

ORGANIZADORA: LIA QUEIROZ DO AMARAL

ENTRE SÓLIDOS E LÍQUIDOS

UMA VISÃO CONTEMPORÂNEA E MULTIDISCIPLINAR

PARA FORMAÇÃO DE PROFESSORES E DIVULGAÇÃO DO CONHECIMENTO

LIVRO PUBLICADO PELA EDITORA LIVRARIA DA FÍSICA

O site do livro mostra o texto da contracapa, e também o índice com o conteúdo do livro:

https://www.livrariadafisica.com.br/detalhe_produto.aspx?id=142930

AQUI APRESENTAMOS EM FORMATO PDF O CONJUNTO DE TEXTOS DE 4 CAPÍTULOS, DE AUTORIA EXCLUSIVA DA ORGANIZADORA DESTES LIVROS:

- CAPÍTULO I – Introdução – pg. 2 deste pdf**
- CAPÍTULO III - Matéria Condensada – pg. 10 deste pdf**
- CAPÍTULO VI – Água – pg. 27 deste pdf**
- CAPÍTULO VIII - Sistemas Micelares – pg. 36 deste pdf**

CAPITULO I

DO MODELO ATÔMICO AOS MATERIAIS DO COTIDIANO

Lia Queiroz do Amaral - IFUSP

Ao longo do século 20 ocorreu uma unificação conceitual da Física e da Química, do ponto de vista do conhecimento científico, pois ambas seguem as mesmas leis básicas da matéria, sendo classificadas como ciências exatas. O final do século 20 e início do 21 assiste à integração da Biologia Molecular a esse conjunto de leis básicas.

Mas essa percepção ainda não chegou ao ensino médio, onde Química e Física têm conteúdos separados, nem mesmo ao ensino superior de forma clara, e certamente não está incorporada nos conhecimentos cotidianos da população.

Aqui nos propomos a trazer ao público leigo, mas interessado, uma visão contemporânea, buscando uma integração ainda provisória e imperfeita do conhecimento acumulado nessas ciências da natureza. Procuramos aliar aspectos conceituais básicos ao contexto histórico em que surgiram, dando ao leitor interessado os meios de buscar o detalhamento e aprofundamento que julgar conveniente aos seus interesses. Ao mesmo tempo, em alguns casos, o assunto é aprofundado em capítulos específicos, dependendo das capacitações do grupo de cientistas envolvidos neste projeto. Esperamos que o conjunto resulte interessante e atraente nos tempos atuais de incompletude.

Enquanto o início da Física como ciência remonta ao Renascimento, sobretudo com as descobertas do italiano Galileu Galilei, o início da Química como ciência é muito mais recente. Só durante o século 17, a alquimia começou a evoluir na direção da Química Moderna. O nobre irlandês Robert Boyle (1627-1691), ainda alquimista, considerado um dos pais do método científico na química, fez várias pesquisas sobre o comportamento elástico do ar. Demonstrou a existência da pressão atmosférica e a lei que leva seu nome, sobre a relação inversamente proporcional entre a pressão e o volume do ar contido num recipiente a temperatura constante. As palavras “alquimia” e “química” foram usadas de forma intercambiável no século 17 e só no século 18 definiu-se uma distinção rígida entre as duas, sobretudo com o trabalho quantitativo do francês Antoine Laurent de Lavoisier, pai da Química Moderna, que morreu guilhotinado na revolução francesa, em 1794.

Hoje em dia já pertence ao nosso cotidiano o modelo atômico, que faz parte do conteúdo de química do ensino médio, embora o desenvolvimento detalhado desse

modelo tenha sido feito na física moderna, no início do século 20. A imagem de um átomo, com um núcleo pesado composto por prótons (carga elétrica positiva) e nêutrons (sem carga), rodeado de elétrons leves com carga negativa circulando em sua volta já virou, inclusive, logotipo. Os diversos elementos da natureza diferem pelo número de prótons e nêutrons no núcleo e o número de elétrons em sua volta.

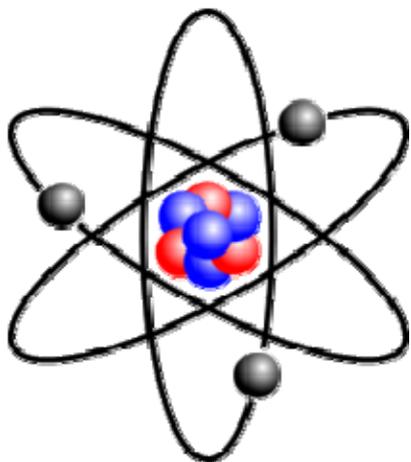


Figura 1 – logotipo de átomo, tirado da internet: <http://simple.wikipedia.org/wiki/Atom>

Para mostrar a unificação da Física com a Química, vamos recorrer a uma perspectiva histórica, focalizada no que aconteceu com essas duas ciências, a partir da virada do século 19 para o século 20. Escolhemos uma abordagem ainda não muito explorada nos livros de Física: a história do número de Avogadro, N_A , mais conhecido em Química. A definição tanto conceitual quanto histórica de N_A é um bom exemplo dessa unificação, pois serve como ligação entre várias constantes físicas e corresponde a um fator de escala quando se passa da escala atômica para a escala macroscópica. É uma constante física fundamental, tendo relação matemática com a constante de Planck da Mecânica Quântica e importância direta para vários campos da ciência e da tecnologia.

Mas como passamos da visão macroscópica dos materiais que vemos, sentimos e conhecemos no nosso cotidiano, à visão do que está ocorrendo no nível microscópico, atômico? Os critérios básicos para essa passagem foram definidos pela Química, antes mesmo da existência do modelo atômico detalhado construído na Física. A ideia foi retomada da Grécia antiga pelo cientista britânico John Dalton (1766 – 1844), pioneiro também da meteorologia e descobridor do daltonismo, a anomalia da visão das cores. Dalton tinha apresentado antes sua lei das pressões parciais em uma mistura de gases, com cada componente exercendo a mesma pressão que exerceria se estivesse sozinha no

recipiente. Iniciou as bases da estequiometria, que usa proporções definidas de compostos químicos, e considerou o hidrogênio, o elemento mais leve, como unidade, elaborando a primeira tabela de pesos atômicos. Dalton representava o átomo com formato redondo, tipo bola de bilhar, e desenvolveu sua teoria atômica numa série de conferências que proferiu entre 1804 e 1805 na Royal Institution de Londres, fundada em 1799. Entretanto, a teoria atômica de Dalton não conseguia explicar adequadamente vários compostos moleculares, pois adotava uma “regra da maior simplicidade”. Dalton acreditava que a água, por exemplo, teria como fórmula o símbolo HO, pois acreditava que os elementos hidrogênio e oxigênio se combinassem da forma mais simples possível. Uma forma qualitativa de definir “molécula” é como a menor porção de uma substância que ainda retém suas propriedades físicas e químicas.

Um dos primeiros cientistas a distinguir átomos de moléculas foi Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, conde di Quaregna e di Cerreto (Turim, 1776-1856), advogado e físico italiano, autor de um dos mais importantes princípios da química moderna, a hipótese hoje conhecida como *lei de Avogadro*. Apesar de formado em ciências jurídicas e de haver praticado a advocacia por alguns anos, Avogadro manifestou, desde cedo, interesse pela química. Em 1809 foi admitido como professor de física no Reale Collegio di Vercelli e depois obteve a cadeira de física da Universidade de Turim. Em 1811 enunciou sua famosa hipótese: “o número total de moléculas em qualquer gás é sempre o mesmo para volumes iguais, ou seja, é sempre proporcional aos volumes”.

Por outro lado, a estruturação da notação atual das formulas químicas foi obra do químico sueco Jöns Jacob Berzelius (1779 – 1848).

A hipótese de Avogadro foi retomada por Stanislao Cannizzaro (1816-1910), químico italiano que participou do *Risorgimento* (movimento pela unificação da Itália), exerceu atividade política como senador e foi professor da Universidade de Genova. Em 1858 Cannizzaro esclareceu a hipótese de Avogadro e precisou a distinção entre peso atômico e peso molecular, consagrando a hipótese de Avogadro como lei. **Peso Atômico** (ou massa atômica relativa) de um elemento foi definido como o número de vezes que um átomo daquele elemento é mais pesado que um átomo de hidrogênio, considerado como a unidade. O peso molecular é obtido adicionando-se os pesos de todos os átomos de uma molécula.

Em 1860 foi realizada em Karlsruhe, na Alemanha, a primeira conferência internacional de Química, para unificar a notação, nomenclatura e pesos atômicos das

substâncias. Nela, as ideias de Avogadro e Cannizzaro foram reconhecidas e a teoria atômica da matéria foi estabelecida definitivamente. Mas Avogadro e Cannizzaro nunca tentaram medir a densidade numérica de moléculas, ou o número de moléculas em um dado volume, e grandes físicos positivistas do século 19 consideravam átomos como uma construção matemática conveniente, sem realidade física.

Resultados numéricos foram obtidos pela primeira vez pelo físico austríaco Johann Josef Loschmidt em 1865 usando a teoria cinética dos gases. Os primórdios dessa teoria são mais antigos, mas dificuldades conceituais impediram seu desenvolvimento, e só renasce com o trabalho do físico alemão Rudolf Clausius (1822-1888). A introdução do conceito de caminho livre médio das partículas, entre choques sucessivos, permitiu dar um tratamento matemático ao fenômeno da condução de calor em gases. Em seguida, o físico escocês James Clerk Maxwell (1831-1879) desenvolve a ideia de uma distribuição estatística de velocidades das moléculas, detalhada pelo físico austríaco Ludwig Eduard Boltzmann (1844 – 1906), fundando as bases da mecânica estatística.

Loschmidt, que foi mentor de Boltzmann na escola vienense de termodinâmica, deduziu o tamanho das moléculas no ar, a partir do caminho livre médio das moléculas, usando uma proporção: o volume de um gás está para o volume de todas as moléculas nele contidas, assim como o caminho livre médio de uma molécula está para 1/8 do diâmetro da molécula. O método foi descrito alguns anos depois por Maxwell, num artigo da Nature, onde chega ao número de partículas de um gás por unidade de volume, que recebeu o nome de constante de Loschmidt. Desse valor foi feita depois a dedução da constante que recebeu o nome de Avogadro, então já falecido. A constante N_A é um número tão grande que exige notação científica, em potências de dez: $6,02 \times 10^{23}$. Assim, a constante de Avogadro pode ser considerada emblemática da união da Química com a Física. O Volume de Avogadro é o volume ocupado por esse número de moléculas no gás ideal, obtido por rearranjo da equação de estado do gás ideal, seu valor é 22,4 litros a 0°C e 1 atmosfera de pressão.

Em 1869 Mendelejev apresenta a tabela periódica dos elementos, sistematizando as propriedades dos elementos químicos até então conhecidos e foi prevista a existência de seis novos elementos, depois descobertos. Essa tabela simboliza o nascimento da Química como ciência, e sua explicação em termos do modelo atômico só foi possível com o detalhamento do comportamento dos átomos pela Física.

O modelo atômico desenvolvido na virada do século 19 para o século 20 pela Física Moderna se concentrou em explicar o átomo de hidrogênio em detalhe, e não vamos repetir aqui as etapas desse processo, que pode ser encontrado em inúmeros outros livros. A existência dos átomos e moléculas só foi aceita de forma inconteste com a observação em microscópios do movimento browniano aleatório, devido aos choques de partículas visíveis com moléculas invisíveis. O segundo trabalho do físico alemão Albert Einstein, no ano memorável de 1905, foi sobre o movimento browniano, relacionando as grandezas estatísticas desse movimento com o comportamento dos átomos. Isso possibilitou o trabalho experimental do francês Jean-Baptiste Perrin, de 1908 (trabalho publicado em francês em 1909 e depois traduzido para o inglês), considerado a prova final da existência de átomos e moléculas, pelo qual recebeu o prêmio Nobel de Física em 1926.

A Física passou, depois, a buscar a compreensão aprofundada do comportamento dos núcleos, e suas partículas elementares. Elétrons foram sempre de interesse tanto da Física como da Química. A compreensão da estrutura do átomo de hidrogênio permitiu, por sua vez, a explicação da tabela periódica dos elementos químicos, que havia sido definida de forma empírica. Os vários elementos químicos puderam ser entendidos pelas diferenças no preenchimento das camadas eletrônicas. A posição de um elemento nessa tabela é definida pelo número de prótons do núcleo, chamado número atômico. A Química estuda as moléculas formadas pela união estável de vários átomos, e as reações que ocorrem entre elas, relacionadas à troca e compartilhamento de elétrons de ligação entre átomos, formando diferentes moléculas. Essas duas ciências exatas se complementam e se superpõem na explicação da matéria, e pesquisas interdisciplinares se tornam cada vez mais freqüentes e necessárias.

Mas continuemos com a história do número de Avogadro. Para sólidos e líquidos não se pode falar em um “volume de Avogadro”, mas o número de Avogadro define um conjunto de partículas, denominada “mol”, e essa quantidade de partículas está associada à massa molar (em unidades atômicas de massa). O termo mol foi introduzido na Alemanha em 1893, e logo depois levado para o inglês. Massa molar é a massa de substância que contém $6,02 \times 10^{23}$ entidades representadas pela fórmula dessa substância. É comumente expressa em g/mol ou $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$. Ambas as palavras mol e moléculas têm sua origem do latim *moles*, que traz a ideia de porção, quantidade, massa, ou grande massa.

Apesar de ser um número imenso de partículas, um mol de uma substância pode se referir a um volume pequeno. Um mol de gás nitrogênio (N_2) inflará um balão com um diâmetro de ~ 30 cm. Mas 1 mol de água líquida ocupa um volume um pouco maior que uma colher de sopa cheia (18 mL). Um mol de açúcar de cana (sacarose - $C_{12}H_{22}O_{11}$) tem 342 g. Todas estas quantidades de substâncias citadas estão contidas em um mol, apresentando $6,02 \times 10^{23}$ moléculas. Esse volume pequeno do mol é devido ao valor típico das distâncias entre partículas nos estados líquido e sólido. A distância entre átomos, como demonstrado pela difração de raios-X no início do século 20, é tipicamente da ordem de $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$, ou de 0,1 nanômetros ($\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Assim, 1 mol ocupa, no estado gasoso, 22,4 litros, porém dezenas ou centenas de mililitros na matéria condensada, ou seja, existe um fator entre 100 e 1000 de diferença na densidade de partículas na passagem do estado gasoso para o estado que chamamos “matéria condensada”, englobando líquidos, sólidos e estados intermediários.

A unidade mol é uma grandeza adimensional (sem unidades), utilizada para descrever uma quantidade (assim como a “dúzia”) correspondente ao número de Avogadro. Porém, o uso do mol mostra-se adequado somente para descrever quantidades de entidades elementares. Quando o mol é usado para especificar a quantidade de uma substância, é necessário identificar o tipo de entidade elementar da substância, que pode ser átomos, moléculas, íons, fórmulas químicas (por exemplo Na^+Cl^-), elétrons, fótons, outras partículas ou grupos específicos de tais partículas. Por exemplo, um mol de água é equivalente a 18,016 g de água, e contém um mol de moléculas H_2O : dois moles de H e um mol de O. A carga de um mol de elétrons é dada pela constante de Faraday, um mol de fótons é chamado um Einstein, etc.

Vejamos agora mais alguns desdobramentos dessa história. Inicialmente, a Química considerou a massa do átomo de hidrogênio como unidade atômica de massa. Porém, a descoberta de isótopos de uma mesma substância química, mas com número de nêutrons diferente, criou um problema na atribuição do peso atômico. O **mol** passou a ser a unidade de base para a grandeza **quantidade de matéria** ou **quantidade de substância** do Sistema Internacional de Unidades (SI), estabelecido em 1959-1960. Físicos e químicos fizeram um acordo histórico em 1961, passando a usar o isótopo Carbono-12 como base de unidade de massa. O número de Avogadro, adimensional, passou a ser definido como o número de átomos em 12 g de C-12. Em 1971 o mol passou a integrar o SI e as definições foram trocadas. O mol foi definido como o número de átomos em 12 g de C-12, com a dimensão de “quantidade de substância”, e o

número de Avogadro tornou-se uma constante física, com unidade “por mol” (ou mol⁻¹). A troca foi feita em função de definir quais são “constantes fundamentais” e quais são grandezas derivadas. Em 2004 foi lançado um projeto visando a redefinição do quilograma, em termos da constante de Avogadro ou da constante de Planck, ligadas pela relação entre massa e frequência. O interesse está na redução das incertezas nos valores das constantes fundamentais. Um método moderno de determinação da constante de Avogadro usa difração de raios X por um cristal perfeito de silício, e define N_A como a razão entre o volume molar e o volume atômico, pelo fato da densidade macroscópica ser igual à densidade atômica na cela unitária do cristal. A conferência geral de pesos e medidas de 2011 concordou com uma redefinição em termos da constante de Planck, mas a decisão final está prevista para 2014.

A história do número de Avogadro e do mol ilustra bem a lógica do processo científico, em que as contribuições de cientistas de vários países se encadeiam ao longo do tempo, construindo aos poucos o conhecimento em profundidade. Os conteúdos, impessoais, são depois racionalizados, o que pode inverter as definições e muitas vezes até o processo histórico. Hoje em dia, a visão microscópica tornou-se usual, com sistema de medidas muito bem definido e usado universalmente. É interessante também ressaltar que a fundação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) data de 1919, num processo que começou com a Primeira Conferência Internacional de Química em 1860. Já a IUPAP (International Union of Pure and Applied Physics) foi fundada em 1922, e sua primeira Assembleia Geral ocorreu em Paris em 1923.

Dada a relevância do número de Avogadro, ressaltada conceitual e historicamente neste texto, apresentamos no capítulo seguinte um experimento simples, possível de ser ministrado no ensino médio.

BIBLIOGRAFIA

As informações para este texto resultam do conhecimento da autora ao longo de décadas de pesquisa. Nos últimos anos foram obtidas informações complementares num grande número de sites da internet, com uma análise crítica de sua confiabilidade.

O método original usado por Loschmidt está detalhado em :

- Maxwell, James Clerk (1873), “Molecules”, Nature 8 (204): 437–41.
- Virgo, S. E. (1933), “Loschmidt’ s Number”, Science Progress 27: 634-649.

A palestra proferida por Jean Baptiste Perrin ao receber o premio Nobel em 1926 pode ser obtida no site:

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1926/perrin-lecture.html?pri

Capítulo III

MATÉRIA CONDENSADA

Lia Queiroz do Amaral - IFUSP

Desde a pré-história, as atividades humanas envolvem o uso de materiais, tanto naturais como modificados. A classificação dos períodos da pré-história, inclusive, se dá a partir dos materiais dos artefatos encontrados: Idade da Pedra (primeiro lascada, depois polida) seguida da Idade do Metal (Bronze e Ferro), já com uso de fogo. O início da metalurgia, com produção de ligas metálicas, data de 3000 – 4000 a.C. Cerâmicas e vidros também eram conhecidos desde muito tempo.

A ciência moderna começa com Galileo, que no seu “*Discorsi e dimostrazioni matematiche, intorno à due nuove scienze*” (1638) refere-se à resistência de materiais e movimento dos objetos (cinemática), mostrando que o conhecimento científico vem sempre baseado nos materiais e suas aplicações às atividades humanas.

Mais recentemente, a revolução industrial, iniciada em meados do século 18 na Inglaterra e expandida pela Europa e resto do mundo no século 19, trouxe avanços tecnológicos que causaram profundas mudanças sociais e econômicas. Certamente, o desenvolvimento do conhecimento científico foi determinante nesse processo. A Química se formaliza como ciência e a Física Clássica se completa com a formalização da Termodinâmica e do Eletromagnetismo, que vem em paralelo com o surgimento da máquina a vapor e do motor elétrico, responsáveis pela revolução tecnológica e de comunicação que mudou o mundo.

Neste período de grandes transformações decorrentes da revolução industrial, o estudo de materiais também teve um grande desenvolvimento. Estudos de materiais sólidos foram oficializados em escolas de engenharia em meados do século 19 na Alemanha e Inglaterra, seguidos pelos EUA. Em particular, as necessidades da indústria nascente requeriam conhecimentos de elasticidade e resistência de materiais, junto com metalurgia, mineralogia e cristalografia.

Um cartoon de 1908, no 10º aniversário do instituto de Göttingen, Alemanha, mostrava a cooperação entre ciência e indústria, simbolizando que a indústria traz dinheiro e ganha conhecimento, e o matemático Felix Klein é visto como o Sol:

http://photos.aip.org/veritySearch2.jsp?item_id=Gottingen%20Institute%20H1&fname=gottingen_institute_h1.jpg&title=null&storePublished=Y&color=N&contactID=null

No início do século 20 foram desenvolvidos modelos teóricos de cristais ideais, em paralelo com preocupações práticas na Química e na Engenharia. Tópicos de Física como cristalografia, metalurgia, elasticidade, magnetismo, crescem a partir de 1920, mas eram consideradas áreas separadas. Por volta de 1940, essas áreas foram agrupadas como Física do Estado Sólido, que com essa denominação cresceu ao longo dos anos 50, com o desenvolvimento de semicondutores, já conhecidos desde o século 19 e sua utilização na invenção de transistores, levando ao surgimento da microeletrônica que revolucionou a tecnologia dos circuitos elétricos.

Na introdução ao livro “Kinetic theory of liquids”, de 1947, J. Frenkel diz que seria mais correto unir sólidos e líquidos como “condensed bodies”, e o termo Física da Matéria Condensada se divulga por volta de 1960, quando o estudo de líquidos é adicionado à lista. Os líquidos simples, de uma única substância, passam a ter suas

propriedades investigadas pela física, mas as soluções multicomponentes permanecem como um assunto da físico-química.

O estudo de todos os tipos de materiais faz parte da Ciência dos Materiais, campo extremamente vasto e multidisciplinar, representado pelo triângulo Estrutura – Processamento – Propriedades. Envolve conhecimento físico e químico básico, e também as formas de obtenção dos materiais e suas aplicações na engenharia e na indústria. As propriedades dos materiais dependem de suas estruturas, classificadas em três níveis: estrutura atômica, envolvendo as ligações entre átomos e a forma como se arranjam no espaço, a microestrutura, que pode ser observada em microscópios, e a macroestrutura, que pode ser vista por nossos olhos.

Nós nos propomos, aqui, a fazer um recorte aprofundando alguns aspectos específicos do conhecimento básico, a partir de um enfoque físico, mas dando ênfase às conexões com química e engenharia de materiais. Não vamos focalizar materiais tais como metais, semicondutores, supercondutores, cerâmicas, vidros, polímeros que estão exaustivamente estudados em outros livros. Daremos apenas as bases necessárias para uma visão de conjunto desses materiais, para depois focalizarmos tópicos de materiais fluidos, que fazem uma conexão entre física, química, biologia, e também propriedades da engenharia mecânica e eletro-eletrônica. São esses materiais fluidos os estudados pelos cientistas que participam deste projeto.

Diante desse vasto conjunto de conhecimentos, contemporâneo e multidisciplinar, nossa escolha foi começar pelos princípios básicos da forma como átomos e moléculas se arranjam no espaço, a partir da qual se torna possível compreender os materiais e suas propriedades.

ÁTOMOS NA MATÉRIA CONDENSADA

Como átomos e moléculas se organizam no espaço para compor os materiais que vemos, sentimos e utilizamos? Num gás, átomos e moléculas estão livres, se movimentam e se chocam mudando de direção, com uma velocidade dependente da temperatura do gás. Por outro lado, nos líquidos e sólidos, átomos e moléculas estão próximos e são obrigados a se organizar de alguma forma, sob a ação de forças atrativas e/ou repulsivas que atuam entre os mesmos.

Os átomos são eletricamente neutros quando todos seus elétrons estão em órbita ao redor do núcleo em suas respectivas camadas, com energias e densidade de probabilidade definidas pela Mecânica Quântica. Somente os gases nobres têm a última camada eletrônica preenchida e não interagem com os outros elementos. Os demais elementos têm as camadas eletrônicas mais internas preenchidas, formando o caroço do átomo, fortemente ligado, e os elétrons da última camada, os chamados “elétrons de valência” ou externos, que possuem uma energia de ligação menor e são responsáveis pelas interações com os átomos vizinhos. Se estabelecem assim forças interatômicas que são responsáveis pela ligação entre os átomos e pela formação das moléculas.

Átomos de materiais metálicos têm usualmente 1, 2 ou 3 elétrons na última camada, enquanto não-metais têm mais elétrons na última camada. Nos metais, os elétrons da última camada não ficam localizados num único átomo, se movem de forma cooperativa no metal, definindo uma banda de condução. Essas características levam à boa

condutividade elétrica e térmica, e também ao fato de serem opacos à luz. Nos não-metais, a última camada está bastante preenchida, e o compartilhamento de elétrons por átomos diferentes corresponde a uma ligação covalente. A ligação iônica ocorre entre um metal e um não-metal, e ficam ambos carregados. São materiais duros, transparentes e bons isolantes, tanto elétricos como térmicos.

Moléculas são agrupamentos estáveis de átomos com ligações covalentes e/ou iônicas. Não vamos aqui detalhar como se estruturam as moléculas, mas vamos focalizar as forças intermoleculares, que não são tão fortes como as intra-moleculares, mas são também de natureza elétrica. São as forças elétricas, portanto, que dão coesão aos materiais sólidos e líquidos. Entre íons agem forças elétricas de Coulomb. Mesmo com carga total nula, uma molécula pode ter uma distribuição de carga assimétrica, que leva à existência de dipolos elétricos com uma força de interação resultante não nula.

A formulação teórica das forças intermoleculares foi feita pelo físico holandês Johannes Diederik van der Waals, que recebeu o prêmio Nobel de Física em 1910 por seu trabalho sobre a equação de estado de gases e líquidos, que correlaciona pressão P , temperatura T e o volume V que contem n moles do gás. Sua proposta empírica para gases reais leva em conta o tamanho e as interações entre moléculas:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

onde a e b são constantes empíricas e variam para cada tipo de gás. A constante a está relacionada com as forças de atração intermoleculares e a constante b está relacionada com o volume molecular. Para $a = b = 0$ recupera-se a equação dos gases ideais.

Um bom texto em português sobre as forças de van der Waals pode ser baixado do site:

<http://www.hfleming.com/rosto2.php>

Essas forças de van der Waals correspondem à interação dipolo-dipolo, à interação dipolo-dipolo induzido e a forças de dispersão (ou forças de London) devidas a dipolos dependentes do tempo por flutuação eletrônica. Existe uma força atrativa entre moléculas mesmo que nenhuma tenha dipolo permanente. Essas forças são em geral anisotrópicas, ou seja, dependem também da direção, e não apenas da distância entre dipolos.

Um modelo aproximado para a parte isotrópica total dessas forças foi depois proposto por Sir John Edward Lennard-Jones, um matemático considerado o pai da química computacional moderna, desenvolvido originalmente para moléculas diatômicas na década de 1920, sendo muito usado até agora. O potencial Lennard-Jones é dado por:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

onde ϵ é a profundidade do potencial e σ é a distância (finita) na qual o potencial interpartícula é zero. Estes parâmetros podem ser ajustados para reproduzir dados experimentais ou podem ser deduzidos de resultados muito precisos de cálculos de

química quântica. O termo positivo corresponde à repulsão a distâncias menores (que evita superposição de orbitais de elétrons) e o negativo à atração de van der Waals.

A figura 1 mostra a força derivada desse potencial: abaixo da linha de zero, a resultante é atrativa; acima da linha do zero, a resultante é repulsiva. A posição do mínimo da curva de potencial define a distancia de equilíbrio entre as unidades que interagem. Portanto, essas forças vão definir as distâncias entre átomos na Matéria Condensada. A metade dessa distância pode ser considerada como o tamanho do raio do átomo.

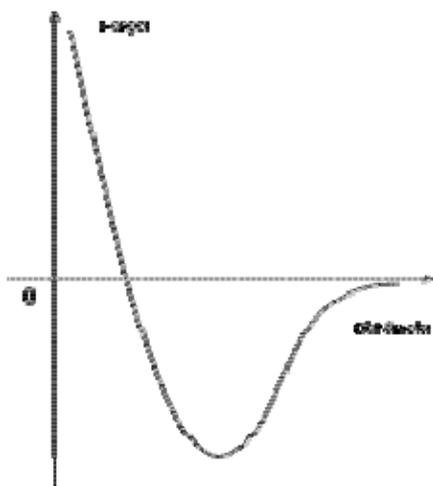


Figura 1 – Força derivada do Potencial Lennard – Jones

ESTRUTURAS: COMO PREENCHER O ESPAÇO

Para algumas finalidades, os átomos podem ser representados por esferas rígidas (como o modelo original de Dalton), cujo raio é definido pelo alcance das interações intermoleculares. O “raio de van der Waals” é o raio de uma esfera sólida imaginária usada para representar um átomo. Dois átomos que não estão ligados quimicamente têm uma distância mínima entre seus centros, que é igual à soma de seus raios de van der Waals. Entretanto, se os átomos estiverem ligados de forma covalente, a distância entre seus centros será menor.

No estado condensado, átomos e moléculas preenchem o espaço (três dimensões) de forma compacta. A densidade da matéria condensada é a mesma no nível atômico e no nível macroscópico, desde que não existam buracos vazios no seu interior. Um exemplo em que a densidade não é uniforme são os materiais porosos.

O estudo das estruturas é um ótimo exemplo de como a prática e a teoria caminham lado a lado. As estruturas de empacotamento mais simples já eram conhecidas no Egito antigo como solução de transporte de mercadorias redondas no menor espaço possível. O problema de empacotamento de esferas foi analisado matematicamente por Thomas Harriot em 1587, quando a questão de empilhar balas de canhão em navios foi colocada a ele por Sir Walter Raleigh, em sua expedição à América. Por outro lado, a formalização das estruturas cristalinas possíveis foi obtida matematicamente no século 19, antes sequer da existência de um modelo atômico.

A **Cristalografia** (estudo dos cristais) teve início em meados do século 18, através do estudo das formas cristalinas da natureza e da geometria dos cristais, e o Abade René Just Haüy (1743 - 1822), nomeado cónego honorário de Notre Dame de Paris, é

considerado o fundador da mineralogia como ciência exata. Um de seus discípulos foi José Bonifácio de Andrada e Silva, patriarca da independência do Brasil.

No século 19 foi feita a classificação e formalização das estruturas cristalinas de forma puramente abstrata, em termos de Teoria de Grupos (é uma teoria que estuda as estruturas algébricas conhecidas por grupos, no caso de um cristal, este pode ser modelado por grupos de simetria).

A maioria dos sólidos tem estrutura de **CRISTAL**: a distância entre as unidades (átomos ou conjunto de átomos) é constante, definindo uma CELA UNITÁRIA que se repete por distâncias grandes, formando uma REDE que ocupa todo o espaço. Na figura 2 vemos um esquema do cristal como um arranjo ordenado, com uma cela unitária, definida pelos 6 parâmetros de rede, os 3 lados e os 3 ângulos da cela. Essa cela se repete nas três direções do espaço, existe ordem de posição e simetria de translação.

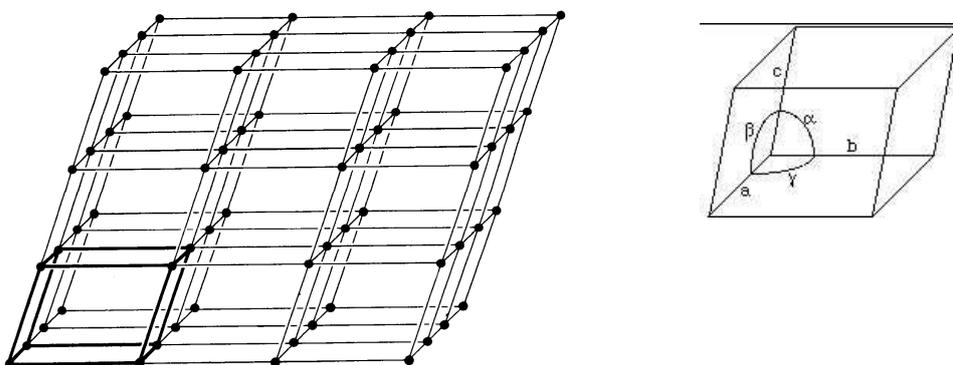


Figura 2 – esquema de estrutura cristalina com a cela unitária

Mas e os átomos? Onde estão os átomos? Átomos e moléculas estão no interior da cela unitária, obedecendo a regras próprias de ordenamento entre eles.

Um cristal é composto por um “motivo”, ou seja, um conjunto de átomos arranjados de uma forma particular, e uma rede abstrata, em cuja cela unitária está o motivo. Podemos fazer uma analogia com ladrilhos, que estamos acostumados a ver preenchendo superfícies e que tem um motivo que se repete numa rede bidimensional, como vemos na figura 3. O “motivo” (representado na figura por um peixe) pode estar colocado num ponto da rede, ou deslocado dele, e pode ser um único átomo, ou um conjunto de átomos ou de moléculas.

A escolha da cela unitária da rede é arbitrária, e algumas possibilidades estão mostradas na figura 3, no caso de redes planas em 2 dimensões. Uma cela é dita “primitiva” (P) se corresponde à menor cela possível, contendo apenas um único ponto da rede, levando em conta o número de pontos da rede que pertencem também às celas vizinhas. Note que na figura, as celas P que contêm 4 pontos, dividem esses pontos com suas vizinhas, de forma que podemos associar cada cela P a um único ponto da rede. Celas não primitivas (NP) contêm mais de um ponto da rede, e podem ser escolhidas se convenientes para um dado motivo.

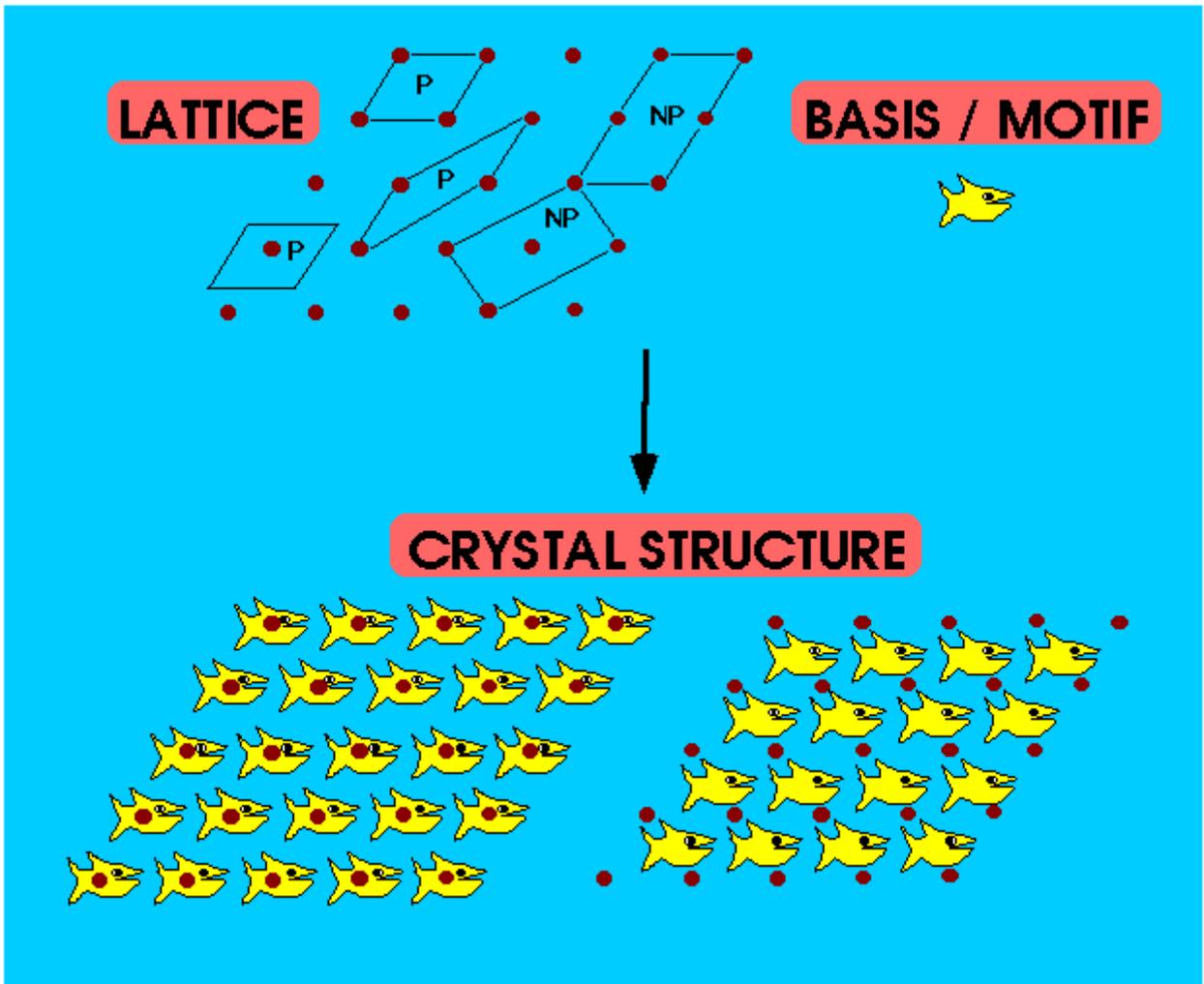


Figura 3 – será refeita

No espaço em três dimensões a simetria da cela unitária define seis sistemas cristalinos: cúbico (3 lados iguais e 3 ângulos retos), tetragonal (2 lados iguais e ângulos retos), ortorrômbico (lados diferentes com ângulos retos), hexagonal (com sub-sistema trigonal - ou romboédrico), monoclinico (lados diferentes e um ângulo diferente de 90°) e triclínico (lados e ângulos diferentes). Esses sistemas dão origem às 14 redes cristalinas, dependendo da cela unitária ser primitiva ou não, ou seja, ser do tipo face centrada (um ponto da rede no centro da face) ou corpo centrado (um ponto da rede no centro da cela). São denominadas Redes de Bravais em homenagem ao físico francês Auguste Bravais (1811-1863) que as concebeu e formulou, e que também trabalhou na teoria de erros em medidas experimentais.

Não daremos aqui a forma rigorosa de deduzir os sistemas cristalinos e as redes de Bravais a partir de suas simetrias e teoria de grupos, isso pode ser visto, por exemplo, no site: http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_system

O arranjo dos átomos numa estrutura cristalina depende do tamanho e da forma da cela unitária e do arranjo dos átomos dentro da cela unitária (o motivo). A figura 4 mostra o exemplo da estrutura cristalina do sal de cozinha, NaCl, onde os íons maiores de Cl^- se alternam com os íons menores de Na^+ . Seriam necessários 10^{17} quadrados como o da figura 4 para fazer um grão de sal cúbico com 1 mm de lado. Nesse exemplo, o motivo é

o conjunto dos dois íons $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$. Outros exemplos desse tipo de estrutura são KCl , LiF , KBr , MgO , CaO , SrO , BaO , CdO , VO , MnO , FeO , CoO , NiO .

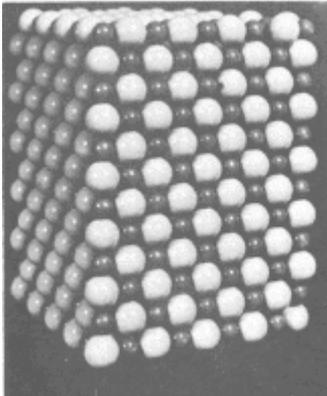


Figura 4 – estrutura do sal de cozinha

Um mesmo material pode ter estruturas cristalinas diferentes, o caso mais emblemático é o do carbono, que existe na forma de grafite (sistema hexagonal) e na forma de diamante (estrutura cúbica), dependendo das condições de pressão e temperatura em que foram formados, como será visto depois no capítulo sobre transições de fase. Existem também estruturas mais exóticas de carbono, os fullerenos e os grafenos, descobertas mais recentemente e de grande interesse tecnológico.

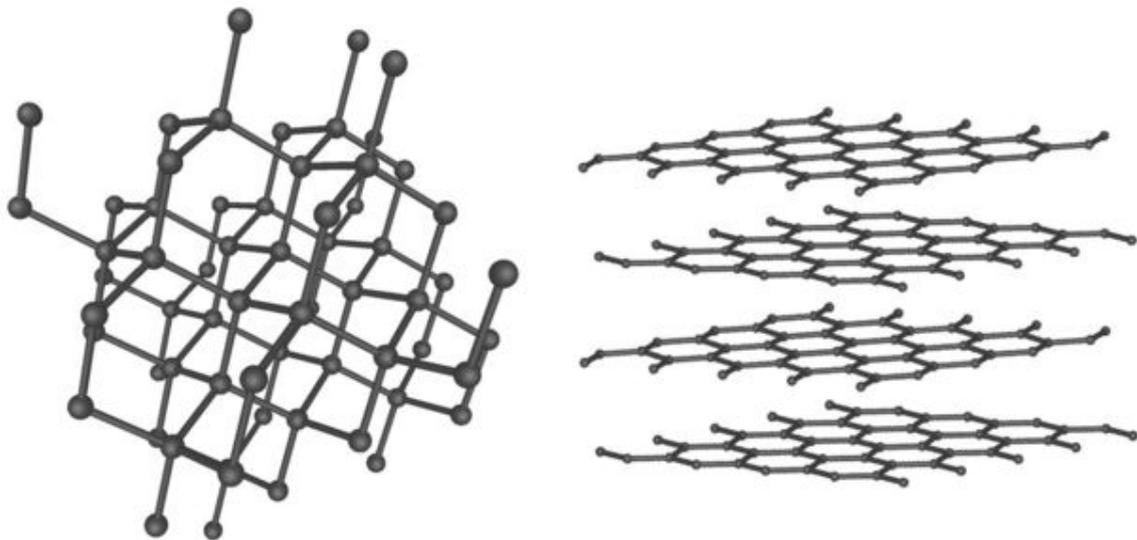


Figura 5 – [será refeita](#)

Quando os átomos podem ser representados por esferas, as estruturas resultantes podem ser definidas por critérios simples de empacotamento. Todos os cristais têm um fator de empacotamento (volume da cela / volume dos átomos) entre 0,65 e 0,80, evitando o vazio. Muitas estruturas são baseadas no empacotamento de átomos ou íons em camadas hexagonais. Cada átomo (ou íon) fica rodeado por seis outros, resultando em um empacotamento muito eficiente, como aquele obtido por bolinhas num plano. Esse tipo de empacotamento é de uso cotidiano e fácil reconhecimento, mesmo por quem não conhece nada de cristalografia.

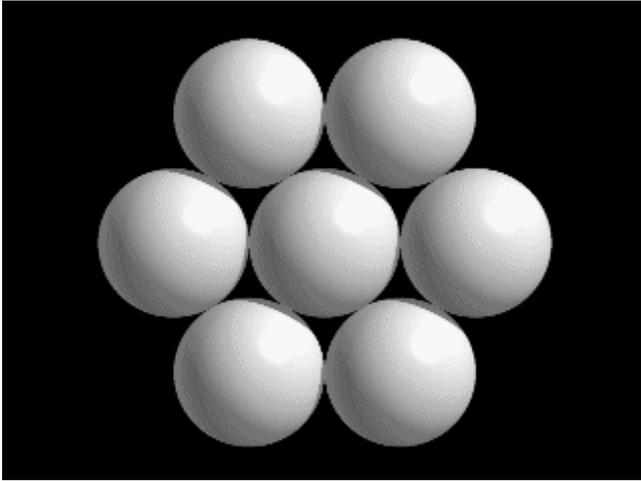


Figura 6 – arranjo hexagonal no plano

Essas camadas hexagonais podem ser superpostas de formas diferentes no espaço, originando duas formas de estrutura com alto empacotamento, ambas com fator de empacotamento 0,74 para átomos iguais. Na estrutura hexagonal compacta (HCP), as camadas hexagonais se empacotam de forma que na segunda camada os átomos estejam nos espaços entre os átomos da primeira camada, e a terceira camada fique exatamente em cima da primeira. Na estrutura cúbica de face centrada (FCC), a segunda e terceira camadas estão deslocadas, e a quarta camada fica exatamente em cima da primeira, a quinta sobre a segunda, etc. Outro tipo comum de estrutura é a estrutura cúbica de corpo centrado (BCC), com fator de empacotamento 0,68, que deixa mais espaço livre. O detalhamento deste assunto pode ser encontrado em vários sites, localizados através do Google buscando Crystal Structures.

Os metais em geral têm estruturas compactas, por não terem elétrons livres localizados. A estrutura BCC é frequentemente a fase encontrada a mais alta temperatura de metais que têm estrutura de empacotamento máximo (FCC e HCP) em temperaturas mais baixas. Metais com estrutura BCC são em geral mais duros e menos maleáveis que os de estrutura compacta, onde os planos de átomos deslizam mais facilmente.

A análise das estruturas cristalinas metálicas pode ser vista com mais detalhe em português no site (acessado em 10/02/2013):

http://www.trajanocamargo.com.br/wp-content/uploads/2012/05/Estrutura_Cristalina_materialdeapoio2.pdf

Os elementos básicos de simetria geométrica são o espelho, o centro de inversão e o eixo de rotação. Todas essas simetrias estão presentes no cubo, e podem ser visualizadas nos sites:

<http://www.atractor.pt/simetria/matematica/docs/SimCubo.html>

<http://imagem.casadasciencias.org/online/37175793/37175793.php>

As possibilidades abstratas de preencher o espaço tridimensional podem ser deduzidas por Teoria de Grupos a partir dos elementos básicos de simetria geométrica, que reproduzem uma forma em torno de uma determinada linha reta (eixo), um ponto ou um plano. A análise rigorosa de todas as possibilidades leva a 32 grupos pontuais, que combinados com as 14 redes de Bravais produzem exatos 230 grupos espaciais. Fedorov (cientista russo) e Schoenflies (cientista alemão) em 1891 determinaram

independentemente os grupos espaciais, mas depois trabalharam em conjunto na determinação final dos grupos espaciais da Cristalografia. Tanto os grupos pontuais como os grupos espaciais se dividem entre os seis sistemas cristalinos, como encontrado em Tabelas de Cristalografia, disponibilizadas pela União Internacional de Cristalografia (IUCR).

As mesmas simetrias geométricas que definem os 32 grupos pontuais existem também na estrutura das moléculas, e precisa haver coerência entre a simetria da molécula e a da rede. Textos sobre simetrias moleculares podem ser baixados dos sites:

<http://dx.doi.org/10.1590/S1806-11172009000300004>

http://www.ufsm.br/quimica_organica/hbsimetria.pdf

O fato de existirem grupos espaciais definidos não significa que as moléculas tenham todos eles disponíveis para cristalização. Não é possível, até hoje, prever exatamente como será a estrutura cristalina dos compostos em geral, mas é possível determinar experimentalmente através de técnicas como a difração de raios X e de elétrons, em qual dos 230 grupos possíveis os compostos cristalizam, e depois procurar uma sistematização dessas estruturas. A análise da distribuição das milhares de estruturas cristalinas conhecidas revela que cerca de 75% das estruturas conhecidas ocorre em apenas 5 dos 230 grupos espaciais !

As regras de simetria definem a rede abstrata do cristal, mas são as interações que existem entre átomos e moléculas que determinam a cela unitária possível e que tipo de rede será formada. Ou seja, a estrutura obedece simetrias abstratas, mas são as interações entre os átomos que definem a estrutura que será efetivamente formada. O exterior entra com as condições de fronteira que definem o espaço total disponível.

É importante ressaltar que o método tradicional de determinação de estruturas, através de medidas de picos de difração de raios X, exige amostras no estado cristalino. As posições dos picos estão relacionadas com a cela unitária do cristal, mas a determinação das posições dos átomos dentro da cela unitária exige uma análise rigorosa das intensidades de um grande número de picos de difração. O campo de investigação relacionado com cristalografia contabiliza ao longo de sua história 28 prêmios Nobel no período 1901 a 2012, sendo 10 em Física, 17 em Química, e 1 em Fisiologia / Medicina, como detalhado no site: <http://www.iucr.org/people/nobel-prize>.

ORDEM E DESVIOS DA ORDEM NA MATÉRIA CONDENSADA

O arranjo cristalino dos átomos, que na teoria é perfeito e infinito, se estende de fato até onde no espaço?

Dizemos que cristais possuem ordem de longo alcance. Se esse arranjo se estende perfeito até dimensões macroscópicas, temos um **monocristal** (por exemplo, pedras preciosas). Cristais grandes e quase perfeitos são formados na natureza em condições especiais de pressão e temperatura, ou então crescidos em laboratório sob condições controladas.

Caso o arranjo só exista em dimensões de microns temos um **policristal**. O material é uma justaposição de pequenos cristalitos, distribuídos ao acaso, existindo desordem

entre um e outro. Metais em geral são policristalinos, mas nos metais em pó cada grão é um monocristal. Se o arranjo alcança poucos nanômetros (dezenas de celas unitárias) temos **nanocristais**.

Convém também ressaltar a questão: até que ponto o fato da ordem não ser infinita altera a estrutura e as propriedades de um material? Essa questão é importante em dois casos notórios: os nanocristais e os quasicristais.

Nos nanocristais, a razão entre a área superficial do cristal e seu volume torna-se grande, e portanto as propriedades da superfície tornam-se dominantes em relação às propriedades volumétricas que o cristal perfeito teria. Devido a essas propriedades particulares, os nanomateriais têm sido utilizados em inúmeras aplicações tecnológicas.

Nos quasicristais, existe ordem de longo alcance, mas sem a simetria de translação que define os cristais. As simetrias de rotação permitidas no preenchimento de um plano admitem apenas ângulos de $360^\circ/n$, com $n = 1, 2, 3, 4$ e 6 . **Não é possível preencher o plano com objetos de simetria 5.** O pentágono existe como figura geométrica em duas dimensões, mas não é possível preencher o plano com objetos com essa simetria.

Essa regra básica da cristalografia vigorou até os anos 1980, quando foram descobertos materiais sólidos que apresentaram difração com simetrias 5 e 10. Esses efeitos foram vistos por difração de elétrons pelo cientista israelense Dan Shechtman, que por essa descoberta recebeu o prêmio Nobel de Química em 2011. Essa história, que também ilustra muito bem os caminhos das descobertas, pode ser vista no site:

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011/advanced-chemistryprize2011.pdf

Os quasicristais formam uma estrutura ordenada, mas não periódica, que preenche o espaço, mas sem simetria translacional, e que pode difratar por existir ordem de longo alcance. São formadas por ligas metálicas com vários tipos de átomos, com estrutura definida pelas interações entre os átomos dos materiais.

Por outro lado, desvios da ordem ocorrem devido à existência de defeitos, que podem ser pontuais, lineares e planares. As propriedades dos cristais são muito afetadas por esses defeitos, e a inclusão de defeitos pode gerar, por exemplo, os materiais semicondutores.

Já nos líquidos e sólidos amorfos (caso também dos vidros) não chega a existir uma ordem de longo alcance, apenas os vizinhos próximos se dispõem com regularidade, que vai sendo alterada com a distância. Essa ordem local entre vizinhos próximos (primeiros e segundos vizinhos) é chamada de ordem de curto alcance. A estrutura de sólidos amorfos e de líquidos é semelhante, mas a dinâmica é diferente, pois líquidos são fluidos, os átomos e moléculas podem se mover e se difundir. Por outro lado, nos sólidos a estrutura permanece estática, e podem ocorrer apenas vibrações e oscilações em torno de posições de equilíbrio.

A possibilidade de determinação de estruturas moleculares sem a exigência de estarem no estado cristalino abriu-se mais recentemente, através de desenvolvimentos da técnica de ressonância magnética nuclear (NMR), agora muito utilizada na determinação de estruturas de macromoléculas biológicas em solução. Isso foi reconhecido no Premio Nobel de Química recebido em 2002 por Kurt Wüthrich, e sua conferencia pode ser baixada do site:

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2002/wutrich-lecture.pdf

Sólidos e líquidos diferem pelo tipo de ordem que existe entre átomos e moléculas e pela forma como esses átomos e moléculas preenchem o espaço, e também pelo fato de poderem se movimentar mais nos líquidos. Podem também existir estados intermediários entre líquidos e sólidos. Assim, podemos classificar a matéria condensada em:

Estado Sólido: moléculas fixas em posições permanentes em 3 dimensões

Estado Líquido: moléculas móveis que trocam posição livremente

Cristais Líquidos: orientações fixas e /ou posições fixas só em 1 ou 2 dimensões

Materia Mole: restrições à liberdade de permutações (polímeros, emulsões, espumas, coloides, materiais granulares)

As propriedades dos materiais dependem de sua estrutura interna. Muitas dessas propriedades referem-se a características do meio como um todo, que pode ser visto como “contínuo” nas distâncias com que lidamos: são propriedades macroscópicas. A tentativa de compreender essas propriedades macroscópicas em termos da estrutura microscópica é um dos objetivos da Ciência dos Materiais. Embora muitas estruturas possam ser compreendidas com o modelo simples de esfera dura para o átomo, a análise das propriedades dos materiais (metais, isolantes, semi-condutores, supercondutores, materiais magnéticos, etc.) exige um tratamento que pode ser clássico, por dinâmica molecular, ou quântico, quando se deseja levar em conta a estrutura eletrônica dos átomos e moléculas.

Não iremos focalizar neste texto propriedades que exigem tratamento quântico.

Vamos agora analisar o caso em que as moléculas não podem ser representadas por um modelo simples de esfera, mas têm uma forma muito assimétrica, ou anisotrópica, o que leva à formação dos chamados cristais líquidos, um estado intermediário entre sólidos e líquidos.

CRISTAIS LÍQUIDOS

Cristais líquidos são hoje em dia amplamente conhecidos por suas aplicações, que se desenvolveram a partir da década de 1970, principalmente em visores de vários aparelhos, inclusive televisões, movimentando uma indústria de bilhões de dólares anualmente. As propriedades de alguns cristais líquidos serão vistas em outros capítulos, aqui serão vistas suas estruturas.

Cristais líquidos foram descobertos no século 19 e caracterizados por apresentarem propriedades óticas típicas de cristais, mas terem fluidez, como líquidos. Exemplo inicial foi o benzoato de colesterol, visto na figura 7, com características descritas pelo botânico alemão Friedrich Reinitzer em 1888. Esse composto, extraído da cenoura, passa do estado cristalino a um estado turvo a 145,5 °C e torna-se um líquido transparente a 178,5°C. Os cristais líquidos que apresentam esse estado intermediário por variação de temperatura são chamados de cristais líquidos termotrópicos (CLT), nome que vem do grego termo = calor + trope = mudança. A caracterização desses materiais por microscopia ótica de luz polarizada foi feita logo a seguir pelo cristalógrafo Otto Lehmann.

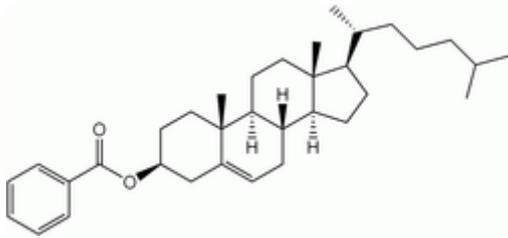


Figura 7 – molécula que forma cristal líquido

Esse tipo de molécula alongada, contendo em geral anéis aromáticos e cadeias carbônicas longas, pode ser representada por um cilindro ou um charuto.

A classificação desses CLT foi feita pelo mineralogista e cristalógrafo francês Georges Friedel em 1922, que introduziu os termos “nemático”, “colestérico” e “esmético”, com estruturas esquematizadas na figura 8. O termo “nemático” vem do grego “nema” (fio) e está relacionado com a aparência típica da textura vista por microscopia ótica de luz polarizada, devida aos defeitos topológicos desses materiais. O termo “esmético” deriva do latim “smecticus” (limpeza), e corresponde a fases típicas de sabões.

As fases nemáticas (fig. 8 a) têm apenas ordem de orientação, definida por um “diretor”, que representa a direção média das moléculas, sem ordem nas posições dos centros de massa das moléculas, e são os de maior interesse tecnológico.

As fases colestéricas (fig. 8 b) têm estrutura helicoidal, do tipo nemática torcida, e ocorrem em derivados de colesterol. O passo da hélice tem comprimento de onda na região do visível, o que torna esses cristais líquidos bons sensores de temperatura, sendo usados em termômetros em que a cor depende da temperatura.

A fase esmética (fig. 8 c) tem estrutura em camadas, com ordem entre as camadas, mas desordem dentro das camadas. O diretor pode ser perpendicular às camadas (tipo A) ou formar um ângulo com as camadas (tipo C).

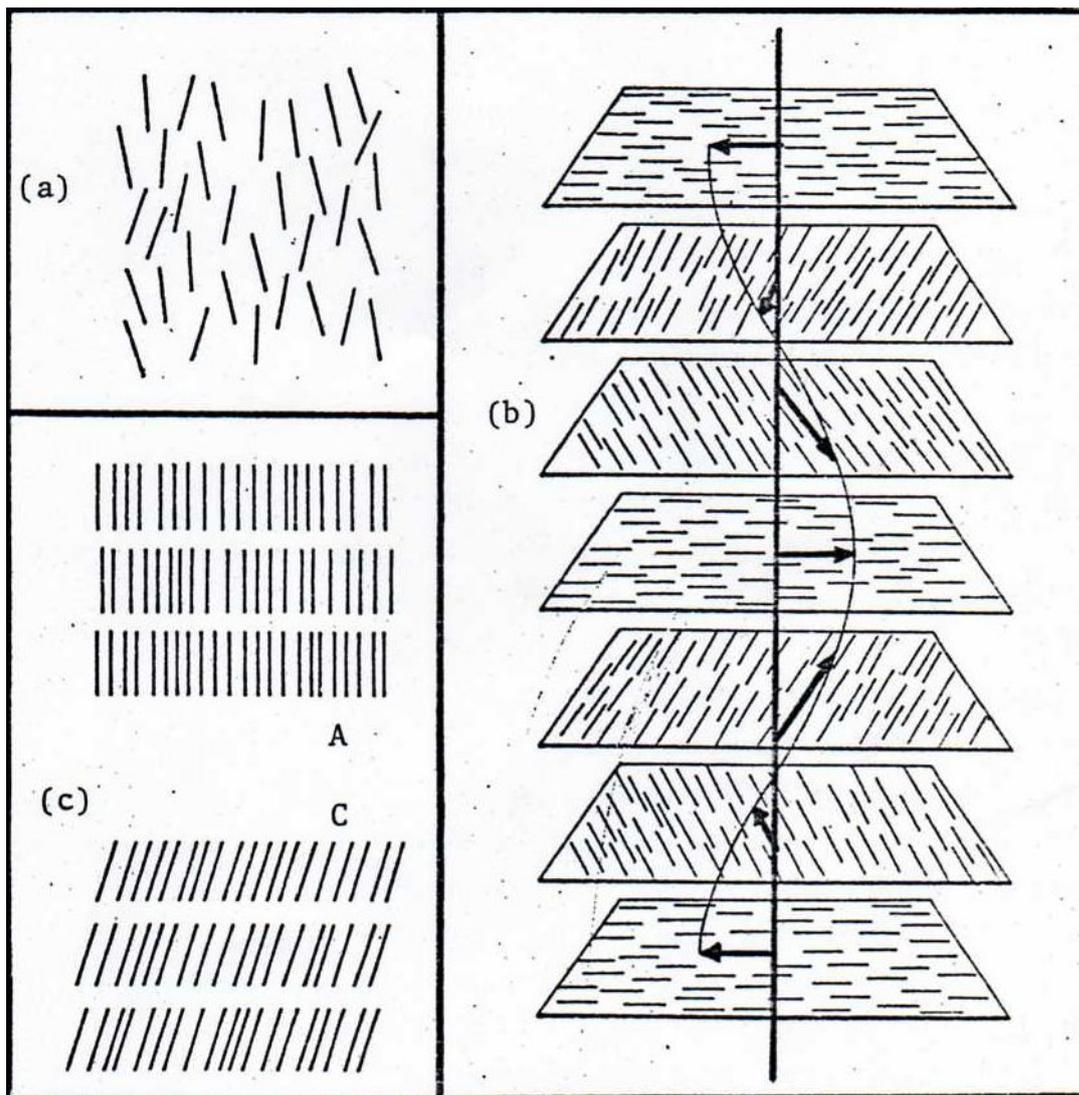


Figura 8 – será refeita

Depois desse estudo e classificação de Friedel, Carl Oseen na Suécia trabalhou em propriedades elásticas de CL e construiu a **teoria contínua** em 1929, que foi aperfeiçoada pelo inglês F.C.Frank 25 anos mais tarde. Mas os CL permaneceram como uma curiosidade, sem despertar muito interesse por mais de uma década, não sendo incluídos sequer em livros textos. No final da década de 1940 o grupo do químico britânico George William Gray sintetizou e estudou muitos CLT, sendo publicado o livro *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*.

Em 1957 o químico americano *Glenn Brown* publica um artigo na *Chemical Reviews* que marca o ressurgimento do interesse nos CL, organiza a primeira conferência internacional de CL e funda o Instituto de Cristais Líquidos na Universidade de Kent nos Estados Unidos. Em 1958 Wilhelm Maier e Alfred Saupe, dois físicos alemães, formulam uma teoria microscópica que relaciona as características moleculares com as fases líquido-cristalinas, e que torna-se o cânone das fases nemáticas cilíndricas. Começa a surgir um interesse prático nas propriedades únicas dos CLT, e os primeiros dispositivos de visores de cristal líquido são desenvolvidos nos laboratórios da RCA em

1962, e a partir daí começa a história da indústria dos CLT, com grande participação do Japão.

O descobrimento de cristais líquidos discóticos, em 1977, é atribuído ao químico indiano Sivaramakrishna Chandrasekhar, que verificou que esse tipo de molécula forma estruturas colunares, além de estruturas nemáticas, como esquematizado na figura 9.

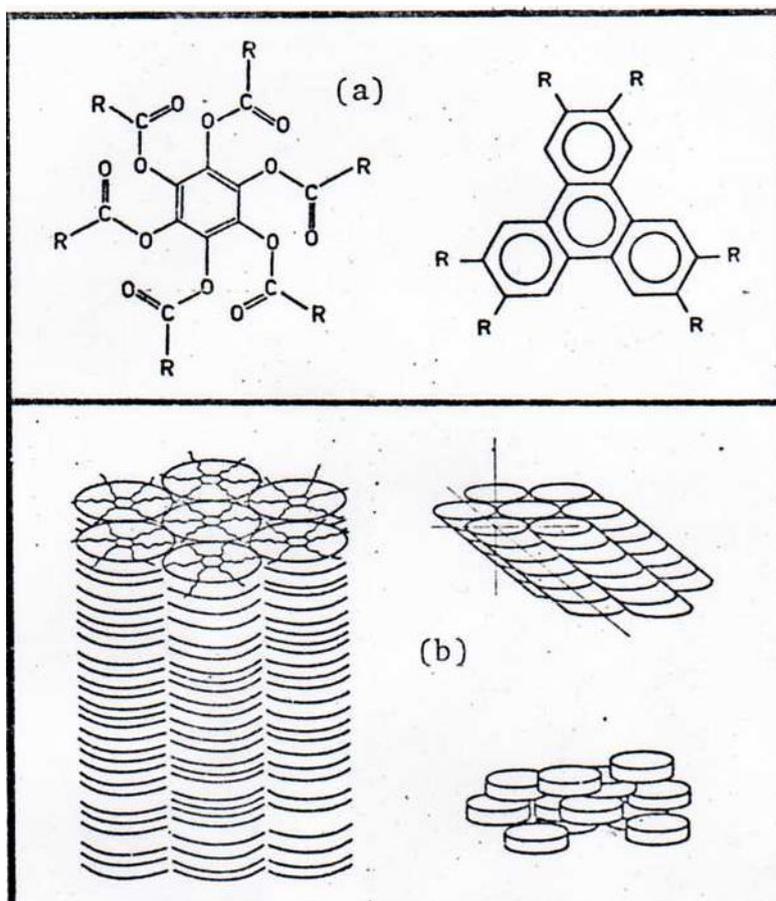


Fig. 9 – (a) moléculas discóticas (b) estruturas colunares e nemáticas

Além dos cristais líquidos termotrópicos, formados por moléculas anisotrópicas por variação de temperatura, outros materiais podem formar cristais líquidos por variação de concentração, como será visto no capítulo sobre sistemas micelares. Um capítulo posterior sobre Cristais Líquidos focaliza propriedades e aplicações

Finalmente, vamos fechar este capítulo vendo alguns outros sistemas em estados intermediários da matéria.

MATÉRIA MOLE E FLUIDOS COMPLEXOS

O termo “Soft Matter” (Matéria Mole) refere-se a estados físicos de matéria facilmente deformada por estresse térmico ou por flutuações térmicas, com energia de deformação comparável à energia térmica da temperatura ambiente, de forma que aspectos quânticos em geral não são importantes, como por exemplo, CLT e polímeros. O físico francês

Pierre-Gilles de Gennes, considerado o fundador dessa área de pesquisa, ganhou o prêmio Nobel de Física em 1991 pelo seu trabalho mostrando que métodos desenvolvidos para estudar os fenômenos de ordem em sistemas simples podem ser generalizados para estudar formas mais complexas da matéria. Seus trabalhos em cristais líquidos e polímeros incentivaram diversos estudos relacionados tanto com a física e a físico-química fundamental, como com as ciências aplicadas. Sua conferência Nobel pode ser acessada no site:

http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/gennes-lecture.pdf

O termo “Complex Fluids” (Fluidos Complexos) refere-se a misturas binárias onde existe co-existência de duas fases da matéria, com respostas mecânicas não usuais devido à existência das fronteiras de fases. Exemplos de fluidos complexos são espumas, emulsões, soluções complexas, sistemas com grãos, etc.

Muitos fluidos complexos são soluções coloidais, sistemas nos quais um ou mais componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1nm (10^{-9} m) a 1 μ m (10^{-6} m), ou seja, sistemas contendo tanto moléculas muito grandes como partículas pequenas. O nome coloide vem do grego “kolas”, que significa “que cola”. As dispersões coloidais são dispersões intermediárias entre as soluções verdadeiras e os sistemas heterogêneos, em casos em que as partículas dispersas são maiores do que as moléculas, mas não suficientemente grandes para se depositar pela ação da gravidade. O equilíbrio das soluções coloidais depende do balanço das forças atrativas e repulsivas entre as partículas, de natureza elétrica, e também do movimento browniano que impede a separação de fases (precipitação) entre as várias componentes da mistura. Os processos de limpeza da água, e também de indústrias como produção de cerveja, estão baseados nas propriedades dos coloides, com uso de produtos químicos coagulantes, que levam à agregação das partículas, processo chamado “floculação”, com posterior decantação.

Em português, o termo Fluidos Complexos vem sendo usado de forma ampla, englobando estrutura e dinâmica da escala microscópica à escala macroscópica, de sistemas que vão de líquidos simples até fluidos complexos e materiais moles, como polímeros, emulsões, geis, espumas, coloides, cristais líquidos, e seus análogos biológicos, congregando trabalhos experimentais, teóricos e de simulação computacional nesses campos. Em conjunto com a matéria mole, os fluidos complexos fazem parte do universo da Ciência dos Materiais.

Do ponto de vista estrutural esses materiais podem ser investigados por técnicas de espalhamento de raios X, neutrons e luz, e suas propriedades por várias outras técnicas. Neste livro vamos nos concentrar em alguns sistemas na Matéria Condensada, em particular cristais líquidos e sistemas aquosos complexos, inclusive existentes na matéria viva, e procuraremos entender suas propriedades básicas, e as mudanças que podem ocorrer espontaneamente em suas estruturas nas transições de fase.

Nosso enfoque parte da base em física, mas procura abranger o que é necessário conhecer de química e físico-química para avançar nos sistemas aquosos, e finalmente chegar nos sistemas de interesse biológico.

Bibliografia

Objetos Frágeis, Pierre Gilles de Gennes, Jaques Badoz, Editora da Unicamp, 1997, Editora Pontes, 1999.

Estrutura da Matéria: do Céu azul ao Material Plástico, A. Guinier, EDUSP, São Paulo, 1996

Neutron, X-rays and Light. Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter (North-Holland Delta Series), Th. Zemb (Editor), P. Lindner (Editor)

Panfletos produzidos pela International Union of Crystallography, Commission on Crystallographic Teaching, aberto para atividades educacionais e de pesquisa, acessíveis no site:

<http://ww1.iucr.org/comm/cteach/pamphlets.html>

De interesse específico 2 panfletos:

20. **Crystals - A Handbook for School Teachers**. Elizabeth A. Wood.

21. **Crystal Packing**. Angelo Gavezzotti and Howard Flack.

Insights on soft matter – T.A.Witten

<http://jfi.uchicago.edu/~tten/Bederson.pdf>

site sobre materiais:

<http://www.ndt-ed.org/AboutNDT/aboutndt.htm>

CAPITULO VI

ÁGUA

Lia Queiroz do Amaral – IFUSP

OS ESTADOS DA ÁGUA

Comecemos observando a bela foto abaixo (Figura 1, da Northern Softworks, obtida da internet), onde temos água em seus 3 estados: sólido (gelo), líquido (água) e gasoso (moléculas livres de água, ou vapor de água).

O estado líquido está apenas no lago? Não, as nuvens que vemos no céu também contêm gotículas de água líquida.

Onde está então o estado gasoso? Nas moléculas livres de água que estão soltas na atmosfera, não são visíveis, e vão definir a umidade relativa do ar.

E o vapor de água? Aquilo que vemos saindo da panela quando a água ferve são moléculas de água que ainda não se espalharam muito no ar. Repare que à medida que o vapor se distancia da panela deixa de ser visível, porque a água se espalha no ar.

O gelo está tanto na superfície gelada do lago, onde forma uma superfície contínua extensa, como na neve, feita de cristais pequenos de gelo. E pode estar também nas nuvens altas, onde a temperatura é baixa.



Figura 1 – Água nos 3 estados, em ambiente natural

A água evapora por aumento de temperatura, mas também evapora na interface entre a água líquida e o ar. Por este motivo, as roupas secam no varal, mesmo à temperatura ambiente. As moléculas de água estão em um estado constante de evaporação e condensação perto da superfície da água líquida. O movimento térmico de uma molécula de líquido deve ser suficiente para vencer a tensão superficial e evaporar, isto é, sua energia cinética deve exceder o trabalho de coesão aplicado pela tensão superficial à superfície do líquido. Assim, as moléculas mais energéticas escapam com

maior facilidade, isso leva ao processo de resfriamento por evaporação. Um litro de água consome cerca de 580 kcal para evaporar à temperatura ambiente, retirando calor do ambiente em que isso ocorre. Esse é o processo pelo qual o suor resfria a pele.

A chuva é a condensação de água da atmosfera em gotas que caem por gravidade. A umidade do ar é “relativa” à sua capacidade máxima de conter umidade, que depende da temperatura: quanto maior a temperatura do ar, maior esta capacidade. À medida que o ar vai se resfriando, a capacidade diminui, mas isso significa que sua umidade relativa vai aumentando até chegar a 100% da sua capacidade. Daí para frente, a umidade começa a aparecer sob a forma de pequenas gotículas de água que pairam no ar, levadas pelos ventos. As nuvens podem ser definidas como conjuntos visíveis de minúsculas gotículas de água ou cristais de gelo, ou uma mistura de ambos. Numa gota de chuva existe um milhão de gotículas de nuvem. Gotas de chuva só se formam se existirem partículas de fuligem no ar, que funcionam como núcleos de condensação em suspensão na atmosfera. Ou seja, um pouco de poluição é necessária para haver chuva!

A água é tão essencial que era considerada pelos gregos antigos, em particular por Aristóteles, um dos quatro elementos fundamentais da matéria (Terra, Água, Fogo e Ar). Essa ideia permaneceu por mais de 2000 anos, e somente no século 18, com o início da Química como ciência, foram feitas experiências que demonstraram que a água era um composto formado pelos gases hidrogênio e oxigênio.

Sabemos hoje que a água é a segunda molécula mais comum do Universo (depois do H_2), é o composto mais simples feito dos elementos reativos mais comuns do Universo. Sua molécula consiste de 2 átomos de hidrogênio ligados a um átomo de oxigênio, e muito poucas moléculas são menores ou mais leves que ela. A vida não pode evoluir ou continuar sem água líquida, e daí tanto interesse em encontrar água em Marte ou outros planetas. Também não é surpreendente que ocupe um lugar central em tantas religiões humanas. Sabemos também que a água ocupa cerca de 70% da superfície terrestre e 2/3 da massa de nosso corpo.

A água é um dos materiais mais estudados da Terra, mas seu comportamento e suas funções são na verdade pouco entendidas, não apenas pelo público leigo, mas também pelos cientistas. Não conhecemos exatamente a origem da água que existe no nosso planeta, mas sabemos que existe um “ciclo da água”, que evapora de oceanos e rios e volta sob a forma de chuva. Também sabemos que grande parte da água está debaixo da terra. Tudo isso é de fundamental importância para a vida humana.

O hidrogênio foi descoberto em 1766 pelo cientista inglês Henry Cavendish (neto dos duques de Kent e de Devonshire), o primeiro a produzir água a partir de hidrogênio e oxigênio e a compreender que a produção de água estava relacionada à perda de massa dos gases combinados. Ele também determinou a composição do ar atmosférico, e esses estudos foram depois continuados pelo químico francês Antoine Lavoisier. A descoberta do Oxigênio em 1774 por Joseph Priestley, teólogo e filósofo natural britânico, iniciou a Revolução Química, com a compreensão do processo de combustão e da respiração. O químico farmacêutico sueco Carl Wilhelm Scheele fez a descoberta de forma independente, e Lavoisier propôs o nome oxigênio. Mas a descoberta exata da água como composto deve-se aos métodos quantitativos introduzidos por Lavoisier e descritos em seu *Traité Élémentaire de Chimie*, publicado em 1789.

Neste capítulo vamos apenas dar algumas propriedades básicas da água, necessárias à compreensão de sistemas aquosos descritos neste livro. Vamos começar com o diagrama de fases da água, para depois avançarmos no comportamento de cada fase.

DIAGRAMA DE FASES DA ÁGUA

O diagrama de fases experimental da água já foi obtido num grande intervalo de temperatura e pressões, e é muito complexo, com uma incrível quantidade de estruturas diferentes para a água no estado sólido. Não vamos colocar aqui esse diagrama, que pode ser encontrado nos sites das referências no final deste capítulo. Na figura 2 damos apenas uma parte do diagrama, que pode ser comparado com os diagramas do capítulo sobre Transições de Fase.

A fase sólida (S) deste diagrama corresponde ao gelo tipo I, que existe sob duas formas, a hexagonal (de nosso cotidiano), e também uma fase cúbica, acima de 10^3 Pa e abaixo de 170 K. Neste diagrama, a pressão (na unidade Pascal) está em escala linear, e no diagrama completo, que é dado em escala logarítmica e atinge pressões muito altas (10^{12} Pa) são conhecidas 15 fases da água no estado sólido. O ponto CP entre os estados líquido (L) e vapor (V) é o chamado ponto crítico, acima do qual é possível passar do estado de vapor ao estado líquido continuamente, sem transição abrupta.

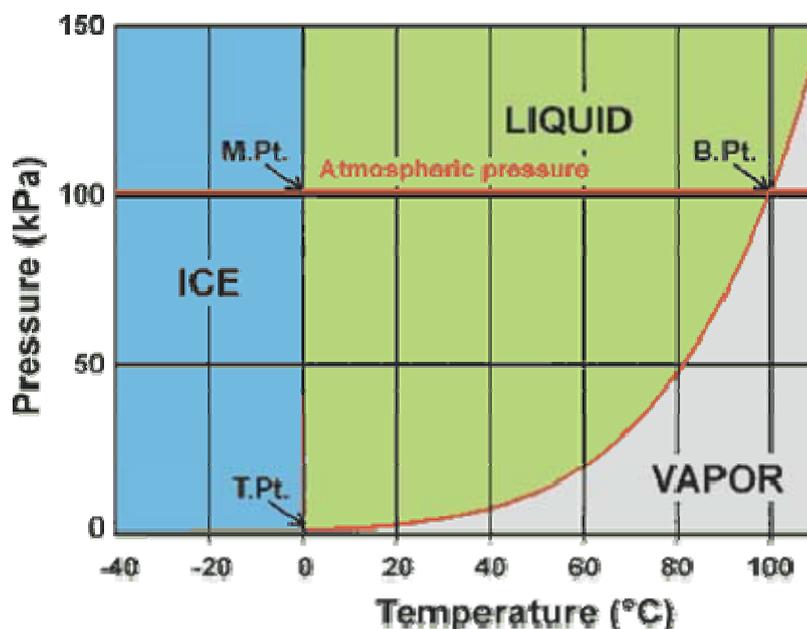


Figura 2 – diagrama de fases da água – [refazer em português](#)

À pressão atmosférica (~ 100 Pa) é possível passar pelos 3 estados da água mudando a temperatura. Note-se que a passagem direta da fase sólida para o gás (sublimação), que ocorre num amplo intervalo se o gráfico estiver em escala logarítmica de pressões, num gráfico linear concentra-se no ponto triplo TP ($P=0$; $T=0^\circ\text{C}$). Na ausência de atmosfera (como na lua, onde a pressão é praticamente nula, e em Marte, onde é 1% da terrestre) os três estados só coexistem para $T = 0^\circ\text{C}$. A temperatura na superfície de Marte é menor que o ponto triplo da água e por isso não existe água líquida em Marte. Na lua é alta durante o dia ($> 100^\circ\text{C}$), mas muito baixa à noite (-150°C).

As mudanças entre os três estados da água são reversíveis, mas é mais fácil mudar de estado aumentando a temperatura do que a diminuindo, pois essa mudança depende da cinética (movimento das partículas) e da nucleação inicial.

Vamos a seguir detalhar a molécula de água, a ligação hidrogênio, o gelo, e as estruturas na matéria condensada, para no final mencionarmos os assuntos ligados à água que constam nos capítulos restantes deste livro.

A MOLÉCULA DE ÁGUA

Como é a molécula de água quando solta, isolada? Como gás, a água é uma molécula plana, não linear, com um ângulo H-O-H bem definido, em forma de V. Vemos na figura 3 a molécula de H₂O, com distância O-H de 0,96 Å (1 Å = 10⁻⁸ cm) e ângulo H-O-H de 104,5°. Essa conformação da molécula de água é responsável por muitas de suas propriedades, e é determinada pelas interações entre seus elétrons, possível de ser estudada em função dos orbitais moleculares, através da teoria da repulsão dos pares eletrônicos.

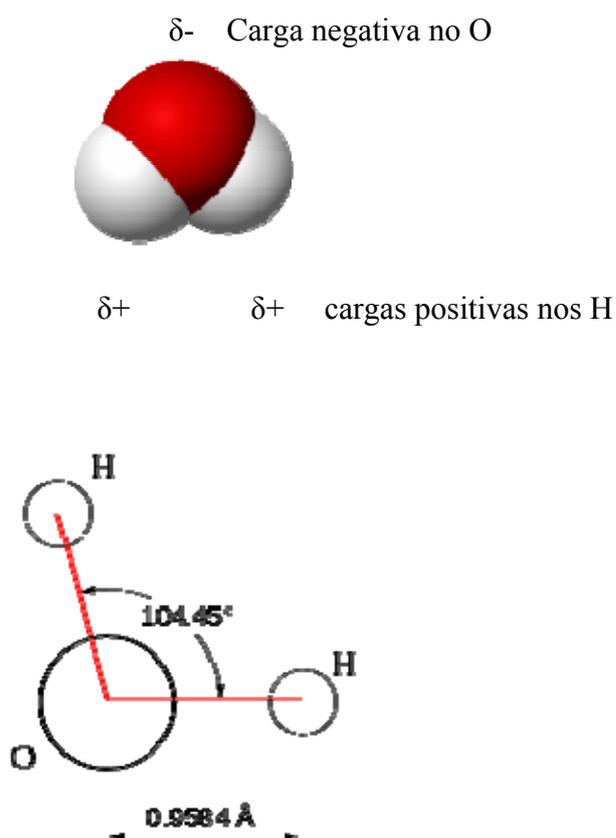


Figura 3 – esquema da molécula de água (será modificada para incluir a direção do dipolo)

O átomo de hidrogenio tem 1 próton e 1 elétron, o átomo de oxigenio tem 8 prótons, 8 neutrons e 8 elétrons. Portanto, a molécula de água, H₂O, tem 10 elétrons, que ficam aos pares em 5 orbitais:

- 1 par ligado ao O, como elétrons ligados internos
 - 2 pares entre O e H formando as 2 ligações covalentes O - H iguais
 - 2 “pares solitários” associados com O, como elétrons externos, em direções diferentes.
- Portanto, existe uma nuvem eletrônica formada pelos 8 elétrons externos, vistos na figura 4 na Representação de Lewis, onde o traço indica o par da ligação O-H e os pontos representam os elétrons solitários.

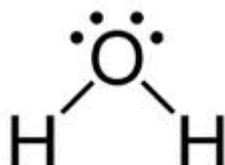


Figura 4 – representação de Lewis da molécula, que evidencia os elétrons de valência.

Os pares de elétrons formam nuvens espalhadas em torno do O, que se repelem e dão origem ao ângulo da molécula de água. As 8 cargas positivas do núcleo O atraem os elétrons muito mais que a carga do núcleo do H, deixando o H parcialmente sem elétrons. Na região do oxigênio a molécula possui carga elétrica parcial negativa (δ^-) e carga elétrica parcial positiva (δ^+) na região do hidrogênio, tornando-se polarizada. O centro das cargas positivas não coincide com o centro das cargas negativas resultando um dipolo elétrico (conjunto de duas cargas iguais e de sinais contrários) de separação 0,61 nm (1 nanometro = 10^{-9} m), responsável pela natureza polar da água (na direção P da figura 3).

A molécula de água tem um raio de van der Waals de $\sim 3,2$ Å, sendo muito menor que as outras moléculas da atmosfera (Oxigênio O₂, Nitrogênio N₂, Dióxido de carbono CO₂). No entanto, a molécula de água é diferente quando vista de frente e de lado, é assimétrica, e não pode ser, portanto, considerada uma molécula globular.

Com todas essas características, não é de surpreender que no estado condensado, ao ficarem muito próximas, as moléculas interajam entre si, através de suas nuvens eletrônicas, mudando sua conformação e estabelecendo ligações.

A LIGAÇÃO HIDROGÊNIO

As moléculas de água interagem entre si por meio de ligações hidrogênio, que ocorrem entre um H e um átomo eletronegativo, como oxigênio, ou seja, a moléculas de água é uma máquina de fazer ligações H, o que é essencial nas propriedades da água. Numa ligação H o átomo H é compartilhado por dois outros átomos, como visto na Figura 5.

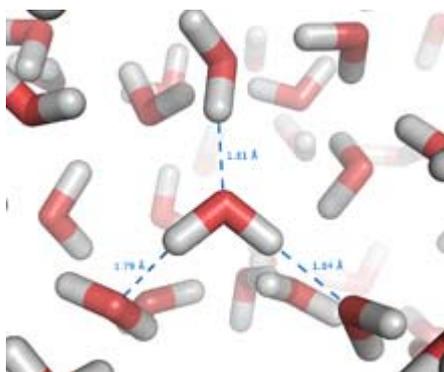


Figura 5 – tirada da Wikipédia, mas sem licença de copyright, será alterada

O doador é o átomo ao qual o H está mais fortemente ligado. O aceptor, com uma carga negativa parcial, é o átomo que atrai o átomo de H. A ligação H pode ser vista como uma ligação covalente fraca, cuja energia de quebra é de apenas 40 kJ/mol, enquanto a energia para quebrar a ligação O-H na água é 492 kJ/mol. Mas também pode ser vista como uma ligação parcialmente iônica. Por esse motivo as ligações H se fazem e se desfazem rapidamente na água líquida.

Um átomo com geometria tetraédrica como o carbono tem ângulo de $109^{\circ} 28'$, com 4 ligações covalentes. A molécula de água tem uma estrutura de tipo tetraedro, mas que desvia do tetraedro pela existência de apenas duas ligações covalentes, e da existência dos elétrons solitários, na direção oposta, que formam as ligações H responsáveis pela estrutura da água líquida.

Cada molécula de água pode formar duas ligações H envolvendo seus átomos de H e um átomo de O de uma molécula vizinha, mais duas ligações H envolvendo seu O com átomos de moléculas vizinhas. Uma possibilidade seria a formação de um dímero, que é uma molécula composta por duas unidades similares (ou monômeros) unidos. Entretanto, na matéria condensada não temos em geral dímeros com duas moléculas de água, mas a formação de uma rede extensa de moléculas interligadas nas três dimensões do espaço. A água líquida tem em média 3,4 ligações H por molécula de água.

Longas cadeias com ligações H conectam moléculas separadas por distâncias grandes. A água líquida consiste de uma mistura de ligações H curtas e fortes com outras longas e fracas, e com muitos estados intermediários entre esses dois extremos. O comprimento variável das ligações H faz com que a estrutura local na água não seja perfeitamente tetraédrica, como visto na figura 6.

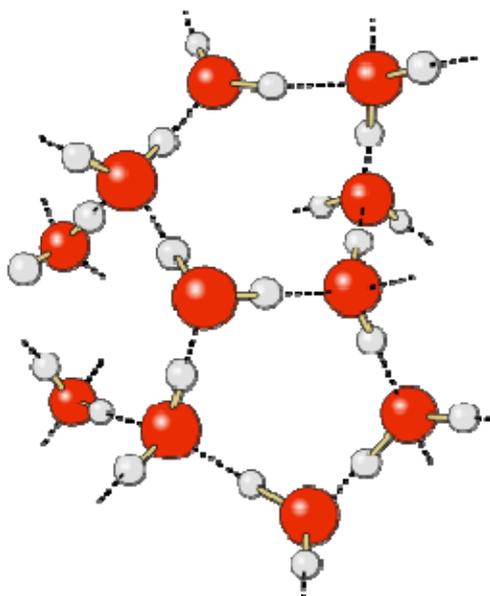


Figura 6 – idem 5

Na temperatura ambiente praticamente todas as moléculas estão ligadas pelo menos por um caminho de ligações H não rompidas. A vida média da ligação H é 1 - 20 ps (pico segundo, 10^{-12} seg), enquanto a vida média das ligações partidas é 0,1 ps, de forma que a proporção de ligações “soltas” por mais de 1 ps é insignificante. Por isso a água líquida pode ser considerada uma rede estruturada.

Se a ligação H fosse mais forte, a água seria semelhante a um vidro, e se fosse mais fraca a água seria um gás e só se liquefaria a temperaturas muito baixas. Como resultado, os pontos de fusão e de ebulição da água são bem mais altos do que de compostos similares. Se a ligação H fosse um pouco mais fraca (ou forte), a Vida existiria a temperaturas mais baixas (ou mais altas).

Como veremos no próximo item, a estrutura local da água difere da estrutura tetraédrica de longo alcance do gelo, que é mais aberta, com mais espaço livre. O ponto essencial, que caracteriza o comportamento anômalo da água líquida é o fato da distancia entre duas moléculas de água ser MAIOR no gelo do que no líquido.

A anomalia mais fundamental da água refere-se ao fato de a água líquida ter um máximo na densidade a $\sim 4^{\circ}\text{C}$, e permanecer no estado líquido com densidade maior do que a do gelo na pressão atmosférica. Por este motivo o gelo flutua na água. Além disso, como a água resfria a partir da interface com o ar, essa água a 4°C , de densidade maior, vai para o fundo, enquanto a água mais fria permanece na superfície, que congela primeiro. Isso é essencial para a manutenção da vida dentro da água, embaixo da camada de gelo congelada na superfície com o ar.

O usual é que os líquidos se expandam quando aquecidos, diminuindo sua densidade. A alta densidade da água líquida é devida à natureza coesiva da rede de ligações H. Essa anomalia desapareceria se a ligação H fosse 2% mais fraca. O máximo de densidade (e volume molar mínimo) decorre por efeitos opostos com aumento de T:

- Colapso estrutural que aumenta a densidade em vez de diminuir
- Expansão térmica que diminui a densidade.

A estrutura da água é mais ordenada a temperaturas mais baixas. Este processo é mais marcante na água do que em outros líquidos, devido à força e direção preferencial das ligações H. Esse é o motivo essencial das propriedades especiais da água. O calor específico da água é muito alto, cinco vezes maior do que o da terra, por isso mares e lagos moderam o clima ao redor.

As propriedades da água como solvente também são consequência de sua conformação molecular. Os solventes são classificados como polares e não polares, e a constante dielétrica dá uma medida da polaridade de um solvente, assim como o momento dipolar dá a polarização da molécula isolada. A constante dielétrica da água (propriedade de materiais isolantes) passa de 80 na fase líquida para ~ 2 na superfície com o ar.

Outra propriedade importantes da água é sua alta viscosidade (0,89 cP a 25°C - centipoise – $10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$), grande devido à extensão da rede tri-dimensional de ligações H. Mas não é tão alta a ponto de causar dificuldade de movimento da água dentro de organismos vivos.

A água tem também uma alta tensão de superfície (dada pela relação: energia por área 73 mJ/m^2 a 20°C). As moléculas na superfície líquido-gás perdem ligações H na direção do gás e são puxadas para a fase líquida pelas fortes ligações H restantes. É necessário energia para aumentar a área superficial (removendo uma molécula do interior líquido para a interface com o gás) que é minimizada e fica sob tensão. Diminuindo T aumentam as ligações H e também a tensão superficial. Por isso a água forma gotas e menisco. As plantas usam a ação capilar para tirar água da terra com suas raízes. O efeito de capilaridade permite que poeira e massas pequenas (como insetos) fiquem na interface ar-líquido e a elasticidade dessa interface é devida à tensão superficial. Essa propriedade é importante na formação dos agregados micelares, como será visto no próximo capítulo.

As ligações H determinam não apenas o comportamento da água líquida, mas explicam o fato de existirem tantas fases sólidas do gelo, como veremos a seguir.

GELO

Vamos agora analisar a água no estado sólido. A variabilidade no preenchimento do espaço com ligações H leva às várias possibilidades de estruturas de água sólida, dependendo da pressão e da temperatura.

Existe um grande número de estruturas possíveis para o gelo em altas pressões, e também a bem baixas temperaturas, mas o gelo do nosso cotidiano (dito gelo tipo I) tem estrutura hexagonal, que é perceptível também nos flocos de neve. A estrutura cristalina mais usual do gelo corresponde a quatro moléculas de água formando os vértices de um tetraedro, mais uma quinta molécula de água no centro. Existem pelo menos duas moléculas de água em posições não equivalentes por translação, uma no centro outra no vértice do tetraedro. Esse arranjo tetraédrico com cinco moléculas de água existe de forma extensiva em cristais do gelo tipo I h. A rede é do tipo HCP (hexagonal de corpo centrado). Entretanto, as moléculas de água não estão em alto empacotamento, porque a molécula central exige um espaçamento relativamente grande entre os vértices do tetraedro, resultando uma estrutura bastante aberta para o gelo. A rede tridimensional do gelo pode ser vista em detalhe no site:

<http://snobear.colorado.edu/Markw/SnowHydro/mol.html>

A estrutura hexagonal do gelo I h é formada por duas camadas alternadas, uma com as ligações O-H-O apontadas para cima, outra com as ligações O-H-O apontadas para baixo. A rede hexagonal é mais facilmente visualizada no plano basal, visto na figura 7.

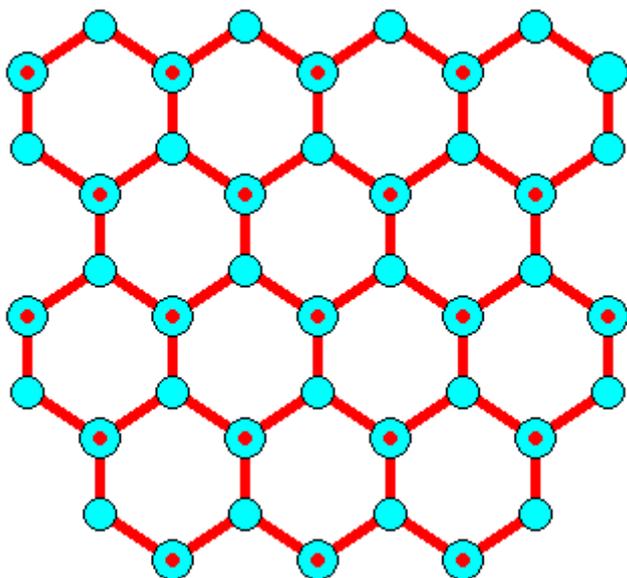


Fig. 7 – A estrutura hexagonal corresponde a 2 planos alternados, cada um com 3 moléculas de água, representadas na figura com 2 tipos de círculos.

Além dessa estrutura hexagonal, o gelo I pode existir também na forma cúbica, ambas com densidade muito próxima. A forma cúbica é semelhante à estrutura do diamante, enquanto a forma hexagonal se assemelha à do grafite.

O gelo cúbico pode ser formado por deposição de vapor de água numa superfície sólida a baixa temperatura (-140°C a -120°C). Abaixo de -140°C , as moléculas do vapor de água não têm energia suficiente para se organizarem em cristais e permanecem na superfície sólida numa forma amorfa, ou vitrificada. Os núcleos de gelo hexagonal são um pouco maiores que os núcleos de gelo cúbico, assim a forma cúbica se transforma em hexagonal no crescimento do cristal, mas o contrário não ocorre, o gelo hexagonal não se transforma em gelo cúbico ou amorfo por resfriamento.

A condutividade térmica do gelo Ih é duas vezes maior que a da água líquida, mas mesmo assim o gelo é um bom isolante térmico, sendo um bom material para construção de iglus. O gelo hexagonal cristaliza na forma de policristal, semelhante ao grafite, e se deforma por deslocamento de seus planos, como cartas de baralho, o que explica parcialmente o movimento das geleiras glaciais. Mas a temperaturas abaixo de -70°C deixa de ter comportamento plástico, tem uma grande resistência, mas torna-se quebradiço.

Além do gelo I, que pode ser hexagonal ou cúbico, existe a possibilidade de outras estruturas cristalográficas e também uma forma amorfa, sem estrutura atômica definida. No espaço fora da Terra, o gelo hexagonal Ih, que é a forma de gelo predominante na Terra, é extremamente raro; a forma mais comum é o gelo amorfo.

SISTEMAS COM ÁGUA

Como veremos num próximo capítulo (sobre pH) a molécula de água não é realmente estável no estado líquido, mas existe em forma ionizada, com troca entre as formas protonada e desprotonada.



Entretanto, como o tempo de residência dessas formas, de milissegundos, é muito maior que os tempos da ligação H (picoseg) e das propriedades de hidratação, a molécula de água é usualmente tratada como uma estrutura permanente.

Nos próximos capítulos veremos vários sistemas contendo água, que fazem parte do conjunto de Matéria Mole e Fluidos Complexos (citados no final do Capítulo III), com inúmeras aplicações no mundo contemporâneo, e que requerem uma abordagem multidisciplinar.

BIBLIOGRAFIA

http://pt.wikipedia.org/wiki/Propriedades_f%C3%ADsicas_e_qu%C3%ADmicas_da_%C3%A1gua

<http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html>

<http://www.chem1.com/acad/sci/aboutwater.html>

http://www.edinformatics.com/interactive_molecules/ice.htm

Ph. Wernet, et al., The Structure of the First Coordination Shell in Liquid Water, SCIENCE VOL 304 - 14 MAY 2004 – pg. 995 – 999

S. Casassa et al., Proton ordered cubic and hexagonal periodic models of ordinary ice, Chemical Physics Letters, Volume 409, Issues 1–3, 20 June 2005, Pages 110–117

CAPITULO VIII

SISTEMAS MICELARES

Lia Queiroz do Amaral - IFUSP

Vamos neste capítulo abordar sistemas com auto-associação, que formam espontaneamente agregados supra-moleculares em presença de água. Soluções micelares começaram a ser estudadas cientificamente no início do século XX e se tornaram um tema clássico de físico-química. O termo “micela” (diminuto da palavra latina mica = grão) foi introduzido em 1879 pelo botânico suíço Karl Wilhelm von Nageli e foi depois popularizado por G.S.Hartley, num livro clássico de 1936 sobre formação de micelas.

Mas vamos começar com o que se conhece hoje sobre o efeito hidrofóbico, para depois focalizarmos a formação de micelas e agregados.

EFEITO HIDROFÓBICO E AUTO-ASSOCIAÇÃO

Sabemos que água e óleo não se misturam (por exemplo, experimento do capítulo II, onde se utilizou o método de Langmuir). Por que isso ocorre?

A facilidade com que duas substâncias se misturam deve ser favorecida pelas interações entre elas: duas substâncias não se misturam se interagem melhor entre si do que com o outro. Pela termodinâmica a mistura de dois líquidos é em geral favorecida pela entropia (como já citado no Capítulo IV), portanto a solubilidade aumenta com a temperatura. Estes dois argumentos explicam o comportamento de muitas substâncias que não se misturam.

Compostos oleosos (hidrofóbicos, ou que tem aversão a água) não se misturam em geral com solventes polares (hidrofilicos, ou que gostam da água). A razão principal é a perda de ligações H que as moléculas hidrofílicas podem fazer entre si, mas não podem fazer se estiverem envoltas em moléculas de outra substância. Nesse caso as substâncias não se misturam simplesmente porque podem interagir melhor entre si do que com o outro composto.

O “efeito hidrofóbico”, entretanto, difere das regras gerais de misturas, sendo devido à propriedade das moléculas não polares que se auto-associam ESPONTANEAMENTE na presença de solução aquosa. Isto não é devido à interação entre as moléculas

hidrofóbicas, mas sim devido ao ganho entrópico da água ao expulsar o soluto. Ou seja, o processo de auto-associação não ocorre simplesmente por existir uma atração entre as moléculas que se agregam, o motivo está nas alterações que ocorrem no solvente aquoso. Não é possível tratar esse problema da forma usual feita em Física, focalizando apenas as interações entre moléculas hidrofóbicas que se agregam.

Pela termodinâmica, esperaríamos que a solubilidade CRESCESSE com a temperatura, se fosse devida à entalpia da mistura, que independe de T. Entretanto, existe um MÍNIMO na solubilidade em função de T, e esse mínimo é próximo da temperatura ambiente, recebendo o nome de temperatura Krafft.

O efeito hidrofóbico NÃO é devido à atração entre moléculas hidrofóbicas, que se agrupam para minimizar a área exposta à água. A organização das moléculas hidrofóbicas tem um custo entrópico menor do que o ordenamento da água na interface água – hidrofóbica.

Os fatores termodinâmicos que dão origem ao efeito hidrofóbico e à formação de agregados de moléculas anfífilas dispersas em água são complexos. A energia livre G para transferir um composto não polar de uma solução orgânica para a água é dada pela equação 7 do capítulo IV, ou seja, a diferença entre uma entalpia H e um termo entrópico TS. Na temperatura ambiente a entalpia de transferência de uma solução orgânica para uma solução aquosa é desprezível; as entalpias de interação são praticamente iguais nos dois casos. A entropia, entretanto, é negativa. A água tende a formar uma gaiola em torno de moléculas não polares, com as quais não forma ligações, e isto leva a um decréscimo na entropia.

Em altas temperaturas (~ 110°C) essas gaiolas deixam de ser mais fortes do que na água pura, e a contribuição entrópica tende a zero. Mas a energia de transferência torna-se positiva (desfavorável). Como a dependência da entropia e da entalpia com a temperatura não é a mesma, existe uma temperatura na qual o efeito hidrofóbico é máximo, e esse efeito decresce em temperaturas abaixo e acima dessa temperatura. A teoria termodinâmica desse processo de auto-agregação só se estabeleceu com trabalhos da década de 1970 [TANFORD 1974, 1978].

FORMAÇÃO DE MICELAS & AGREGADOS

Agregados macromoleculares em solução são formados por moléculas anfifílicas, compostas por uma parte polar (cabeça polar) e uma parte apolar (tipicamente uma cadeia carbônica tipo parafina). Ou seja, uma parte com afinidade pela água (hidrofílica) e uma sem afinidade com a água (hidrofóbica).

Devido a essas duas tendências opostas na mesma molécula, quando em solução aquosa se forma ESPONTÂNEAMENTE um agregado (micela) que contém em seu interior a parte parafínica que evita o contacto com a água, enquanto as cabeças polares formam uma interface em contacto com a água [Tanford 1980]. Moléculas anfifílicas se agregam a partir de uma concentração micelar crítica (cmc), onde ocorrem alterações em várias propriedades, como condutividade elétrica e tensão superficial. Por esse motivo essas moléculas são chamadas também compostos TENSO-ATIVOS, ou surfactantes (de Surface Active Agents). Um exemplo de texto em português sobre determinação de cmc é [MORAIS].

A agregação ocorre somente acima da temperatura Krafft, correspondente ao mínimo de solubilidade, e abaixo dessa temperatura podem existir cristais, dependendo da concentração. Exemplos desses compostos são sabões e detergentes e também fosfolipídios biológicos. Os surfactantes se dividem em: aniônicos (carga negativa – a maioria), catiônicos (carga positiva), não-iônicos e “zwitterionic” (dipolos).

Vemos na figura 1 abaixo o detergente dodecil (ou lauril) sulfato de sódio [$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} - \text{SO}_4 \text{Na}$], que tem uma única cadeia carbônica ligada à cabeça polar. Esse detergente está presente na composição de quase todos os produtos de limpeza, e o estudo detalhado de suas propriedades de auto-agregação vem sendo objeto de estudo da autora no IFUSP há mais de duas décadas [AMARAL 1988]. Pode ser representado também pelo seu esqueleto:

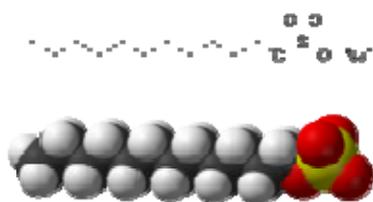


Figura 1 – molécula do detergente SDS (dodecil sulfato de sódio)

Abaixo vemos a figura 2 representando um corte numa Micela, com interior parafínico e cabeças polares em contacto com a água. Uma micela esférica tem raio da ordem do comprimento da molécula, tipicamente 25Å .

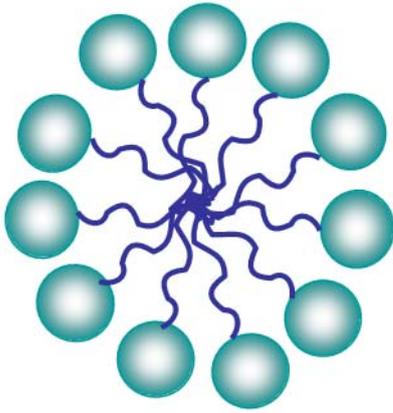


Figura 2 – representação de um corte em uma micela esférica, com as cabeças polares em contacto com a água e o interior parafínico.

Mostramos a seguir na figura 3 um esquema das alterações em algumas propriedades da solução em função da concentração de surfactante:

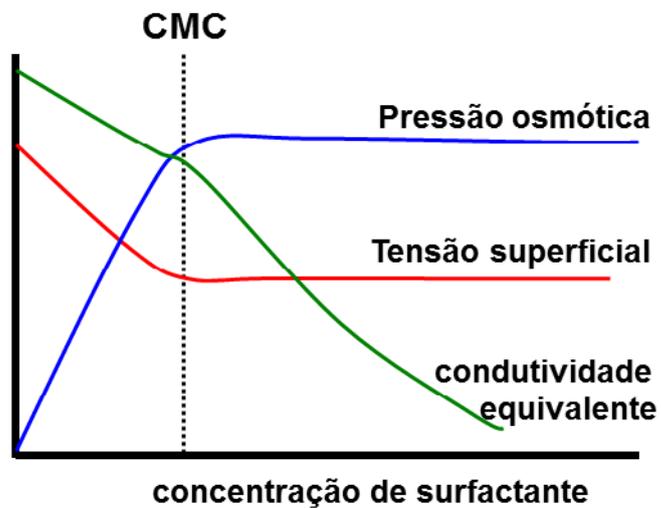


Figura 3 – concentração micelar crítica (CMC), com alterações em varias propriedades

Vamos responder algumas perguntas que podem ser formuladas sobre a formação de agregados micelares.

1 - Porque existe queda na tensão superficial na CMC ?

Abaixo da cmc as moléculas anfífilas ficam não apenas dentro da solução, mas também na superfície água-ar, com as cabeças polares na água e a parte apolar no ar. Isso é parecido com um filme de óleo que se forma quando óleo é derramado na água, com o qual não se mistura (como visto no experimento apresentado no Capítulo II, que usa uma gota de ácido oléico). Na cmc começam a existir micelas, e as moléculas passam a integrar os agregados micelares, mas um certo número de moléculas isoladas (monômeros) permanece tanto na solução como na interface, e a tensão superficial se torna constante.

Os agregados também alteram a condutividade, que decresce porque os elétrons circulam pelo meio aquoso, as micelas representam aumento de resistividade.

2 - Porque existe uma cmc e a agregação não ocorre linearmente ?

Na escala de distâncias típicas da interação entre moléculas de um líquido (3-5Å) a reorganização molecular ocorre facilmente e implica um baixo custo termodinâmico. Mas a reorganização para formar a INTERFACE polar-apolar do agregado implica num custo muito maior, que cresce linearmente com a área da superfície. Um agregado só se torna estável se ultrapassar um tamanho crítico. Este argumento foi usado num trabalho na revista Nature em 2005, no contexto de teoria de nucleação – uma solução super-saturada se separa em duas fases somente depois que se forma um núcleo de tamanho crítico [CHANDLER]. O tamanho mínimo para existência de agregados hidrofóbicos estáveis é $> 1\text{nm}$ (10 Å).

3 - Porque existe uma temperatura mínima (Krafft) para formação de micelas ?

A baixa temperatura as cadeias carbônicas ficam estendidas, como no exemplo de detergente anfílico da figura 1. Mas no desenho da micela esférica da figura 2 são vistas cadeias flexíveis! Aumentando a temperatura, as cadeias passam por uma transição ordem-desordem e se tornam flexíveis. Falamos em “fusão” das cadeias carbônicas. Essa temperatura de fusão das cadeias é em geral próxima da temperatura ambiente e bem mais baixa que a temperatura de fusão do composto puro, sem água. Micelas só se formam acima dessa temperatura de transição, quando as cadeias flexíveis podem se acomodar dentro do interior da micela de forma esférica. Assim, a temperatura Krafft acima da qual existe formação de micelas coincide com a

temperatura de fusão das cadeias carbônicas! Por isso, abaixo dela não existe cmc, mas podem existir cristais dispersos no solvente.

4 - A geometria da molécula influencia a formação dos agregados ?

SIM, de forma decisiva!

O ponto mais importante é a **relação entre o tamanho da cabeça polar e o volume da parte apolar**, que é muito maior no caso de moléculas com duas ou mais cadeias carbônicas ligadas à mesma cabeça polar, como é o caso de fosfolípidios biológicos. Moléculas com duas cadeias tendem a formar bicamadas planas ou então vesículas fechadas, em que existe no interior um compartimento aquoso separado da água da solução. Vesículas ou liposomas tem um raio de curvatura bem maior que o das micelas, como se vê na figura 4, onde a escala da micela é a da bicamada.

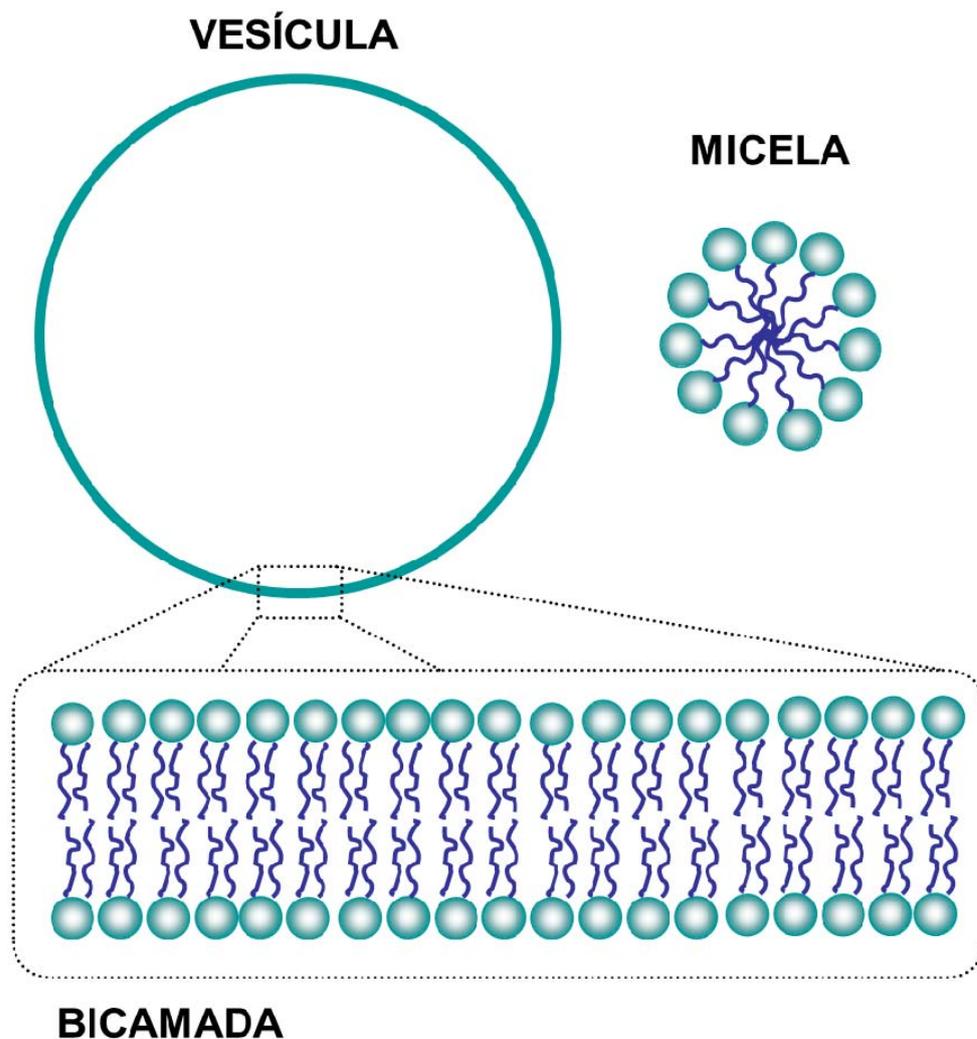


Figura 4 – A vesícula esférica tem uma bicamada que separa a água externa da água interna. A micela corresponde a uma monocamada com curvatura da ordem do comprimento da cadeia estendida.

O parâmetro que define essas diferentes estruturas é a curvatura da superfície. Vesículas começaram a ser estudadas na década de 50, mas na década de 60 e início da década de 70 discutia-se se vesículas seriam ou não estruturas em equilíbrio termodinâmico. A visão sobre a formação desses agregados foi esclarecida por um trabalho de 1976 [ISRAELACHVILI], que ressaltou a importância do empacotamento geométrico das moléculas e introduziu o parâmetro de surfactante ou parâmetro crítico de empacotamento. Este parâmetro é definido em função do volume V da parte apolar, do comprimento ℓ da cadeia e da superfície a ocupada pela cabeça polar na interface de separação como $\mathbf{po} = V / a \ell$.

O parâmetro \mathbf{po} define a curvatura preferida pela molécula e o tipo de estrutura que formará espontaneamente, conforme visualizado na figura 5. Valores de $\mathbf{po} < 1$ levam a micelas, $\mathbf{po} = 1$ corresponde a bicamadas planas e $\mathbf{po} > 1$ leva a estruturas inversas. A influência da quantidade de água no sistema é levada em conta na área a , que cresce à medida que água se coloca em volta da cabeça polar.

Essa sistematização unificou a visão sobre micelas e vesículas, e explica também porque fosfolípidos tem uma cmc muito mais baixa do que sabões e detergentes, pois as lamelas planas podem acomodar cadeias desordenadas sem necessidade de mudanças na curvatura do agregado. Micelas esféricas tem $\mathbf{po} \sim 1/3$ e o crescimento para micelas cilíndricas corresponde a $\mathbf{po} \sim 1/2$. Vesículas tem curvatura dependente de seu tamanho, e podem ser pequenas ($\sim 30\text{nm}$), grandes ($100 \sim \text{nm}$) ou “gigantes” ($\sim 10 \mu\text{m}$, visíveis por microscopia), conforme a forma de produção.

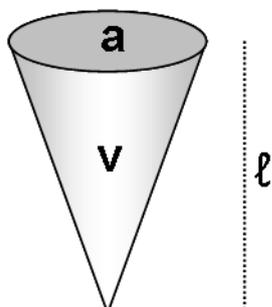
Existem sistemas onde a quantidade de água define a transição de uma estrutura micelar para seu inverso, ou seja, micelas aquosas numa matriz parafínica, que se formam com pouca água no sistema. Formam-se então gotas de água, separadas da parte parafínica pela interface definida pelas cabeças polares, nas chamadas “micro-emulsões”, de grande interesse tecnológico.

$$p_o = v/a\ell$$

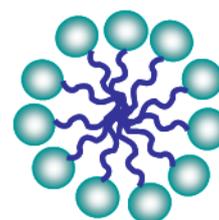
Formato da
molécula

Estrutura formada

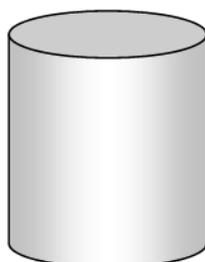
$$p_o < 1$$



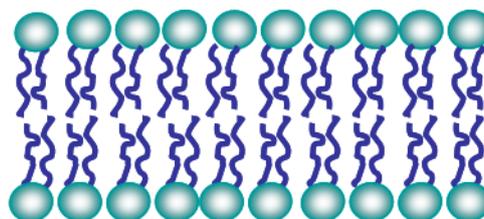
micela



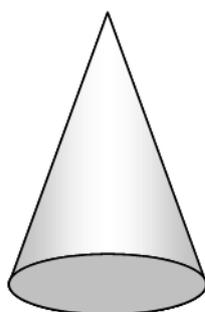
$$p_o = 1$$



bicamada



$$p_o > 1$$



micela reversa

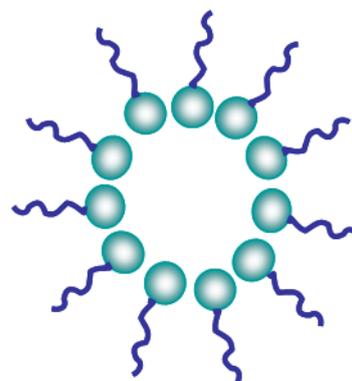


Figura 5 – parâmetro de surfactante, ligado ao formato do surfactante, que define a estrutura formada por auto-agregação

Esses agregados macromoleculares em solução podem existir em fase isotrópica e também podem se ordenar passando por fases líquido-cristalinas até atingirem a fase sólida hidratada. A partir da década de 80 os estudos desses sistemas tiveram grande avanço, sobretudo devido ao grande número de aplicações em diversas áreas, que vão

da indústria de produtos de limpeza à indústria farmacêutica e cosmética, e também em áreas tecnológicas, como prospecção de petróleo.

Devemos ressaltar que todos esses agregados macromoleculares são classificados como **colóides** (ou sistemas coloidais ou ainda dispersões coloidais), já definidos no capítulo 3. Sistemas coloidais estão presentes em nosso cotidiano, na higiene pessoal, nos alimentos, temperos, cremes e maionese para saladas, na cerveja, refrigerante ou sorvete. Os colóides também estão presentes em diversos processos de produção de bens de consumo, incluindo o da água potável, nos processos de separação nas indústrias de biotecnologia e no tratamento do meio ambiente. Os fenômenos coloidais são encontrados com frequência em processos industriais como de plásticos, borrachas, tintas, detergentes, papel, análise do solo, produtos alimentícios, tecidos, precipitação, cromatografia, troca iônica, flotação, catálise heterogênea. São também muito importantes os colóides biológicos, tais como o sangue, o humor vítreo e o cristalino, etc.

Neste capítulo veremos ainda a seguir, os Cristais Líquidos Liotrópicos, que são constituídos de sistemas micelares, formados em regiões definidas do diagrama de fases de sistemas anfífilicos.

CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS (CLL)

Histórico

Começamos este item com a história dos sabões, cuja produção existe há milhares de anos, a palavra vem do latim *sapo*, que tem origem na palavra germanica *saipo*. O latim *sapo* é ligado a forma latina *sebum*, "sebo". Documentos de mais de 2000 anos atrás, na Mongólia e no Egito, mencionam fórmulas para obter sabão a partir da combinação de cinzas de madeiras com gordura animal ou óleos vegetais. A partir do século 13 o sabão começa a ser produzido de forma semi-industrial, mas até o início da revolução industrial sua produção era em pequena escala e o produto era grosseiro. Somente no século 19 descobriu-se a existência da reação química de saponificação, e foi iniciada a produção de sabão de alta qualidade, em Londres, com o início da indústria Unilever. O sabão limpa porque suas moléculas anfífilicas ligam-se à

gordura e são solúveis em água, como será visto em mais detalhes no capítulo XIII, sobre Emulsões. A palavra liotrópico deriva do grego “lyo”, dissolver.

As misturas de água e sabão começaram a ser estudadas cientificamente no início do século 20, e é mencionado um trabalho publicado em 1913 por James William McBain, canadense trabalhando em Bristol. Na Faraday Discussion de 1933, Lawrence (ex-assistente de William Bragg) propôs a existência de duas fases de cristais líquidos liotrópicos, com nomes da antiga terminologia da indústria de sabões do século 19:

- Fase *limpa (neat) – esmética ou lamelar*
- Fase *intermediária* (atual fase hexagonal)

Em 1939, Joachim Stauff, de Berlin, comunicou os resultados da primeira investigação sistemática de soluções de sabão usando raios X, e seus resultados confirmaram a proposta de micelas de Hartley, de Londres.

Em 1949 o físico-químico Lars Onsager publicou uma teoria que levava em conta a interação entre partículas coloidais rígidas, capaz de prever transições entre fases isotrópicas e anisotrópicas dos sistemas liotrópicos, mas não como função da temperatura.

Estudos definitivos são realizados pela equipe de Vittorio Luzzati na década de 60 em Strasbourg e pelo grupo de químicos suecos de Lund. Também nessa época (1969) foi definido que as membranas biológicas apresentam transições de fase similares às observadas em CLL, como será visto tanto neste capítulo como no capítulo XI, sobre Calorimetria aplicada a membranas e proteínas.

DIAGRAMAS DE FASE DE CLL

A figura 6 mostra um esquema do diagrama de fases de um sistema binário anfífilo / água, em função da concentração relativa e da temperatura. Muitos diagramas de fase desse tipo podem ser vistos em [LUZZATI] e [EKWALL].

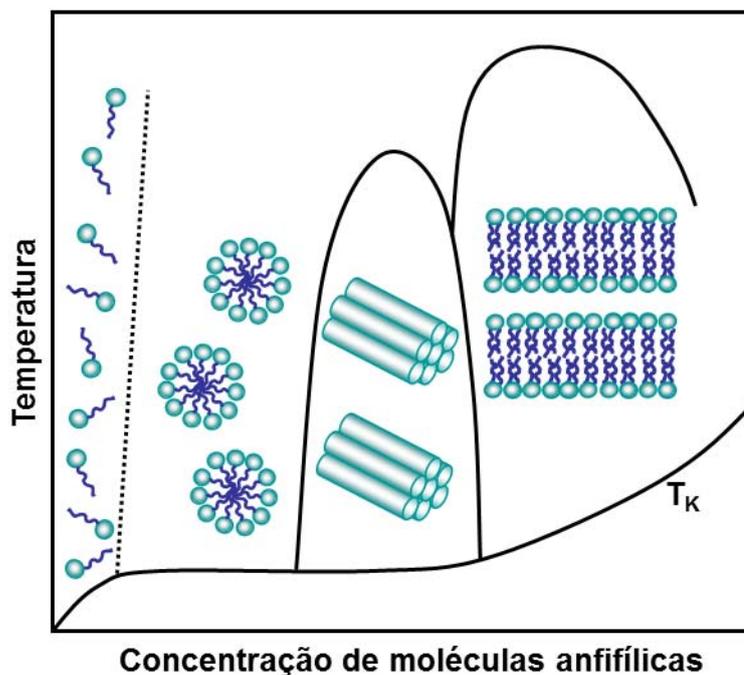


Figura 6 – diagrama de fase típico de sistema binário anfifílico / água, mostrando a região de monômeros, de micelas acima da CMC, das estruturas hexagonal e lamelar, e a curva da temperatura Krafft (T_K), abaixo da qual existem fases gel com cadeias estendidas.

Vemos no diagrama as estruturas de cada fase. A curva pontilhada representa a cmc, abaixo da qual existem apenas moléculas isoladas, acima temos formação de micelas, inicialmente globulares e em fase isotrópica I. Aumentando a concentração forma-se a fase hexagonal H_α , formada por micelas cilíndricas, e depois a fase lamelar L_α . O símbolo α indica que as cadeias carbônicas estão na fase desordenada. Abaixo da curva de temperatura Krafft (T_K) de fusão das cadeias existem fases ditas gel e coagel, com cadeias estendidas. Esse é o diagrama típico de sabões e detergentes, com uma cadeia carbônica.

Esse diagrama mostra linhas de transição de fase que dependem essencialmente da concentração, com pouca dependência com a temperatura, indicando mudanças na simetria e na curvatura dos agregados. Os resultados evidenciam que, embora algumas propriedades macroscópicas sejam similares em CLL e CLT, não existe uma teoria unificada no nível molecular aplicável aos dois tipos de cristais líquidos, pois os agregados supramoleculares mudam de forma e tamanho com a concentração e a temperatura.

Posteriormente foram descobertas e estudadas fases cúbicas, de dois tipos. Entre a fase isotrópica e a fase hexagonal são fases formadas por micelas, e entre as fases hexagonal e lamelar se formam fases cúbicas bicontínuas, muito complexas, e que parecem existir em sistemas biológicos.

Fases nemáticas liotrópicas foram descobertas em 1967, por químicos trabalhando numa indústria, interessados em usar essas fases para estudos de solutos orientados por ressonância magnética nuclear. De particular interesse foi a descoberta em 1976 de fases nemáticas que mudavam de cilíndricas para discóticas por variações de concentração e temperatura [RADLEY]. Essa descoberta despertou grande interesse na comunidade de físicos, pois abriu a possibilidade de estudar essas fases nemáticas liotrópicas com o arsenal teórico já desenvolvido para fases nemáticas termotrópicas, inclusive uma fase nemática biaxial intermediária entre as nemáticas cilíndrica e discótica. No Instituto de Física da Universidade de São Paulo os estudos de cristais líquidos liotrópicos nemáticos foram iniciados com um projeto de pesquisa apresentado pela autora em 1974, para a criação do Laboratório de Cristalografia. O primeiro trabalho feito em nosso laboratório coincidiu com o início dessa área de pesquisa no nível internacional [AMARAL 1979].

A partir daí os estudos se desenvolveram em várias direções no país. A extensa atividade de pesquisa nessa área pode ser comprovada nas muitas publicações, entre as quais destacamos um livro em que foi realizado um esforço para compreensão dessas fases liotrópicas complexas em termos de teorias físicas tradicionais [FIGUEIREDO]. Mas não existe ainda um arcabouço teórico capaz de integrar nessas teorias as mudanças de forma das micelas, conforme discutido em [AMARAL, 2010]. O assunto Cristais Líquidos é retomado no capítulo seguinte (IX) deste livro, com enfoque em aplicações eletro-ópticas.

NA DIREÇÃO DA BIOLOGIA

Na verdade Cristais Líquidos Liotrópicos foram os primeiros a serem conhecidos, em sistemas biológicos. As mielinas (fibras nervosas) em água, descobertas pelo patologista Rudolf Virchow em 1854, mostraram birrefringência vista por Christhof Freiherr von Mettenheimer em 1856. Mas Lehmann, que investigou CLT, publica estudo sobre mielinas em 1895. Podemos dizer que os biólogos foram os primeiros a

interessar-se pelos fluidos complexos, ainda no século 19, devido ao papel que desempenham nas células vivas.

Uma nova **ligação entre cristais líquidos e moléculas biológicas** foi estabelecida em 1936, quando foi identificada uma fase CL em soluções aquosas da proteína vírus mosaico do tabaco (TMV). Um dos pioneiros destes estudos foi John Desmond Bernal, cristalógrafo de Cambridge.

Ao longo do século 20 os estudos de cristais líquidos avançaram muito devido ao interesse tecnológico e industrial, mas as possibilidades biológicas sempre atraíram uma atenção paralela [BROWN], que agora está começando a se desenvolver de forma mais definida. O interesse na direção da biologia está sendo intensificado no século 21, com uma perspectiva de unificação das ciências exatas com as ciências da vida.

Transição de fase entre bicamadas e vesículas

Vamos focalizar agora as transições de fase entre bicamadas rígidas, bicamadas fluidas e vesículas, esquematizadas na figura 7. Num Diagrama de Fases de um sistema composto por fosfolipídio e água as variáveis importantes são a temperatura e a concentração em peso de água. O sistema com pouca água forma, em temperaturas mais baixas, bicamadas L_{β} , símbolo para lamelas com cadeias rígidas e inclinadas, porque dessa forma a área ocupada pelas cadeias combina melhor com a área da cabeça polar. Acima da curva pontilhada de transição (temperatura Krafft) temos bicamadas L_{α} , símbolo usado para lamelas com cadeias flexíveis, com orientação média perpendicular à lamela, porque agora as cadeias podem ocupar a mesma área da cabeça polar na interface entre a parte polar e a parte apolar. Essas bicamadas estão na verdade num estado de CRISTAL LÍQUIDO, pois as cadeias estão em média na direção perpendicular ao plano da bicamada, mesmo estando desordenadas. Aumentando a quantidade de água o sistema forma vesículas acima da temperatura da transição ordem-desordem das cadeias. A vantagem da vesícula é evitar as zonas de borda de contacto entre as cadeias, que estão no interior das lamelas, e a água da solução. Essas vesículas podem ser do tipo unilamelar, com anfífilos carregados, que levam à repulsão entre vesículas, ou do tipo multicamadas (MLV) quando o

anfílico é neutro, e existe uma distancia de equilíbrio entre as bicamadas. Estudamos em particular uma transição num sistema carregado que ocorre não apenas numa temperatura específica, mas se estende por um intervalo de temperatura de $\sim 10^{\circ}\text{C}$ [RISKE].

A transição lamela / vesícula ocorre também por pressão mecânica, envolvendo mudanças no comportamento cinético e dinâmico do sistema.

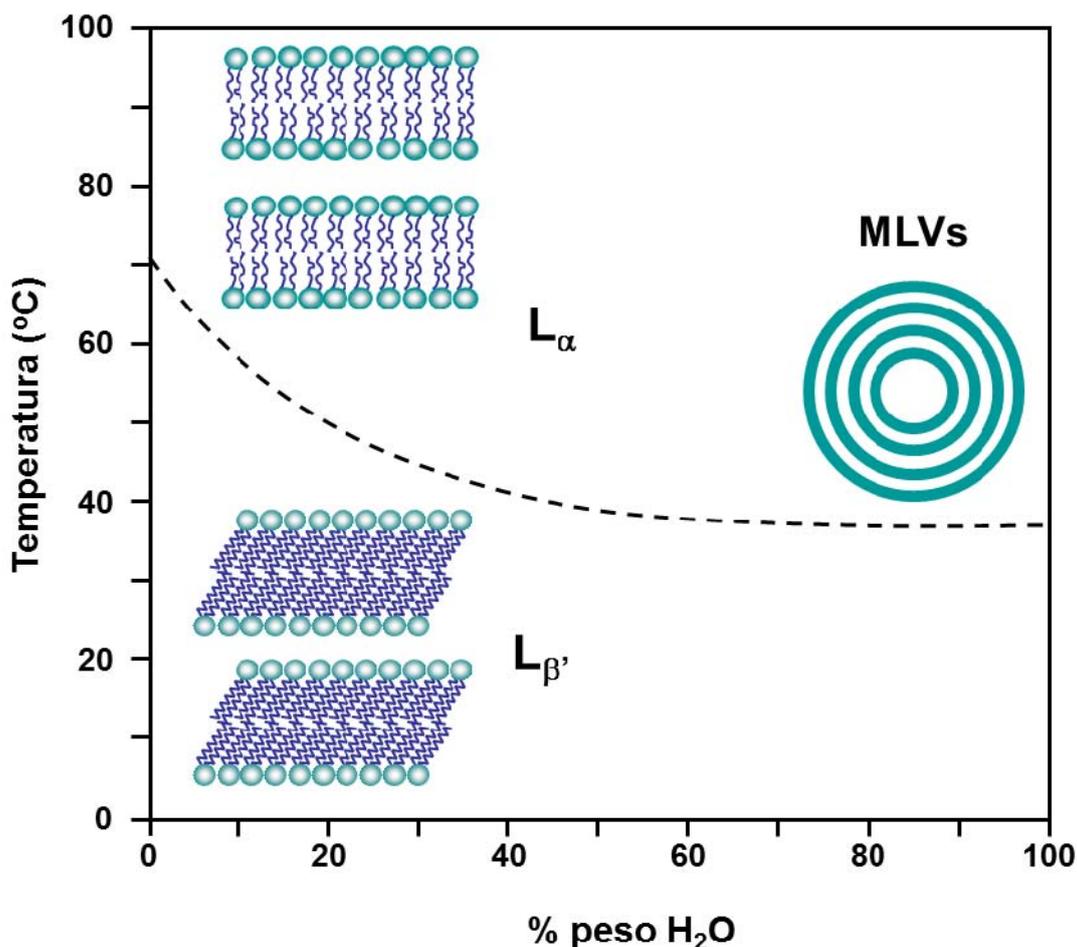


Figura 7 – Esquema do diagrama de fases de fosfolípidos neutros, com duas cadeias carbônicas, em função da temperatura e da concentração em peso de água. A linha pontilhada representa a curva de temperatura Krafft, abaixo da qual as cadeias carbônicas estão estendidas. Em altas concentrações de água formam-se vesículas fechadas, conforme detalhado no texto.

A transição ordem – desordem das cadeias carbônicas tem grande implicação no comportamento das membranas biológicas, como será visto no capítulo XI.

Agradecimentos – Agradeço Karin do Amaral Riske pelo auxílio na produção das figuras.

BIBLIOGRAFIA

[AMARAL] L.Q. Amaral, C.A. Pimentel, M.R. Tavares and J.A. Vanin - "Study of a Magnetically Oriented Lyotropic Mesophase" - *Journal of Chemical Physics* **71**, 2940-2945 (1979); L.Q.Amaral and M.E. Marcondes Helene, "Nematic domain in the SLS/H₂O/decanol system", *Journal of Physical Chemistry* **92**, 6094-6098 (1988).; L. Q. Amaral, "Micelles forming biaxial lyotropic nematic phases", *Liquid crystals* **37**: 6 (2010), 627 - 640 - DOI: 10.1080/02678292.2010.487306

[BROWN] Glenn H. Brown & Jerome J. Wolken, *Liquid Crystals and Biological Structures*, Academic Press 1979

[CHANDLER] David Chandler, Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly, *Nature* **437**, 640-647, 29 September 2005

[EKWALL] Ekwall, P. *Adv. Liq. Cryst.* **1975**, *1*, 1-142.

[FIGUEIREDO] Antonio M. Figueiredo Neto, Silvio R. A. Salinas "The Physics of Lyotropic Liquid Crystals, Phase Transitions and Structural Properties" (Monographs on Physics and Chemistry of Materials **62**, Oxford Science Publications) - ISBN "0-19-85-2550-8", Oxford University Press (2005)

[Israelachvili] JN Israelachvili, DJ Mitchell & BW Ninham
Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers
J. Chemical Society – Faraday transactions II **72**: 1525-1568 (1976)

[Luzzati] Luzzati, V. In *Biological Membranes*: Chapman, D., Ed.; Academic Press: New York, 1968; pp 71–123.

[Morais] - Solange Leite de Moraes e Maria Olímpia Oliveira Rezende
DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE ÁCIDOS
HÚMICOS POR MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE E ESPECTROSCOPIA
Quimica Nova **27** (5) 701-705 (2004)

[RADLEY] K.Radley, L.W.Reeves and A.S.Tracey
The Journal of Physical Chemistry **80**, 174 – 182 (9 paginas), 1976

[TANFORD] Charles Tanford, Prediction of Micelle size and size distribution, *PNAS* **71**, 1811 (1974); *The Hydrophobic effect and the Organization of Living Matter*, *Science* **200**, 1012 (1978); *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*; Wiley–Interscience: New York, 1980;