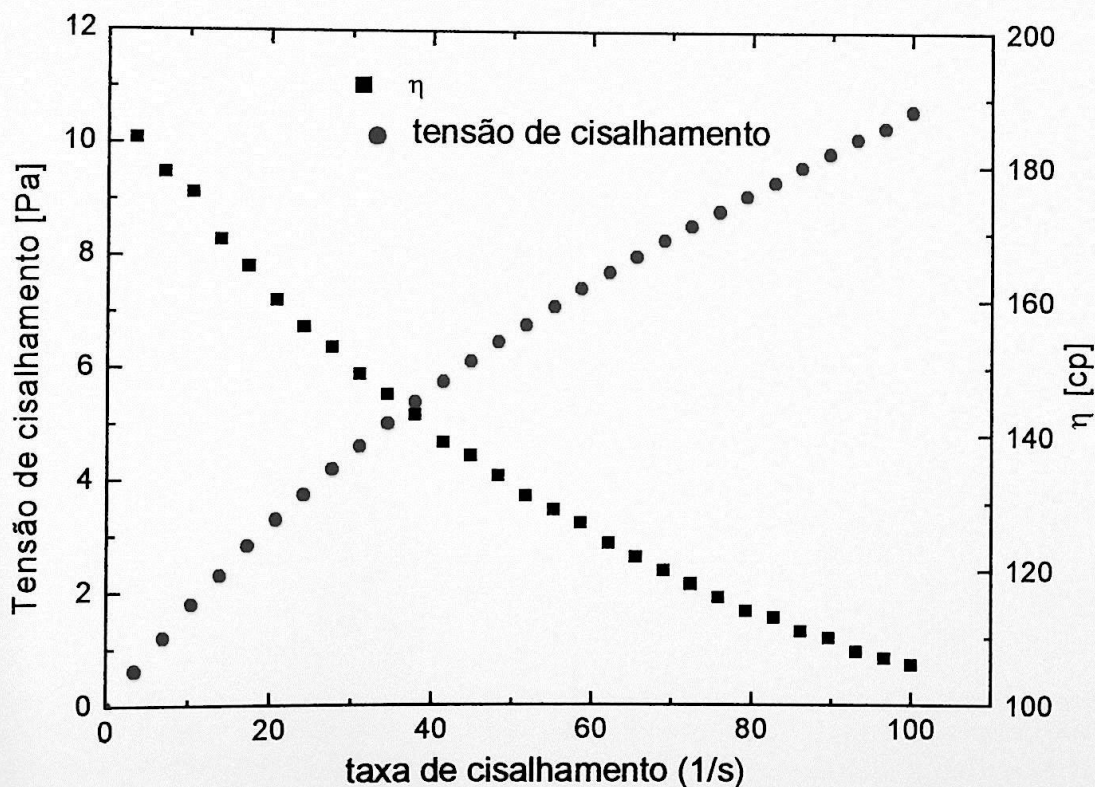


Figura 3.13: Gráfico da viscosidade versus taxa de cisalhamento da amostra de HPS 100 mM na presença de 1,0 M de perclorato de sódio.

Referências bibliográficas

- ¹ R. Itri & L. Q. Amaral, *Phys. Review E*, **47**, 2551(1993).
- ² C.V. Teixeira, R. Itri, F. Casallanovo & S. Schreier, *Bioch. et Biophys. Acta*, **1510**, 93 (2001).
- ³ W. Caetano, E. L. Gelamo, M. Tabak & R. Itri, *J. Interf. Science*, **248**, 149 (2002).
- ⁴ Y. C. Liu, S. H. Chen & R. Itri, *J. Phys. Condens. Matter*, **8**, A169 (1996).
- ⁵ C. Tanford, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3020 (1972).
- ⁶ M. S. Baptista, I. Cuccovia, H. Chaimovich, M.J. Politi & W. Reed, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6442 (1992).
- ⁷ N. Kamenka, M. Chorro, Y. Chevalier, H. Levy & R. Zana *Langmuir*, **11**, 3351 (1995).
- ⁸ C. A. Bunton, M. M. Mhala, J. R. Moffatt, *J. Phys. Chem.*, **93**, 854 (1989).
- ⁹ S. Brochsztain, P. Berci Filho, V. G. Toscano, H. Chaimovich & M. J. Politi, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6781 (1990).
- ¹⁰ M. S. Baptista & M. J. Politi, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5936 (1991).
- ¹¹ N. Kamenka, M. Chorro, Y. Chevalier, H. Levy & R. Zana *Langmuir*, **11**, 4234 (1995).
- ¹² I. M. Cuccovia, L. S. Romsted & H. Chaimovich, *J. Coll. Interf. Science*, **220**, 96 (1999).
- ¹³ T. Masudo & T. Okada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3577 (1999).
- ¹⁴ K. Iso & T. Okada, *Langmuir*, **16**, 9199 (2000).
- ¹⁵ G. S. S. Ferreira, D. M. Perigo, M. J. Politi & S. Schreier *Phot. and Photobiol.*, **63**, 755 (1996).
- ¹⁶ J. R. Rydall & P. M. Macdonald, *Biochemistry*, **31**, 1092 (1992).
- ¹⁷ Collins, K. D. & M. W. Washabaugh *Q. Rev. Biophys.* **18**, 324 (1985).

Capítulo 4

Amostras 100 mM de SDS em Água: Resultados e Discussões

4.1-) Influência da presença de cloreto de sódio na solução micelar

Na figura 4.1 apresentamos as curvas de SAXS das amostras compostas pelo surfactante aniônico SDS 100 mM na presença e ausência de NaCl a 0,25 M. Percebemos que não há grandes variações na forma da curva de espalhamento, apresentando apenas um deslocamento do pico da curva para valores menores de q e um aumento na intensidade espalhada com a adição de sal no sistema.

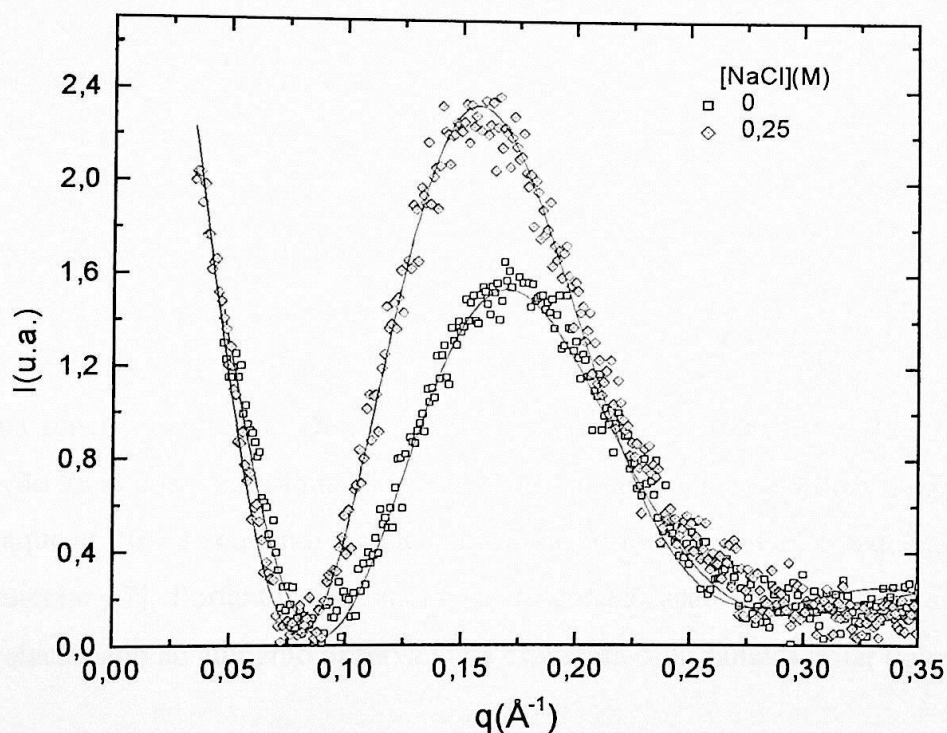


Figura 4.1: Curvas de SAXS das amostras de SDS 100 mM em solução aquosa na presença e ausência do cloreto de sódio. As linhas cheias correspondem ao melhor ajuste de $P(q)$ (eq (2.3)) supondo micelas elipsoidais. Os parâmetros obtidos encontram-se na tabela 4.1.

Os resultados para o sistema de SDS na ausência de sal são apresentados na tabela 4.1. Conforme podemos perceber a partir dos parâmetros de ajuste, micelas de SDS podem ser representadas por pequenos elipsóides prolatos de revolução de anisometria ($\nu = 1,6$) concordante com resultados anteriores [1, 2, 3]. O raio parafínico é compatível com o da cadeia de hidrocarbonetos estendida $l_{\max} = 16,7 \text{ \AA}$ (eq. 1.1) [4]. A espessura σ e a densidade eletrônica da cabeça polar ρ_{pol} também são compatíveis com os valores previamente observados, tal que existe cerca de 7 a 10 moléculas de águas de hidratação por cabeça polar de surfactante na região polar [5] (figura 1. 5B).

Na tabela 4.1 apresentamos também os parâmetros de ajustes das teóricas às curvas de SAXS das amostras na presença dos sais estudados. No caso do NaCl, não percebemos variações significativas na estrutura das micelas de SDS induzidas pela adição de 0,25 M do eletrólito, mas apenas uma pequena expansão na espessura da camada polar de cerca de 1,5 \AA . A densidade numérica de partículas diminui muito pouco em virtude do pequeno aumento da anisometria que leva a formação de agregados micelares um pouco maiores e em número menor. Dentro das incertezas observadas na diferença percentual entre as densidades eletrônicas do solvente teórica e obtida por simulação ($\Delta\rho_0$, tabela 4.2), chegamos a conclusão que praticamente todo o sal adicionado encontra-se diluído no meio aquoso. Vale a pena ressaltar que micelas de SDS são negativamente carregadas (coeficiente de ionização é da ordem de 15 a 20 % [1, 3]). Portanto, não se espera uma “captura” de ânions por micelas de SDS como observado para a micela *zwiteriônica* de HPS (capítulo 3), mas uma interação eletrostática entre os cátions Na^+ e os grupos sulfato do detergente na superfície micelar. De fato, existem vários trabalhos na literatura que demonstram que a concentração local dos contra-íons Na^+ na interface micelar iônica é ordens de grandeza maior que na solução aquosa [6, 7] enquanto a concentração de co-íons (tipo Cl^-) é pequena na vizinhança da superfície micelar [7]. Portanto, um fenômeno de condensação de cátions na superfície aniônica pode estar relacionado ao aumento observado na espessura σ da camada polar (tabela 4.1).

Tabela 4.1: Valores dos parâmetros obtidos por ajuste teórico às curvas experimentais das amostras de 100 mM de SDS na presença de diversos sais de sódio. Conc= concentração do sal, R_{par} = raio parabólico, σ = espessura da região polar, ρ_{pol} = densidade eletrônica da região polar, ν anisometria, ρ_0 = densidade eletrônica do meio, k constante experimental, n_p = densidade numérica de partículas (eq 2.2), e o modelo utilizado nas simulações. Os valores entre parênteses indicam a incerteza do último algarismo.

Sal	Conc.(M)	$R_{par}(\text{Å})$	$\sigma(\text{Å})$	$\rho_{pol}(e/\text{Å}^3)$	ν	$\rho_0(e/\text{Å}^3)$	$k(10^{-1})$	$n_p(10^{23})$ (micelas/m ³)	Modelo
-	0,00	16,4(4)	6,9(4)	0,385(5)	1,60(5)	0,327	5,0(2)	6,6(3)	elipsoidal
NaCl	0,25	16,6(3)	8,5(5)	0,385(5)	1,70(1)	0,3305(1)	4,98(5)	6,0(3)	elipsoidal
NaSCN	0,25	16,70(1)	7,5(4)	0,395(5)	1,8(1)	0,335(1)	4,84(5)	5,6(4)	elipsoidal
NaH ₂ PO ₄	0,25	15,9(7)	7,6(9)	0,39(1)	1,85(5)	0,342(1)	4,8(1)	6,3(7)	elipsoidal
	0,50	14,1(1)	6,9(2)	0,390(1)	1,48(2)	0,345(1)	4,7(1)	11(1)	elipsoidal
Na ₂ SO ₄	0,25	16,3(2)	9,5(5)	0,385(5)	2,0(2)	0,338(1)	5,01(4)	5,55(5)	elipsoidal
	0,50	15,5(1)	8,7(1)	0,390(1)	2,0(1)	0,353(1)	5,00(4)	6,2(1)	elipsoidal
	0,50	14,5(1)	9,5(1)	0,390(1)	1,8(1)	0,351(1)	4,98(2)	5,6(1)	cilindrico
NaClO ₄	0,25	15,9(1)	9,5(1)	0,380(1)	1,48(5)	0,340(1)	4,81(4)	7,7(2)	elipsoidal
	0,50	16,0(3)	8,7(7)	0,395(5)	1,74(2)	0,342(1)	4,7(1)	6,6(3)	elipsoidal

Tabela 4.2: Comparação da densidade eletrônica do meio calculada teoricamente e os valores obtidos por simulação do sistema SDS 100 mM. $\Delta\rho_0$ diferença percentual entre ρ_0 teórica e obtido por simulação, definido como $\Delta\rho_0=100*(\rho_{0\text{teórico}}-\rho_{0\text{simulado}})/\rho_{0\text{teórico}}$. Valores entre parênteses indicam as incertezas no último algarismo.

Sal	Concentração(M)	$\rho_0(\text{e}/\text{Å}^3)$ (teórica)	$\rho_0(\text{e}/\text{Å}^3)$ (obtida na simulação)	$\Delta\rho_0(\%)$
NaCl	0,25	0,331(3)	0,330(1)	0,5(0,9)
NaSCN	0,25	0,333(3)	0,335(1)	-1(1)
NaH ₂ PO ₄	0,25	0,337(3)	0,342(1)	-1(1)
NaH ₂ PO ₄	0,50	0,348(3)	0,345(1)	0,9(0,9)
Na ₂ SO ₄	0,25	0,338(3)	0,338(1)	0,0(0,9)
Na ₂ SO ₄	0,50	0,348(4)	0,353(1)	-1(1)
NaClO ₄	0,25	0,336(3)	0,340(1)	-1(1)
NaClO ₄	0,50	0,345(3)	0,342(1)	0,9(0,9)

Mantendo o mesmo procedimento adotado para o sistema de HPS em água, foram realizadas também medidas de DLS nas amostras mais concentradas de sal analisadas por SAXS, cujos resultados se encontram na tabela 4.3.

Note o valor de diâmetro hidrodinâmico observado para micelas de SDS na ausência de sal ($D_{\text{hef}} = 2 \pm 54 \text{ \AA}$). É muito importante a presença do sal em sistemas de micelas aniônicas na qualidade das medidas de DLS, visto que micelas carregadas possuem uma pequena intensidade luminosa espalhada e uma alta razão sinal-ruído na função de autocorrelação temporal. A intensidade é consideravelmente ampliada com adição de sal [8]. Veremos a seguir a causa deste efeito.

A obtenção do coeficiente de difusão D está relacionada a vários parâmetros do meio espalhador da luz. Se temos alguma interação entre as partículas (interação de Coulomb é não desprezível, por exemplo) podemos fazer uma correção no valor de D . Considerando as forças

interpartículas e levando em conta o fato de que o movimento de uma partícula através do fluido gera um campo de velocidades que afeta o movimento das partículas vizinhas, temos a relação de Einstein generalizada [9]:

$$D(\phi) = \frac{\phi}{1-\phi} \frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial \phi}\right)_{p,T}}{f(\phi)} \quad (4.1)$$

onde μ é o potencial químico, f é o fator de fricção hidrodinâmica, ϕ é a fração em volume da partícula. Assim, temos um dado coeficiente de difusão para uma dada fração em volume de partícula em especial. O termo $\frac{\partial \mu}{\partial \phi}$ é conhecido como a compressibilidade osmótica da solução.

Tabela 4.3: Comparação entre os valores dos diâmetros efetivos obtidos por DLS e SAXS e o diâmetro equivalente ao elipsóide pela fórmula de Perrin para as amostras de SDS 100 mM. $D_{\text{hef DLS}}$ = Diâmetro hidrodinâmico efetivo obtido por DLS, $D_{\text{ef SAXS}}$ = Diâmetro efetivo obtido por SAXS (expressão 2.35) e D_{eqPerrin} = Diâmetro hidrodinâmico equivalente obtido usando Perrin (expressão 2.36). Todas as medidas foram feitas a $T=25^\circ\text{C}$. Valores entre parênteses indicam a incerteza nos valores para o caso dos diâmetros equivalentes de Perrin e SAXS e a polidispersão para o caso dos diâmetros obtidos por DLS.

Sal	Concentração(M)	$D_{\text{hef DLS}}(\text{Å})$	$D_{\text{ef SAXS}}(\text{Å})$	$D_{\text{eqPerrin}}(\text{Å})$
-	0	2(52)	51,8(4)	56(5)
NaCl	0,25	52(10)	56,8(4)	61(10)
NaSCN	0,25	53(12)	55,5(1)	58(8)
NaH_2PO_4	0,50	75(12)	46,6(4)	49(4)
NaClO_4	0,50	56(6)	56(1)	61(13)
Na_2SO_4	0,25	57(14)	59,0(6)	68(2)
Na_2SO_4	0,50	177(33)	58(1)	64(5)

Em sistemas como o do SDS em água, o valor da compressibilidade osmótica é muito alto em virtude da interação de Coulomb. Este se faz sentir em sistemas aniônicos em fenômenos com interação óptica, como no caso do espalhamento de luz. Assim, o valor do coeficiente de difusão obtido é sempre maior, fazendo com que tenhamos um valor baixo e impreciso para o valor do raio hidrodinâmico. Por esta razão, na tabela 4.3, o valor do diâmetro hidrodinâmico efetivo para a amostra de SDS 100 mM na presença de água é muito pequeno e possui uma grande polidispersão. Para corrigir este efeito, o que se faz é obter o valor do diâmetro hidrodinâmico de sistemas carregados adicionando-se quantidades cada vez maiores de sal e extrapolando-se a zero [8]. É bem conhecido que o valor do coeficiente de difusão varia muito pouco em baixas concentrações de surfactante com o acréscimo de cloreto de sódio [9] uma vez que as dimensões micelares permanecem inalteradas.

A dissociação dos sais no meio aquoso causa a blindagem da região polar das micelas aniônicas fazendo com que o sistema seja menos interagente [8, 9, 11]. Isto causa um aumento da intensidade de luz espalhada. Dentro deste contexto, a concordância entre os dados de SAXS e DLS é obtida para soluções micelares de SDS na presença de eletrólitos adicionados (tabela 4.3).

O valor obtido para o diâmetro hidrodinâmico do sistema na presença de 0,25 M NaCl é compatível com o observado previamente na literatura [8] para a mesma concentração de sal ($D_{\text{het}} = 50,0\text{Å}$) sendo que as micelas são bem representadas por pequenos agregados esféricos. Benedek *et al.* [10] estudaram sistemas de SDS na presença de concentrações entre 0,6 – 0,8 M de NaCl e verificaram transição de forma de agregados esféricos para grandes cilindros. Não observamos esta ocorrência por trabalharmos em uma concentração menor de sal.

4.2-) Influência da presença de tiocianato de sódio na solução micelar

Na figura 4.2 apresentamos o efeito da presença de 0,25 M de tiocianato de sódio sobre a curva de SAXS e a simulação teórica obtida com o modelo de uma micela elipsoidal. Novamente percebemos um pequeno deslocamento do pico da curva para valores menores de q e um aumento na intensidade espalhada. Tal efeito é semelhante ao observado no caso da influência de cloreto de sódio. Não medimos amostras em maiores concentrações de tiocianato de sódio, visto que 0,5 M foi o limite encontrado para a solubilidade deste sal em micelas aquosas de SDS (tabela 2.2), na temperatura utilizada neste trabalho.

As características intramicelares obtidas por simulações de $P(q)$ em relação à curva de SAXS indicaram que o raio parafínico da micela permanece praticamente inalterado na presença de tiocianato de sódio no sistema. A região polar da micela não sofre alterações (σ e ρ_{pol} se mantêm praticamente constantes). Em termos de anisometria, temos a indicação de um pequeno crescimento micelar (v aumenta de 1,6 para 1,8), acompanhado por um decréscimo no número de micelas n_p (tabela 4.1). Quanto a densidade eletrônica do meio, não existem diferenças significativas entre o valor esperado teoricamente e o obtido por simulação (tabela 4.2), novamente indicando que todo o sal adicionado se dissolveu no meio aquoso.

O resultado de DLS concorda com o de SAXS (tabela 4.3), reforçando a conclusão que a adição de 0,25 M de tiocianato de sódio em micelas de SDS aqui estudadas não altera significativamente as características da formação micelar.

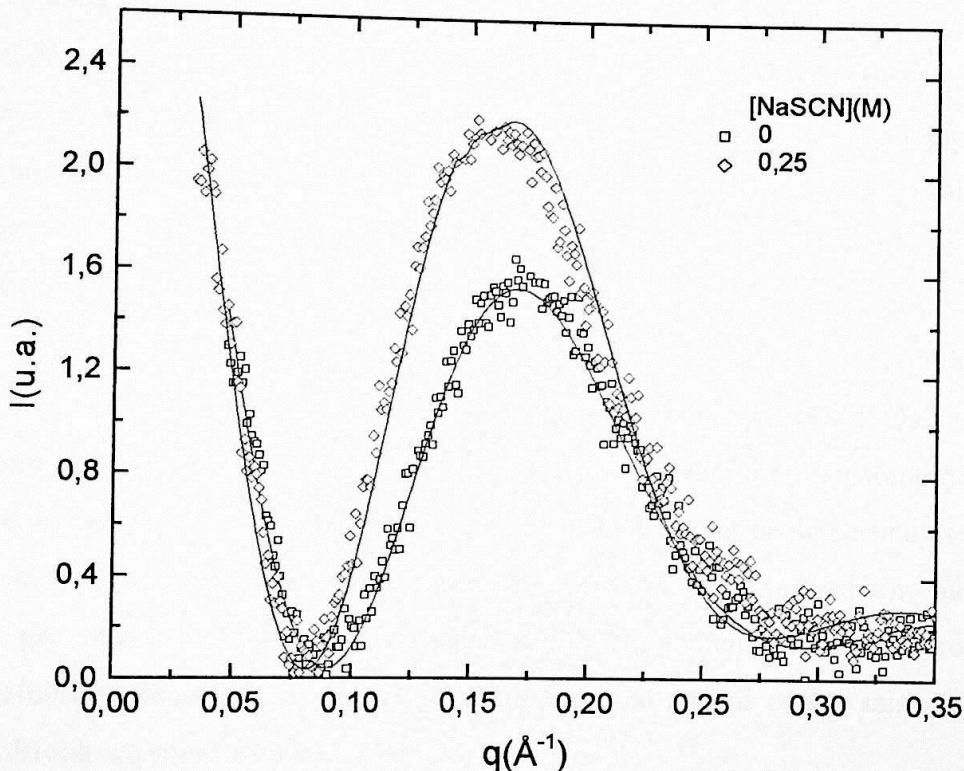


Figura 4.2: Curvas de SAXS das amostras de SDS 100 mM em solução aquosa na presença e ausência de tiocianato de sódio. As linhas cheias correspondem ao melhor ajuste de $P(q)$ (eq (2.3)) supondo micelas elipsoidais. Os parâmetros se encontram na tabela 4.1.

4.3-) Influência da presença de fosfato de sódio na solução micelar

Na figura 4.3 temos a curva de espalhamento da amostra SDS 100 mM na presença e ausência do fosfato de sódio. Percebemos, diferente do observado para outras amostras, um aumento na intensidade de raios $-X$ quando 0,25 M de fosfato de sódio é adicionado ao sistema, seguido de um decréscimo de intensidade a 0,50 M do sal. A amostra mais concentrada apresenta também um pequeno deslocamento do pico intramicelar para valores menores de q .

As características das micelas de SDS a 0,25 M de fosfato de sódio praticamente não mudam em relação aos agregados micelares em água pura: o raio parafínico permanece inalterado e a espessura da região polar apresenta um pequeno aumento, mas que não é significativo dentro das incertezas avaliadas. O mesmo ocorre para a densidade eletrônica da região polar ρ_{pol} . A anisometria da micela formada é um pouco maior ($\nu = 1,85 \pm 0,05$) do que a anisometria das micelas formadas na ausência de sal. A densidade numérica de partículas também é ligeiramente menor do que a mesma grandeza no sistema na ausência de sal. A densidade eletrônica do meio não apresentou grandes variações entre a diferença da densidade eletrônica considerando todo o sal diluído no meio e a densidade obtida por simulações (tabela 4.2), indicando que todo sal encontra-se diluído no meio.

A micela de SDS formada na solução mais concentrada de fosfato de sódio apresenta um raio parafínico um pouco menor ($R_{par} \cong 14 \text{ \AA}$), ou seja ocorre uma pequena contração das cadeias parafínicas por influência de 0,50 M de NaH_2PO_4 na solução micelar. Os outros parâmetros permaneceram praticamente constantes, com um ligeiro decréscimo em anisometria ($\nu=1,5$). Como R_{par} diminui, ocorre um aumento significativo na densidade numérica de partículas (tabela 4.1). Isto porque, devido ao empacotamento das cadeias parafínicas, se associam um número menor de monômeros por micela (número de agregação diminui), aumentando o número de micelas no sistema. O efeito na densidade eletrônica do meio é similar ao dos outros sais, ou seja, todo o sal encontra-se diluído no meio aquoso.

Foi realizada uma medida de DLS na amostra mais concentrada em sal (tabela 4.3). Diferentemente dos valores observados para as micelas de SDS na presença dos outros sais estudados até agora, o diâmetro hidrodinâmico observado é bem maior do que o resultado obtido por SAXS. Para verificarmos se os valores da viscosidade e do índice de refração das soluções eram condizentes com os valores usados no equipamento de DLS (0,89 cp para viscosidade e 1,33 para o índice de refração) realizamos medidas experimentais destas grandezas como descrito no capítulo 2,

que resultaram em $\eta = 0,7 \pm 0,1$ cP e $n = 1,337 \pm 0,001$, respectivamente. Portanto, não existem diferenças significativas entre os valores medidos e os usados no programa de aquisição e análise de dados do equipamento de DLS que justifiquem a discrepância observada entre os diâmetros obtidos por SAXS e DLS.

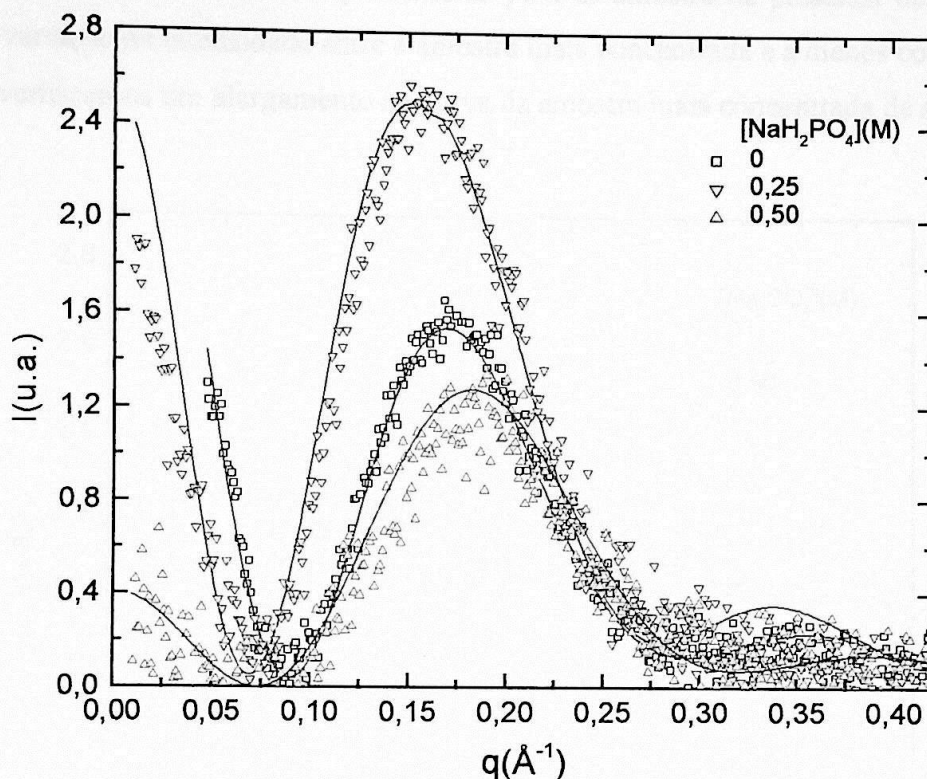


Figura 4.3: Curvas de SAXS das amostras de SDS 100 mM em solução aquosa na presença e ausência do fosfato de sódio. As linhas cheias correspondem ao melhor ajuste de $P(q)$ (eq (2.3)) supondo micelas elipsoidais. Os parâmetros encontram-se na tabela 4.1.

O valor do diâmetro hidrodinâmico apresentado na tabela 4.3 é obtido pela medida do coeficiente de difusão feita pelo equipamento de DLS. No entanto, ao realizar a medida o equipamento leva em conta todas as interações que dificultem a difusão das micelas. Assim, com o aumento da presença do NaH_2PO_4 no sistema um maior número de ânions H_2PO_4^- estão presentes na solução e a interação entre ânions pode começar a ser sentida, dificultando a difusão das micelas no meio, o que ocasiona um decréscimo no coeficiente de difusão. Portanto, o raio hidrodinâmico observado pode não ser apenas da micela de SDS, mas pode refletir a interação entre ânions na solução, resultando num “diâmetro aparente” maior.

4.4-) Influência da presença de sulfato de sódio na solução micelar

O efeito de sulfato de sódio nas curvas de SAXS é mostrado na figura 4.4, na qual verificamos um efeito semelhante ao observado para os outros sais: aumento de intensidade e deslocamento do pico da curva de espalhamento para as amostra na presença de sal. Verificamos haver pouca variação de intensidade entre a amostra mais concentrada e a menos concentrada em sal. No entanto, verificamos um alargamento na curva da amostra mais concentrada de sulfato de sódio.

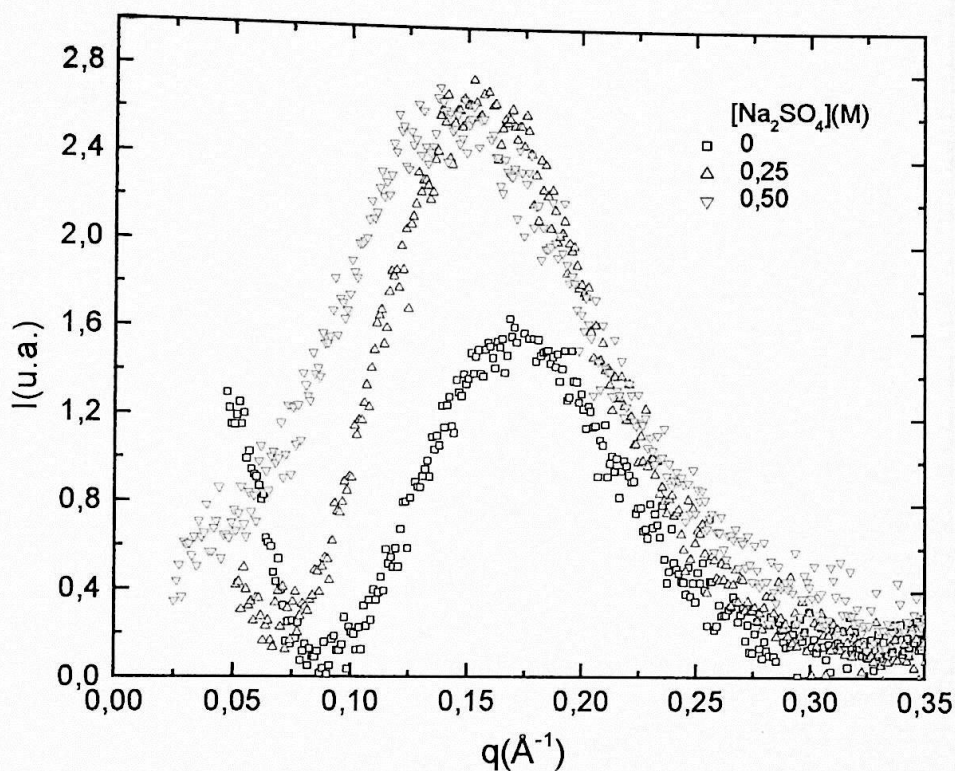


Figura 4.4: Curvas de SAXS das amostras de SDS 100 mM em solução aquosa na presença e ausência do sulfato de sódio.

O gráfico da figura 4.5 apresenta a curva de SAXS do sistema SDS 100 mM em água na presença de 0,25 M de sulfato de sódio e a simulação que melhor representa os dados experimentais, supondo que a micela seja representada por um elipsóide prolato de revolução. Os parâmetros obtidos de simulação estão incluídos na tabela 4.1. Os resultados indicam que as micelas de SDS formadas na presença 0,25 M deste eletrólito apresentam características semelhantes às aquelas formadas na ausência de sal, apenas com uma certa expansão da espessura da camada polar de cerca

de 3Å. A micela cresce por influência do sal ($v=2,0 \pm 0,2$). Assim, verificamos uma diminuição da densidade numérica de partículas, pois os aglomerados micelares são maiores. A densidade eletrônica do meio obtida por simulação apresenta o mesmo valor do cálculo da densidade eletrônica do meio considerando todo o sal diluído no meio aquoso (tabela 4.2). O aumento da espessura polar deve estar associado, portanto, à condensação dos contra-íons Na^+ na superfície micelar.

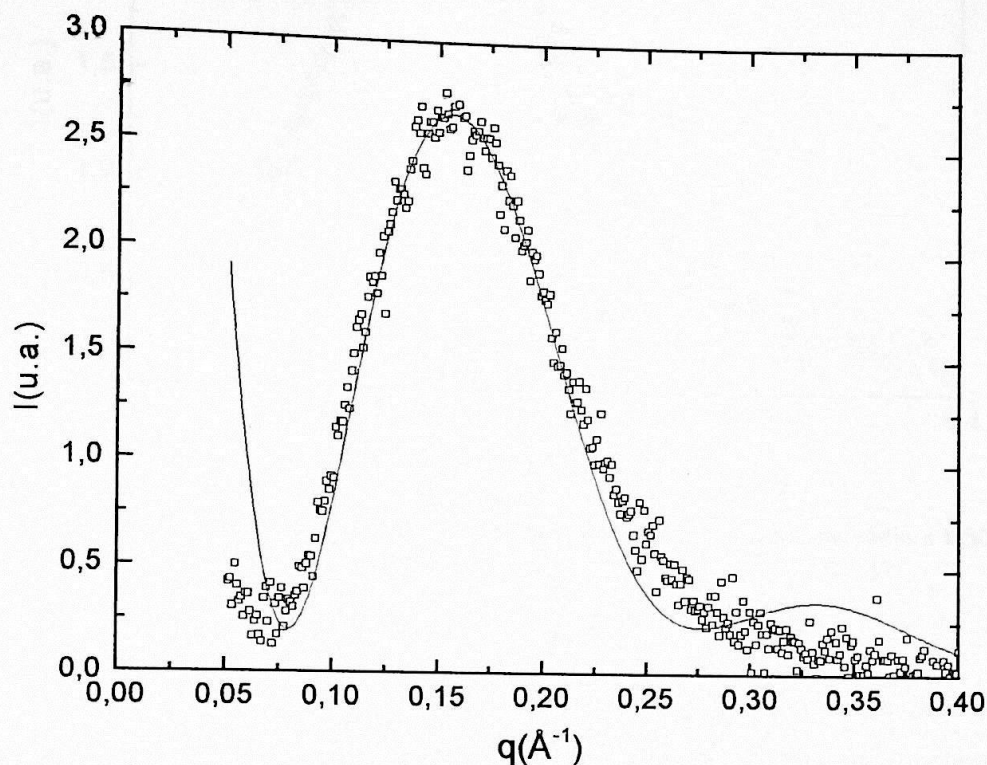


Figura 4.5: Curva de SAXS da amostra de SDS 100 mM na presença de sulfato de sódio a 0,25 M. A linha cheia corresponde ao melhor ajuste de $P(q)$ (eq (2.3)) supondo micelas elipsoidais. Os parâmetros se encontram na tabela 4.1.

Os resultados de DLS apresentaram um bom acordo com os resultados de SAXS para a amostra de SDS na presença de 0,25 M de sulfato de sódio, como mostra a tabela 4.3.

No sistema de SDS em meio aquoso na presença de 0,5 M de sulfato de sódio percebemos um comportamento interessante: duas curvas teóricas podem representar razoavelmente o comportamento dos dados experimentais (figura 4.6), uma simulando um elipsóide prolato e outra uma micela cilíndrica. Esta concentração de Na_2SO_4 é próxima da concentração máxima de solubilidade deste sal no sistema (tabela 2.2), sendo bem sensível a pequenas mudanças de temperatura (a amostra congelava para pequenas variações de temperatura).

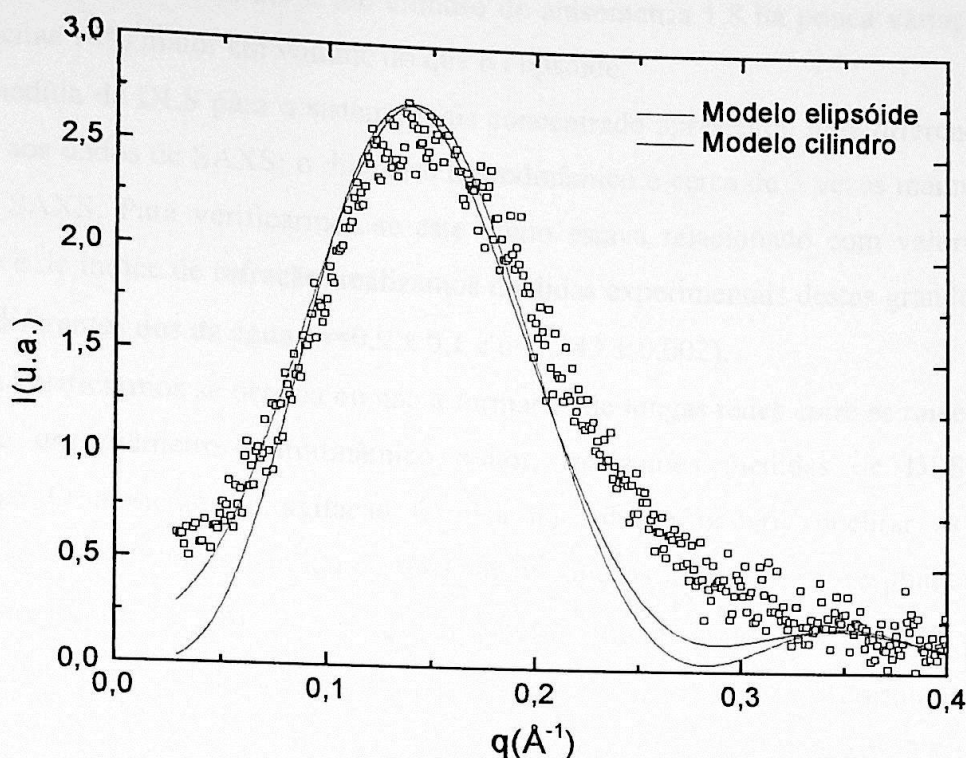


Figura 4.6: Curva de SAXS da amostra de SDS 100 mM na presença de sulfato de sódio a 0,50 M e comparação entre modelos micelares (elipsoidal e cilíndrico).

Os parâmetros obtidos pelas simulações indicaram que as micelas de SDS na presença de 0,50 M de sulfato de sódio (figura 4.6) simuladas como elipsóides prolatos apresentavam um raio parafínico um pouco menor ($15,5 \pm 0,1 \text{ \AA}$) do que o raio parafínico da micela na ausência de sal. A espessura da região polar apresentou um valor um pouco maior ($8,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$) do que a da micela na ausência de sal. No entanto, este valor é menor que para micelas de SDS na presença da menor concentração deste sal. O valor de ρ_{pol} é igual ao da micela na ausência de sal; a densidade eletrônica do meio apresentou um valor pouco maior do que a densidade esperada se todo o sal estivesse diluído mas, dentro das incertezas estimadas, podemos dizer que seu valor permaneceu inalterado. A anisometria apresentou um valor maior do que o encontrado para a micela de SDS na ausência do sal e semelhante à micela na presença de 0,25 M de sal ($v \cong 2,0$).

Por outro lado, o cilindro simulado para as micelas de SDS na presença de 0,5 M do sal apresentou um raio parafínico menor do que a simulação de um elipsóide e uma espessura da região polar ligeiramente maior. No entanto, a anisometria diminuiu. Em termos de volume ocupado por

um elipsóide de anisometria 2,0 e um cilindro de anisometria 1,8 há pouca variação. O cilindro é cerca de apenas 10% maior em volume do que o elipsóide.

A medida de DLS para o sistema mais concentrado apresentou uma diferença muito grande em relação aos dados de SAXS: o diâmetro hidrodinâmico é cerca de 3 vezes maior que o diâmetro obtido por SAXS. Para verificarmos se este efeito estava relacionado com valores incorretos de viscosidade e de índice de refração, realizamos medidas experimentais destas grandezas e os valores não foram diferentes dos da água ($\eta=0,9 \pm 0,1$ e $n=1,343 \pm 0,002$).

Para verificarmos se ocorria ou não a formação de longas redes entre as micelas que levaria a medidas de um diâmetro hidrodinâmico maior, realizamos medidas de DLS em diferentes temperaturas. O aumento da agitação térmica na solução poderia quebrar as redes e assim observaríamos o raio hidrodinâmico correspondente apenas à micela. Os resultados indicaram que em uma temperatura de 25°C o valor do diâmetro hidrodinâmico era de 177 ± 33 Å. Numa temperatura de 40°C o valor do diâmetro hidrodinâmico era de 83 ± 16 Å. Portanto, percebemos que o efeito do aumento da temperatura em 15°C causa uma diminuição de cerca de 50% do raio hidrodinâmico. Assim, no sistema de SDS o efeito da temperatura foi mais marcante que o observado no sistema de HPS na presença do perclorato de sódio. Isto pode ser um indicativo da presença de interações no sistema que gerem um efeito coletivo mais característico entre as micelas de SDS, percebidas pelas medidas de espalhamento de luz, mas não por SAXS.

Encontramos na literatura [11] que para sistemas micelares catiônicos, no caso sulfato de cetiltrimetilamônio, existem duas regiões de concentração do surfactante em que o comportamento do valor do coeficiente de difusão difere com a concentração de sulfato de sódio. No gráfico 4.7 é ilustrado o comportamento do coeficiente de difusão para este sistema em algumas destas concentrações. Para concentrações baixas de sal (0,001 a 0,002 M) o coeficiente de difusão aumenta com a concentração de sal de maneira não linear. Entre 0,01 e 0,12 M de Na_2SO_4 o comportamento do coeficiente de difusão é linear em relação à concentração do surfactante, sendo praticamente constante para as concentrações mais altas. No entanto, para uma região de maior concentração de sal, o valor de D tende a aumentar para menor concentração de surfactante (este valor fica em torno de 0,6 M de sal). Este último fenômeno foi associado à formação de micelas tipo cilindro.

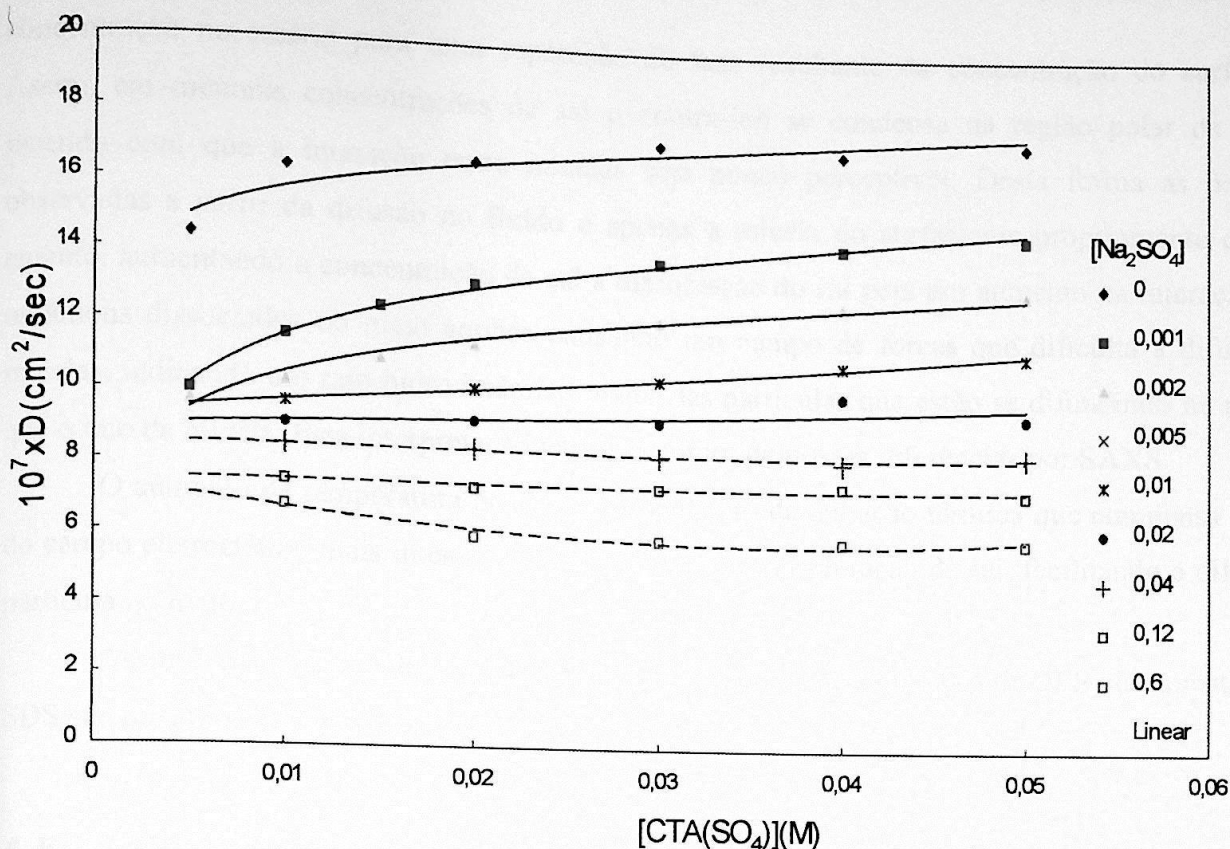


Figura 4. 7: Coeficientes de difusão D ($\times 10^7$ cm^2/s) e concentração de sulfato de cetiltrimetilamônio para alguns valores de concentração de sulfato de sódio, medidos a 25 °C. A linhas são apenas ilustrativas. Os valores foram obtidos de Girma Biresaw et col. [11].

Um comportamento semelhante é observado para o sulfato de sódio no sistema de SDS. Na tabela 4.3 é apresentado o valor do diâmetro hidrodinâmico efetivo para duas concentrações de sulfato de sódio o que evidencia que, para o aumento da concentração deste eletrólito, há um aumento do diâmetro hidrodinâmico e diretamente uma diminuição do coeficiente de difusão.

Como trabalhamos em uma região com alta concentração de surfactante (comparada aos resultados usados por Biresaw[11]) é razoável verificarmos um aumento no coeficiente de difusão, pois em sistemas micelares aniônicos a difusão micelar é linearmente proporcional à fração de volume micelar, com dois termos correspondentes aos coeficientes termodinâmicos e hidrodinâmicos, que dependem do potencial de interação entre pares presentes na micelas. Nestes sistemas carregados há a presença de duas contribuições, um termo repulsivo computado principalmente pela interação eletrostática [12] e um termo atrativo computado principalmente pelo termo de London das interações de van der Waals. Nos sistemas micelares carregados o termo de London normalmente pode ser desconsiderado, principalmente em sistemas em concentrações baixas, se comparados à

concentração necessária para uma separação de fase resultante da concentração do surfactante. Assim, em menores concentrações de sal o contra-íon se condensa na região polar da micela, fazendo com que a interação entre micelas seja pouco perceptível. Desta forma as partículas observadas a partir da difusão no fluido é apenas a micela do surfactante propriamente dita. No entanto, aumentando a concentração do sal a dissociação do sal gera um aumento na interação entre os ânions dissociados no meio aquoso causando um campo de forças que dificulta a difusão das micelas, indicando um raio hidrodinâmico maior das partículas que estão se difundindo no meio do que o raio da micela. Esta interpretação vai ao encontro de nossas inferências por SAXS.

O aumento da temperatura ocasiona um aumento da agitação térmica que compensa o efeito do campo eletrostático mais intenso com o aumento da concentração de sal, facilitando a difusão da partícula no meio.

Assim, podemos concluir que as diferenças nos resultados obtidos por DLS nas amostras de SDS são resultantes das interações entre os ânions do sal.

4.5-) Influência da presença de perclorato de sódio na solução micelar

O efeito de perclorato de sódio na amostra de SDS observado por SAXS é apresentado na figura 4.8. As curvas de espalhamento indicam um efeito diferenciado neste sistema onde a amostra mais concentrada tem intensidade menor e apresenta um pequeno deslocamento do pico intramicelar para valores menores de q . Os parâmetros de ajuste encontram-se na tabela 4.1 supondo micelas elipsoidais.

Um efeito diferente é observado nas características intramicelares devido à presença deste eletrólito na solução. Embora R_{par} e ρ_{pol} praticamente não se alterem em relação à micela na ausência de sal, ocorre uma expansão da espessura da região polar de cerca de 2 Å, de maneira análoga à influência da presença de NaCl e Na₂SO₄.

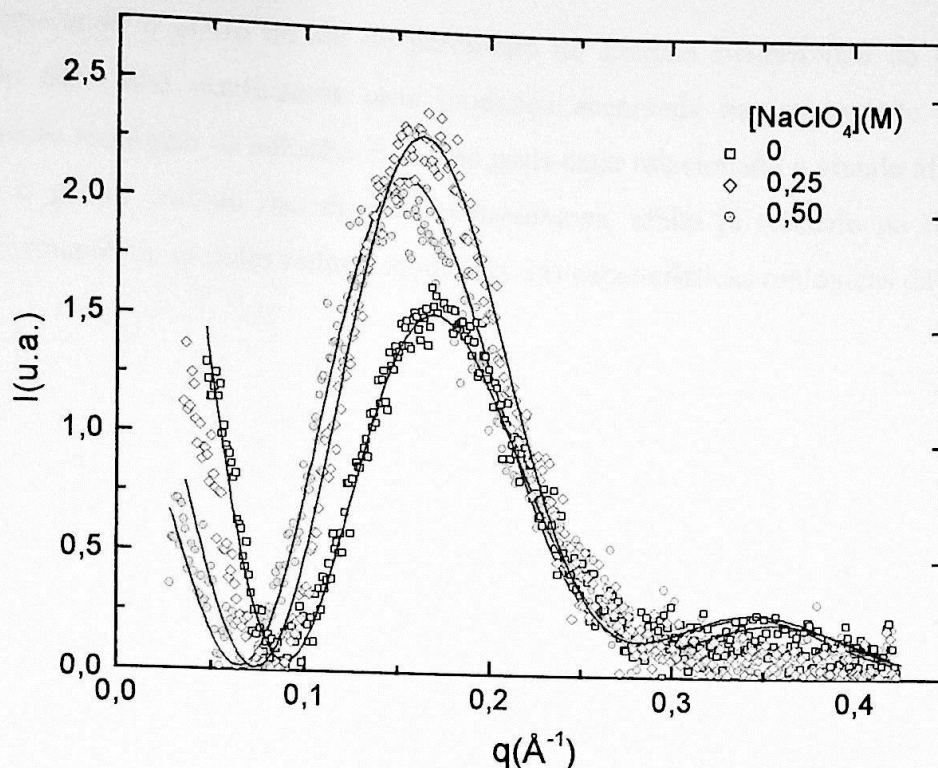


Figura 4.8: Curvas de SAXS das amostras de SDS 100 mM em água na presença de perclorato de sódio. As linhas cheias correspondem ao melhor ajuste de $P(q)$ (eq (2.3)) supondo micelas elipsoidais. Os parâmetros se encontram na tabela 4.1.

A anisometria da micela não é alterada, dentro das incertezas avaliadas, quando 0,25 M de NaClO_4 é adicionado ao sistema. Na amostra mais concentrada (0,50 M) verificamos um pequeno crescimento micelar, acompanhado de uma leve diminuição da densidade numérica de partículas de maneira análoga ao efeito de 0,25 M de NaCl e NaSCN . Portanto, o efeito deste sal é feito de forma diferenciada dependendo da concentração.

Observando o efeito do sal na densidade eletrônica do meio percebemos que não há variação entre a densidade obtida pelo cálculo considerando todo o sal diluído no meio e a obtida pelas simulações (tabela 4.2).

O resultado de DLS da amostra com maior concentração de perclorato de sódio coincidiu muito bem com o resultado de SAXS (tabela 4.3), apresentando pequena polidispersão no valor do diâmetro hidrodinâmico. A concordância entre os valores de SAXS e DLS nos dão um forte indício do efeito de blindagem da superfície micelar pelos contra-íons Na^+ , que justifica o aumento da espessura da camada polar.

Comparando o efeito do sal de perclorato no sistema *zwiteriônico* do HPS e no sistema aniônico do SDS não verificamos uma mudança acentuada na viscosidade nem mudança do comportamento reológico da solução. Este fato pode estar relacionado a grande afinidade dos ânions ClO_4^- com o grupo amônio das micelas *zwiteriônicas*, efeito já relatado na literatura [13], que causaria a formação de grandes redes e mudanças das características reológicas da solução.

Referências bibliográficas

- ¹ R. Itri & L. Q. Amaral, *Phys. Review E*, **47**, 2551(1993).
- ² Y. C. Liu, S. H. Chen & R. Itri, *J. Phys. Condens. Matter*, **8**, A169 (1996).
- ³ W. Caetano, E. L. Gelamo, M. Tabak & R. Itri, *J. Interf. Science*, **248**, 149 (2002).
- ⁴ C. Tanford, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3020 (1972).
- ⁵ C.V. Teixeira, R. Itri, F. Casallanovo & S. Schreier, *Bioch. et Biophys. Acta*, **1510**, 93 (2001).
- ⁶ J. Bocker, J. Brickmann, P. Bopp, *J. Phys. Chem.*, **98**, 712 (1994).
- ⁷ I. M. Cuccovia, A. A. Neto, C. M. A. Wendel, H. Chaimovich & L. S. Romsted, *Langmuir*, **13**, 5032 (1997).
- ⁸ M. Corti & V. Degiorgio, *J. Phys. Chem*, **85**, 711 (1981).
- ⁹ R. B. Dorshow, C. A. Bunton, & D. F. Nicoll, *J. Phys. Chem*, **87**, 1409 (1983).
- ¹⁰ P. J. Missel, N. A. Mazer, G. B. Benedek, C. Y. Young & M. C. Carey *J. Phys. Chem.*, **84**, 1044 (1980).
- ¹¹ G. Biresaw, D. C. McKenzie, C. A. Bunton, & D. F. Nicoli, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5144 (1985).
- ¹² E. J. W., Verwey; J. Th. G. Overbeek; “*Theory of Stability of Lyophobic Colloids*”; Elsevier: Amsterdam, 1948
- ¹³ K. Iso & T. Okada, *Langmuir*, **16**, 9199 (2000).

Capítulo 5

Conclusões

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de alguns ânions da série de Hofmeister em sistemas micelares *zwiteriônicos* e aniônicos, para um mesmo cátion Na^+ . As técnicas utilizadas foram espalhamento de raios - X a baixos ângulos (SAXS) e espalhamento dinâmico de luz (DLS), que nos forneceram informações sobre as características intramicelares, tamanho e forma dos agregados micelares.

Sistema de HPS 100 mM:

O esquema da figura 5.1 ilustra o efeito de cada sal nas micelas de HPS 100 mM em água obtidos da análise dos resultados de SAXS. A densidade eletrônica do meio reflete que nem todo o sal adicionado é dissolvido no meio aquoso. Isto porque a densidade eletrônica do solvente obtida pela simulação é sempre menor do que a esperada. Tal observação pode ser um indicativo de captura de ânions na camada dipolar das micelas *zwiteriônicas* [1], conforme concluímos abaixo.

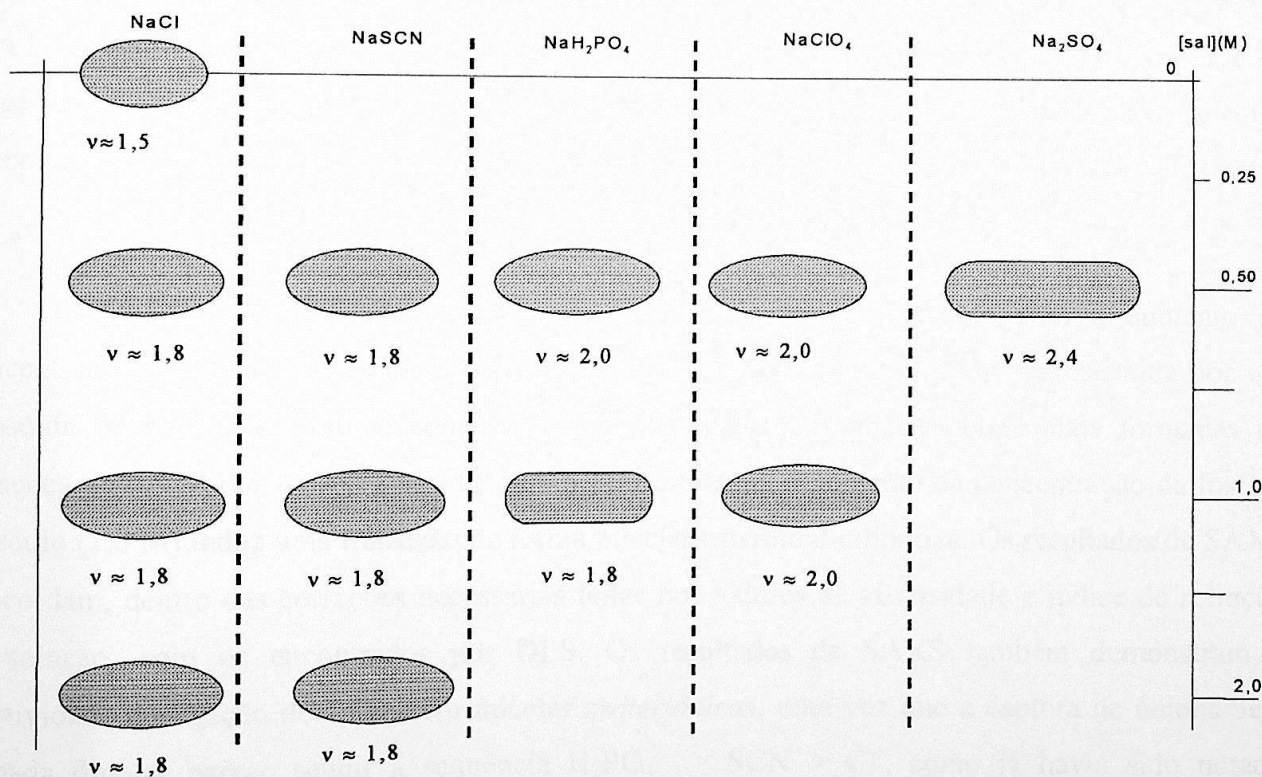


Figura 5.1: Ilustração do efeito dos sais nas micelas de HPS 100 mM em meio aquoso.

- Influência do cloreto de sódio.

Os resultados de SAXS indicaram que o cloreto de sódio na micela *zwiteriônica* de HPS não altera de forma significativa as características micelares em termos do interior hidrofóbico e camada dipolar. Existe um pequeno crescimento micelar (Figura 5.1), independente da concentração de sal adicionada, induzindo a formação de um número menor de agregados maiores, o que confirma resultados da literatura [2]. Os resultados de DLS são compatíveis com os de SAXS. A densidade eletrônica do meio aquoso difere de 1 a 5% com o valor esperado, conforme se aumenta a concentração de eletrólito, podendo ser entendida como uma adsorção parcial dos íons Cl^- na camada dipolar, provavelmente favorecida por trocas no potencial químico do ânion relacionadas às propriedades de solvatação do mesmo, quando em solução aquosa ou na camada dipolar micelar [1].

- Influência do tiocianato de sódio.

A micela de HPS na presença do tiocianato de sódio é muito semelhante à micela formada na ausência do sal, apresentando apenas um pequeno crescimento micelar (Figura 5.1) de maneira análoga à influência do cloreto de sódio. As medidas de DLS apresentaram um bom acordo com os dados de SAXS. A diferença entre a densidade eletrônica do meio aquoso varia entre 1 e 10% com a concentração do sal, indicando que a captura de ânions pela camada dipolar é maior para SCN^- que para Cl^- , seguindo o comportamento esperado na série de Hofmeister em função da densidade de carga ser menor e, conseqüentemente, o SCN^- ser um ânion mais fracamente hidratado que o Cl^- (Tabela 1.1).

- Influência do fosfato de sódio.

O fosfato de sódio altera o sistema de HPS de forma marcante com o aumento da concentração de sal. A baixas concentrações de sal (0,5 M) a micela é bem representada por um elipsóide de revolução com anisometria um pouco maior das micelas elipsoidais formadas na presença de 0,5 M dos outros 2 sais (Figura 5.1). Entretanto, o aumento da concentração de fosfato de sódio (1,0 M) induz uma transição de forma micelar esferoidal-cilíndrica. Os resultados de SAXS concordam, dentro das correções necessárias feitas nos valores de viscosidade e índice de refração da solução, com os encontrados por DLS. Os resultados de SAXS também demonstram a seletividade da ligação de ânions em micelas *zwiteriônicas*, uma vez que a captura de ânions pela camada dipolar parece seguir a sequência $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^-$, como já havia sido notado anteriormente em membranas neutras [3].

- Influência do sulfato de sódio.

O sal que apresentou um comportamento diferenciado no sistema de HPS estudado por SAXS foi o sulfato de sódio, pois já em baixas concentrações (se comparado aos outros sais) induz a formação de micelas cilíndricas com anisometria $v \cong 2,4$ (Figura 5.1), maior que em todos os outros sais estudados. Resultados de DLS indicaram que o sistema micelar na presença de sulfato de sódio apresenta um diâmetro hidrodinâmico maior que o observado no sistema na ausência de sal e na presença dos sais de cloreto e tiocianato de sódio. Este resultado pode ser entendido como um indicativo da mudança na forma e de tamanho micelar. Quanto à partição iônica, embora a diferença na densidade eletrônica do meio seja igual a diferença percebida no fosfato de sódio na mesma concentração, não nos sentimos seguros em concluir que exista uma “captura” de ânions já que para o sulfato, por ser um ânion cosmotrópico, é energeticamente favorável sua permanência no meio aquoso. Talvez o fato do ânion ser bivalente possa ser uma explicação para esta diferença que ainda é obscura para nós. O crescimento e transformação de forma micelar podem estar associados à atuação dos cátions Na^+ (lembrando que o sal é bivalente) residindo próximos à superfície micelar, ou a própria atuação dos ânions SO_4^{2-} sobre a estrutura da água, que altera o balanço das forças dominantes na auto-associação micelar.

- Influência do perclorato de sódio

O efeito do perclorato de sódio nas micelas de HPS observado por SAXS indicou que as características intramicelares são pouco alteradas com a presença do sal. Verifica-se um maior aumento da densidade eletrônica da região polar nas micelas de HPS com a presença do perclorato de sódio do que a atuação de outros sais, o que poderia indicar uma maior captura de ânions pela camada dipolar. O valor da diferença na densidade eletrônica do solvente não se altera com o aumento da concentração de sal. Os resultados de DLS indicaram um raio hidrodinâmico muito maior do que o observado por SAXS. Medidas de viscosimetria e reologia indicaram um aumento da viscosidade e uma mudança no comportamento reológico das soluções de HPS na presença de perclorato de sódio (o fluido passou a ter um comportamento não-newtoniano), o que pode ser resultado da forte ligação do ânion ClO_4^- ao grupo NH_3^+ , já citada na literatura [1]. Ainda não é clara uma compreensão das possíveis interações presentes no sistema que levem a mudanças no comportamento reológico destas soluções.

Sistema de SDS 100 mM

A adição de sais no sistema de SDS não induz alterações bruscas nas características micelares do sistema (Figura 5.2). Percebemos também que a densidade eletrônica do meio aquoso obtida pelas simulações é sempre próxima do valor esperado considerando todo o sal dissolvido no meio aquoso.

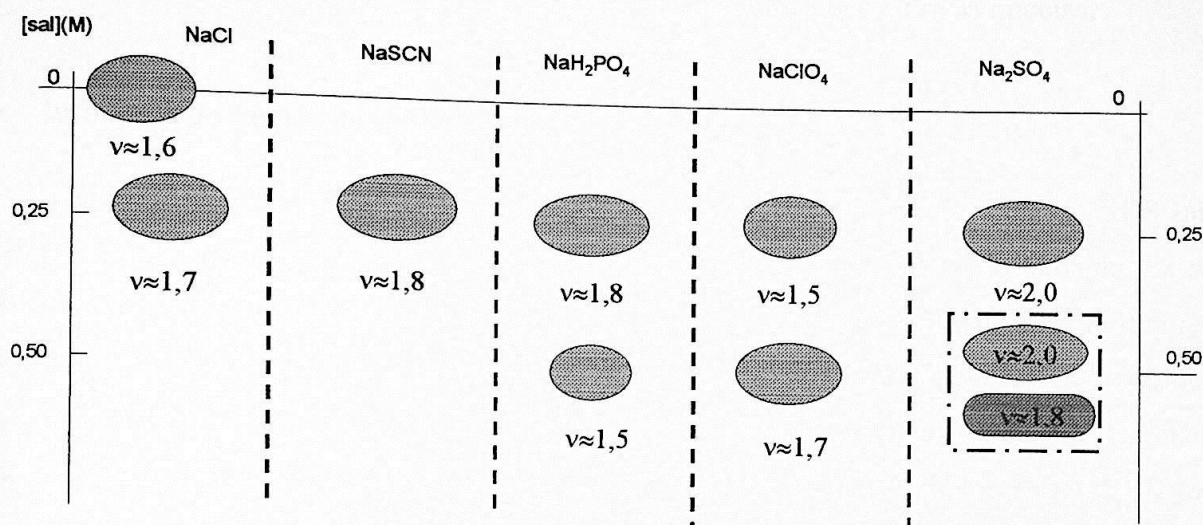


Figura 5. 2: Ilustração do efeito dos sais nas micelas de SDS 100 mM em meio aquoso.

Os resultados de SAXS para o sistema de SDS na ausência de sal coincidem com os valores conhecidos na literatura [4,5]: as micelas são representadas por pequenos elipsóides prolatos de revolução (Figura 5.2). Como o SDS é um surfactante aniônico a medida direta do raio hidrodinâmico é muito difícil de ser obtida, visto que as interações eletrostáticas no sistema não são desprezíveis. Descrevemos abaixo, de uma maneira mais detalhada, a influência dos sais estudados nas soluções micelares de SDS.

- Influência do cloreto de sódio.

Notamos que as micelas de SDS não têm suas características estruturais alteradas pela adição de 0,25 M de cloreto de sódio. Percebemos um aumento da espessura da região polar da micela, o que pode ser explicado pelo efeito da condensação dos contra-íons sódio na região polar, resultado já conhecido anteriormente na literatura [6]. O tamanho das micelas observadas por SAXS coincidiram com as dimensões observadas por DLS, e também com resultados apresentados na literatura [7].

- Influência do tiocianato de sódio

O tiocianato de sódio possui uma influência muito pequena em alterar a auto-associação micelar, da mesma maneira que o cloreto de sódio. O tamanho das micelas de SDS obtido por SAXS é muito semelhante ao sistema na ausência de sal, apenas a anisometria é pouco maior. Os resultados de DLS também confirmaram as dimensões das micelas de SDS na presença do tiocianato de sódio obtidas por SAXS, sugerindo um decréscimo da interação eletrostática entre as micelas.

- Influência do fosfato de sódio.

O fosfato de sódio apresentou um comportamento interessante na micela de SDS quando observada por SAXS, onde se verificou uma pequena diminuição gradativa do tamanho da região parafínica quando comparada ao sistema na ausência do sal, causando uma mudança no número de agregação. As demais características micelares são muito semelhantes às da micela na ausência de sal. O resultado de DLS indica que o raio hidrodinâmico é maior (da ordem de 1,5 vezes o diâmetro obtido por SAXS), o que poderia nos indicar que as interações entre os ânions fosfato na região do meio aquoso começam a se tornar não desprezíveis alterando, como consequência, o valor do coeficiente de difusão.

- Perclorato de sódio.

No sistema de SDS em meio aquoso a presença do perclorato de sódio não altera significativamente as características intramicelares das micelas de SDS quando investigadas através de SAXS. Os resultados de DLS concordaram perfeitamente com os resultados de SAXS. Não foi observado nenhuma alteração do comportamento reológico das soluções, como notado em sistemas micelares de HPS.

- Sulfato de sódio.

Os resultados para o sistema de SDS 100 mM em meio aquoso na presença do sulfato de sódio indicaram por SAXS que ocorre uma pequena diminuição do raio parafínico da micela e um pequeno aumento da espessura polar. Tal observação pode estar associada à condensação dos contra-

íons (Na^+) na superfície micelar neutralizando a carga da micela. Para a adição de 0,5 M de sal, tanto um ajuste teórico de um cilindro quanto de um elipsóide de mesmo volume equivalente representam relativamente bem a curva de SAXS. Por DLS percebemos um aumento maior do raio hidrodinâmico que o observado por SAXS. Esta observação estaria associada ao fato de que o aumento da presença de íons sulfato no meio aquoso aumenta a interação eletrostática entre íons, o que dificulta a difusão das micelas. Resultados semelhantes são citados na literatura para surfactantes catiônicos [8].

Referências bibliográficas

- ¹ K. Iso & T. Okada, *Langmuir*, **16**, 9199 (2000).
- ² N. Kamenka, M. Chorro, Y. Chevalier, H. Levy & R. Zana *Langmuir*, **11**, 3351 (1995)
- ³ J. R. Rydall & P. M. MacDonald, *Biochemistry*, **31**, 1092 (1992).
- ⁴ C.V. Teixeira, R. Itri, F. Casallanovo, S. Schreier, *Bioch. et Bioph. Acta*, **1510**, 93 (2001).
- ⁵ W. Caetano, E. L. Gelamo, M. Tabak & R. Itri, *J. Interf. Science*, **248**, 149 (2002).
- ⁶ E. Dutkiewicz & A. Jakubowska *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9898 (1999).
- ⁷ Corti M. & Degiorgio V., *J. Phys. Chem*, **85**, 711 (1981).
- ⁸ G. Biresaw, D. C. McKenzie, C. A. Bunton, & D. F. Nicoli, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5144 (1985).

Apêndice A

Método de otimização da escolha dos parâmetros das simulações do fator de forma micelar.

A modelagem do fator de forma micelar (Equações 2.3 e 2.5) envolve um número razoavelmente grande de parâmetros tais como: densidade eletrônica do meio ρ_0 , densidade eletrônica da região polar ρ_{pol} , raio parafínico R_{par} , espessura da região polar σ e anisometria da região parafínica v . Além disto, o modelo usa funções não lineares. Assim, a escolha da melhor configuração de parâmetros que representem a curva de espalhamento de raios X simulada pelo fator de forma se torna muito trabalhosa quando é feita manualmente, isto é, a partir de parâmetros de um sistema micelar já conhecido (seja por SAXS ou SANS), o usuário decide qual o parâmetro a ser variado e de quanto será esta variação. Em seguida ele simula o modelo e compara visualmente a curva simulada com a experimental. Este processo é repetido pelo usuário até ser encontrada a melhor configuração de parâmetros.

Assim, para uma escolha mais rápida dos parâmetros, optou-se por implementar um método de escolha baseado no método de Monte Carlo com algoritmo de Metrópolis.

Uma das maiores dificuldades em apresentar implementações computacionais é conseguir definir as aplicabilidades após a apresentação do formalismo teórico, muitas vezes sendo difícil encontrar as relações entre as abstrações teóricas e as rotinas práticas usadas nos programas. Por esta razão, para a explicação do método de Monte Carlo, em um primeiro momento daremos as definições mais formais e apresentaremos o algoritmo de Metrópolis. Em seguida iremos aplicar estas definições em nosso modelo. Durante esta apresentação indicaremos algumas dificuldades computacionais que ainda surgem no método.

Suponha que temos as informações de um dado experimento realizado em um sistema físico. Este conjunto de dados é representado na forma de m pares ordenados, $D_m = \{(x_i, y_i)\}_{i=1, \dots, m}$, que representam os m valores medidos. Escolhe-se um modelo. Este depende de um conjunto de parâmetros Ω , os quais queremos encontrar o melhor conjunto que descreva os dados experimentais. Quando a medida é feita nas condições experimentais C_e , a função y que representa os dados será dada pelo modelo h dos dados somada a um ruído ε , que nos leva a procurar Ω tal que [1]:

$$y_i = h_{\Omega}(x_i) + \varepsilon \quad (\text{A. 1})$$

seja o melhor ajuste. Agora, para sabermos o que é melhor, usaremos algumas considerações: assumindo Ω como o vetor que possui os melhores parâmetros, D_m o conjunto de dados e C_e a condição em que foi feita a experiência, podemos utilizar um conhecido teorema da estatística, o teorema de Bayes [2], tal que:

$$P(\Omega | D_m C_e) = \frac{P(\Omega | C_e)P(D_m | \Omega C_e)}{P(D_m | C_e)} \quad (\text{A. 2})$$

Onde:

- $P(\Omega | C_e)$ probabilidade de Ω dado C_e .
- $P(D_m | \lambda C_e)$ conhecido como verossimilhança, probabilidade de observar D_m se temos os parâmetros Ω na condição C_e .
- $P(\Omega | D_m C_e)$ probabilidade de encontrar Ω dado a observação de D_m na condição C_e .
- $P(D_m | C_e)$ probabilidade de encontrar D_m observações na condição experimental C_e .

Podemos relacionar $P(D_m | C_e)$ através de funções de probabilidades de frequências, como a de Ω : $P(D_m | C_e) = \int P(\Omega | C_e)P(D_m | \Omega C_e)d\Omega$, ou seja, a probabilidade de encontrar $P(D_m | C_e)$ em todas os possíveis valores de Ω (que é a evidência de que o modelo representa os dados). Esta probabilidade serve para decidir entre diferentes modelos.

Assim, um bom Ω , que chamaremos de Ω_B , será:

$$\Omega_B = \int \Omega P(\Omega | D_m C_e) d\Omega \quad (\text{A. 3})$$

Agora nos deparamos com o problema de resolver esta integral. No nosso caso, usamos o método de Monte Carlo. Resumidamente o método consiste na geração aleatória de elementos nas configurações possíveis. A idéia básica é aproximar uma integral I por I_{MC} :

$$I = \int_a^b f(x)dx \approx I_{MC} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (\text{A. 4})$$

onde os $\{x_i\}$ são escolhidos de forma aleatória independente da distribuição em $[a, b]$.

O algoritmo de Metrópolis é usado para gerar os números aleatórios utilizados na integração de Monte Carlo. O processo de geração dos números é feito da seguinte forma: os números aleatórios gerados em volta de um conjunto Ω inicial de parâmetros têm uma probabilidade de serem aceitos ou não na integral de Ω_B . Esta probabilidade é ponderada por uma função erro, $efr(x_n)$ onde x_n são os incrementos aleatórios no parâmetro Ω , que mede a diferença entre a função simulada e o conjunto de parâmetros do modelo. A geração dos números é feita dentro de outro conjunto (um círculo de raio R) centrado em Ω inicial que representa a probabilidade de transição. Assim, temos uma forma simplificada para a matriz de aceitação associada ao problema básico de Monte Carlo. Desta forma, um ponto x_i posterior a um ponto x_0 inicial pode ser aceito ou não de acordo com o seguinte algoritmo:

1. recebe-se o valor inicial x_0 .
2. dado x_n determinamos x_{n+1} : escolhe-se um valor de tentativa x_i (dentro de R em torno de λ inicial).
3. Se $efr(x_i) \geq efr(x_n)$ rejeitamos x_i e então escolhe-se outro número dentro de R.
4. Se $efr(x_i) < efr(x_n)$ aceita-se : $x_{n+1} = x_i$.
5. Retorna ao item 2.

Podemos variar o intervalo R da escolha em cada elemento do vetor Ω . No nosso caso, $efr(x_n)$ era o χ^2 definido no capítulo 2. O fluxograma representado na figura A.1 ilustra este procedimento.

Aqui cabe uma discussão deste procedimento, pois Monte Carlo é muito usado para sistemas com grandes dimensões de integração de A.3. Por esta razão o método de Monte Carlo é muito usado em simulações de sistemas físicos com muitos átomos e simulações de propriedades termodinâmicas em mecânica estatística. No entanto, escolhemos este método por sua simplicidade e resultados obtidos a curto prazo nas simulações dos nossos sistemas. Existem propostas usando algoritmos genéticos e outras que podem ser melhor implementadas [3].

O sistema computacional foi construído usando um programa Fortran que realiza os cálculos necessários para a simulação do modelo. Este programa foi escrito pela professora Rosangela Itri [4]. Um programa escrito em linguagem PERL realiza a escolha das melhores configurações.

É possível ver no fluxograma (figura A.1) que após a leitura dos dados da curva experimental e dos parâmetros iniciais usados no modelo, calcula-se a curva teórica e o valor de χ^2 guardando este resultado na variável χ^2_i . Inicializa-se a variável χ^2_f com um valor 1.000, isto faz com que necessariamente o programa execute o laço lógico seguinte ao menos uma vez, pois não se espera

que o módulo da diferença entre χ^2_r e χ^2_i seja menor do que 10^{-5} . Esta é a condição de otimização utilizada pelo algoritmo. Isto é, o programa pára a sua execução quando as mudanças nos parâmetros não melhoram a curva teórica ajustada. Neste laço lógico, o valor de χ^2_r é atribuído à variável χ^2_i para que o resultado do ajuste da próxima interação possa ser comparado com resultado anterior. Em seguida, a representação contida no quadriculado vermelho (figura A.1), indica a execução de um laço lógico do tipo "for", ou seja, serão executadas 20 interações. Estas consistem em sortear novos parâmetros e calcular a curva teórica e o χ^2 correspondente, selecionando o novo conjunto de parâmetros quando este diminuir o χ^2 .

PERL significa "Practical Extraction And Report Language" é uma linguagem de programação interpretada, criada inicialmente para a manipulação de textos. Tal linguagem permite a criação de programas em ambientes UNIX, MSDOS, Windows, Macintosh, OS/2, e em outros sistemas operacionais. Trata-se de uma linguagem que possui funções muito eficientes para manipulação de textos, o que a torna muito popular para programação de formulários WWW, além de ser muito utilizada em tarefas administrativas de sistemas UNIX, onde a linguagem nasceu e cresceu.

O sistema foi escrito nesta linguagem com o intuito de gerenciar a atuação de outros programas na busca dos melhores parâmetros, possibilitando a sua reutilização em outros programas de simulações que utilizam arquivos texto para entrada de dados e saída de resultados, como no nosso caso. Desta forma, a implementação do método de Monte Carlo com algoritmo de Metrópolis fica independente do modelo utilizado para o ajuste da curva teórica.

Na figura A.2, apresentamos um exemplo de arquivo de configurações onde são apresentados os parâmetros do modelo. Na figura A.3 é apresentado o arquivo de resultados onde se encontram os parâmetros otimizados, verifica-se que o valor do χ^2 diminuiu. Alguns valores foram retirados para facilitar a leitura, mas percebemos a evolução dos parâmetros. Vale ressaltar que nesta simulação todos os parâmetros poderiam variar.

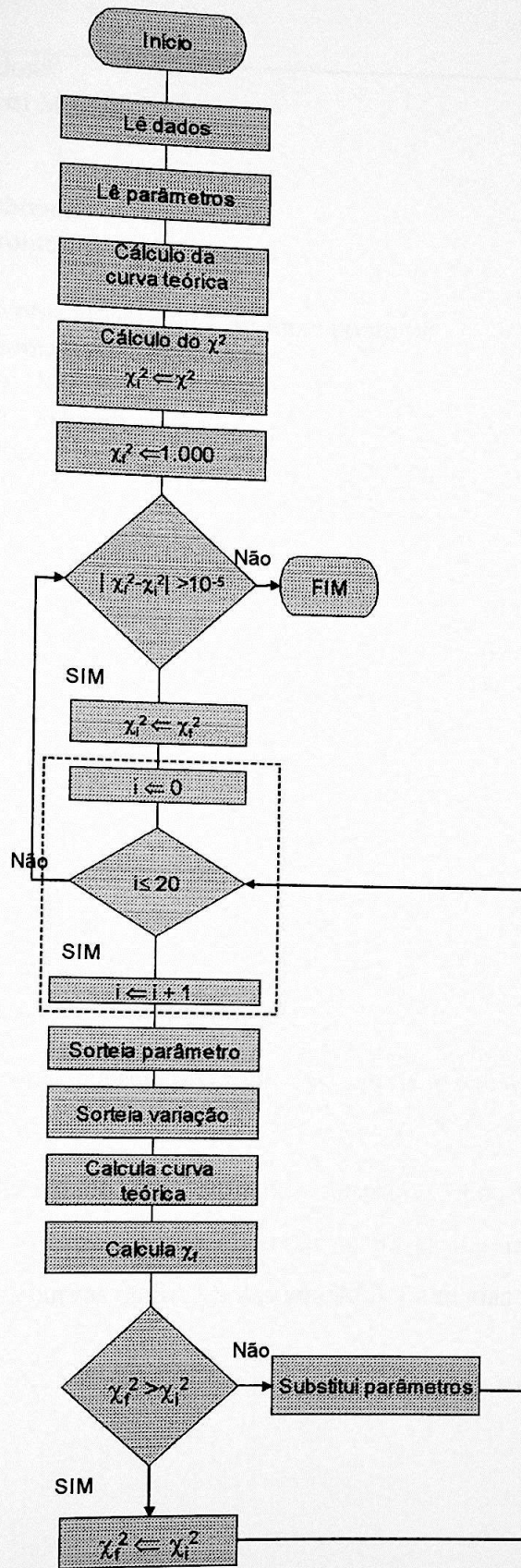


Figura A.1: Fluxograma do método de Monte Carlo usado na escolha dos melhores parâmetros para a simulação do fator de forma micelar.

```

hpscl05e.red #arquivo de dados#
0.1 #concentracao em Molar#
0.00005 #c.m.c#
0 # Forca ionica#
17 # numero de carbonos#
0.327 #densidade eletrônica do meio rozero#
298.0 #Temperatura#
0 # Decide se convolui feixe linha 1 ou feixe ponto 0#
0.0 #coeficiente de ionizacao - alfa#
21.0 #Raio Parafinico - Rpar#
8.50 #Espessura polar - sigma#
0.37 #densidade eletrônica da regio polar - ropol#
1.50 #anisometria - ni#
0.0 #saida do menu#
1.0 #escolha para a simulacao 1 - elipsoide 2 - cilindro"
n #nao calcula funcao de interferencia (ainda nao implementada)#

```

Figura A.2: Exemplo de arquivo de configuração contendo valores dos parâmetros iniciais. O sistema operou em um ambiente UNIX que não suporta acentuação e caracteres especiais. Por esta razão o texto não está acentuado.

qui2	rozero	alfa	Rpar	sigma	ropol	ni	k	np
57.18;	0.327;	0.00;	20.92;	8.04;	0.36;	1.39;	7.35e-04	5.47e+23
27.29;	0.327;	0.00;	21.30;	8.54;	0.36;	1.51;	6.57e-04	4.77e+23
16.91;	0.327;	0.00;	21.37;	9.35;	0.36;	1.66;	5.94e-04	4.30e+23
15.68;	0.327;	0.00;	21.43;	9.21;	0.36;	1.66;	5.99e-04	4.26e+23
13.85;	0.327;	0.00;	21.77;	9.42;	0.36;	1.66;	5.68e-04	4.07e+23
13.85;	0.327;	0.00;	21.77;	9.42;	0.36;	1.66;	5.68e-04	4.07e+23
13.85;	0.327;	0.00;	21.77;	9.42;	0.36;	1.66;	5.68e-04	4.07e+23

Figura A.3: Exemplo de arquivo de saída, mostrando a evolução dos parâmetros e a convergência para a melhor configuração. O sistema operou em um ambiente UNIX que não suporta acentuação e caracteres especiais. Por esta razão o texto não está acentuado.

Na figura A.4 é apresentado um esquema ilustrativo do sistema PERL completo. Enfatizamos que o método se mostrou muito eficiente na busca das melhores configurações de parâmetros que representavam as curvas de SAXS das amostras estudadas.

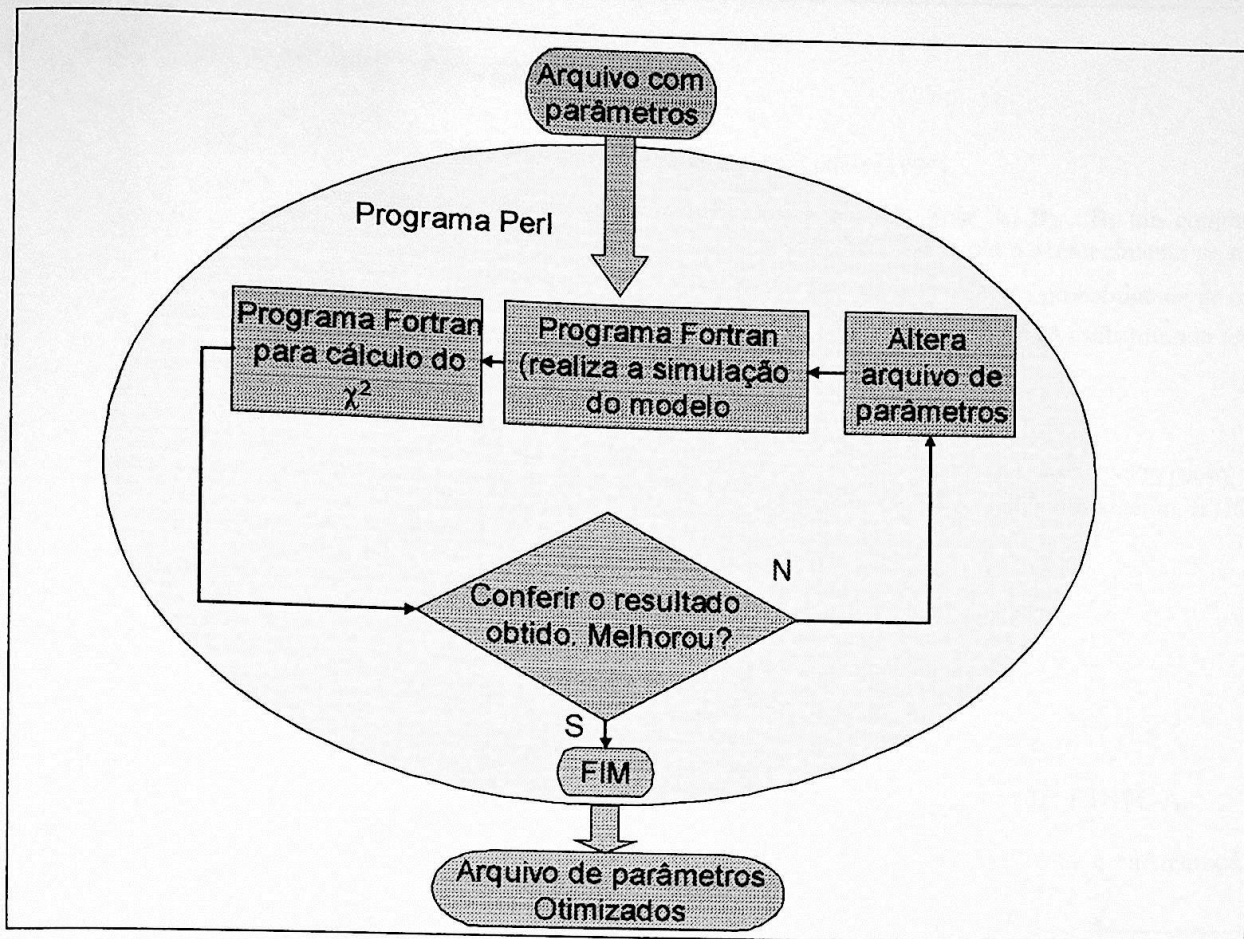


Figura A. 4: Esquema ilustrativo do sistema PERL de otimização de parâmetros do fator de forma micelar usado nas análises de SAXS.

Referências bibliográficas

¹ E. T. Jayes, "Probability Theory: The Logic of Science." Cambridge, St. Louise (1999).

² O teorema de Bayes é um caso do teorema das probabilidades totais que diz: Seja B_1, B_2, \dots, B_k um conjunto de acontecimentos mutuamente exclusivos cuja união forma o espaço de Resultados. Seja A outro acontecimento no mesmo espaço de Resultados, tal que $P(A) > 0$. Então $P(A) = \sum P(B_i)P(A/B_i)$ onde $P(A/B)$ é a probabilidade de ocorrer A dado B . Sabendo-se disto, caso $P(A \text{ e } B_i) = P(A) \cdot P(B_i/A)$ logo $P(B_i/A) = P(A \text{ e } B_i) / P(A)$ substituindo teremos

a Fórmula de Bayes
$$P(B_i/A) = \frac{P(B_i) \cdot P(A/B_i)}{\sum P(B_i)P(A/B_i)}$$

³ M. Wormington, C. Panaccione, K. M. Matney and K. Bowen, *Phil. Trans. R. Soc. London A.*, **357**, 2827 (1999).

⁴ R. Itri, "Estudo de Sistemas Micelares nos Estados Isotrópicos e Líquido-Cristalino" Tese de Doutorado, IFUSP, 1991.

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3782
ex. 1