



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA**

Tese de Doutorado

**Estudo da estabilidade de nano-silicatos  
coloidais dispersos em fases lamelares**

Girlane Castro Costa Leite

**Orientador:** Prof Dr Sebastião William da Silva

Brasília – DF  
2021

Girlane Castro Costa Leite

## **Estudo da estabilidade de nano-silicatos coloidais dispersos em fases lamelares**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de Brasília, como requisito para obtenção do título de Doutor em Física.

### **BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. David Lima Azevedo

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luciana Magalhães Rebelo Alencar

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Içamira Costa Nogueira

Brasília - DF  
2021

*À minha família*

*“ A menos que modifiquemos à nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”*

*Albert Einstein*

# Agradecimentos

Primeiramente agradeço à Deus por sempre estar ao meu lado em todos os momentos da minha vida e por colocar pessoas no meu caminho que contribuíram para o meu crescimento.

Agradeço também à minha família por todo apoio, amor e dedicação. Pelas ligações quando me sentia sozinha em outro estado longe da família. Agradeço à minha mãe e ao meu pai pela mulher que sou hoje, por me ensinarem a sempre correr atrás dos meus sonhos e não desistir daquilo que se almeja. Ao meu irmão, que sempre me ajuda em tudo que está ao seu alcance. Obrigada meu irmão por ser a pessoa mais positiva que eu conheço e por sempre me colocar para cima dizendo que tudo vai dar certo e me ensinar que também devemos ter momentos de descanso para poder continuar a árdua jornada. Ao meu namorado Ivan por sempre apoiar as minhas decisões e pela paciência de aguentar o stress que é fazer um doutorado e por acreditar que eu seria capaz.

Agradeço à grande família que Brasília me proporcionou, dona Gui, seu Jordete, Roberta Mamede, Laisa, Adriana, Suellyn, Karine, Glaucia. Obrigada por todas as conversas na hora em que me sentia sozinha, pelas alegrias compartilhadas, pelas saídas que muitas vezes me fizeram esquecer possíveis problemas, em especial à minha amiga Roberta Mamede companheira de todas as horas.

Agradeço aos amigos do curso pela troca de informação quando fazíamos as listas e estudávamos para as provas. Agradeço ao professor Dr Sebastião Wilian da Silva pela orientação da tese.

Agradeço ao Grupo de Fluidos Complexos da UnB por ter cedido o Laboratório para que as amostras pudessem ser preparadas e caracterizadas.

Obrigada a todos aqueles que contribuíram de maneira direta ou indireta e que não foram citados aqui.

Agradeço aos membros da banca examinadora pelas contribuições.

Agradeço à CAPES pelo auxílio financeiro.



# Resumo

Este trabalho apresenta resultados do estudo das propriedades elásticas e estruturais de um sistema ternário, formado por surfactante dopado com uma solução de Laponita à 1% de volume, utilizando a técnica de raios X a baixo ângulo (SAXS). A composição da membrana, bem como sua hidratação, foi variada de maneira sistemática, onde foi possível alterar o regime de confinamento e a flexibilidade da bicamada. Inicialmente, o sistema foi constituído de lecitina de soja à qual foram incorporadas nanopartículas de Laponita. Através de experimentos de SAXS, foram determinados os parâmetros estruturais que caracterizam a fase lamelar e os resultados obtidos revelaram três tipos de estruturas de acordo com o padrão de espalhamento. Observa-se que a incorporação das nanopartículas de Laponita na bicamada amplia o domínio de diluição da fase lamelar atingindo uma periodicidade de 64 Å, indicando que a presença da nanopartícula aumenta a interação repulsiva, fazendo com que o período lamelar aumente. Além disso, foi realizado um estudo para caracterização da fase lamelar, desta vez, utilizando o simulsol. Os resultados mostraram que a fase lamelar permanece em todas as concentrações de surfactante e que a introdução das nanopartículas entre as bicamadas promove modificações na estrutura da fase lamelar.

Palavras chave: SAXS; Cristal líquido; Laponita; Fase Lamelar.

# Abstract

This work presents results of the study of the elastic and structural properties of a ternary system, formed by surfactant doped with a Laponite solution at 1% of the volume, using the technique of small angle X ray scattering (SAXS). The composition of the membrane, as well as its hydration, was varied in a systematic way where it was possible to change the confinement regime and the flexibility of the bilayer. Initially, the system consisted of soy lecithin to which Laponite nanoparticles were incorporated. Through SAXS experiments, the structural parameters that characterize the lamellar phase were determined and the results obtained revealed three types of structures according to the scattering pattern. It is observed that the incorporation of Laponite nanoparticles in the bilayer expands the dilution domain of the lamellar phase, reaching a periodicity of 64 Å, indicating that the presence of the nanoparticle increases the repulsive interaction, causing the lamellar period to increase. In addition, a study was carried out to characterize the lamellar phase, this time using simulsol. The results showed that the lamellar phase remains for all surfactant concentrations and that the introduction of nanoparticles between the bilayers promotes changes in the structure of the lamellar phase.

Keywords: SAXS; Liquid Crystal; Laponite; Lamellar phase.



# Lista de Figuras

- Figura 1:** Representação do disco de Laponita, com diâmetro médio de 25nm e espessura de 0,92nm, e sua distribuição de cargas na superfície. [22].....17
- Figura 2:** Estrutura cristalina da argila com uma dupla camada de sítio tetraédricos e no meio uma camada octaédrica. Figura adaptada da referência [23]..... 18
- Figura 3:** Diagrama de fase e as respectivas estruturas. Figura adaptada da referência [22] ..... 19
- Figura 4:** Tubos de suspensões de Laponita em água observados entre polarizadores cruzados. (a) Suspensão de Laponita em um estado isotrópico (o ponto brilhante é apenas a reflexão na parede do tubo de teste). (b) Suspensão de Laponita em um estado birrefringente. (c) Suspensão de Laponita em um estado birrefringente. Figura adaptada da referência [29] ..... 21
- Figura 5:** Observação em microscopia de luz polarizada da fase nemática de uma suspensão de Laponita em água. Figura adaptada da referência [29] ..... 22
- Figura 6:** Gráfico log-log da intensidade de espalhamento para três soluções de Laponita: 1,8%; 3,5% e 10%. A linha pontilhada vermelha representa a inclinação  $q^{-2}$ . Figura adaptada da referência [34] ..... 22
- Figura 7:** Padrões de espalhamento observados de soluções de Laponita a) na fase isotrópica e b) na fase nemática orientada. Os conjuntos de discos finos representam os arranjos responsáveis pelos padrões. Figura adaptada da referência [27]. ..... 23

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 8:</b> Comportamento do parâmetro de ordem para uma fase nemática de Laponita em função da concentração de partículas. Figura adaptada da referência [27].....   | 23 |
| <b>Figura 9:</b> Esquema ilustrativo da simetria de algumas mesofases líquido-cristalinas, a variação da temperatura pode aumentar o grau de desordem. Figura adaptada da referência [37]. .....   | 25 |
| <b>Figura 10:</b> Desenho esquemático de uma molécula anfifílica. ....   | 26 |
| <b>Figura 11:</b> Representação de moléculas ordenadas na fase nemática uniaxial calamítica. Figura retirada da referência [42].....   | 26 |
| <b>Figura 12:</b> Representação das moléculas ordenadas na fase nemática uniaxial discótica. Figura retirada da referência [42].....   | 27 |
| <b>Figura 13:</b> Diferentes tipos de organização das moléculas de lipídios nas fases lamelares..Figura adaptada da referência [43] .....  | 29 |
| <b>Figura 14:</b> Desenho esquemático representando um empilhamento periódico de bicamadas lipídicas separadas por água. ....  | 30 |
| <b>Figura 15:</b> O aumento da hidratação da fase lamelar promove o aumento da distância de separação das bicamadas. ....  | 32 |
| <b>Figura 16:</b> Lei de diluição da fase lamelar de a) AOT [10] e b) lecitina de soja [43].....   | 33 |
| <b>Figura 17:</b> Representação esquemática de um experimento de SAXS.....   | 35 |
| <b>Figura 18:</b> Representação esquemática da fase lamelar e a intensidade de espalhamento $I(q)$ correspondente: (a) para membranas rígidas; (b) com flutuações da periodicidade lamelar; (c) com flutuações de ondulações da membrana. Figura adaptada da referência [43]. .... | 37 |
| <b>Figura 19:</b> Perfil do contraste de densidade eletrônica obtida pelo modelo de Nallet.[43].....   | 38 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 20:</b> Contraste de densidade eletrônica da bicamada obtida pelo modelo de deconvolução de gaussianas proposto por Oliveira et all [61].....  | 39 |
| <b>Figura 21:</b> Diferentes microestruturas para o sistema ternário em um domínio lamelar de surfactante. (a) modelo de dispersão com partículas na água, entre as bicamadas de surfactante; (b) modelo de inserção onde as partículas entram na bicamada de surfactante; (c) modelo de exclusão onde as partículas são expelidas da fase lamelar [10]. ..... | 41 |
| <b>Figura 22:</b> Estrutura molecular do surfactante não iônico C <sub>12</sub> E <sub>5</sub> .....   | 42 |
| <b>Figura 23:</b> Curvas de SAXS para o composto AOT/Laponita para diferentes concentrações de surfactante e argila. No domínio de uma fase [(a) w = 65% e S/L = 0%, (b) w= 62% e S/L=0,2% e (c) w = 66% e S/L=0,5%] e no domínio de duas fases [(d)w=20%;S/L=0,5%].[10] .....   | 43 |
| <b>Figura 24:</b> Fórmula estrutura química do surfactante (a) lecitina de soja e (b) Simulsol M45. [43].....  | 44 |
| <b>Figura 25:</b> Curvas de espalhamento de SAXS para o simulsol com $\phi = 0,52$ antes da subtração (círculos), após a subtração (triângulos) e curva de espalhamento da água (quadrado).....  | 47 |
| <b>Figura 26:</b> Difratogramas obtidos para fases lamelares compostas por Simulsol M 45 para diferentes concentrações de lipídio.....   | 49 |
| <b>Figura 27:</b> Curvas de espalhamento para fases lamelares formadas por Simulsol variando a concentração do surfactante. A linha vermelha tracejada é apenas um guia para os olhos.....   | 51 |
| <b>Figura 28:</b> Comportamento da periodicidade lamelar (D) em função de $1/\phi$ . A linha vermelha representa o ajuste linear e a linha preta é apenas um guia para os olhos.....   | 52 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 29:</b> Curvas de espalhamento e seus respectivos ajustes para amostras no regime diluído (a e b) e concentrado (c e d). Os círculos pretos representam os dados experimentais e a linha vermelha os ajustes. A linha azul representa o fator de estrutura $S(q)$ e a linha verde o fator de forma $P(q)$ .....   | 53 |
| <b>Figura 30:</b> Periodicidade lamelar ( $D$ ) e espessura da bicamada ( $\delta_m$ ) em função de $\phi$ . A linha tracejada azul separa a região mais diluída da região mais concentrada.....  | 54 |
| <b>Figura 31:</b> Perfil de densidade eletrônica para diferentes concentrações de surfactante.....  | 57 |
| <b>Figura 32:</b> Parâmetro de Caillé, obtido pelo método de deconvolução de gaussiana em função de $\phi$ .....  | 56 |
| <b>Figura 33:</b> Difractogramas obtidos para fases lamelares compostas por Simulsol M45 e Laponita para diferentes concentrações de lipídio.....   | 57 |
| <b>Figura 34:</b> Curvas de espalhamento para amostras de simulsol M45 dopada com nanopartículas de Laponita variando a concentração de surfactante. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos.....  | 59 |
| <b>Figura 35:</b> Curvas de espalhamento para amostras de simulsol puro e simulsol dopado com nanopartículas de Laponita com mesma fração volumétrica $\phi$ . As curvas de espalhamento azul estão relacionadas com o sistema dopado com partículas e as linhas vermelhas representam o sistema de simulsol puro. O gráfico da esquerda representa o regime diluído e o da direita o regime concentrado..... | 60 |
| <b>Figura 36:</b> Período lamellar ( $D$ ) em função da hidratação.....   | 61 |
| <b>Figura 37:</b> Fator de estrutura $S(q)$ em função do vetor espalhamento $q$ para (a) regime diluído e (b) regime concentrado.....   | 62 |
| <b>Figura 38:</b> Perfil de contraste de densidade eletrônica e representação esquemática das fases lamelares para (a) regime diluído ( $\delta_{M1} = 40,9 \text{ \AA}$ ) e (b) regime concentrado ( $\delta_{M2} = 31 \text{ \AA}$ ). .....   | 63 |

- Figura 39:** Valores do parâmetro de Caillé ( $\eta$ ) obtidos pelo método de deconvolução de gaussianas em função de  $\varphi$ . Os círculos vermelhos correspondem ao sistema com Laponita e os círculos pretos estão relacionados com o sistema sem Laponita. A linha tracejada azul está delimitando os regimes.....64
- Figura 40:** Difractogramas obtidos para amostras de fase lamelar de lecitina dopadas com nanopartículas de Laponita que caracterizam as estruturas observadas; (a) isotrópica (b) nemática e (c) lamelar.....66
- Figura 41:** Difractogramas e respectivas curvas de espalhamento para fases lamelares com fração volumétrica de partículas da Laponita igual a 1% e aspecto das amostras no tubo ao final da preparação.....68
- Figura 42:** Evolução do período lamelar em função da hidratação para o sistema lecitina/Laponita. As linhas verticais identificam os domínios de cada uma das estruturas observadas; lamelar (I), nemática (II) e isotrópica (III).....69
- Figura 43:** Parâmetro de Caillé em função das diferentes concentrações de surfactante. As linhas azuis tracejadas dividem as regiões e as linhas vermelhas são apenas guia para os olhos.....70
- Figura 44:** Amplitude das flutuações da espessura da bicamada em função da periodicidade lamellar.....71

# Sumário

|  |    |
|--|----|
| Introdução .....   | 13 |
| 1. Objetivos .....   | 16 |
| 1.1 Objetivo Geral .....   | 16 |
| 1.2 Objetivos Específicos .....  | 16 |
| 2. Revisão Bibliográfica.....  | 17 |
| 2.1 Laponita .....   | 17 |
| 2.2 Estudos de Laponita em Soluções.....   | 20 |
| 2.3 Mesofases líquido-cristalinas .....  | 24 |
| 2.3.1. Fases Nemáticas.....  | 26 |
| 2.3.2 Fases Lamelares.....   | 28 |
| 2.3.2.1 Parâmetros estruturais da fase lamelar $L_{\alpha}$ .....                            | 30 |
| 2.4 Espalhamento de Raio X .....   | 34 |
| 2.5. Teoria de Espalhamento de Raios X em Fases Lamelares .....                              | 35 |
| 2.5.1. Fator De Estrutura e Parâmetro de Caillé .....  | 37 |
| 2.5.2. Fator De Forma .....  | 39 |
| 2.6 Estudos de Laponita em Fases Lamelares .....   | 41 |
| 3. Materiais e Métodos .....   | 45 |
| 3.1 Preparação das amostras.....   | 45 |
| 3.2 Experimentos de SAXS .....   | 47 |
| 3.3 Métodos de tratamento das curvas experimentais de SAXS .....                             | 47 |
| 4. Resultados.....   | 50 |
| 4.1 Estudo estrutural da membrana de simulsol M45.....                                       | 50 |
| 4.2 Estudo estrutural da membrana de simulsol M45 dopada com nanopartículas de Laponita..... | 58 |
| 4.3 Estudo estrutural da membrana de lecitina dopada com nanopartículas de Laponita.....     | 66 |
| 5 Conclusão .....  | 74 |

## Lista de Siglas e abreviatura

**$\delta M$** : Espessura da bicamada

**$\delta w$** : Distância de separação entre as bicamadas, ou espessura da camada aquosa.

**Periodicidade lamelar (D)**: Representa o período de repetição de um padrão que é formado pela bicamada + camada aquosa.

**$\phi_{lip}$** : Fração volumétrica de lipídio.

**SAXS**: Espalhamento de raios X à baixo ângulo.

**SANS**: Espalhamento de neutrons a baixo ângulo

**Intensidade ( $I(q)$ )**: Intensidade de luz espalhada.

**$I(o)$** : intensidade do feixe incidente.

**$I(b)$** : background

**Fator de estrutura ( $S(q)$ )**: Descreve a repetição de um padrão que produz espalhamento de raios X.

**Fator de forma ( $P(q)$ )**: Descreve características a forma do padrão que produz o espalhamento.

**$\eta$** : Parâmetro de Caillé associado às flutuações das membranas.

**$\sigma D$** : Amplitude de flutuação da distância de separação entre as bicamadas.

**B**: Módulo de compressibilidade

**K**: Módulo de curvatura do “bulk”.

**$\Delta\rho$** : Contraste de densidade eletrônica.

**Nc**: fase nemática uniaxial calamítica ou cilíndrica.

**Nd**: fase nemática uniaxial discótica.

**$q_1$** : vetor de onda do pico de 1ª ordem

**nb**: número de bicamadas.

**AOT**: Dioctyl sodium sulfosuccinate

**k**: vetor de onda incidente

**k'**: vetor de onda espalhado

**CLs**: Cristais líquidos

**CLLs**: Cristais líquidos liotrópicos

**CLTs**: Cristais líquidos termotrópicos





# Introdução

Nos últimos anos, o estudo de materiais compósitos tem crescido de forma extraordinária devido às suas aplicações em diversas áreas da ciência e tecnologia [1]; [2]. Neste trabalho vamos abordar o estudo de sistemas ternários formados por surfactantes e nanopartículas que combinam propriedades dos líquidos e dos sólidos; ou seja algum grau de organização, porém guardando a fluidez dos líquidos. Existem na literatura trabalhos que mostram a aplicação potencial de sistemas compostos por argila e surfactantes em encapsulamento de medicamentos, remoção de contaminantes e materiais biocompatíveis para implantes [3]; [4]; [5].

O conceito de matéria mole [6] é utilizado há décadas pelos cientistas que realizam pesquisas em ciência envolvendo materiais tais como materiais moleculares. Esses tipos de materiais se auto organizam, como resultado de interações físicas não covalentes, originando sistemas químicos de grande interesse biomédico e tecnológico, na forma de materiais funcionais [7]. De acordo com De Gennes [8], prêmio Nobel de física em 1991, a matéria mole se caracteriza pelo fato de, em sofrendo pequenas modificações químicas ou esforços mecânicos, apresentar grandes mudanças em suas propriedades físicas. Originalmente, os principais materiais envolvidos no conceito de matéria mole são polímeros e cristais líquidos [8] que têm a capacidade de formar estruturas complexas, sendo a fase lamelar uma dessas estruturas.

Fases lamelares, formadas por surfactantes, apresentam bicamadas de moléculas anfifílicas regularmente espaçadas e separadas por um solvente (geralmente água) e são utilizadas como modelo para incorporação de outras espécies, polares ou não polares, promovendo sua ordenação em escala nanométrica. As propriedades do sistema podem ser controladas a partir da variação da constante de rigidez ou pela distância de separação entre elas [9]. Algumas pesquisas dedicaram-se ao estudo de fases lamelares dopadas com nanopartículas de Laponita [10]; [11]; [12].

Materiais estruturais naturais, combinam componentes rígidos com materiais flexíveis que são organizados em uma arquitetura hierárquica e dimensões que vão da ordem de nanômetros até alguns micrômetros [13]; [14]. Esses materiais apresentam interfaces cuidadosamente trabalhadas para atuar como moldes para ordenar a organização, nucleação e crescimento da fase mineral

O “design” de materiais que possam mimetizar as propriedades físicas de materiais naturais tem atraído grande interesse da comunidade científica [15]; [16]; [17], buscando a compreensão dos mecanismos físico-químico relevantes que governam a organização microscópica e as propriedades físicas macroscópicas do compósito. Nessa tarefa, polímeros, surfactantes e lipídios são frequentemente utilizados como componente orgânico devido as suas capacidades de se auto organizar formando estruturas complexas, que podem ser controladas a partir do solvente e concentração dos componentes. Com relação ao componente mineral, é interessante a utilização de nanopartículas, preferencialmente monodispersas em tamanho, e que também possam se autoorganizar em estruturas mais complexas.

Os materiais nanocompósitos combinam as propriedades mecânicas de materiais sólidos rígidos com as propriedades mecânicas de materiais moles que são formados por polímeros ou surfactantes e que apresentam algum tipo de organização. As diferentes formas de organização das nanopartículas são determinadas pela natureza das interações com o surfactante, dependendo da natureza das partículas, hidrofílica ou hidrofóbica, ou ainda do confinamento imposto. A variação no equilíbrio da força molecular entre as camadas pode induzir uma reorganização no sistema, devido à variação na concentração de surfactante ou da força iônica, como uma separação de fases através da exclusão de partículas [11]. Isto explica a dificuldade na mistura e estabilização de nanopartículas neste sistema. Entretanto, alguns estudos mostraram que é possível obter domínios de fase única [18]; [19]; [20]; [21].

O trabalho de doutorado se insere nesse contexto, com o objetivo de desenvolver um material compósito utilizando surfactantes para promover a organização de partículas

sintéticas de argila em escala nanométrica. Foram utilizadas nanopartículas de Laponita, que possuem aspecto discoide e apresentam uma fase nemática em um certo intervalo de concentração. As dimensões da nanopartícula são compatíveis com a espessura da camada aquosa que separa as bicamadas dos surfactantes, o que garantiu a possibilidade de incorporação das partículas a fase lamelar.

# 1. Objetivos

## 1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em desenvolver um protocolo de preparação de um material compósito a base de argila sintética e lipídios e identificar os parâmetros relevantes que governam a formação de diferentes estruturas microscópicas, caracterizando as diferentes formas de organização das nanopartículas.

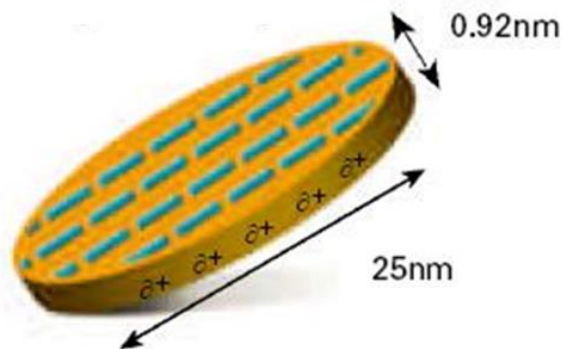
## 1.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver um protocolo de preparação do material compósito de modo a garantir a reprodutibilidade do processo;
- Caracterizar o surfactante por meio de espalhamento de raios X à baixo ângulo.
- Identificar as diferentes estruturas formadas utilizando técnicas de Espalhamento de Raios X à baixo ângulo;
- Utilizar modelos para determinação de parâmetros relevantes que caracterizam a mesofase lamelar;
- Caracterizar estruturalmente os sistemas ternários no regime rico em nanopartículas.

## 2.Revisão Bibliográfica

### 2.1 Laponita

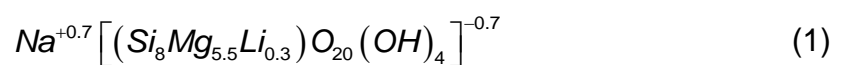
A Laponita é uma argila sintética formada pela combinação de sais de magnésio de sódio e lítio com silicato de sódio a taxa e temperaturas cuidadosamente controladas [22]. Possui fórmula geral  $Si_8Mg_{5.5}Li_{0.4}H_4O_{24}Na_{0.7}$  e tem aspecto discoide, com diâmetro médio de 25 nm e 0,92 nm de espessura (Figura 1).



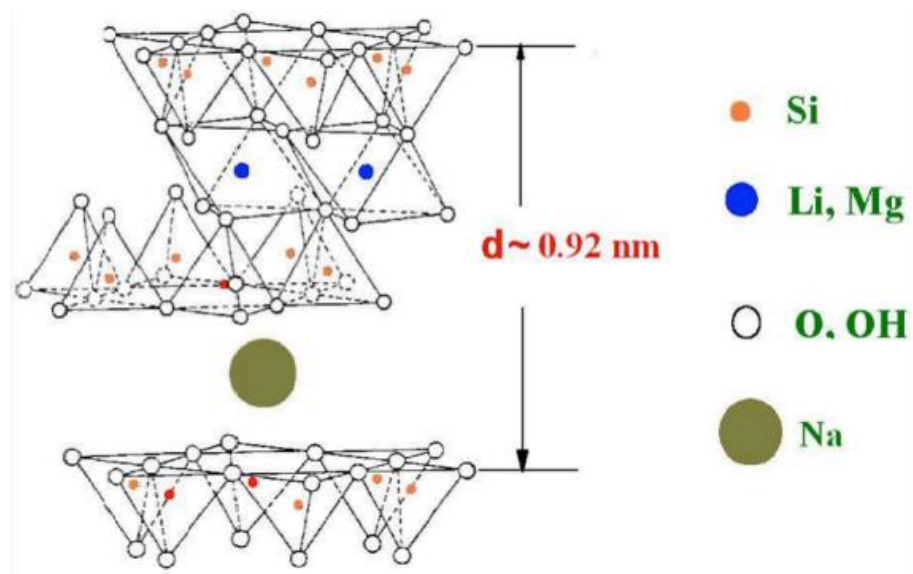
**Figura 1:** Representação do disco de Laponita, com diâmetro médio de 25nm e espessura de 0,92nm, e sua distribuição de cargas na superfície. Figura adaptada da referência [22].

As faces das plaquetas de Laponita apresentam uma carga estrutural negativa, enquanto a borda depende do comportamento ácido-base dos grupos anfotéricos Si-OH e Mg-OH, sendo fracamente positiva a pH 10 [22].

A composição química de uma Laponita de Sódio (Laponita RD) é 66,2% de  $SiO_2$ , 30,2% de  $MgO$ , 2,9% de  $Na_2O$  e 0,7% de  $Li_2O$  dada pela seguinte fórmula empírica por célula unitária [22]:



Sua estrutura cristalina é formada de três camadas atômicas, geralmente uma de hidróxido metálico octaédrico entre duas camadas idênticas de óxido de silício tetraédrico (Figura 2). A origem da sua carga é devido a substituição isomorfa de alguns átomos de magnésio por lítio conforme a fórmula acima [23].



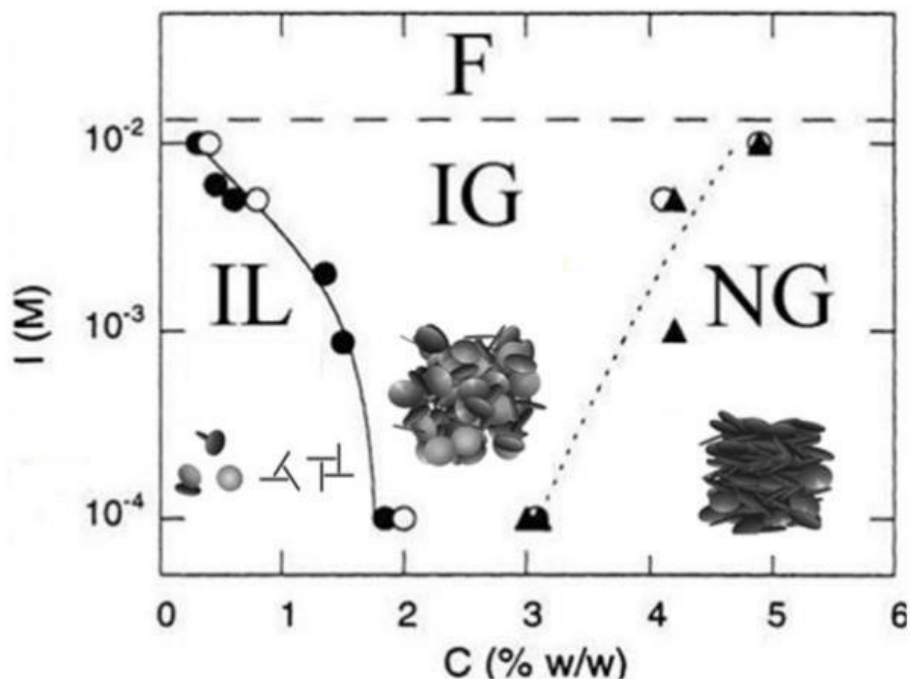
**Figura 2:** Estrutura cristalina da argila com uma dupla camada de sítio tetraédricos e no meio uma camada octaédrica. Figura adaptada da referência [23].

A Laponita pode ser classificada como uma argila expansiva, pois as moléculas de água podem agregar-se entre suas plaquetas carregadas formando um conjunto de plaquetas intercaladas com água num meio rico de contra íons. Além disso, a adição de compostos polares em solução (sais simples, surfactantes ou aditivos, etc) reduz a pressão osmótica provocando a diminuição da dupla camada elétrica. Desta maneira, as cargas positivas mais fracas na borda dos cristais interagem com as superfícies negativas de cristais adjacentes resultando em uma estrutura do tipo “castelo de cartas”, com espaços entre as plaquetas em suspensão como mostra a Figura 3 [24]; [25].

A suspensão de Laponita pode ser melhor compreendida conhecendo-se o diagrama de fase da suspensão aquosa, com relação a transição líquido-sólido verificada para uma dada concentração de Laponita em função da força iônica. A

dispersão de partículas de Laponita em água apresenta um polimorfismo, em função da quantidade de água e da força iônica da solução. Uma sequência de fases é observada aumentando-se a concentração de partículas [26]; [27].

O diagrama de fase de suspensões de Laponita em água é apresentado na Figura 3, onde utilizou-se como eletrólito o NaCl. Pode-se observar, experimentalmente, a presença de quatro fases distintas em função da concentração de Laponita e do eletrólito, a saber: líquido isotrópico (IL), gel isotrópico (IG), gel nemático (NG) e floculação (F).



**Figura 3:** Diagrama de fase e as respectivas estruturas. Figura adaptada da referência [22]

Podemos observar que na região de floculação (F), para uma concentração de eletrólito acima de 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, a suspensão não é estável e ocorre uma separação de fase água-argila. Isso acontece devido à uma alta força iônica, independentemente da quantidade de Laponita [28].

Na região líquida isotrópico (LI), os agregados formados por várias plaquetas de Laponita estão suspensos pelo movimento Browniano, e a interação

eletrostática entre eles, via repulsão entre duplas camadas elétricas garante a estabilidade coloidal. Na transição LI-GI a estrutura de agregados gelifica quando aumenta a concentração de argila. Na região IG observa-se um gel no qual as plaquetas de Laponita possuem orientação randômica do ponto de vista macroscópico, e para a qual o arranjo detalhado local das plaquetas depende da concentração do eletrólito [28].

Na região GI-GN observa-se que as plaquetas ou pequenos agregados empilhados de plaquetas possuem orientação um em relação ao outro em domínios de escala macroscópica. Por fim, na fase NG as partículas apresentam ordem orientacional de longo alcance e o material apresenta birrefringência [28].

## 2.2 Estudos de Laponita em Soluções

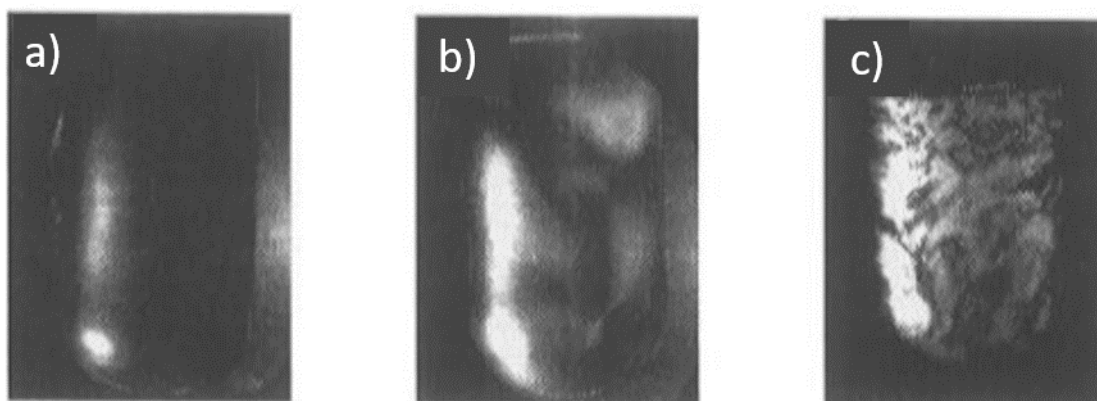
Devido a suas dimensões e forma única, a Laponita despertou grande interesse em investigações experimentais e teóricas nos últimos anos. Várias técnicas experimentais são empregadas para investigar suas propriedades em solução aquosa. Dentre elas temos o espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS), o espalhamento de Nêutrons a baixo ângulo (SANS) e medidas de birrefringência em função da concentração[29]; [30]; [31]; [22].

Suspensões de Laponita sintética foram preparadas em concentrações que variam de 0,01 a 0,1 g/cm<sup>3</sup> [29]. Em 1938, Joseph E. Mayer and S. F. Harrison [32] observaram a ocorrência de tactóides (ou seja, pequenos domínios birrefringentes flutuando em suspensões isotrópicas. Eles investigaram esse fenômeno com relação às fases líquidas cristalinas que haviam sido descobertas recentemente naquela época, porém concluíram que a fase birrefringente formava uma rede cúbica tridimensional ao invés de uma organização líquida cristalina nemática. De maneira teórica, a fase nemática foi prevista nas suspensões de argila hidratada [30]. Em seguida, outros cientistas passaram a investigar suspensões aquosas de Laponita por dispersão [33]; [34] ou técnicas



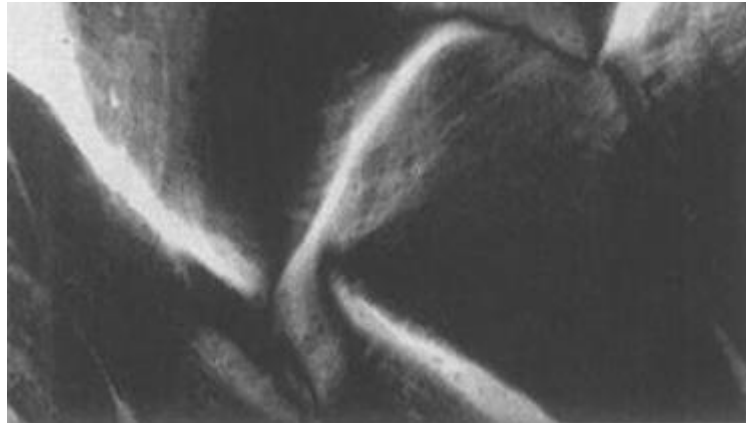
experimentais [35]; [36], porém não tentaram avaliar a possibilidade de uma ordem líquido cristalina.

O estudo da birrefringência baseia-se na observação entre polarizadores cruzados em suspensões de Laponita para diferentes concentrações [29]. Observou-se que para concentrações inferiores a  $0,002\text{g/cm}^3$  de Laponita, as amostras aparecem isotrópicas entre polarizadores cruzados (Figura 4a). Na fase gel (Figura 4b) observa-se birrefringência transiente, induzida por fluxo, enquanto na fase nemática a birrefringência é permanente. As regiões claras e escuras indicam as diversas orientações dos domínios em relação à direção de polarização da luz que atravessa as soluções.



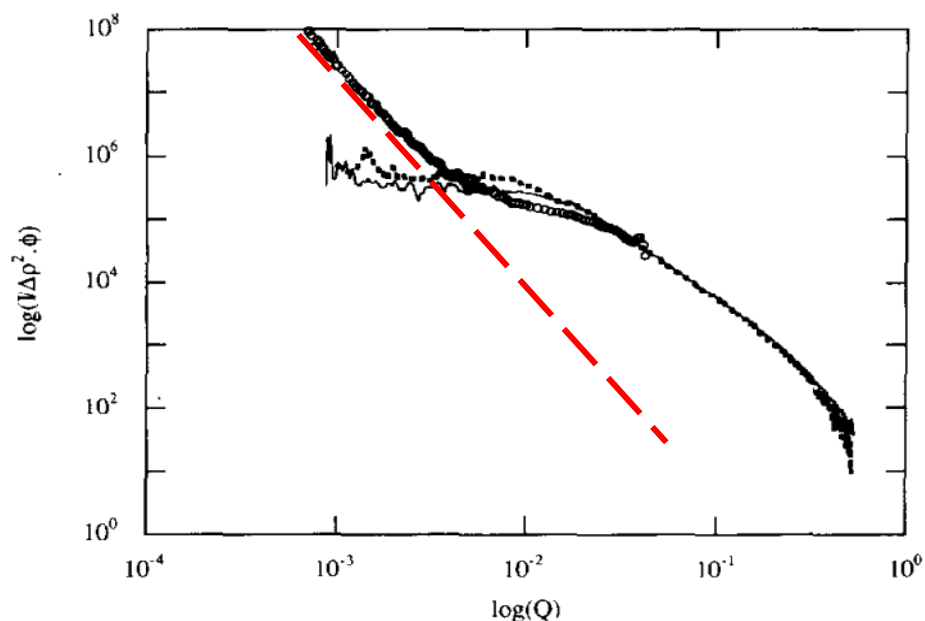
**Figura 4:** Tubos de suspensões de Laponita em água observados entre polarizadores cruzados. (a) Suspensão de Laponita em um estado isotrópico (o ponto brilhante é apenas a reflexão na parede do tubo de teste). (b) Suspensão de Laponita em um estado birrefringente. (c) Suspensão de Laponita em um estado birrefringente. Figura adaptada da referência [29].

A microscopia de luz polarizada permite observação das suspensões introduzidas em capilares ópticos e revela que existem texturas típicas nemáticas (Figura 5). Essas texturas aparecem devido à existência de vários domínios e de defeitos topológicos geralmente encontrados em fases nemáticas.



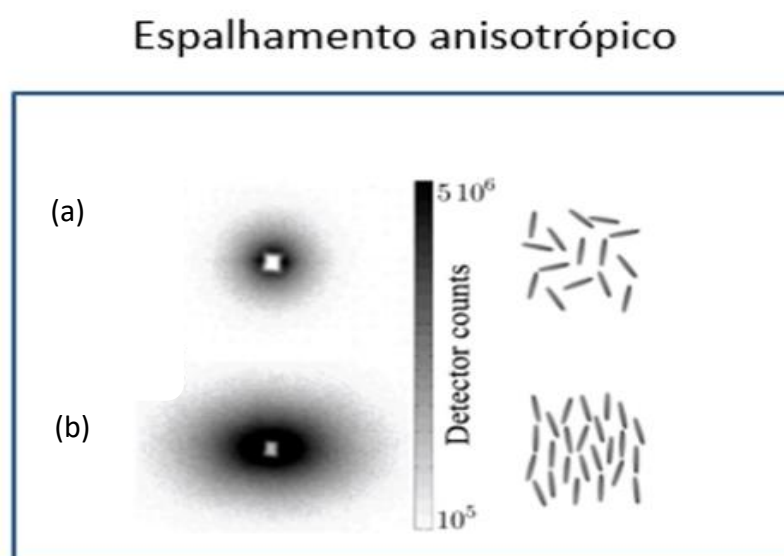
**Figura 5:** Observação em microscopia de luz polarizada da fase nemática de uma suspensão de Laponita em água. Figura adaptada da referência [29].

A Figura 6 apresenta curvas de espalhamento de Raio X a baixo ângulo (SAXS) para soluções de Laponita de diferentes concentrações; 1,8%; 3,5% e 10% em escala log-log [34]. Para a solução mais diluída observa-se que na região de baixo ângulo (a  $q$  tendendo a zero) a intensidade de espalhamento aumenta linearmente, uma inclinação  $q^{-2}$  é característico do espalhamento de partículas discoides.

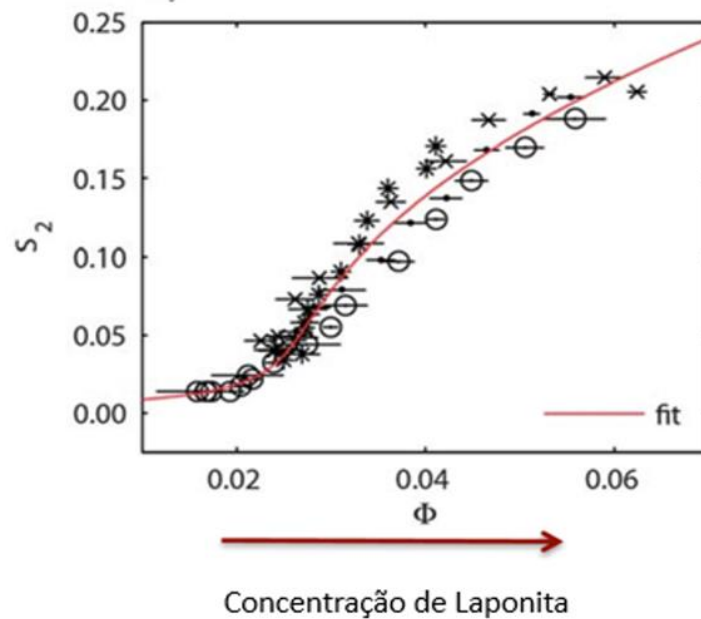


**Figura 6:** Gráfico log-log da intensidade de espalhamento para três soluções de Laponita: 1,8% (■); 3,5%(-) e 10% (○). A linha pontilhada vermelha representa a inclinação  $q^{-2}$ . Figura adaptada da referência [34].

Na fase nemática orientada o espalhamento de Raios X a baixo ângulo é anisotrópico, como mostrado na Figura 7b, enquanto que para a fase isotrópica, o espalhamento é isotrópico (Figura 7a) [27]. A partir da análise bidimensional da imagem é possível determinar o parâmetro de ordem [26], que caracteriza o ordenamento das nanopartículas. Na Figura 8, observa-se o aumento do parâmetro de ordem com o aumento da concentração de partículas. Esse parâmetro vale zero na fase isotrópica e o valor máximo é 1 para uma fase nemática perfeitamente orientada.



**Figura 7:** Padrões de espalhamento observados de soluções de Laponita a) na fase isotrópica e b) na fase nemática orientada. Os conjuntos de discos finos representam os arranjos responsáveis pelos padrões. Figura adaptada da referência [27].

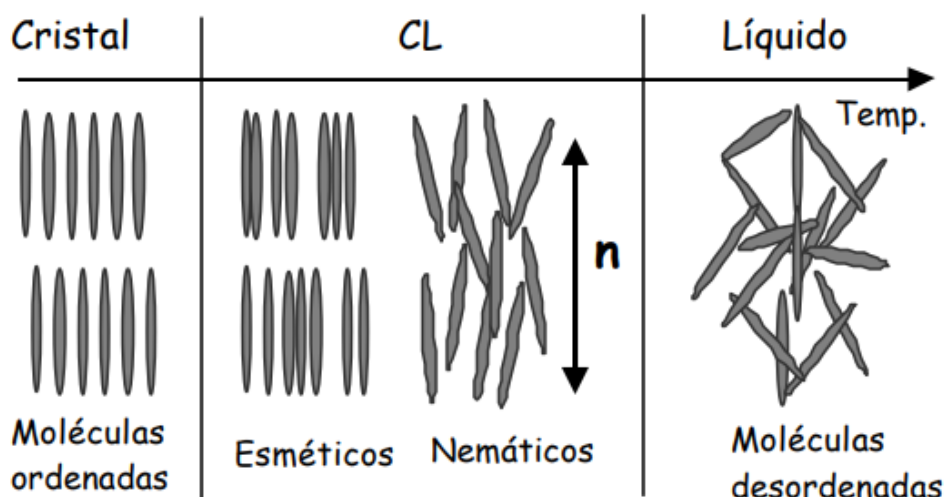


**Figura 8:** Comportamento do parâmetro de ordem para uma fase nemática de Laponita em função da concentração de partículas [27].

## 2.3 Mesofases líquido-cristalinas

Os cristais líquidos (CLs) são caracterizados por possuírem um grau de ordem molecular intermediário, entre a ordem orientacional e a posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos, e a desordem de longo alcance dos líquidos isotrópicos e gases [37], como mostra a Figura 9. Neste caso, o grau de desordem aumenta com o aumento da temperatura.

Desta maneira, os CLs apresentam anisotropia em suas propriedades óticas, magnéticas e elétricas, semelhantes às de um sólido anisotrópico, e propriedades mecânicas semelhantes ao líquido, conferindo-lhes fluidez. Esse tipo de material é classificado em mesofases de acordo com a simetria e grau de ordenamento. Assim, as mesofases líquido-cristalinas são caracterizadas pelo grau de liberdade que as moléculas de cristal líquido apresentam, através das simetrias de translação e rotação.



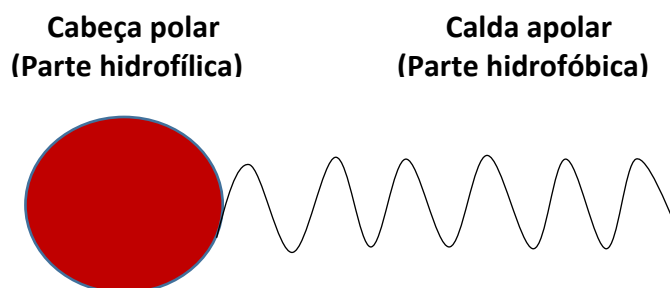
**Figura 9:** Esquema ilustrativo da simetria de algumas mesofases líquido-cristalinas, a variação da temperatura pode aumentar o grau de desordem. Figura adaptada da referência [37].

Os materiais que apresentam mesofases líquido-cristalinas se dividem em duas grandes categorias, de acordo com os parâmetros mais relevantes nas transições de fase; os termotrópicos e liotrópicos [38]; [39].

Os cristais líquidos termotrópicos (CLTs) são formados por substâncias orgânicas, compostas por moléculas anisométricas (moléculas alongadas ou em forma de disco) que apresentam transição de fase pela ação da temperatura e da pressão. A unidade geradora das mesofases é a própria molécula. Esse tipo de cristal pode ser subdividido de acordo com a forma estrutural das moléculas, sendo classificado em calamítico e discótico. Os calamíticos apresentam moléculas orgânicas anisométricas que exibem estruturas com um formato do “tipo bastão”. Os discóticos apresentam moléculas orgânicas anisométricas que exibem estruturas com um formato achatado, na forma de disco.

Os cristais líquidos liotrópicos (CLLs) são sistemas químicos compostos por dois ou mais constituintes. Eles são misturas de compostos anfífilos e solvente (em geral a água). Os compostos anfífilos são aqueles que possuem na mesma molécula dois grupos que diferem em suas propriedades de solubilidade. Uma parte da molécula é polar, hidrofílica, altamente solúvel em

água ou em outros tipos de solventes polares; enquanto a outra parte é apolar, hidrofóbica, altamente solúvel em solventes não polares (ver Figura 10). Na presença de um solvente, e a partir de uma certa concentração, essas moléculas tendem a se auto organizar formando estruturas mais complexas.

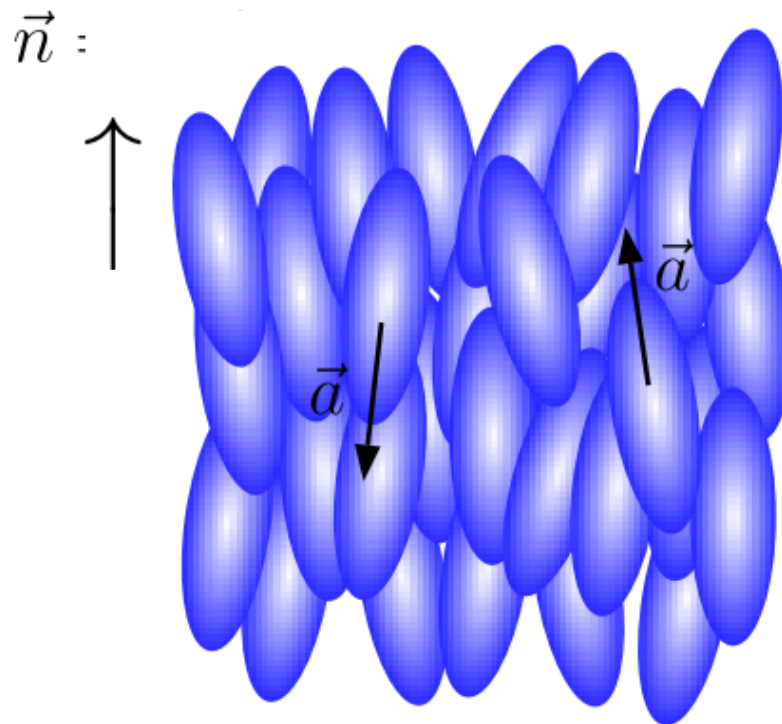


**Figura 10:** Desenho esquemático de uma molécula anfifílica.

A classificação das mesofases, de acordo com suas propriedades estruturais e ordem molecular, foi dada por Vega [40]. Neste projeto discutiremos apenas sobre as fases nemática e lamelar.

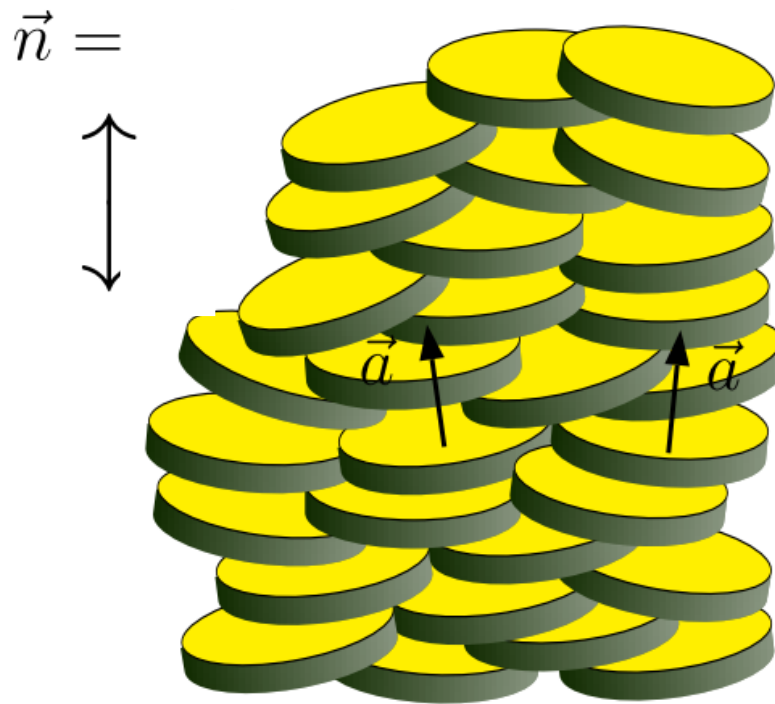
### 2.3.1. Fases Nemáticas

A fase nemática é a mais simples e é caracterizada por apresentar menor grau de ordenação molecular [41]. Nela, nota-se um ordenamento do eixo principal ( $\vec{a}$ ) das moléculas que se orientam segundo uma determinada direção preferencial no espaço, definida pelo vetor unitário  $n$  (Figura 11) [42]. Dessa forma, essa mesofase apresenta um ordenamento orientacional de longo alcance, pois se conhecemos a orientação preferencial de uma das moléculas podemos afirmar que outra molécula, bem distante daquela que conhecemos a posição e a orientação, estará também orientada segundo aquela direção preferencial. No entanto, não é possível dizer com certeza onde estará o seu centro de massa, como no caso de um cristal sólido.



**Figura 11:** Representação de moléculas ordenadas na fase nemática uniaxial calamítica. Figura retirada da referência [42].

A ordem orientacional só é possível se os objetos apresentarem anisotropia de forma. Consequentemente, os Cristais Líquidos podem apresentar outras formas além da fase nemática uniaxial calamítica ( $N_c$ ) (Figura 11) de acordo com a simetria da molécula utilizada. Para o caso de uma molécula achatada, esse tipo de material forma uma fase nemática uniaxial discótica ( $N_d$ ), conforme a Figura 12.



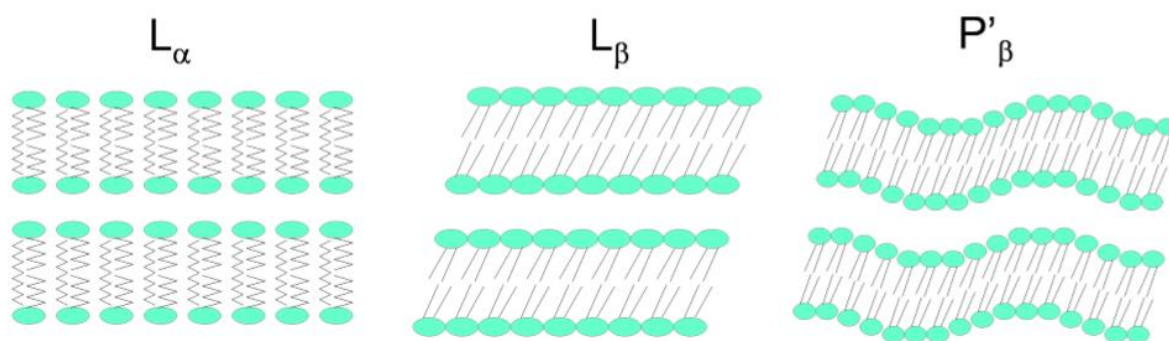
**Figura 12:** Representação das moléculas ordenadas na fase nemática uniaxial discótica [42].

### 2.3.2 Fases Lamelares

A estrutura lamelar é formada por bicamadas de surfactantes regularmente espaçadas e tem sido bastante utilizada como sistema modelo para investigações de processos biológicos [43]; [16]; [10]; [11]; [44]. A estrutura periódica existe apenas em uma dimensão, enquanto nas outras duas dimensões, a bicamada comporta-se como um fluido, podendo apresentar diferentes arranjos. As flutuações térmicas que ocorrem na membrana dão origem a interações repulsivas resultantes do impedimento estérico mútuo quando as membranas estão próximas. Essas interações desempenham um papel fundamental na estabilização da fase lamelar uma vez que seu alcance e intensidade são comparáveis à interação atrativa de van der Waals [45].



Esse sistema é do tipo liotrópico onde as transições de fase ocorrem devido à variação de temperatura e concentração de surfactante. Em CLLs essa estrutura é denominada como fase esméctica [46]. A morfologia das fases lamelares foi estudada pela primeira vez por Luzatti [47], nos anos 60 e 70, onde foram identificados três tipos de fases lamelares,  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$  e  $P'_\beta$ , que possuem diferentes tipos de arranjo adotados pelas moléculas na bicamada (Figura 13)



**Figura 13:** Diferentes tipos de organização das moléculas de lipídios nas fases lamelares. Figura adaptada da referência [43].

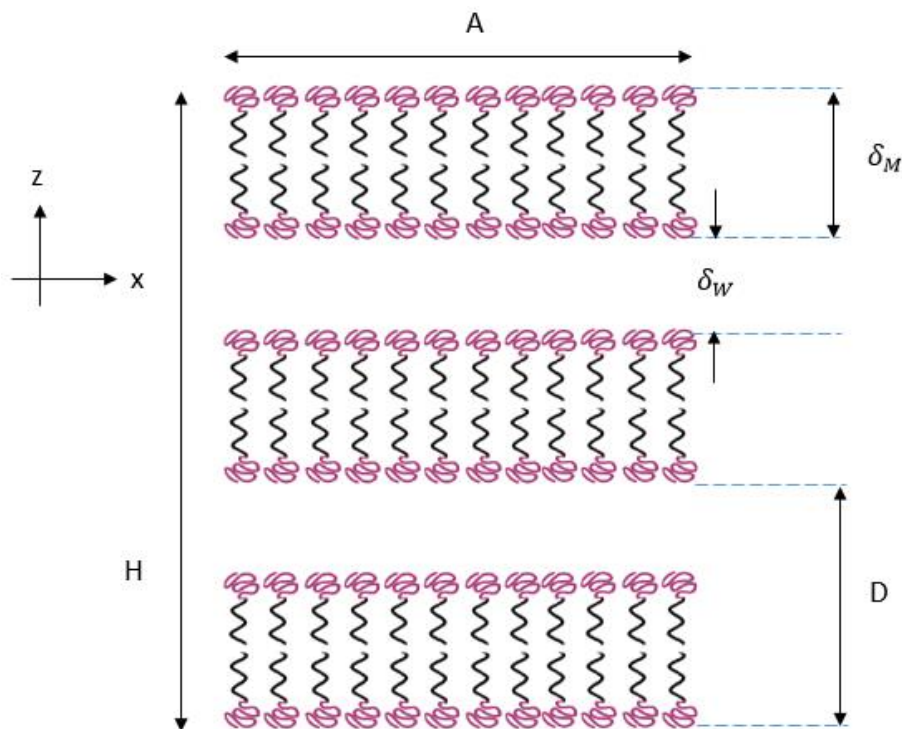
A fase lamelar  $L_\alpha$  é formada por camadas paralelas e planas de bicamadas e apresenta um ordenamento fluido das cadeias carbônicas na membrana [48]. Nessa fase, as moléculas apresentam uma ordem líquida, com as cadeias carbônicas sem nenhum tipo de ordenamento e por isso é também conhecida como fase lamelar fluida.

As fases  $L_\beta$  e  $P'_\beta$  apresentam um arranjo mais ordenado das cadeias carbônicas, que se organizam na forma estendida, e podem exibir um certo grau de ordenamento posicional tanto de curto como de longo alcance. Desta maneira, a fase lamelar apresenta maior rigidez à bicamada, pois seu ordenamento se assemelha a de um cristal.

### 2.3.2.1 Parâmetros estruturais da fase lamelar $L_\alpha$

Vimos anteriormente que as moléculas anfifílicas, quando na presença de um solvente (geralmente água), podem formar diferentes tipos de estruturas, podendo apresentar mesofases, sendo uma delas a fase lamelar. Essa fase é descrita como um empilhamento de bicamadas de espessura  $\delta_M$  separadas por uma camada de água de espessura  $\delta_w$  (Figura 14). O período lamelar é obtido através de experimentos de Raios X, dado por  $D = \frac{2\pi}{q_1}$ , onde  $q_1$ , é o vetor de onda do pico de primeira ordem.

Considerando que a fase lamelar ocupa um determinado volume em uma caixa de comprimento  $H$ , e área transversal  $A$  (Figura 14), o número de bicamadas ( $n_b$ ) na caixa, é igual a  $n_b = H/D$ .



**Figura 14:** Desenho esquemático representando um empilhamento periódico de bicamadas lipídicas separadas por água.

O volume da caixa pode ser expresso em termos de volume molar do solvente e do soluto (lipídio) como:

$$V = N_s v_s + N_l v_l = H.A \quad (2)$$

Onde os índices s e l correspondem ao solvente (água) e lipídio, respectivamente, e N é o número de moléculas de cada espécie.

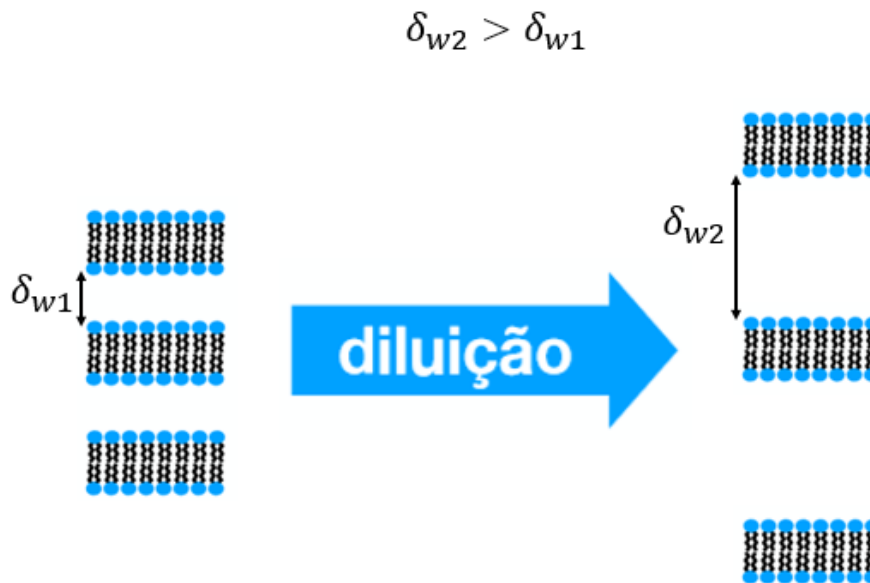
A razão entre o volume total ocupado pelas moléculas de lipídios e o volume da caixa, é a fração volumétrica de lipídios.

$$\phi_w = \frac{N_w v_w}{H.A} = \frac{n_b \delta_M A}{H.A} \quad (3)$$

Ou ainda,

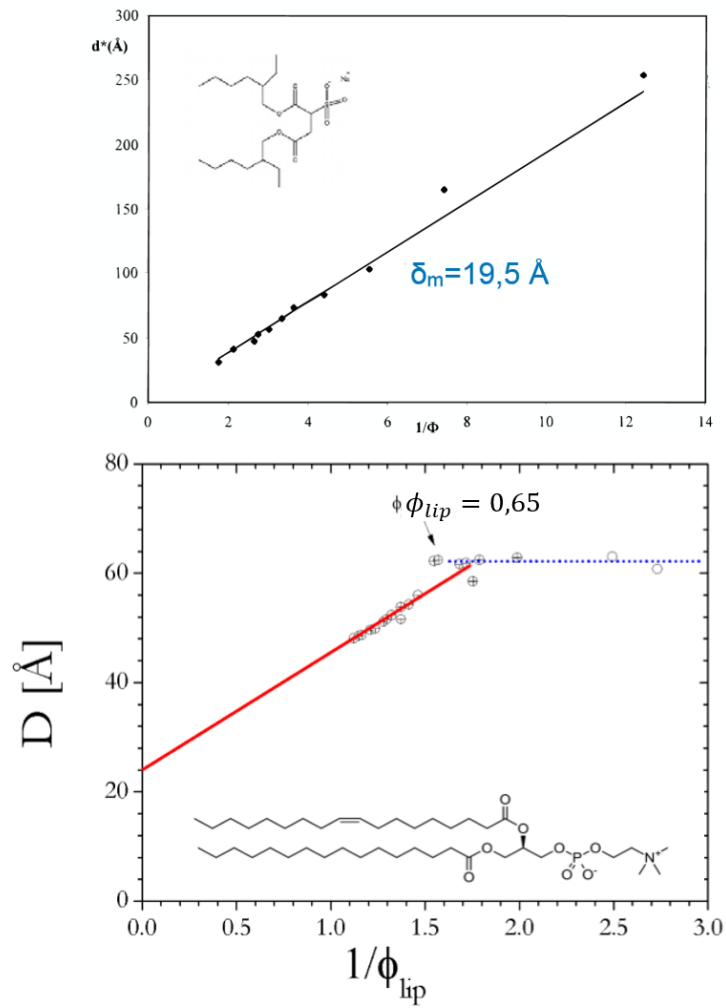
$$D = \frac{\delta_M}{\phi_{lip}} \quad (4)$$

A equação (4) é chamada de lei de diluição. Em um gráfico de D em função de  $1/\phi_{lip}$ , os pontos experimentais devem estar sobre uma reta, cujo coeficiente angular é a espessura da membrana. O efeito da diluição é aumentar a distância de separação das bicamadas, como mostrado na Figura 15.



**Figura 15:** O aumento da hidratação da fase lamelar promove o aumento da distância de separação das bicamadas.

Um exemplo da lei de diluição é apresentado na Figura 16 para o surfactante chamado de AOT (aniônico) e para o surfactante lecitina de soja (não iônico), obtidos a partir de experimentos de SAXS. Para o surfactante AOT, observa-se o comportamento linear previsto pela lei de diluição, com aumento constante da periodicidade lamelar ( $D$ ) em função da hidratação, e a inclinação da reta fornece a espessura da membrana,  $\delta = 19,5\text{\AA}$ . Para lecitina de soja observa-se também o aumento da periodicidade lamelar com a hidratação, porém até um valor limite, a partir do qual ocorre a coexistência de duas fases, uma fase lamelar no limite de hidratação coexistindo com excesso de água. A partir de  $\phi_{lip}=0,65$ , a periodicidade lamelar se mantém constante em torno de  $62\text{\AA}$ , indicando o limite de hidratação da membrana. Nesse regime a fase lamelar no limite de hidratação coexiste com excesso de água.



**Figura 16:** Lei de diluição da fase lamelar de a) AOT retirada da referência [10] e b) lecitina de soja. Retirada da referência [43].

As bicamadas de AOT são mais finas que as bicamadas de lecitina (metade da espessura) e a distância de separação, mesmo no regime pouco hidratado, é sempre maior do que para as bicamadas de lecitina. Assim, o espaço disponível para flutuações térmicas das membranas de AOT é consideravelmente maior que para o sistema de lecitina e não há um limite de hidratação. De maneira qualitativa, pode-se dizer que a estrutura lamelar formada por bicamadas de AOT é bastante flexível.

Outro parâmetro importante para caracterizar o empacotamento das moléculas anfifílicas é área por cabeça polar na superfície da bicamada, denotada por  $\Sigma$ . Para uma dada área transversal  $A$ , da bicamada, pode-se escrever que:

$$A = \frac{N_l \Sigma}{2n_b} \quad (5)$$

Tomando  $H=D$ , na equação (3), e substituindo o valor de  $A$ , tem-se

$$\phi = \frac{2v_{lip}}{\Sigma D} \quad (6)$$

Combinando a expressão acima com a lei de diluição, pode-se ainda escrever que:

$$\delta_m = \frac{2v_{lip}}{\Sigma} \quad (7)$$

Experimentalmente foi observado que alguns sistemas lamelares apresentam grande domínio de diluição, utilizando seja água ou óleo como solvente. Essa característica resulta da interação repulsiva de longo alcance devido à alta flexibilidade das bicamadas, que é obtida graças à adição de um co-surfactante à bicamada [10], [11]. Um exemplo do efeito da alteração da flexibilidade da membrana na estabilidade da fase lamelar é o sistema composto por DMPC e água, que atinge periodicidade lamelar máxima em torno de 45 Å, porém com a incorporação de um co-surfactante a estrutura lamelar estabiliza-se com periodicidade de até 200 Å [11].

## 2.4 Espalhamento de Raio X

Em um experimento de espalhamento de raios X, um feixe incide na amostra e após a interação com os elétrons do material, é espalhado até atingir um detector. Desta maneira, o perfil espalhado terá correspondência com a

estrutura, o tamanho, a natureza e as interações dos objetos espalhadores. O espalhamento pode ser do tipo elástico (Espalhamento Rayleigh), de tal maneira que o comprimento de onda espalhado seja o mesmo do incidente ou pode ser inelástico (Espalhamento Compton) ocorrendo perda de energia [49]; [50]. Neste trabalho, utilizaremos o processo de espalhamento elástico na investigação das estruturas de materiais.

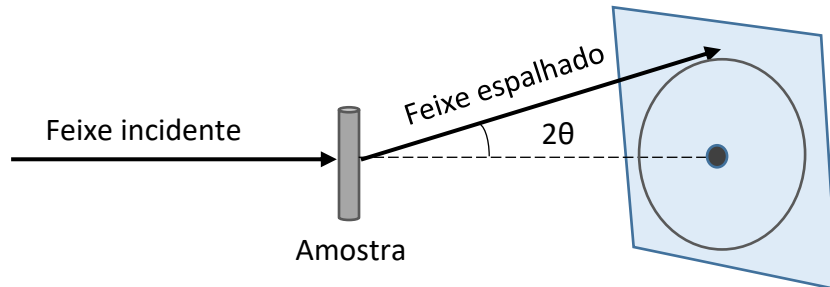
## 2.5. Teoria de Espalhamento de Raios X em Fases Lamelares

As técnicas de espalhamento de Raios X e nêutrons tem demonstrado serem ferramentas bastante úteis na descrição detalhada da estrutura [51]; [52], [53]. As flutuações térmicas destroem a ordem posicional de longo alcance e produzem um espalhamento difuso. A análise cuidadosa dos dados experimentais, incluindo o espalhamento difuso, pode fornecer informações relevantes, não apenas dos parâmetros estruturais, mas também das propriedades elásticas da estrutura lamelar [16]; [15].

O espalhamento de raios x a baixo ângulo (SAXS) é uma técnica experimental baseada na interação de raios x com a matéria, através dos elétrons que constituem seus átomos e moléculas [54]–[56]. Essa técnica é utilizada no estudo de estruturas com um tamanho da ordem em torno de 10 Å ou mais e as informações sobre essas estruturas estão contidas na intensidade de espalhamento para pequenos ângulos [57]. A caracterização do espalhamento de materiais por SAXS nos dá um contraste do sinal entre a densidade eletrônica média da partícula e do seu ambiente químico sem informações sobre as posições atômicas [58].

Uma representação esquemática de um experimento de SAXS é mostrada na Figura 17. Um feixe monocromático de raio X incide sobre a amostra e é espalhado por um ângulo  $2\theta$ , onde a intensidade do espalhamento é coletada por

meio de um detector. Os fótons espalhados que foram capturados pelo detector formam difratogramas que são integrados para obter a intensidade  $I(q)$  em função do vetor de espalhamento  $q$ .



**Figura 17:** Representação esquemática de um experimento de SAXS

A intensidade de espalhamento de um conjunto de camadas espaçadas periodicamente está relacionada com a modulação na densidade eletrônica e pode ser descrita como o resultado da convolução da função que descreve a forma e o contraste do objeto; fator de forma  $P(q)$  e da função fator de estrutura  $S(q)$  que descreve o arranjo periódico dos objetos e também carrega informações sobre a interação entre eles;

$$I_0(q) = \frac{S(q)|P(q)|^2}{q_z^2} \quad (8)$$

Na equação acima,  $q$  é o vetor de onda de espalhamento relacionado ao ângulo de espalhamento  $2\theta$  pela expressão  $q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \text{sen}\theta$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e o fator  $q^2$  no denominador é uma correção para espalhadores isotrópicos. A função  $S(q)$  corresponde à transformada de Fourier da função de rede descrevendo o arranjo periódico unidimensional, chamado de fator de estrutura.



## 2.5.1. Fator De Estrutura e Parâmetro de Caillé

De acordo com a Teoria de Caillé modificada, [59] o fator de estrutura para um sistema multilamelar, com periodicidade D é descrito de maneira satisfatória para uma média estatística:

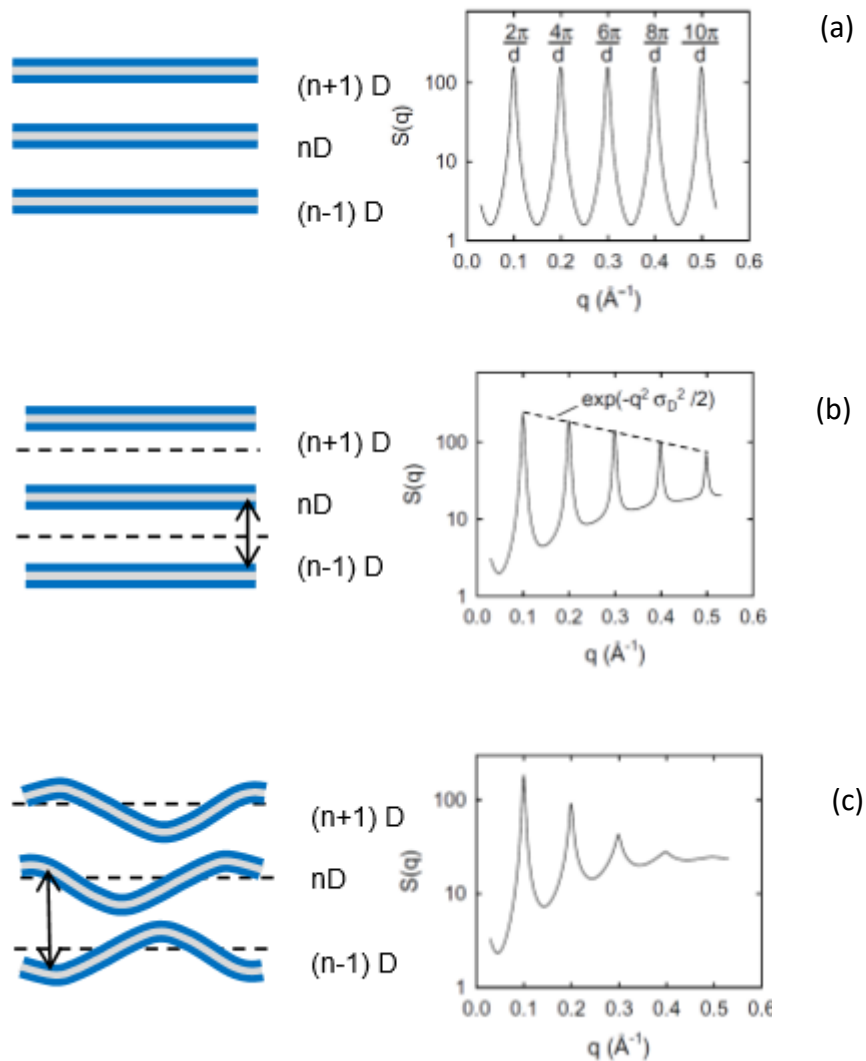
$$S_0(q) = 1 + 2 \sum_{k=1}^{N-1} \left(1 - \frac{n}{N} - k\right) \cos(kqD) \exp \left[ - \left(\frac{D}{2\pi}\right)^2 q^2 \gamma \eta \right] (n\pi)^{-\left(\frac{D}{2\pi}\right) q^2 \eta} \quad (9)$$

Onde N representa o número de camadas correlacionadas na estrutura multicamadas,  $\gamma$  é a constante de Euler e  $\eta$  é o parâmetro de Caillé. Esse parâmetro relaciona as constantes elásticas B e K:

$$\eta = \frac{q_0^2 K_B T}{8\pi\sqrt{KB}} \quad (10)$$

Onde K é o módulo de curvatura e B o módulo de compressibilidade à potencial químico constante.

A Figura 18 representa de maneira esquemática o efeito das flutuações térmicas na função S[q]. Para uma estrutura cristalina unidimensional, formada por bicamadas rígidas, periodicamente espaçadas, a função S[q] seria descrita por picos de Bragg de mesma largura, centrados em  $q_n = \frac{2\pi}{D}$ , onde n corresponde à ordem de difração. A largura do pico é inversamente proporcional à dimensão do domínio;  $L=ND$ , onde N é o número de camadas correlacionadas. Para N tendendo a infinito, a largura dos picos tende a zero, e a função S[q] se aproxima de funções delta, com largura finita, determinada pela resolução instrumental.



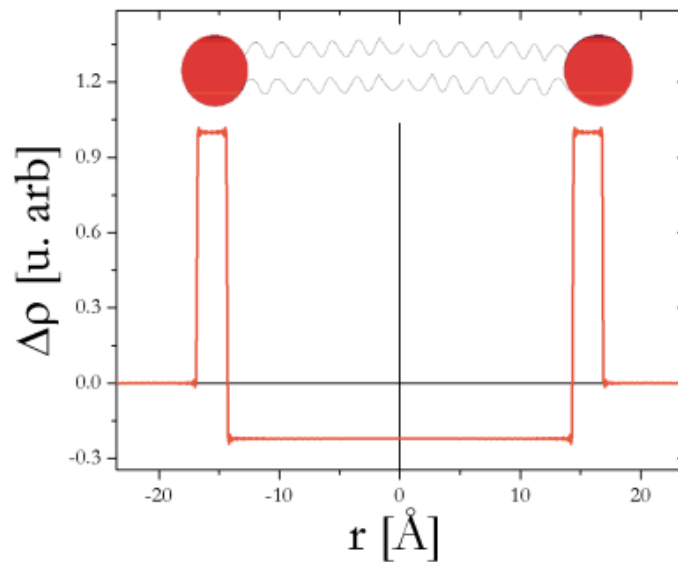
**Figura 18:** Representação esquemática da fase lamelar e a intensidade de espalhamento  $I(q)$  correspondente: (a) para membranas rígidas; (b) com flutuações da periodicidade lamelar; (c) com flutuações de ondulações da membrana. Figura adaptada da referência [43].

Pequenas flutuações na posição das bicamadas em torno da posição de equilíbrio, assim como flutuações de ondulações da membrana resultam em alargamento dos picos e decaimento da intensidade dos picos. Na Figura 18 b, o fator  $\sigma_D^2$  representa a amplitude quadrática média das flutuações do espaçamento entre as bicamadas em torno da posição de equilíbrio, que por sua vez está relacionado ao parâmetro de Caillé ( $\eta$ ) pela equação (11).

$$\sigma_D^2 = \frac{\eta D^2}{\pi^2} \quad (11)$$

## 2.5.2. Fator De Forma

O fator de forma  $P(q)$  é uma transformada de Fourier que descreve a modulação de densidade eletrônica ao longo de uma bicamada. Um modelo simples foi proposto por Nallet et al [60] para descrever a modulação da densidade eletrônica através de funções degrau e nos fornece uma descrição quantitativa satisfatória na região de baixo ângulo. Uma representação esquemática do contraste de densidade eletrônica da bicamada está representada na Figura 19.



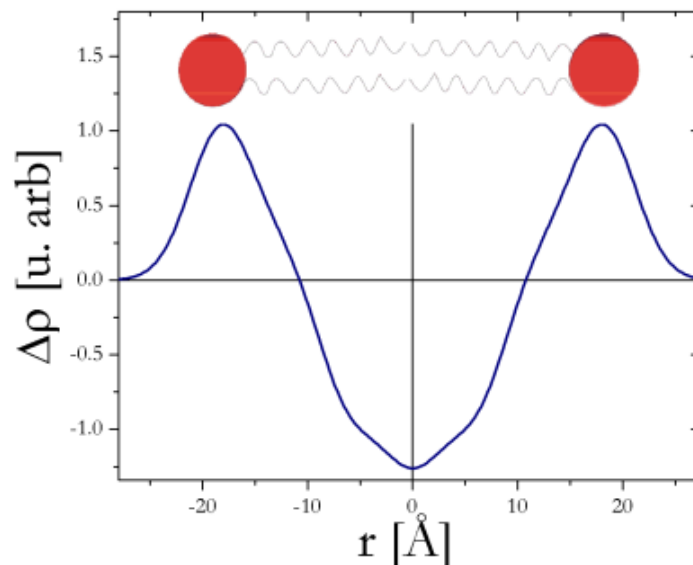
**Figura 19:** Perfil do contraste de densidade eletrônica obtida pelo modelo de Nallet. Figura adaptada da referência [43].

Um modelo que melhor ajusta os dados experimentais consiste na utilização de um conjunto de funções gaussianas igualmente espaçadas, fazendo com que o perfil de contraste da densidade eletrônica seja cuidadosamente descrito (Figura 20). A vantagem de utilizar o conjunto de funções gaussianas é que se torna possível obter uma função analítica para  $P(q)$ ;

$$P(q) = \sum_{n=1}^4 a_n P(q, n), \text{ onde } P(q, n) = \sqrt{2\pi\sigma} \exp\left\{-\frac{\sigma^2 q^2}{2} \cos(qz_n)\right\} \quad (12)$$

Na expressão acima,  $a_n$  representa a amplitude da gaussiana, o parâmetro  $\sigma$  é o desvio padrão dessa gaussiana que varia com  $z$ .

Esse modelo é chamado de deconvolução de gaussianas e foi proposto por Oliveira et al [61], ele faz o uso de 4 funções gaussianas para descrever metade da bicamada. Para ajustar os dados experimentais, será usado o software SUPERSAXS desenvolvido pelo professor Dr Cristiano Luis Pinto de Oliveira do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.



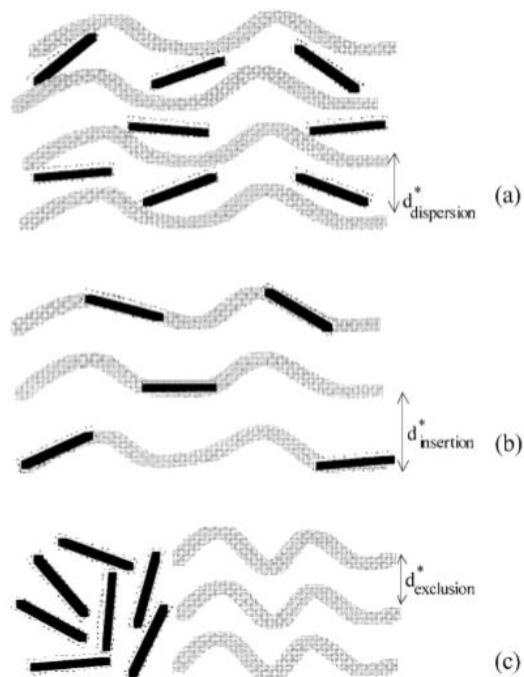
**Figura 20:** Contraste de densidade eletrônica da bicamada obtida pelo modelo de deconvolução de gaussianas proposto por Oliveira et al. Figura adaptada da referência [61]

## 2.6 Estudos de Laponita em Fases Lamelares

A maioria das soluções coloidais consiste em nano esferas carregadas dispersas em água. Os dois sistemas modelo mais comuns são as partículas de sílica e látex [12] que podem ser obtidas em vários diâmetros e baixa polidispersidade. A superfície das partículas de látex pode ser facilmente funcionalizada com uma variedade de ligantes e por isso, foram as primeiras a serem utilizadas como inclusões em mesofases líquido cristalinas.

Dentre as mesofases dopadas, a fase lamelar foi, de longe a mais estudada [12]. Independente da localização da partícula incorporada na matriz lamelar, a presença das bicamadas modifica as interações entre as partículas de maneira significativa. Em particular, o confinamento reduz os graus de liberdade para as flutuações térmicas e, no caso de partículas anisotrópicas promove a orientação. Além disso, pode haver um efeito de acoplamento entre a ordem orientacional e ordem posicional levando a formação de estruturas 3D (matriz lamelar) abrigando uma estrutura 2D, (nemático ou hexagonal) das partículas intercaladas

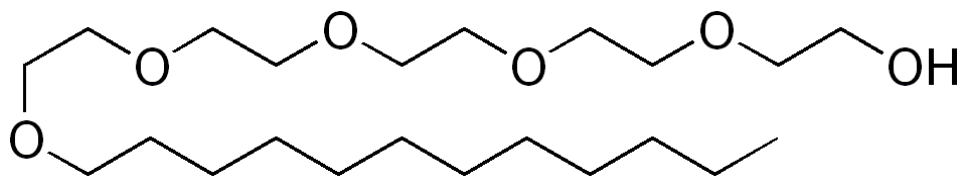
Colóides anisotrópicos podem oferecer novos mecanismos de inserção possíveis nas fases lamelares dos surfactantes. Estudos mostram que três diferentes microestruturas são possíveis para um sistema ternário (Figura 21), onde foram inseridas partículas de Laponita em fases lamelares de AOT carregadas negativamente [10]. No domínio monofásico, as partículas se encontram dispersas nas camadas de água entre as membranas (Figura 21a), ou entre as bicamadas de acordo como o modelo de inserção (Figura 21b). No primeiro caso tem-se o modelo de dispersão, onde pode-se observar que as partículas se dispersam no solvente, intercaladas entre as bicamadas, e no segundo caso, as partículas se inserem no interior das bicamadas. Há ainda um domínio para o qual as partículas de Laponita são expelidas da estrutura lamelar, e ocorre a coexistência de duas fases (Figura 21c), sendo uma fase rica em Laponita e uma rica em surfactante.



**Figura 21:** Diferentes microestruturas para o sistema ternário em um domínio lamelar de surfactante. (a) modelo de dispersão com partículas na água, entre as bicamadas de surfactante; (b) modelo de inserção onde as partículas entram na bicamada de surfactante; (c) modelo de exclusão onde as partículas são expelidas da fase lamelar. Figura adaptada da referência [10]

Encontram-se na literatura dois estudos sobre a incorporação de partículas de Laponita em fases lamelares, utilizando um surfactante aniônico AOT e outro estudo utilizando surfactantes não iônicos denominados  $C_{12}E_4$  e  $C_{12}E_5$ . No primeiro caso, as interações eletrostáticas são predominantes e favorecem a intercalação das partículas na camada aquosa, entre as bicamadas.

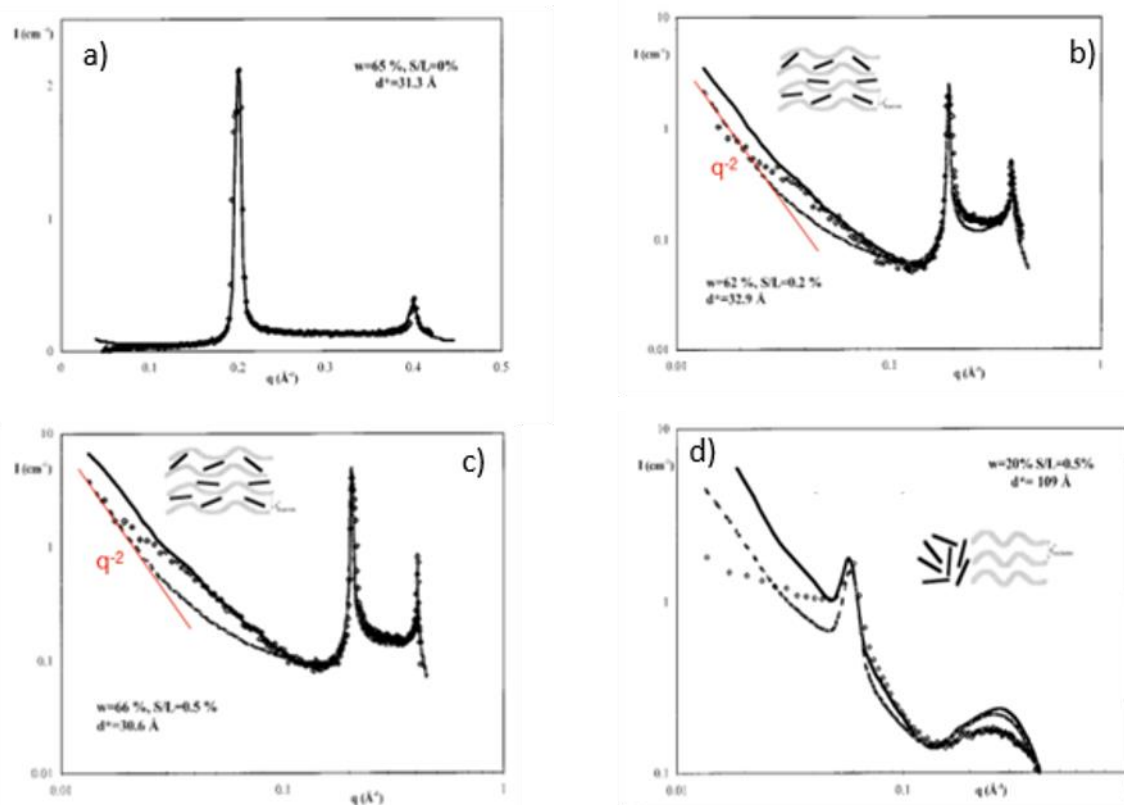
Os surfactantes não iônicos ( $C_{12}E_4$  e  $C_{12}E_5$ ) são constituídos por uma cadeia hidrofóbica com 12 átomos de carbono ligados a uma curta cadeia de poli-etilenoglicol (PEG) com 5 ou 4 monômeros, que corresponde a parte hidrofílica da molécula. Essa estrutura está representada esquematicamente na Figura 22.



**Figura 22:** Estrutura molecular do surfactante não iônico C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>

As microestruturas das amostras foram investigadas por SAXS para diferentes composições e algumas curvas de espalhamento são apresentadas na Figura 23. Os dados experimentais estão representados por pontos e as linhas sólidas e tracejadas representam ajustes utilizando os modelos de dispersão e inclusão, respectivamente. Para fase lamelar do surfactante puro Figura 23a, observa-se a presença de dois picos finos e uma linha de base praticamente horizontal. O período lamelar para essa composição é de 31,3 Å.

A estrutura lamelar é preservada com a incorporação de partículas de Laponita até 0,5%, Figuras 23b e 23c. Observa-se na região de baixo ângulo que a intensidade de espalhamento aumenta com o comportamento característico proporcional a  $q^{-2}$ . O ajuste dos dados experimentais não permite distinguir os modelos propostos (exclusão e inclusão). No regime diluído de surfactante (Figura 23d) ocorre uma separação de fases macroscópica com a coexistência de uma fase lamelar e solução de Laponita correspondendo ao modelo de exclusão. Observa-se picos mais difusos referentes a fase lamelar que refletem as flutuações térmicas das membranas em coexistência com a solução de Laponita. O comportamento a baixo ângulo de  $q^{-2}$  é perdido indicando a formação de agregados. Esses resultados mostram que é possível incorporar partículas de Laponita a fase lamelar para surfactantes carregados (AOT) ou não iônicos (C<sub>12</sub>E<sub>4</sub> e C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>) e é importante conhecer previamente as estruturas formadas pelo surfactante puro em água. Para o sistema lamelar AOT/água, as partículas se intercalam entre as bicamadas por meio da interação eletrostática, a superfície das bicamadas é carregada negativamente, portanto a interação se dá basicamente pela borda das nanopartículas e a quantidade de Laponita que pode ser incorporada é de 0.7% em massa.



**Figura 23:** Curvas de SAXS para o compósito AOT/Laponita para diferentes concentrações de surfactante e argila. No domínio de uma fase [ (a)  $w = 65\%$  e  $S/L = 0\%$ , (b)  $w = 62\%$  e  $S/L = 0,2\%$  e (c)  $w = 66\%$  e  $S/L = 0,5\%$ ] e no domínio de duas fases [ (d)  $w = 20\%$  e  $S/L = 0,5\%$ ]. Figura adaptada da referência [10].

É possível também incorporar as partículas de Laponita na fase lamelar dos surfactantes não iônicos, até 2% em massa, sem a mediação de cargas superficiais, demonstrando que outros mecanismos de interação entre as partículas são igualmente relevantes para promover a formação e estabilização da superestrutura.

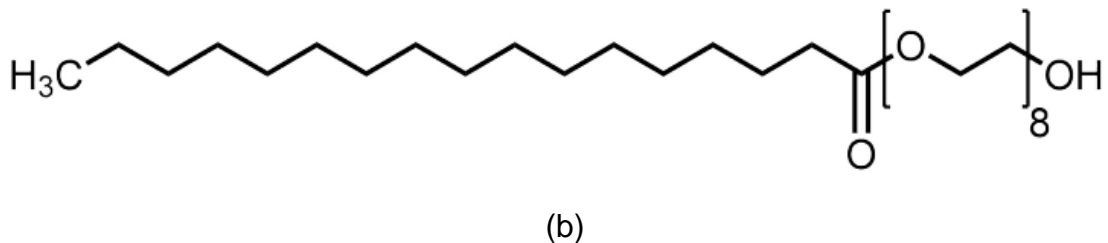
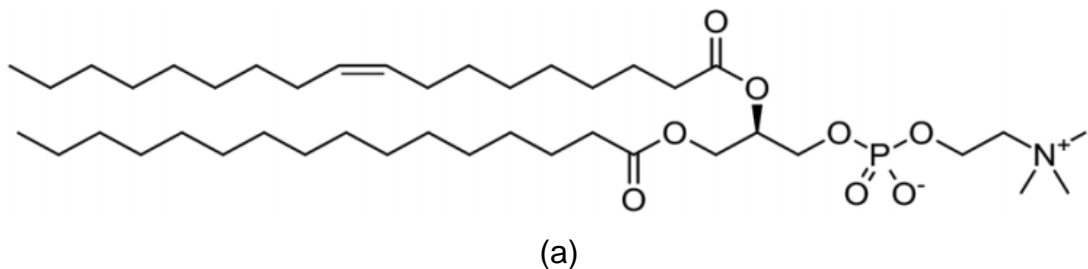
É interessante notar que as bicamadas desses sistemas lamelares são bastante flexíveis e sujeitas a flutuações térmicas, que podem dificultar a incorporação das nanopartículas na camada aquosa e estabilização do compósito.



# 3. Materiais e Métodos

## 3.1 Preparação das amostras

Neste trabalho, foram utilizados dois tipos de surfactantes para preparação das amostras: a lecitina de soja (Figura 24a), comercializada pela empresa Avanti Polar e o Simulsol M45 (Figura 24b), produzido pela empresa SEPPIC. A lecitina é composta por uma mistura de lipídios, majoritariamente de ácidos palmítico e o segundo lipídio predominante é o ácido miristoil. Levando em conta a proporção dos constituintes da lecitina, sua massa específica é de 1,01 g/cm<sup>3</sup>. O Simulsol é um surfactante não-iônico de polietilenoglicol (PEG), composto por uma mistura de ácidos graxos etoxilados. Esse surfactante apresenta uma massa específica de 1 g/cm<sup>3</sup>, ponto de fusão de 28°C a 32°C, cuja fórmula química é representada por C<sub>34</sub> H<sub>68</sub> O<sub>10</sub>.



**Figura 24:** Fórmula estrutural química do surfactante (a) lecitina de soja e (b) Simulsol M45). Figura adaptada da referência [43].

A preparação das amostras foi realizada no Laboratório do Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília, onde foi explorada uma linha de diluição, variando-se as frações volumétricas do surfactante e da água, de forma a obter as quantidades desejadas. A fração volumétrica é obtida através da seguinte equação:

$$\phi_i = \frac{m_i}{\rho_i V_T}$$

onde  $\phi_i$  é a fração volumétrica do constituinte,  $m_i$  é a massa da água ou do surfactante utilizado na preparação da amostra,  $\rho_i$  é a massa específica do constituinte e  $V_T$  é o volume total. No protocolo de preparação das amostras foi utilizado um volume total  $V_T = 100\mu\text{L}$ , onde a pesagem da massa de surfactante foi realizada em uma balança analítica de precisão de 0,1 mg. As amostras foram colocadas em tubos do tipo *ependorf* e em seguida passaram por ciclos de agitação de 20 minutos à uma velocidade de centrifugação de 800 rpm (rotação por minuto) até se obter misturas homogêneas.

Para a preparação do sistema ternário contendo surfactante e nanopartículas, foi utilizada a Laponita RD que é uma argila sintética expansiva. Foi imprescindível preparar inicialmente uma solução de Laponita à 1% de volume. Para isso, utilizou-se 6g de Laponita que foi colocada em uma estufa a uma temperatura de 80°C, durante 15h, para passar por um processo de secagem e retirada de possíveis moléculas de água adsorvidas na superfície das nanopartículas. Em seguida, 500 mL de água tipo 1 foi colocada em um béquer para agitação, onde 5g do pó de Laponita foi adicionado lentamente para evitar a formação de aglomerados. Essa mistura permaneceu sob agitação em uma centrífuga durante 21 h. Alíquotas dessa solução foram utilizadas para hidratar a lecitina e o simulsol nas quantidades desejadas, onde o volume total das amostras foi de  $V_T = 200\mu\text{L}$ . Os processos de homogeneização das amostras, assim como o armazenamento, são os mesmos descritos para as amostras compostas apenas de surfactante e água.

## 3.2 Experimentos de SAXS

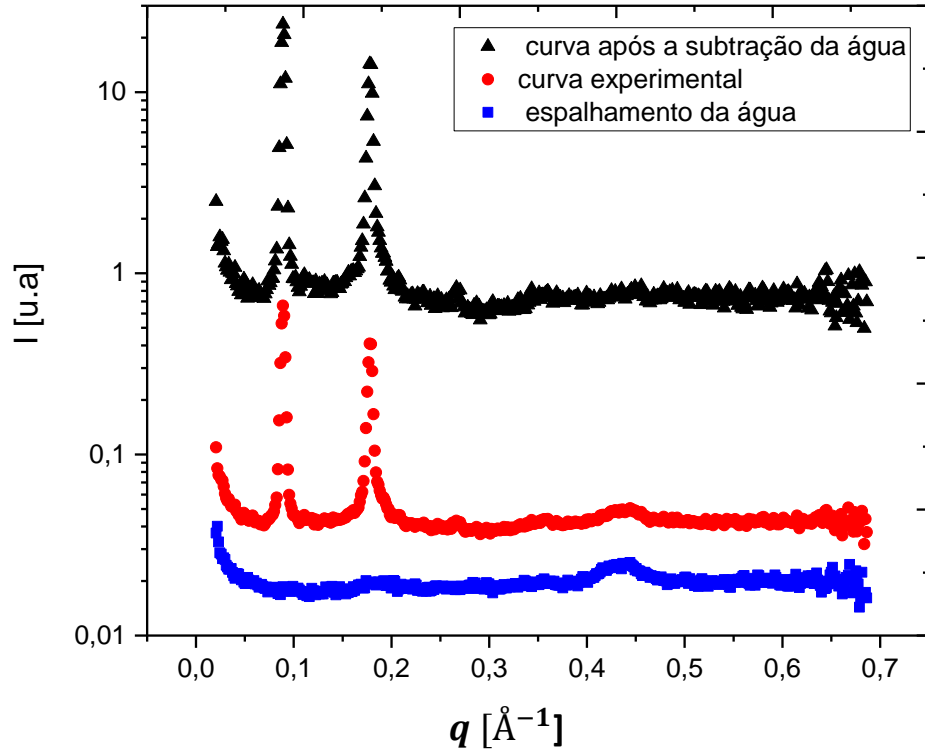
Os experimentos de espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS) foram feitos nas dependências do Laboratório do Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília. As medidas foram realizadas para obter a caracterização das diferentes estruturas. O equipamento utilizado foi o Xeuss 2.0, desenvolvido pela XENOCSS, capaz de efetuar medidas de SAXS/WAXS/GISAXS. A radiação utilizada é produzida por uma fonte de Cu que possui um comprimento de onda em torno de 1,5419 Å. As amostras foram inseridas em capilares de vidro, com espessura de 2,0 mm, e em seguida foram utilizados porta amostras específicos para esses capilares. A distância utilizada entre a amostra e o detector foi de 54,3 cm. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e o tempo de coleta de dados foi de 1h para cada amostra.

A metodologia adotada permite a identificação de domínios no diagrama de fase com estruturas estáveis e seus limites, assim como os parâmetros experimentais que governam a estabilidade desses domínios. Esse é o primeiro passo para a compreensão dos mecanismos físicos relevantes para a formação das diferentes estruturas.

## 3.3 Métodos de tratamento das curvas experimentais de SAXS

Devemos levar em consideração todas as contribuições para a intensidade  $I(q)$ , pois estamos querendo obter informações apenas da fase lamelar. Entretanto, quando preparamos as amostras, as bicamadas de lipídio estão inclusas dentro do capilar de vidro além de estarem imersas em água e o valor da intensidade obtida experimentalmente transporta contribuições do solvente e do porta amostras. Desta maneira, foram feitas aquisições de dados para o capilar

de vidro vazio e para o capilar com solvente, onde os dados foram subtraídos dos dados obtidos da fase lamelar para obtermos o tratamento dos dados. A Figura 25 mostra curvas de espalhamento para a amostra, para o capilar com água e para a amostra subtraída da água.



**Figura 25:** Curvas de espalhamento de SAXS para o simulsol com  $\phi = 0,52$  antes da subtração (círculos), após a subtração (triângulos) e curva de espalhamento da água (quadrado).

Matematicamente, o procedimento para obter a intensidade tratada é realizado da seguinte maneira:

$$I(q) = \frac{I}{\alpha \cdot \Delta t \cdot T \cdot e} \quad (13)$$

onde  $I$ ,  $T$ ,  $e$  e  $\Delta t$  se referem, respectivamente, à intensidade de espalhamento, coeficiente de transmissão, espessura da amostra irradiada e tempo de

exposição. O fator  $\alpha$  está relacionado com parâmetros instrumentais e seu valor foi obtido através de calibração. O coeficiente de transmissão foi calculado através da seguinte equação

$$T = \frac{I - I_b}{I_0 - I_b} \quad (14)$$

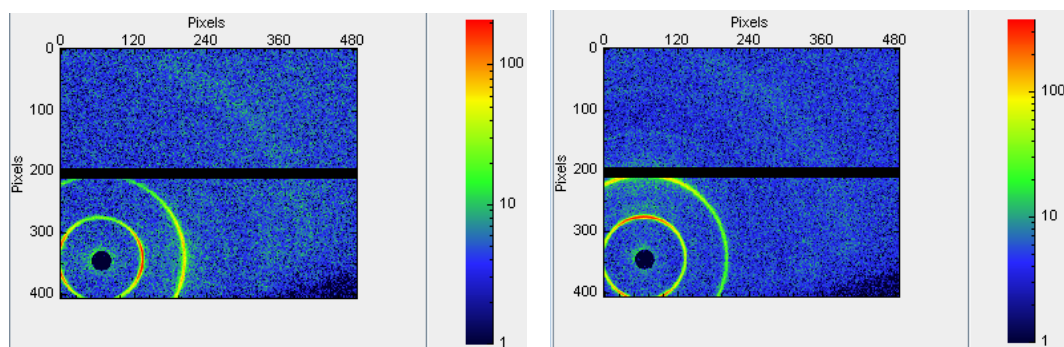
onde  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente e  $I_b$  é o *background*.

## 4 Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos do estudo estrutural de fases lamelares utilizando a técnica de espalhamento de raios x a baixo ângulo (SAXS). Primeiro, será abordada a fase lamelar composta apenas por Simulsol M45 e logo após serão apresentados resultados referentes à incorporação de Laponita. Em seguida a investigação da incorporação da Laponita também será apresentada para uma fase lamelar formada por lecitina de soja.

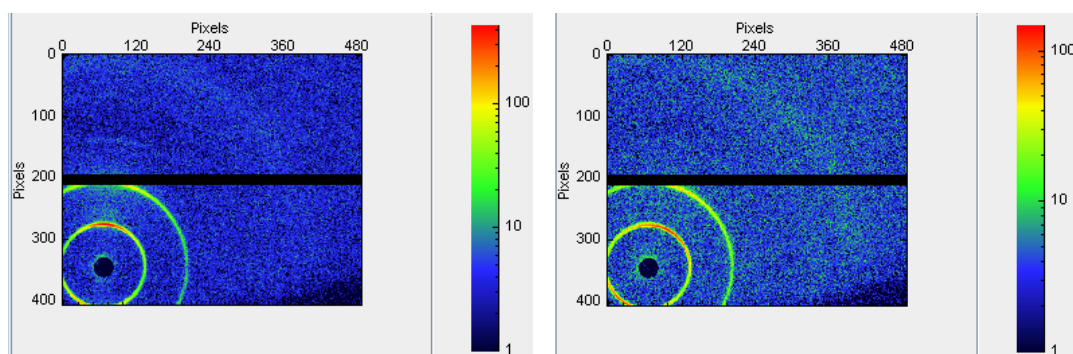
### 4.1 Estudo estrutural da membrana de simulsol M45.

O estudo da membrana lipídica foi realizado utilizando SAXS e o padrão de espalhamento das estruturas lamelares pode ser observado na Figura 26. Nos difratogramas, a intensidade dos anéis não está distribuída de maneira uniforme, indicando uma preferência de orientação da membrana. Esse resultado é causado pela incorporação das amostras nos capilares de vidro pelo processo de centrifugação.



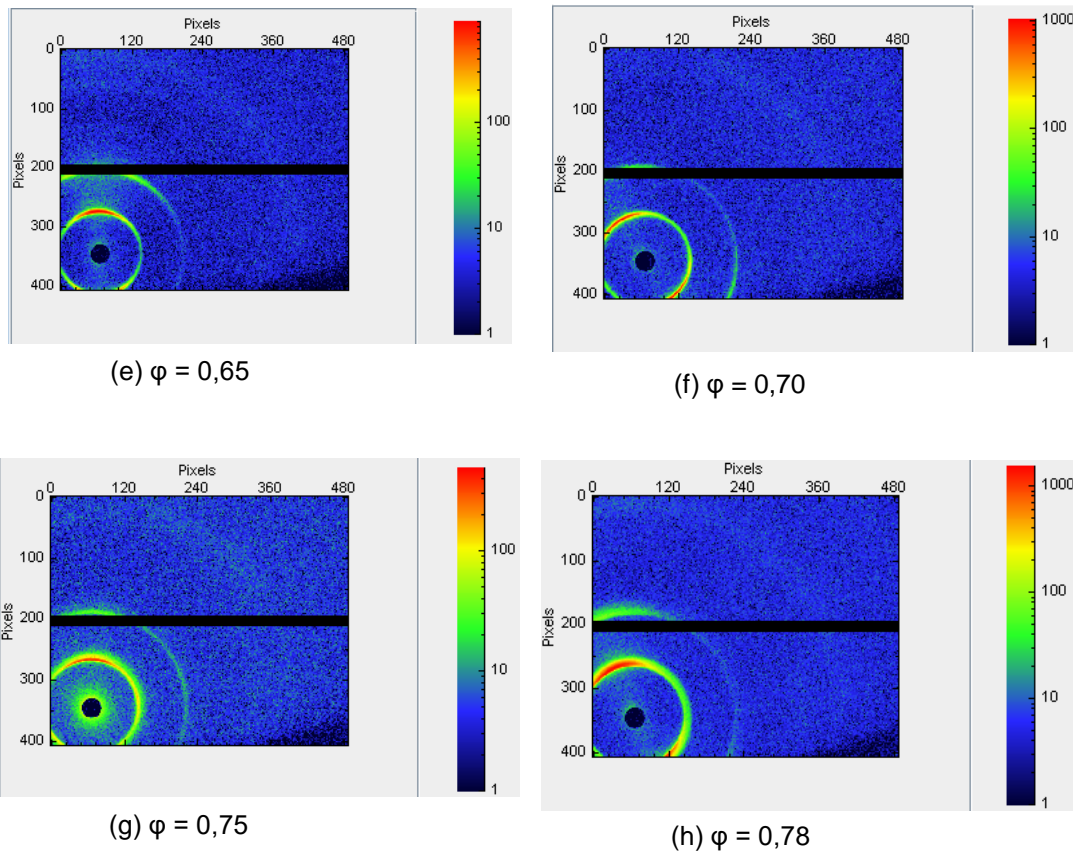
(a)  $\phi = 0,52$

(b)  $\phi = 0,53$



(c)  $\phi = 0,55$

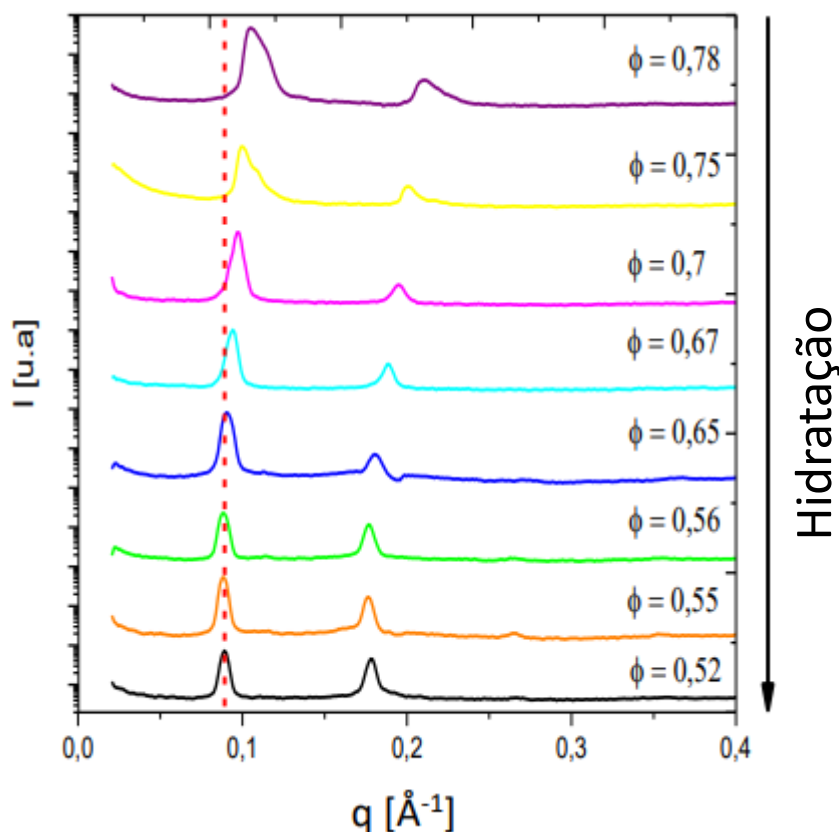
(d)  $\phi = 0,56$



**Figura 26:** Difractogramas obtidos para fases lamelares compostas por Simulsol M 45 para diferentes concentrações de lipídio.

Através da integração dos difractogramas, podemos obter as curvas de espalhamento que representam a intensidade  $I(q)$  em função do vetor de onda  $q$ . Essas curvas de espalhamento, obtidas dos experimentos de SAXS, estão representadas na Figura 27, para diferentes concentrações de lipídio (Ver tabela 2 do Apêndice A). Por questão de visualização, as curvas representam apenas parte do intervalo da concentração de lipídio explorado neste trabalho. As curvas de espalhamento apresentam picos de primeira e segunda ordem que correspondem a um sistema lamelar conforme a relação  $q_n = nq_1$ , onde  $q_n$  está relacionado com o vetor de onda para o pico de  $n$  éxima ordem e  $q_1$  para o pico de primeira ordem. Através dessa relação se pode calcular o período lamelar da membrana pela seguinte equação,  $D = \frac{2\pi}{q_1}$ . A fase lamelar permanece para todo o

domínio estudado. É possível observar que à medida que se aumenta a concentração de lipídio, os picos se deslocam para valores mais altos do vetor de onda  $q$  indicando a diminuição do período lamelar.

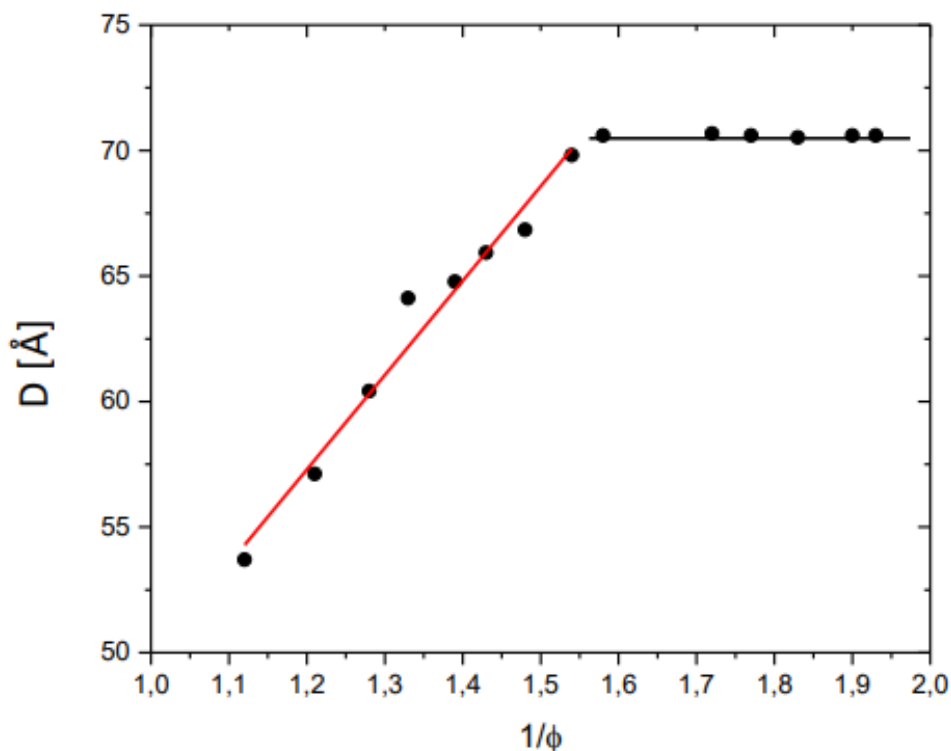


**Figura 27:** Curvas de espalhamento para fases lamelares formadas por Simulsol variando a concentração do surfactante. A linha vermelha tracejada é apenas um guia para os olhos.

Através da análise da posição dos picos é possível determinar a distância de repetição entre as bicamadas. O comportamento do período lamelar  $D$  em função de  $1/\phi$  é apresentado na Figura 28 e duas regiões distintas podem ser claramente observadas. Na primeira região, para  $1,12 < \frac{1}{\phi} < 1,54$ , o período lamelar está variando de  $53,7 \text{ \AA}$  a  $69,8 \text{ \AA}$  e segue um comportamento linear de acordo com a lei de diluição (4), onde o coeficiente angular da reta nos fornece a espessura da bicamada ( $\delta_m \approx 38 \text{ \AA}$ ). Na segunda região, para  $1,58 < \frac{1}{\phi} < 1,93$ , a



periodicidade lamelar se mantem constante em torno de 70,59 Å indicando o limite de hidratação da membrana.

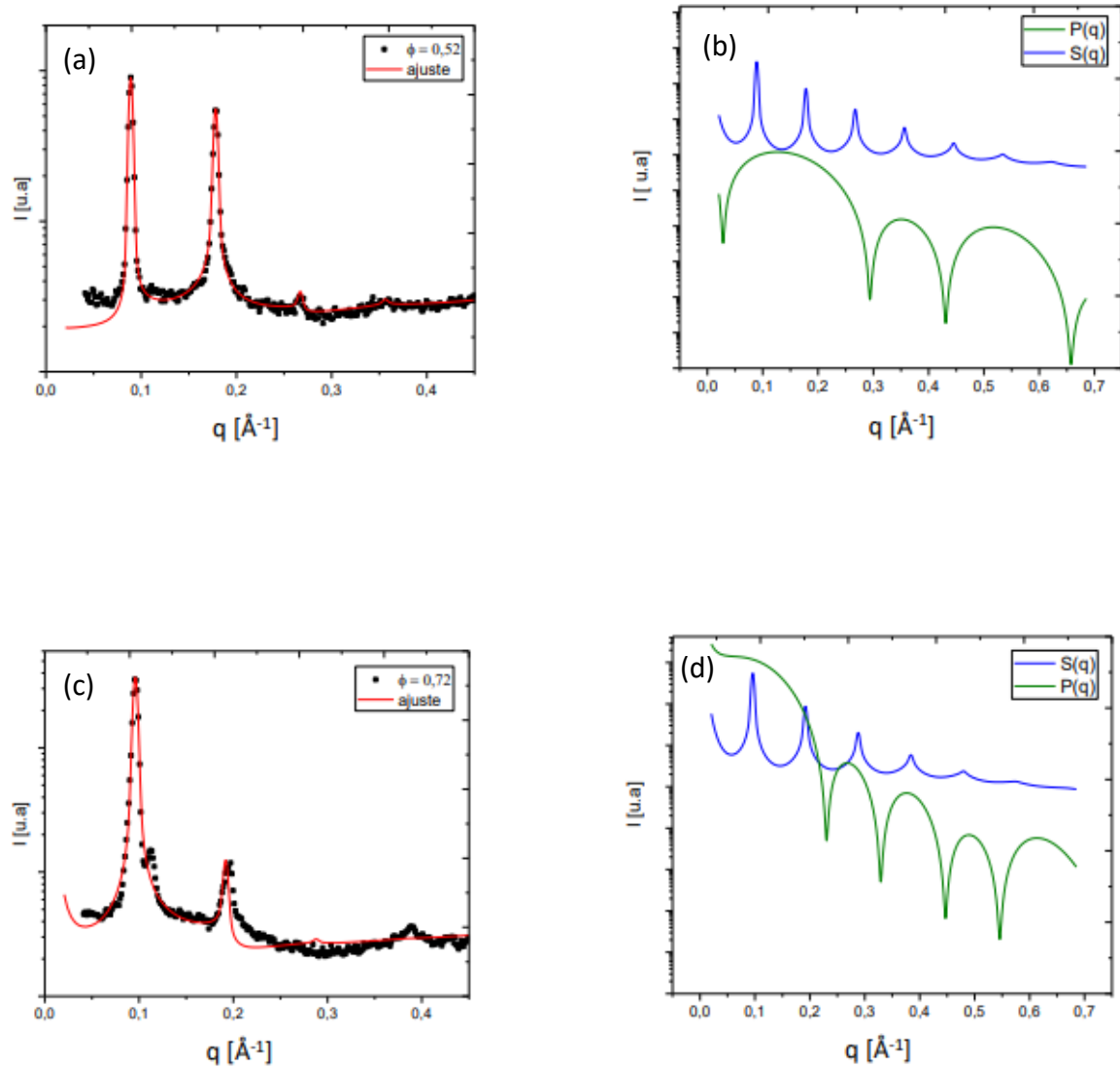


**Figura 28:** Comportamento da periodicidade lamelar ( $D$ ) em função de  $1/\phi$ . A linha vermelha representa o ajuste linear e a linha preta é apenas um guia para os olhos.

Os dados experimentais de espalhamento foram ajustados pelo método de deconvolução de gaussianas descrito na seção 2.5.2, onde para cada curva foi possível obter o fator de forma  $P(q)$  e o fator de estrutura  $S(q)$ . A Figura 29 mostra as curvas de espalhamento e seus respectivos ajustes para amostras no regime diluído (29a e 29b) e concentrado (29c e 29d).

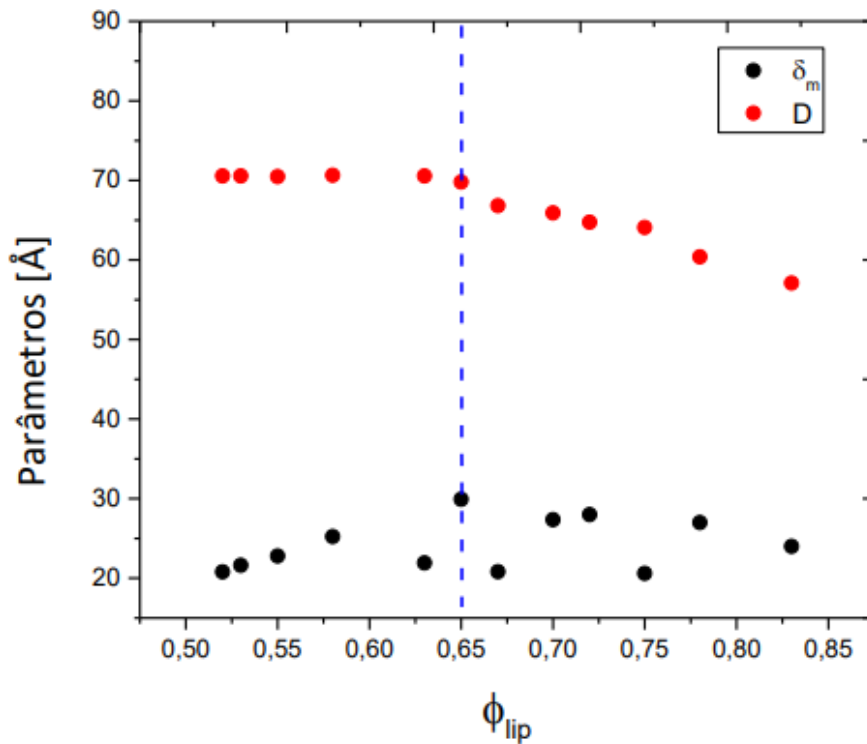
Os resultados obtidos mostram que o fator de estrutura  $S(q)$ , que carrega informações do ordenamento da bicamada, não é alterado pela variação da concentração de surfactante indicando que a fase lamelar permanece a mesma. Podemos notar também que os picos de  $S(q)$  do regime diluído e concentrado se deslocam conforme o esperado. Para a região mais hidratada, os picos se deslocam para valores menores do vetor de onda  $q$ . Na região mais concentrada,

os picos se deslocam para valores maiores de  $q$ . Para o caso do fator de forma  $P(q)$ , podemos notar que ele não se mantém constante com a hidratação do sistema, indicando que a estrutura da bicamada sofre alterações.



**Figura 29:** Curvas de espalhamento e seus respectivos ajustes para amostras no regime diluído (a e b) e concentrado (c e d). Os círculos pretos representam os dados experimentais e a linha vermelha os ajustes. A linha azul representa o fator de estrutura  $S(q)$  e a linha verde o fator de forma  $P(q)$ .

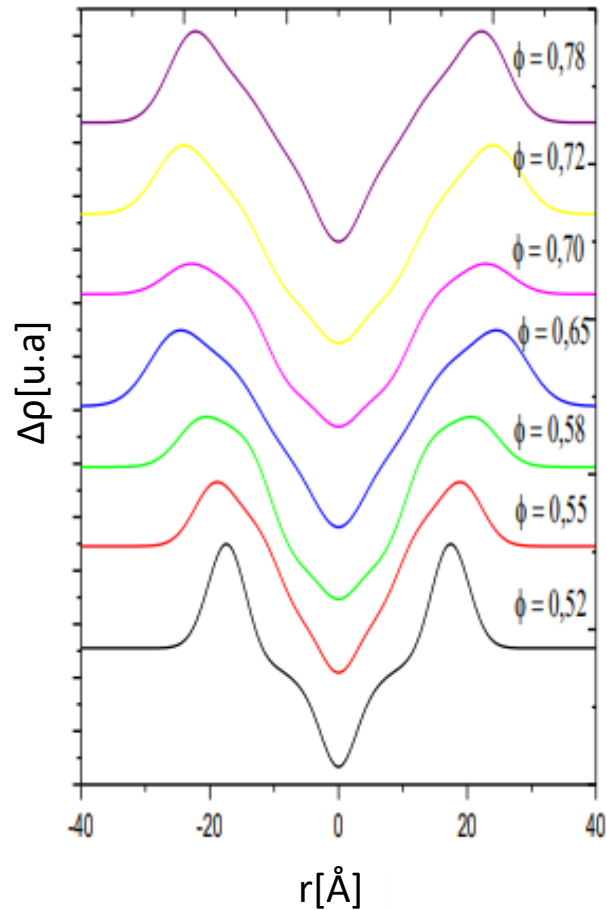
O ajuste dos dados experimentais também nos fornece o período lamelar (D) e a espessura da bicamada ( $\delta_m$ ) (Ver tabela 5 do Apêndice A). O comportamento desses parâmetros em função de  $\phi$  está descrito na Figura 30. Nessa figura, é possível observar que a espessura da bicamada apresenta valores entre 20 Å e 30 Å. No regime mais hidratado,  $0,52 < \phi < 0,65$ , o período lamelar se mantém constante e para a região  $0,67 < \phi < 0,83$ , a periodicidade lamelar apresenta um decaimento. Os valores de D fornecidos pelo ajuste são correspondentes ao calculado pela posição do pico de Bragg.



**Figura 30:** Periodicidade lamelar (D) e espessura da bicamada ( $\delta_m$ ) em função de  $\phi$ . A linha tracejada azul separa a região mais diluída (limite de diluição) da região mais concentrada.

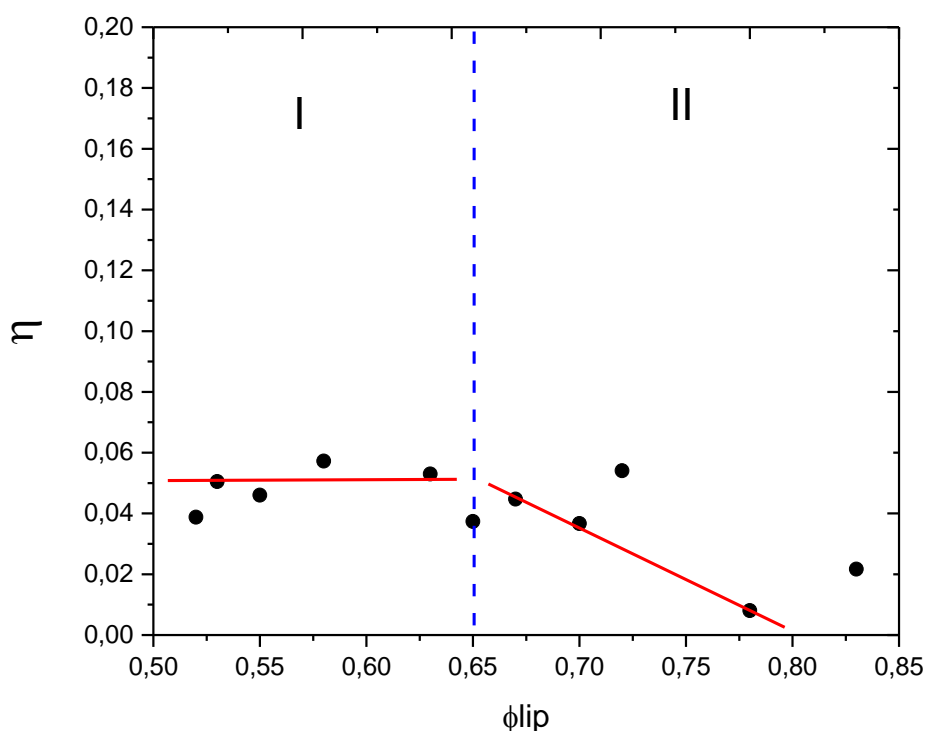
O perfil de densidade eletrônica obtido através do método de deconvolução de gaussianas para diferentes concentrações de surfactante está representado na Figura 31. No regime mais concentrado de surfactante, os picos que representam

a parte polar da bicamada são mais largos e à medida que se aumenta a hidratação do sistema, os picos se tornam mais finos.



**Figura 31:** Perfil de densidade eletrônica para diferentes concentrações de surfactante.

Outro parâmetro obtido através do ajuste das curvas experimentais é o parâmetro de Caillé ( $\eta$ ) que nos fornece informações sobre as propriedades elásticas da membrana. Na Figura 32, podemos observar o comportamento desse parâmetro em função de  $\phi$ , onde existem duas regiões. Na região I, o parâmetro de Caillé ( $\eta$ ) é praticamente constante no local que corresponde ao máximo de hidratação. Na região II,  $\eta$  diminui com o aumento da concentração de lipídio, pois se trata de um regime mais confinado. Dessa forma, a periodicidade lamelar diminui fazendo com que as flutuações sejam menores, tornando a membrana mais rígida.



**Figura 32:** Parâmetro de Caillé, obtido pelo método de deconvolução de gaussiana [61], em função de  $\phi$ .

### Discussão dos resultados

Nesta seção os resultados apresentados são referentes à investigação das propriedades estruturais da fase lamelar de simulsol em solução aquosa. Diferentes composições da membrana foram preparadas variando a fração volumétrica de lipídios e permitem variar o período lamelar entre 53,7 Å e 70,59 Å.

Os resultados apresentados foram obtidos através do ajuste utilizando o modelo de deconvolução de gaussianas que apresenta uma vantagem em relação a outros ajustes pois ele nos fornece a espessura da bicamada por meio do perfil da densidade eletrônica.

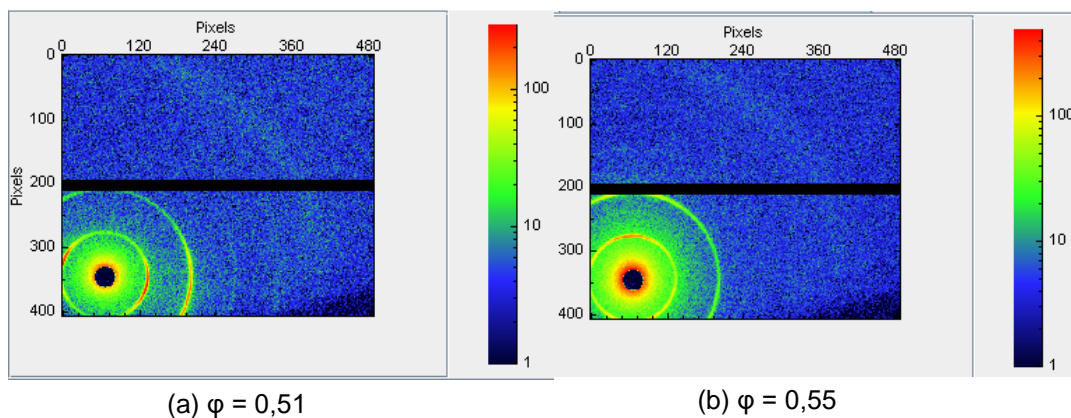
Foi observado que o fator de estrutura se mantém constante em todo o domínio estudado, pois a membrana permanece na fase lamelar em todos os regimes. Os resultados mostram que a variação da concentração de surfactante afeta a estrutura da membrana podendo esta ficar mais estendida ou mais comprimida alterando suas propriedades elásticas.

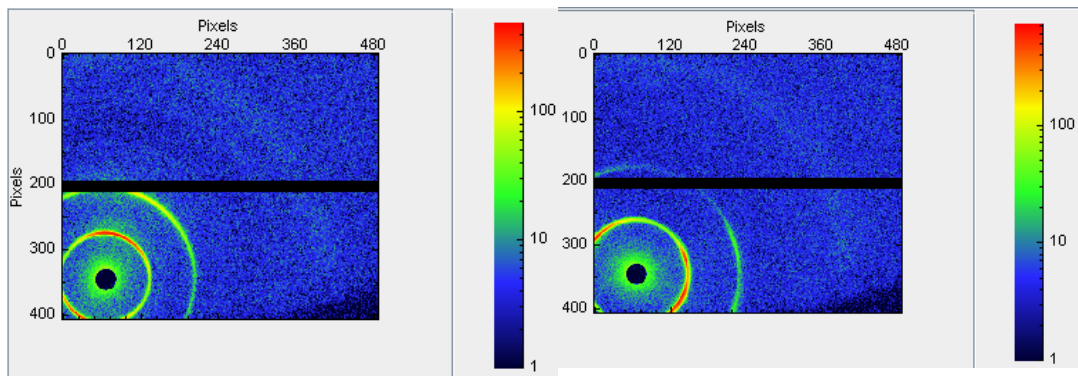
No regime de maior concentração, o parâmetro de Caillé que descreve as propriedades elásticas varia, indicando que as forças atrativas e repulsivas do sistema estão competindo entre si. Na região que o parâmetro de Caillé se mantém constante, mesmo com o aumento da hidratação, é provável que as moléculas de água inseridas passem a se ligar fortemente ao grupo polar.

## 4.2 Estudo estrutural da membrana de simulsol M45 dopada com nanopartículas de Laponita.

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para um sistema ternário formado por Simulsol M45 e solução de Laponita à 1% em volume, onde a análise dos dados experimentais foi obtida por SAXS e os ajustes (Ver tabela 6 do Apêndice A) feitos através do método de deconvolução de gaussianas.

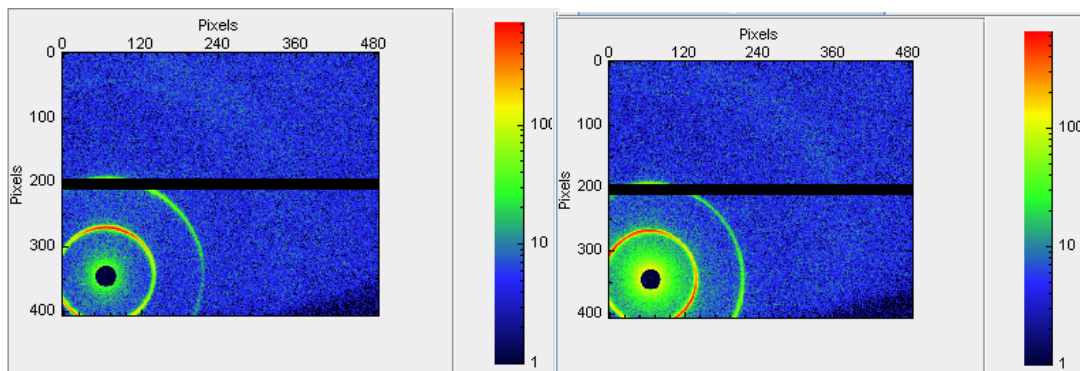
Padrões de difração da fase lamelar dopada com nanopartículas de Laponita foram obtidos e estão representados na Figura 33. Os difratogramas evidenciaram que a maioria das amostras é bem orientada e esse comportamento se repete para diferentes concentrações de surfactante.





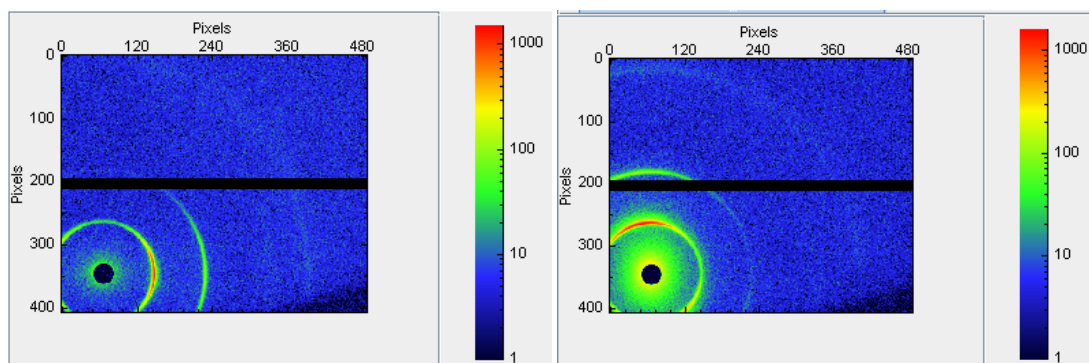
(c)  $\phi = 0,60$

(d)  $\phi = 0,65$



(e)  $\phi = 0,68$

(f)  $\phi = 0,70$



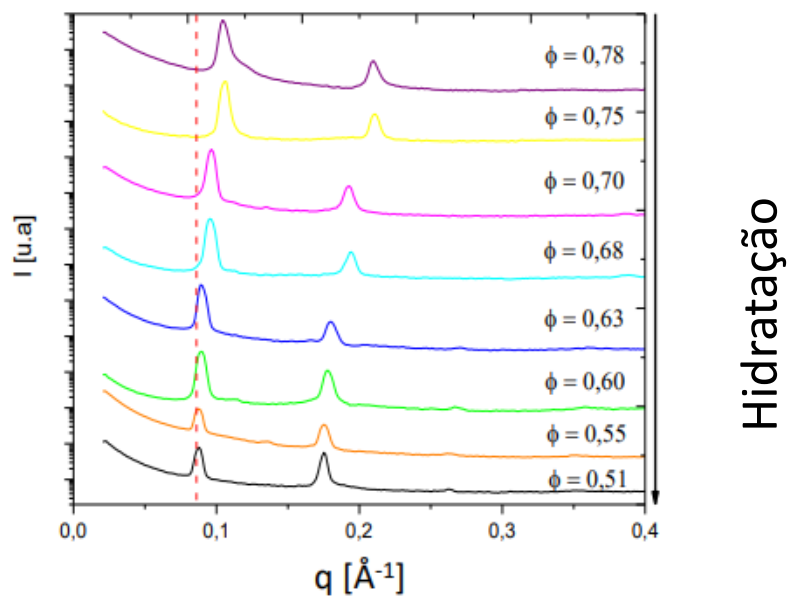
(g)  $\phi = 0,75$

(h)  $\phi = 0,78$

**Figura 33:** Difractogramas obtidos para fases lamelares compostas por Simulsol M45 e Laponita para diferentes concentrações de lipídio.

Na Figura 34 estão representadas as curvas de espalhamento para o sistema dopado com Laponita variando a concentração de surfactante (Ver tabela 3 do Apêndice A). Essa figura apresenta apenas o resultado de 8 curvas de espalhamento por questão de visibilidade. Ao compararmos esses resultados com os obtidos para o sistema formado por simulsol M45 e água (sistema puro) é possível observar que a linha de base das curvas de espalhamento é diferente da fase lamelar pura. Essa linha passa a ter uma inclinação típica do espalhamento das nanopartículas de Laponita dispersas em água e os picos se mantêm com a característica da fase lamelar, para diferentes concentrações de surfactante, seguindo a relação  $q_n = nq_1$ .

É possível perceber que à medida que se aumenta a concentração de surfactante, os picos se deslocam para a direita indicando a diminuição da periodicidade lamelar. Além disso, podemos notar que a intensidade do pico de primeira ordem é mais intensa para o regime concentrado, enquanto que no regime mais diluído essa intensidade diminui, denotando uma contribuição maior das nanopartículas de Laponita no sistema.

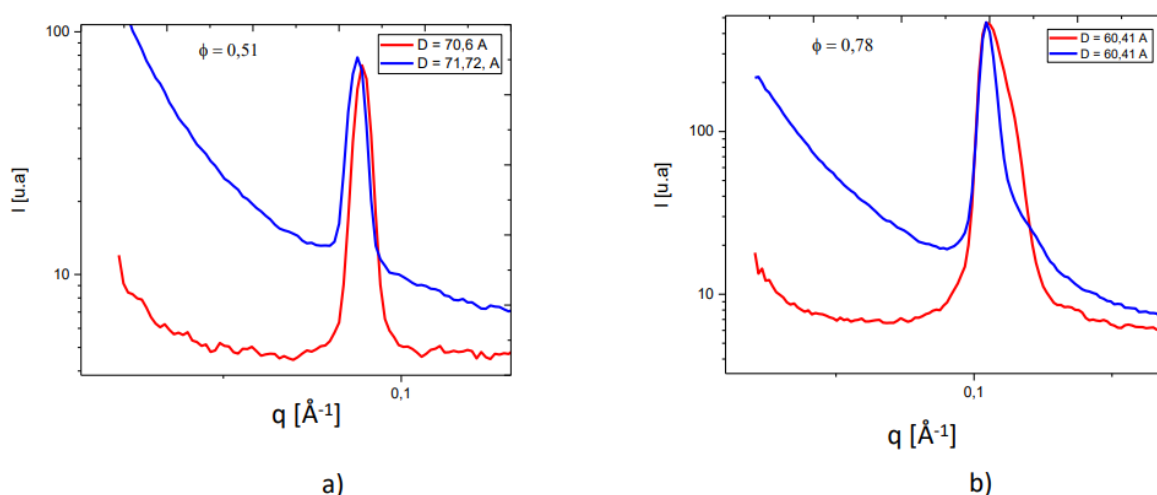


**Figura 34:** Curvas de espalhamento para amostras de simulsol M45 dopada com nanopartículas de Laponita à 1% de volume, variando a concentração de surfactante. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos.



A Figura 35 mostra a comparação entre curvas de espalhamento para amostras com simulsol M 45 e água (linha vermelha) e amostras de simulsol M45 dopadas com partículas de Laponita (linha azul) com a mesma fração volumétrica.

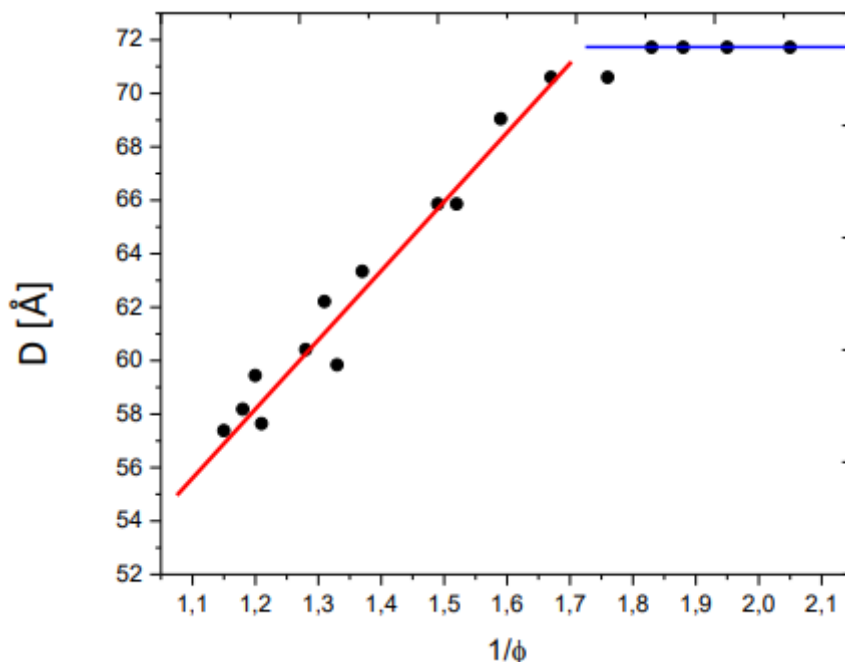
Na região de maior hidratação, a posição do pico de primeira ordem para o sistema dopado com as partículas está deslocada para valores menores do vetor de onda  $q$  se comparado com o sistema de surfactante puro. No regime mais concentrado, o período lamelar das bicamadas não é alterado e a presença das nanopartículas não perturba o sistema.



**Figura 35:** Curvas de espalhamento para amostras de simulsol puro e simulsol dopado com nanopartículas de Laponita com mesma fração volumétrica  $\phi$ . As curvas de espalhamento azul estão relacionadas com o sistema dopado com partículas e as linhas vermelhas representam o sistema de simulsol puro. O gráfico da esquerda representa o regime diluído e o da direita o regime concentrado.

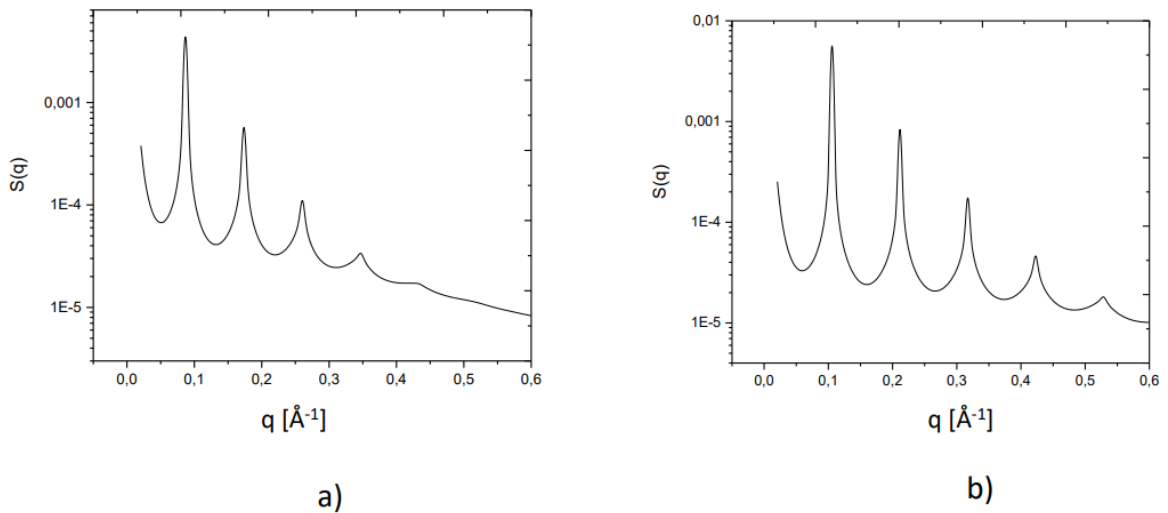
O comportamento do período lamelar em função da hidratação está representado na Figura 36, para diferentes composições da membrana. É possível observar duas regiões para o comportamento de  $D$ , como no caso do simulsol puro. Na região I, regime concentrado de surfactante, a evolução do período lamelar apresenta uma dependência linear com  $1/\phi$ , indicando que o aumento de  $D$  ocorre devido à hidratação da fase lamelar, essa região

corresponde à periodicidade lamelar variando de 57,38 Å a 70,6 Å e a reta que ajusta os pontos não passa pela origem. Na região II, a periodicidade permanece constante em torno de 71,72 Å indicando o limite de hidratação.



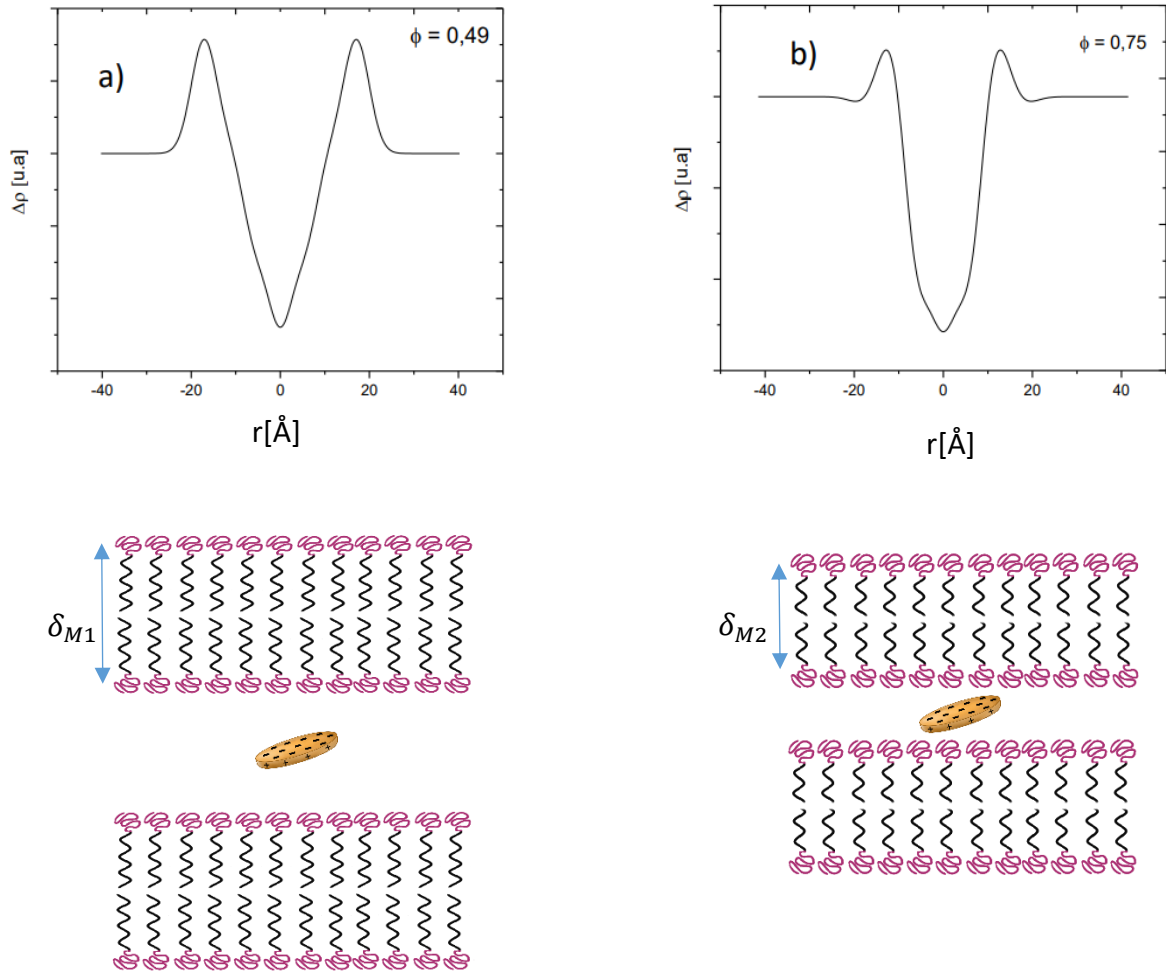
**Figura 36:** Período lamellar (D) em função da hidratação.

A Figura 37 mostra o comportamento do fator de estrutura  $S(q)$  obtido através de ajustes das curvas de espalhamento no sistema ternário simulsol/água/Laponita para o regime diluído (37 a) e concentrado (37 b). No gráfico podemos perceber que os picos se deslocam para valores maiores de  $q$  no regime concentrado (D menor) e para valores menores de  $q$  no regime diluído (D maior). O decaimento da intensidade dos picos é observado em ambos os regimes e está relacionado com as flutuações das bicamadas em torno da posição de equilíbrio, porém é possível observar que para o regime diluído esse decaimento ocorre de forma mais brusca, indicando flutuações de ondulações da membrana. Esse comportamento era esperado uma vez que no regime de maior hidratação o período lamelar aumenta fazendo com que a bicamada se torne menos rígida.



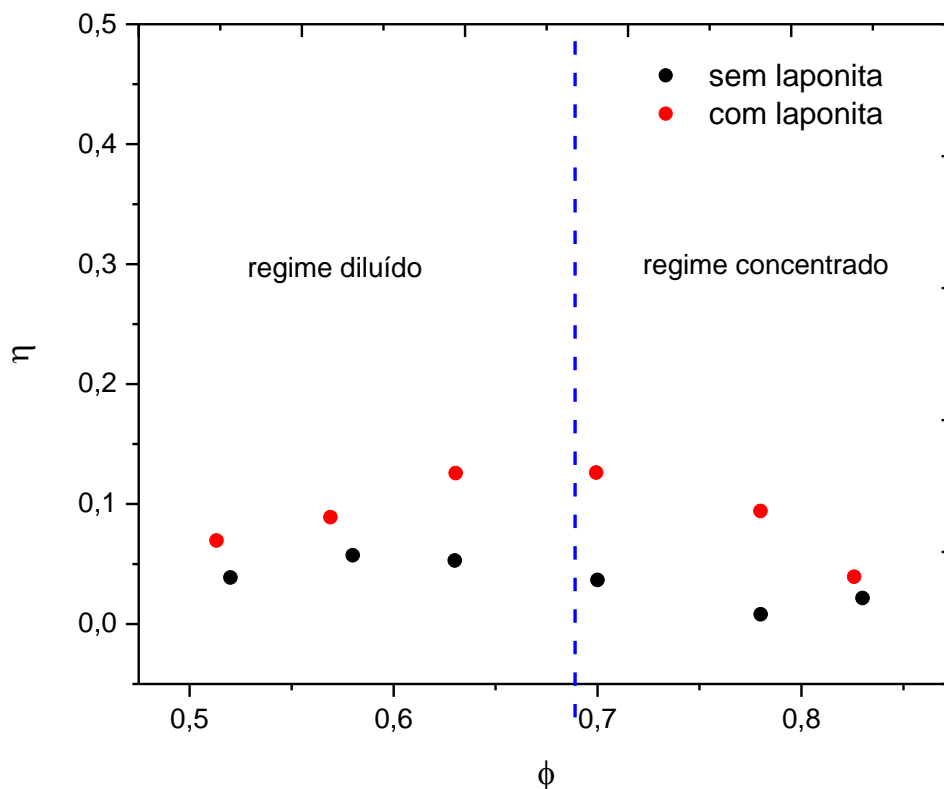
**Figura 37:** Fator de estrutura  $S(q)$  em função do vetor espalhamento  $q$  para (a) regime diluído e (b) regime concentrado.

O contraste de densidade eletrônica é outro parâmetro obtido através dos ajustes utilizando o método de deconvolução gaussiana [61] e está representado na Figura 38 para o regime diluído (a) e concentrado (b), onde a partir desse perfil é possível encontrar a espessura da bicamada. No regime diluído, a espessura da bicamada corresponde à  $40,9 \text{ \AA}$  e à medida que aumentamos a concentração de surfactante no sistema a espessura da bicamada diminui chegando à  $31 \text{ \AA}$ . A representação da configuração das bicamadas nos regimes diluído e concentrado está na Figura 38.



**Figura 38:** Perfil de contraste de densidade eletrônica e representação esquemática das fases lamelares para (a) regime diluído ( $\delta_{M1} = 40,9 \text{ \AA}$ ) e (b) regime concentrado ( $\delta_{M2} = 31 \text{ \AA}$ ).

Na Figura 39, está ilustrada a comparação do comportamento do parâmetro de Caillé em função da concentração de surfactante ( $\phi$ ), para ajustes obtidos das curvas experimentais. O estudo de SAXS revelou que a presença da Laponita aumentou o parâmetro de Caillé, indicando o aumento do período lamelar com a inclusão das nanopartículas, fazendo com que as bicamadas se tornem menos rígidas.



**Figura 39:** Valores do parâmetro de Caillé ( $\eta$ ) obtidos pelo método de deconvolução de gaussianas em função de  $\phi$ . Os círculos vermelhos correspondem ao sistema com Laponita e os círculos pretos estão relacionados com o sistema sem Laponita. A linha tracejada azul está delimitando os dois regimes.

### Discussão dos resultados

Uma fase lamelar de simulsol foi utilizada para inserir nanopartículas de Laponita e os resultados obtidos mostraram que a fase lamelar foi conservada em todo o domínio na presença das partículas.

As posições dos picos de Bragg são deslocadas para valores menores do vetor de onda  $q$  no regime mais hidratado, indicando uma forte interação repulsiva entre partículas resultando no aumento do período lamelar. Foi possível observar

que o período lamelar atinge um valor maior do domínio de diluição se comparado ao sistema de simulcol puro, devido a inserção das partículas de Laponita.

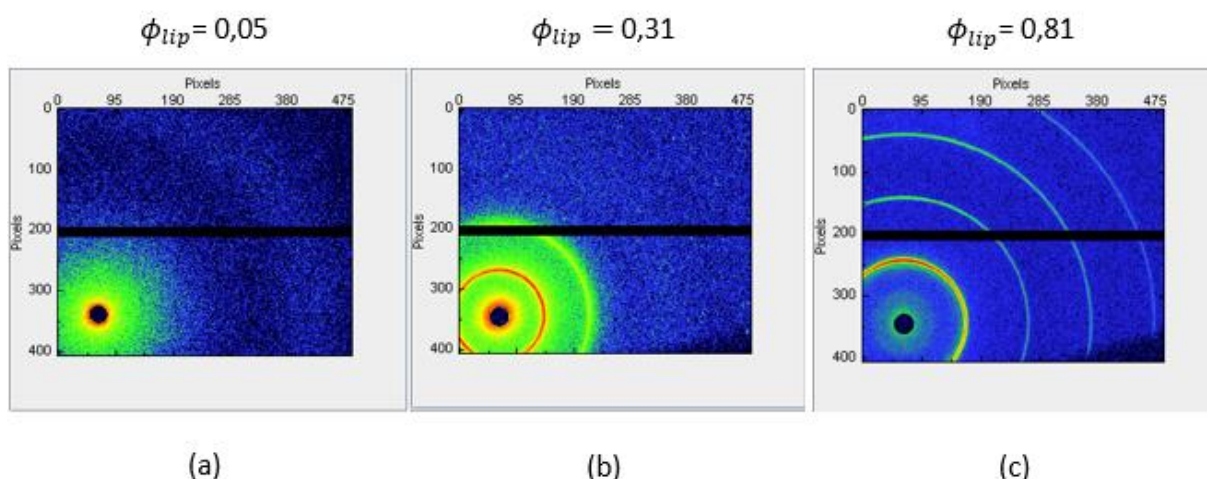
A presença das partículas na membrana provoca alterações nas propriedades elásticas da fase lamelar que corresponde ao comportamento do parâmetro de Caillé. Observa-se que o parâmetro de Caillé aumenta com a inclusão da Laponita mostrando que o período lamelar sofre um acréscimo fazendo com que ocorra também um aumento nas flutuações térmicas.

### 4.3 Estudo estrutural da membrana de lecitina dopada com nanopartículas de Laponita.

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para o sistema ternário formado por lecitina e solução de Laponita à 1% em volume. A análise dos dados experimentais foi obtida por SAXS e os ajustes foram feitos através do programa Sasview (Ver tabela 4 do Apêndice A).

Experimentos de SAXS foram realizados, e a partir deles foi possível identificar três tipos de estruturas de acordo com o padrão de espalhamento observado. Para amostras mais diluídas, a estrutura correspondente será denominada como isotrópica (Figura 40a).

À medida que a concentração de lipídios aumenta observa-se o aparecimento de um anel difuso (Figura 40b). Esse anel indica algum tipo de ordenamento posicional, porém de curto alcance. Para algumas amostras, esse espalhamento é anisotrópico, e parece estar ligado ao alinhamento imposto a amostra no momento em que o capilar de Raios X é preparado e passa por um processo de centrifugação. O fluxo no interior do capilar eventualmente promove o alinhamento de alguns domínios. Essa estrutura será identificada provisoriamente como nemática.



**Figura 40:** Difratoogramas obtidos para amostras de fase lamelar de lecitina dopadas com nanopartículas de Laponita que caracterizam as estruturas observadas; (a) isotrópica (b) nemática e (c) lamelar.

No domínio mais concentrado de lipídio, a distância entre as bicamadas diminui, e estabelece-se um ordenamento de longo alcance, que se traduz por anéis mais estreitos, e ordens superiores de difração (Figura 40c). A indexação dos picos permite identificar essa estrutura como lamelar.

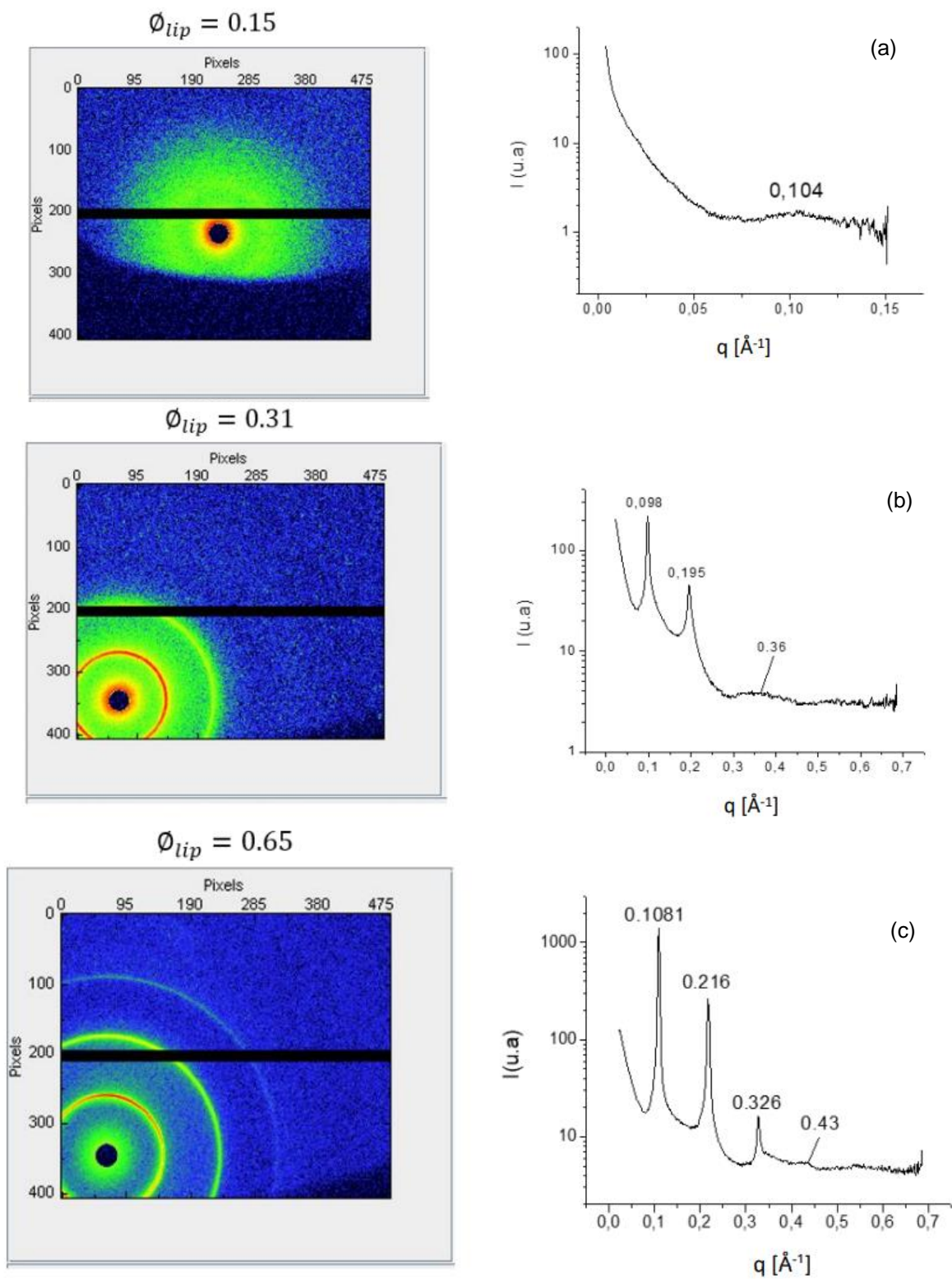
Na Figura 41 são apresentadas algumas das imagens obtidas, com a respectiva curva de espalhamento  $I(q)$ , para diferentes composições da fase lamelar (ver Tabela 1 no Apêndice A), contendo 1% de partículas de Laponita em fração volumétrica, que corresponde ainda a fase isotrópica das partículas no solvente.

No regime diluído observa-se um pico difuso (Figura 41a) em  $q = 0.104 \text{ \AA}^{-1}$ , que corresponde a periodicidade de  $60 \text{ \AA}$ . No sistema lamelar de lecitina pura essa fração volumétrica de lipídio ( $1/\phi_{lip} = 6.66$ ) corresponderia a fase lamelar no limite de hidratação com periodicidade de  $62 \text{ \AA}$ . Portanto, a presença das partículas de Laponita entre as bicamadas promove aumento da interação atrativa reduzindo a distância de separação.

Na Figura 41b observa-se a presença de dois picos referentes a estrutura lamelar e um pico difuso em  $q = 0.36 \text{ \AA}^{-1}$ . Esse pico pela sua posição e forma, não pode ser atribuído a estrutura lamelar e deve estar relacionado a presença das nanopartículas. Observa-se ainda que o decaimento da intensidade de espalhamento (Figura 41b e 41c) não tem o mesmo comportamento observado para a fase lamelar de lecitina pura. Essa é uma evidência de que a intensidade de espalhamento  $I(q)$ , deve ter uma contribuição do fator de forma da partícula de Laponita. O pico de terceira ordem da fase lamelar está presente na Figura 42c e observa-se ainda a presença de um pico difuso a  $q = 0.43 \text{ \AA}^{-1}$ .

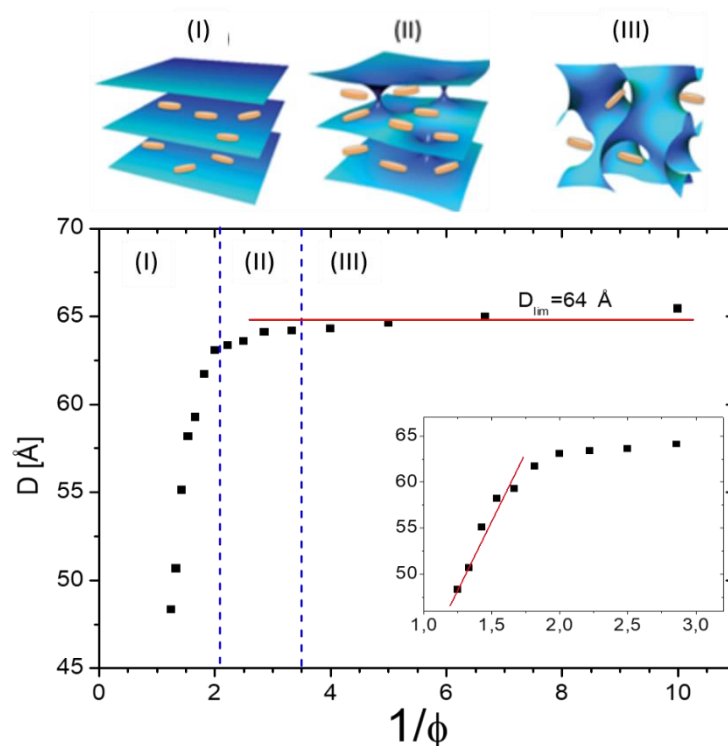
A análise da posição dos picos permitiu a determinação da distância típica entre os objetos que produzem o espalhamento, que é basicamente a distância de repetição entre bicamadas. O comportamento desse parâmetro está ilustrado na Figura 42 e é bastante semelhante ao observado para a lecitina pura [43], embora em algumas regiões ocorra coexistência de duas fases. O período lamelar aumenta linearmente com a hidratação como pode ser visto no gráfico expandido da figura e a inclinação da reta corresponde a mesma espessura de bicamada obtida para o sistema lamelar de lecitina pura [43].





**Figura 41:** Difratogramas e respectivas curvas de espalhamento para fases lamelares com fração volumétrica de partículas da Laponita igual a 1% e aspecto das amostras no tubo ao final da preparação.

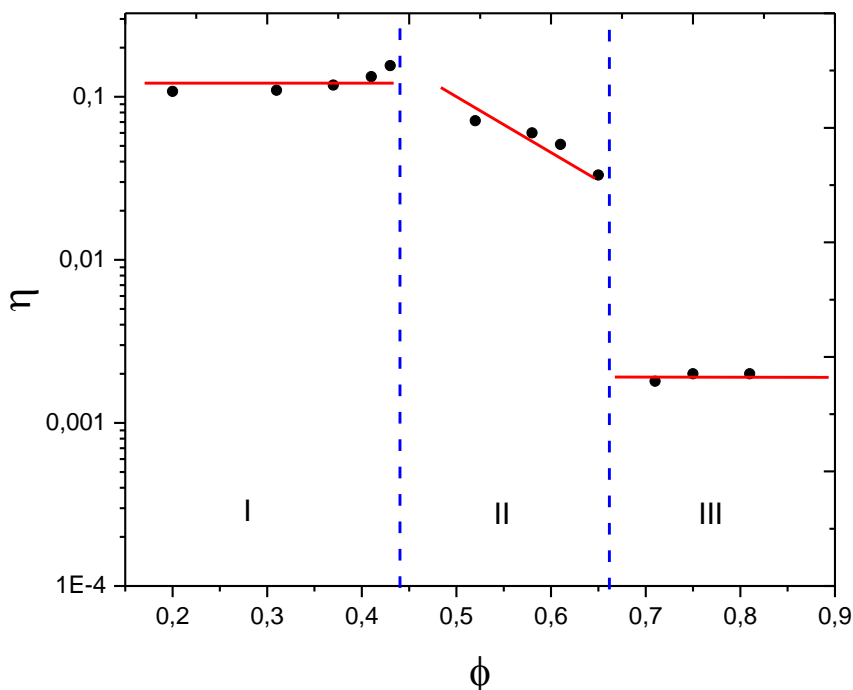
No regime diluído (III), a periodicidade lamelar atinge um valor limite de 64Å que é aproximadamente 2 Å maior do que o sistema lamelar na ausência de partículas de Laponita. As linhas azuis tracejadas no gráfico delimitam as estruturas que foram identificadas pelos padrões de espalhamento e representadas esquematicamente na Figura 38, com a inserção das partículas entre as bicamadas.



**Figura 42:** Evolução do período lamelar em função da hidratação para o sistema lecitina/Laponita. As linhas verticais identificam os domínios de cada uma das estruturas observadas; lamelar (I), nemática (II) e isotrópica (III).

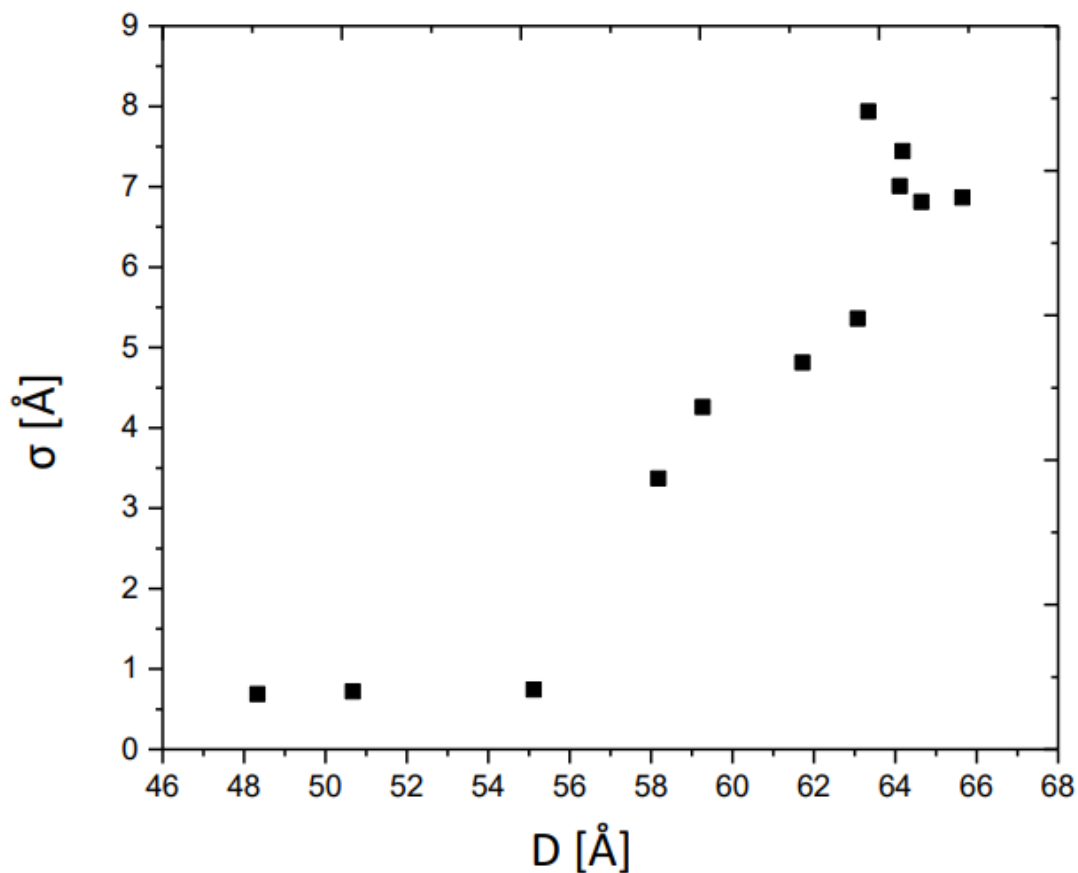
O comportamento do parâmetro de Caillé obtido do ajuste das curvas de espalhamento está ilustrado na Figura 43, onde três regiões podem ser observadas. Na região I (regime diluído), o valor de  $\eta$  é aproximadamente constante. Na região II,  $\eta$  apresenta um decréscimo em função da concentração de surfactante até o valor de  $\phi = 0,65$ . Na região III (regime concentrado), o parâmetro de Caillé exibe um valor constante em torno de 0,002. Esse resultado é cerca de 5 vezes inferior aos resultados encontrados na

literatura para lecitina de soja [43], indicando um aumento na rigidez da bicamada devido à inclusão das nanopartículas.



**Figura 43:** Parâmetro de Caillé em função das diferentes concentrações de surfactante. As linhas azuis tracejadas dividem as regiões e as linhas vermelhas são apenas guia para os olhos.

O comportamento da amplitude média das flutuações ( $\sigma$ ) em função da periodicidade lamellar é apresentado na Figura 44 e está relacionado com a mudança da flexibilidade da membrana devido à inserção da Laponita. Esse resultado é compatível com resultados encontrados na literatura para a lecitina de soja [43] no intervalo de  $D$  compreendido entre  $58 \text{ \AA}$  e  $63 \text{ \AA}$ . Nessa região observa-se um crescimento linear de  $\sigma$  com a hidratação das membranas. No regime mais hidratado, o valor da amplitude de flutuação chega até a ordem de  $8 \text{ \AA}$ , o que é cerca de  $2 \text{ \AA}$  maior que dados da literatura para lecitina de soja [43], porém é da mesma ordem para dados referentes à lecitina de ovo [62]. Por sua vez, na região de maior confinamento (regime concentrado), a amplitude de flutuação é da ordem de  $0,71 \text{ \AA}$  que é aproximadamente 3 vezes menor que valores da literatura [62].



**Figura 44:** Amplitude das flutuações da espessura da bicamada em função da periodicidade lamellar.

### Discussão dos resultados

Nesta seção foram apresentados resultados das propriedades estruturais de um sistema ternário formado por lecitina de soja e solução de Laponita. Observou-se que a fase lamelar não estava presente em todos os domínios de concentração de surfactante e a membranas que apresentaram fase lamelar estavam todas na fase fluida ( $L\alpha$ ).

Para uma mesma fração volumétrica, as posições dos picos de Bragg se deslocam para valores maiores do vetor de onda no sistema dopado com Laponita. Esse comportamento mostra que a presença das nanopartículas entre

as bicamadas afetam a membrana promovendo um aumento da interação atrativa reduzindo assim a distância de separação.

O parâmetro de Caillé está relacionado às flutuações de ondulações e no regime concentrado, apresenta uma redução no seu valor com a incorporação das nanopartículas de Laponita, implicando que houve um aumento da rigidez na bicamada atribuído à presença dos discos. No regime diluído, o valor de  $\eta$  se mantém praticamente constante apontando que as moléculas de água inseridas no sistema se ligaram aos grupos polares.

O comportamento da amplitude de flutuações da membrana pode nos mostrar modificações nas propriedades elásticas da fase lamelar. Com a inserção das nanopartículas de Laponita ao sistema foi possível observar que o valor de  $\sigma$  tem tendência de aumentar com o aumento da periodicidade lamelar no intervalo de  $D$  entre 58 Å e 65 Å, correspondendo a uma diminuição da rigidez da membrana.

Os resultados obtidos revelam mudanças na composição da bicamada, que abrem um novo regime de interação entre as membranas, fazendo com que esse material apresente utilização em remoção de poluentes da água, em cosméticos e encapsulamentos de fármacos.

## 5 Conclusão

Os resultados obtidos demonstraram que é possível a incorporação das partículas de Laponita na fase lamelar mesmo perturbando a membrana e as partículas podem adotar diferentes formas de ordenamento moduladas por um parâmetro experimental que é a hidratação. As nanopartículas só podem ser inseridas no sistema desde que o período lamelar seja maior que a espessura da partícula, entretanto o seu confinamento promove uma interação atrativa que aumenta com a diminuição da camada aquosa da membrana.

A caracterização da fase lamelar foi realizada através do espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), onde foi possível observar que a fase lamelar se prolonga por todo o domínio estudado do simulsol. Para o caso da lecitina, a fase lamelar surge apenas para concentrações maiores de surfactante, pois a concentração de moléculas anfifílicas passa a ser muito maior que a concentração miscelar crítica (CMC). A caracterização dos sistemas ternários também foi feita pela técnica de SAXS e nos possibilitou identificar que a presença das nanopartículas de Laponita na membrana causou mudanças estruturais na bicamada.

O método de deconvolução de gaussianas aplicado para análise dos dados experimentais permitiu a determinação do parâmetro de Caillé, que nos dá informações sobre a elasticidade da membrana. O comportamento desse parâmetro revelou que a membrana sofreu mudanças após a inserção de nanopartículas de Laponita para ambos os surfactantes utilizados neste trabalho. Além desse parâmetro foi possível obter conhecimento da espessura da membrana através da análise do perfil de densidade eletrônica, onde esta apresentou variação de acordo com o aumento da hidratação.

Como perspectivas futuras pretende-se investigar a organização das partículas de Laponita no interior das bicamadas através da preparação de amostras orientadas. A orientação da fase lamelar pode ser alcançada por meio

de cisalhamento do produto entre duas placas de mica tomando-se o cuidado em seguida de vedar as bordas para impedir a perda de água. Porém em amostras não orientadas, os domínios da fase lamelar estão orientados aleatoriamente o que dificulta a identificação do ordenamento das partículas de Laponita. Além disso, a baixa concentração de partículas resulta em uma contribuição menor para o espalhamento em relação ao espalhamento dos surfactantes e isso deverá ser levado em conta no desenvolvimento de um modelo para ajuste dos dados experimentais.

Pretende-se também explorar o domínio mais rico em partículas de Laponita para o qual a concentração de partículas em relação a água corresponde a fase nemática (>3% em massa). O grande desafio será a preparação de amostras homogêneas e para isso alguns procedimentos deverão ser testados, eventualmente com evaporação controlada da água em soluções diluídas.

# Referências Bibliográficas

- [1] Maria Isabel Carretero and Gerhard Lagaly., "Clays and health: An introduction.," *Appl. Clay Sci.*, vol. 36, no. 1–3, pp. 1–3, 2007.
- [2] C. Viseras, C. Aguzzi, P. Cerezo, and A. Lopez-Galindo, "Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products," *Appl. Clay Sci.*, vol. 36, no. 1–3, pp. 37–50, Apr. 2007.
- [3] C. Aguzzi, P. Cerezo, C. Viseras, and C. Caramella, "Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations," *Appl. Clay Sci.*, vol. 36, no. 1–3, pp. 22–36, Apr. 2007.
- [4] G. Wang, S. Wang, W. Sun, Z. Sun, and S. Zheng, "Synthesis of a novel illite@carbon nanocomposite adsorbent for removal of Cr(VI) from wastewater," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 57, pp. 62–71, Jul. 2017.
- [5] R. Guégan, E. Veron, L. Le Forestier, M. Ogawa, and S. Cadars, "Structure and Dynamics of Nonionic Surfactant Aggregates in Layered Materials," *Langmuir*, vol. 33, no. 38, pp. 9759–9771, 2017.
- [6] M. Doi, *Soft Matter Physics*. Oxford, 2013.
- [7] C. V. Engelskirchen, S.; Kulkarni, "Scattering methods applied to soft matter.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 3003–3003, 2011.
- [8] P. . Gennes, "Soft matter," *Science (80-. )*, vol. 256, no. 5056, pp. 495, 1992.
- [9] F. N. & L. N. E. R. Teixeira da Silva, E. Andreoli de Oliveira, A. Février, "Supramolecular polymorphism of DNA in non-cationic  $L\alpha$  lipid phases," *Euro Phys*, vol. 34, pp. 83, 2011.
- [10] I. Grillo, P. Levitz, and T. Zemb, "Insertion of small anionic particles in negatively charged lamellar phases," *Langmuir*, vol. 16, no. 11, pp. 4830–4839, 2000.
- [11] I. Grillo, P. Levitz, and T. Zemb, "Insertion of small anisotropic clay particles in swollen lamellar or sponge phases of nonionic surfactant," *Eur. Phys. J. E*, vol. 5, no. 3, pp. 377–386, 2001.
- [12] D. Constantin and P. Davidson, "Lamellar  $L\alpha$  mesophases doped with inorganic nanoparticles," *ChemPhysChem*, vol. 15, no. 7, pp. 1270–1282, 2014.
- [13] A. P. T. and R. R. U.G. K. Wegst, H. Bai, E. Saiz, "Bioinspired structural materials,"



- Nat. Mater*, vol. 14, pp. 23–36, 2015.
- [14] J. I. Dawson and R.O.C. Oreffo, “Clay: New Opportunities for Tissue Regeneration and Biomaterial Design,” *Adv. Mater*, vol. 25, no. 30, pp. 4069, 2013.
- [15] F. BOUGIS, K.; RUBIM, R. LEITE; ZIANE, N.; PEYENCET, J.; BENTALEB, A.; FEVRIER, A.; OLIVEIRA, C. L. P.; ANDREOLI DE OLIVEIRA, E.; NAVAILLES, L.; NALLET, “Stabilising lamellar stacks of lipid bilayers with soft confinement and steric effects,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 38, pp. 7, 2015.
- [16] E. A. GERBELLI, BARBARA B.; RUBIM, RAFAEL L.; SILVA, EMERSON R.; NALLET, FREDERIC; NAVAILLES, LAURENCE; OLIVEIRA, CRISTIANO L. P.; DE OLIVEIRA, “Steric-Induced Effects on Stabilizing a Lamellar Structure,” *Langmuir*, vol. 29, no. 45, pp. 13717–13722, 2013.
- [17] N. B. Ghazi Ben Messaoud, Patrick Le Griel, Sylvain Prévost, Daniel Hermida-Merino, Wim Soetaert, Sophie L. K. W. Roelants, Christian V. Stevens, *Single-Lipid Lamellar Hydrogels: from Gel Engineering to Soft Materials Design*. 2019.
- [18] M. V. and L. A. Virginie Ponsinet, Pascale Fabre, “A small-angle neutron scattering study of the ferrosmectic phase,” *J Phys*, vol. 3, pp. 1021, 1993.
- [19] and T. Z. C. Ménager, L. Belloni, V. Cabuil, M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki, “Osmotic equilibrium between an ionic magnetic fluid and an electrostatic lamellar phase,” *Langmuir*, vol. 12, pp. 3516, 1996.
- [20] Golchi Salamat and Eric W. Kaler, “Colloidal Dispersions in Lyotropic Lamellar Phases,” *Langmuir*, vol. 15, no. 16, pp. 5414–5421, 1999.
- [21] P. F. R. O. L. RAMOS, “Existence, stability and structure of a hexagonal phase doped with nanoparticles,” *Eur. Phys*, vol. 1, pp. 319–326, 1998.
- [22] L. M. S. Li, D. Zur Erlangung, and L. M. S. Li, “Structural Analysis of Cylindrical Particles by Small Angle X-ray Scattering,” pp. 126, 2005, [Online]. Available: <https://epub.uni-bayreuth.de/874/>.
- [23] Cynara Caroline Kern Barreto, “Dispersão de nanopartículas magnéticas em meios complexos biodegradáveis,” 2016.
- [24] P. A. M. Marjolein Dijkstra and Jean-Pierre Hansen, “Statistical model for the structure and gelation of smectite clay suspensions,” *Phys. Rev. E*, vol. 55, no. 3, pp. 3044, 1997.

- [25] P. A. M. M. Dijkstra and J. P. Hansen, "Gelation of a Clay Colloid Suspension," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 11, pp. 2236, 1995.
- [26] B. J. Lemaire and et al., "The measurement by SAXS of the nematic order parameter of laponite gels," *Eur. Lett.*, vol. 59, no. 1, pp. 55–61, 2002.
- [27] E. L. Hansen, S. Jabbari-Farouji, H. Mauroy, T. S. Plivelic, D. Bonn, and J. O. Fossum, "Orientational order in a glass of charged platelets with a concentration gradient," *Soft Matter*, vol. 9, no. 42, pp. 9999, 2013.
- [28] and R. S. Mark Kroon, Gerard H. Wegdam, "Dynamic light scattering studies on the sol-gel transition of a suspension of anisotropic colloidal particles.," *Phys. Rev. E*, vol. 54, no. 6, pp. 6541, 1996.
- [29] J. C. P. Gabriel, C. Sanchez, and P. Davidson, "Observation of nematic liquid-crystal textures in aqueous gels of smectite clays," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 26, pp. 11139–11143, 1996.
- [30] D. W. N. P. A. Forsyth, S. Marcelia, D. J. Mitchell, "Ordering in colloidal systems," *Elsevier*, vol. 9, no. 1, pp. 37–60, 1978.
- [31] Cyntia Larisse Silva da Fonseca, "Estudo da intercalação de água e das transições dos estados de hidratação de nanossilicatos sintéticos," 2018.
- [32] Joseph E. Mayer and S. F. Harrison, "Statistical Mechanics of Condensing Systems," *J. Chem. Phys*, vol. 6, pp. 87, 1938.
- [33] P. W. S. R. Hight Jr, W. T. Higdon, "Small Angle X-ray Scattering Study of Sodium Montmorillonite Clay Suspensions," *J. Chem. Phys*, vol. 33, pp. 1656, 1960.
- [34] M. Morvan, D. Espinat, J. Lambard, and T. Zemb, "Ultrasmall- and small-angle X-ray scattering of smectite clay suspensions," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 82, no. 2, pp. 193–203, Jan. 1994.
- [35] J. T. B. D.W. Thompson, "The nature of Laponite and its aqueous dispersions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 151, no. 1, pp. 236–243, 1992.
- [36] E. L. and P. L. A. Mouchid, A. Delville, J. Lambard, "Phase Diagram of Colloidal Dispersions of Anisotropic Charged Particles: Equilibrium Properties, Structure, and Rheology of Laponite Suspensions," *Langmuir*, vol. 11, no. 6, pp. 1942–1950, 1995.
- [37] I. H. Bechtold, O. Profa, D. Elisabeth, and A. De Oliveira, "Efeitos de Superfície e de Confinamento na Ordem Orientacional de Cristais Líquidos," 2004.

- [38] E. A. O. A. M. Ribas and L. R. Evangelista, A. J. Palangana, "Anchoring strength of a lyotropic nematic liquid Crystal," *Phys. Rev. E*, vol. 51, pp. 6, 1995.
- [39] E. A. O. L. M. Vega and J. J. Bonvent, G. Barbero, "Critical orientational states in lyotropic liquid crystals induced by a magnetic field," *Phys. Rev. E*, vol. 57, pp. 4, 1998.
- [40] V. L. Lorman, E. A. Oliveira, and B. Mettout, "Theory of the gliding-anchoring phase transition in a lyotropic liquid crystal," *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 231, no. 3–4, pp. 283–288, Jul. 1997.
- [41] J. G. G. Meier, E. Sackmann, *Applications of liquid crystals*. 2012.
- [42] Breno Ferraz de Oliveira, "Estudos numéricos da formação e dinâmica de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos," 2012.
- [43] B. B. Gerbelli, "Propriedades estruturais e elásticas de fases lamelares", 2012.
- [44] Rafael Leite Rubim, "Graphene oxide sheets confined within anisotropic fluid matrices," 2018.
- [45] B. W. Ninham, "On progress in forces since the DLVO theory," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 83, no. 1. Elsevier Science Publishers B.V., pp. 1–17, Dec. 01, 1999.
- [46] J. P. G. De Gennes, *The Physics of the liquid crystals*. 1993.
- [47] V. L. F. Husson, H. Mustacchi, "La structure des colloïdes d'association. II. Description des phases liquide–cristallines de plusieurs systèmes amphiphile–eau: Amphiphiles anioniques, cationiques, non-ioniques," *Acta Crystallogr.*, vol. 13, no. 8, pp. 668–677, 1960.
- [48] Chandrashekhar V. Kulkarni, "Lipid crystallization: from self-assembly to hierarchical and biological ordering," *Nanoscale*, vol. 4, pp. 5779–5791, 2012.
- [49] Daniel da Silva Costa, "Projeto e construção de uma câmara para estudos por gisaxs a altas temperaturas e estudo in situ por gisaxs da cinética de crescimento de nanopartículas em filme fino de SiO<sub>2</sub>-Co depositado sobre Si," 2014.
- [50] Giovanni Grassi, "Intercalação de íons em nanossilicatos," 2015.
- [51] S. B. & P. L. Michael Rappolt, Georg Pabst, Gert Rapp, Manfred Kriechbaum, Heinz Amenitsch, Christian Krenn, "New evidence for gel-liquid crystalline phase coexistence in the ripple phase of phosphatidylcholines," *Eur. Biophys. J.*, vol. 29,

- pp. 125–133, 2000.
- [52] S. Tristram-Nagle, H. I. Petrache, and J. F. Nagle, “Structure and interactions of fully hydrated dioleoylphosphatidylcholine bilayers,” *Biophys. J.*, vol. 75, no. 2, pp. 917–925, Aug. 1998.
- [53] S. A. Simon and A. D. Magid, “Steric repulsion between phosphatidylcholine bilayers,” *Biochemistry*, vol. 26, no. 23, pp. 7325–7334, 1987.
- [54] O. LATTE, O. RATKY, “Small angle X ray scattering,” *Acta Polym.*, vol. 36, no. 5, pp. 296–296, 1982.
- [55] Dmitri I. Svergun and Michel H. J. Koch, “Small-angle scattering studies of biological macromolecules in solution,” *Rep. Prog. Phys*, vol. 66, pp. 1735, 2003.
- [56] J. Putnam, C., Hammel, M., Hura, G., & Tainer, “X-ray solution scattering (SAXS) combined with crystallography and computation: Defining accurate macromolecular structures, conformations and assemblies in solution,” *Q. Rev. Biophys.*, vol. 40, no. 3, pp. 191–285, 2007.
- [57] Amanda Dantas de Oliveira, “Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos de blendas de PA6/AES compatibilizadas com copolímero acrílico,” 2014.
- [58] Marcelo Augusto dos Reis, “Aplicação de técnicas de espalhamento de raios X na caracterização estrutural de proteínas e modelagem computacional utilizando vínculos experimentais obtidos por SAXS,” 2013.
- [59] J. F. Nagle, R. Zhang and R. M. Suter, “Theory of the structure factor of lipid bilayers,” *Phys. Rev. E*, vol. 50, no. 6, pp. 5047, 1994.
- [60] R. Laversanne, D. Roux. and F. Nallet, “Modelling X-ray or neutron scattering spectra of lyotropic lamellar phases: interplay between form and structure factors,” *J. Phys. II Fr.*, vol. 3, no. 4, pp. 487 – 502, 1993.
- [61] E. A. Oliveira, J. S. Pedersen, C. L. P. Oliveira, B. B. Gerbelli, E. R. T. Silva, F. Nallet, L. Navailles, “Gaussian deconvolution: a useful method for a form-free modeling of scattering data from mono- and multilayered planar systems,” *J. Appl. Cryst*, vol. 45, pp. 1278–1286, 2012.
- [62] PETRACHE, H. I.; TRISTRAM-NAGLE, S. “Interbilayer interactions determined from high resolution x-ray scattering,” *Biophys. J.*, vol. 74, no. 2, pp. 203, 1998.

# Apêndice A

**Tabela 1:** Composição das amostras preparadas com lecitina contendo 1% de Laponita, e posição dos picos observados. Nas amostras de 2 a 5, a região corresponde a fase lamelar no limite de diluição. Nas amostras de 6 a 13 há coexistência de uma fase lamelar com uma fase líquida isotrópica e as amostras 14 a 16 correspondem a sistemas monofásicos lamelares.

| Amostra | $\varphi$ lecitina | $\varphi$ solução | $q_1(\text{\AA}^{-1})$ | $q_2 (\text{\AA}^{-1})$ | D     |
|---------|--------------------|-------------------|------------------------|-------------------------|-------|
| G02     | 0,1                | 0,91              | 0,0993                 |                         | 65,45 |
| G03     | 0,15               | 0,85              | 0,104                  |                         | 65    |
| G04     | 0,20               | 0,80              | 0,0954                 | 0,192                   | 64,64 |
| G05     | 0,25               | 0,75              | 0,0960                 | 0,192                   | 64,3  |
| G06     | 0,30               | 0,69              | 0,098                  | 0,195                   | 64,18 |
| G07     | 0,35               | 0,63              | 0,0979                 | 0,196                   | 64,11 |
| G08     | 0,40               | 0,59              | 0,098                  | 0,196                   | 63,6  |
| G09     | 0,45               | 0,57              | 0,0993                 | 0,198                   | 63,34 |
| G10     | 0,50               | 0,48              | 0,0997                 | 0,199                   | 63,08 |
| G11     | 0,55               | 0,42              | 0,1018                 | 0,204                   | 61,72 |
| G12     | 0,60               | 0,39              | 0,106                  | 0,2134                  | 59,27 |
| G13     | 0,65               | 0,35              | 0,108                  | 0,216                   | 58,18 |
| G14     | 0,70               | 0,29              | 0,114                  | 0,229                   | 55,12 |
| G15     | 0,75               | 0,25              | 0,124                  | 0,2486                  | 50,67 |
| G16     | 0,80               | 0,19              | 0,1298                 | 0,2603                  | 48,33 |

**Tabela 2:** Composição das amostras preparadas com silmulsol M45 e água, e a posição dos picos observados.

| Amostras | $\phi$ silmulsol | $\phi$ água | q1 ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | q2 ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | q3 ( $\text{\AA}^{-1}$ ) |
|----------|------------------|-------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| SM02     | 0,52             | 0,48        | 0,089                    | 0,179                    |                          |
| SM03     | 0,53             | 0,47        | 0,089                    | 0,177                    |                          |
| SM04     | 0,55             | 0,45        | 0,0891                   | 0,177                    | 0,262                    |
| SM05     | 0,56             | 0,44        | 0,089                    | 0,177                    | 0,263                    |
| SM06     | 0,58             | 0,42        | 0,0889                   | 0,181                    |                          |
| SM07     | 0,63             | 0,37        | 0,089                    | 0,180                    | 0,270                    |
| SM08     | 0,65             | 0,35        | 0,09                     | 0,179                    |                          |
| SM09     | 0,67             | 0,33        | 0,094                    | 0,187                    |                          |
| SM10     | 0,7              | 0,30        | 0,0953                   | 0,193                    |                          |
| SM11     | 0,72             | 0,28        | 0,097                    | 0,194                    |                          |
| SM12     | 0,75             | 0,25        | 0,098                    | 0,202                    |                          |
| SM13     | 0,78             | 0,22        | 0,104                    | 0,210                    |                          |
| SM14     | 0,83             | 0,17        | 0,110                    | 0,222                    |                          |
| SM15     | 0,89             | 0,11        | 0,098                    | 0,19                     | 0,237                    |

**Tabela 3:** Composição das amostras preparadas com silmulsol M45 contendo 1% de Laponita e a posição dos picos observados.

| Amostras | $\varphi$ simulsol | $\varphi$ solução | q1 ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | q2 ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | q3 ( $\text{\AA}^{-1}$ ) |
|----------|--------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| SL01     | 0,49               | 0,51              | 0,0876                   | 0,11                     | 0,173                    |
| SL02     | 0,51               | 0,49              | 0,0876                   | 0,175                    | 0,263                    |
| SL03     | 0,53               | 0,47              | 0,0876                   | 0,176                    |                          |
| SL04     | 0,55               | 0,45              | 0,0876                   | 0,134                    | 0,176                    |
| SL05     | 0,57               | 0,43              | 0,0890                   | 0,114                    | 0,177                    |
| SL06     | 0,60               | 0,40              | 0,0890                   | 0,114                    | 0,177                    |
| SL07     | 0,63               | 0,37              | 0,091                    | 0,180                    | 0,269                    |
| SL08     | 0,66               | 0,34              | 0,0954                   | 0,189                    |                          |
| SL09     | 0,68               | 0,32              | 0,0950                   | 0,194                    | 0,388                    |
| SL10     | 0,70               | 0,30              | 0,0950                   | 0,135                    |                          |
| SL11     | 0,71               | 0,29              | 0,095                    | 0,194                    | 0,384                    |
| SL12     | 0,75               | 0,25              | 0,105                    | 0,210                    | 0,422                    |
| SL13     | 0,78               | 0,22              | 0,104                    | 0,209                    | 0,421                    |
| SL14     | 0,83               | 0,17              | 0,109                    | 0,219                    | 0,331                    |



**Tabela 4:** Parâmetros de ajustes obtidos através do programa SASVIEW para amostras de lecitina contendo 1% de Laponita.

| <b>Amostras</b> | <b>D</b> | <b><math>\sigma</math></b> | <b><math>\eta</math> (Caille)</b> |
|-----------------|----------|----------------------------|-----------------------------------|
| G01             | 63,6     | 18,10656009                | 0,79994                           |
| G03             | 65,5     | 16,44293735                | 0,62293                           |
| G04             | 65,7     | 6,865243518                | 0,10793                           |
| G06             | 64,6     | 6,81171945                 | 0,1096                            |
| G07             | 64,1     | 7,007011128                | 0,1179                            |
| G08             | 64,2     | 7,443607459                | 0,13276                           |
| G09             | 63,3     | 7,93768821                 | 0,15                              |
| G10             | 63,1     | 5,359999158                | 0,07126                           |
| G11             | 61,7     | 4,812288663                | 0,06                              |
| G12             | 59,3     | 4,259340618                | 0,05097                           |
| G13             | 58,2     | 3,369285722                | 0,0331                            |
| G14             | 55,1     | 0,744381531                | 0,0018                            |
| G15             | 50,7     | 0,721300162                | 0,002                             |
| G16             | 48,3     | 0,687989675                | 0,002                             |

**Tabela 5:** Parâmetros de ajustes obtidos através do método de deconvolução de gaussianas para amostras de simulsol e água.

| Amostras | D     | $\delta m$ | $\eta$ (Caille) |
|----------|-------|------------|-----------------|
| SM02     | 70,56 | 20,8       | 3,88E-02        |
| SM03     | 70,56 | 21,63      | 5,05E-02        |
| SM04     | 70,48 | 22,8       | 4,60E-02        |
| SM06     | 70,64 | 25,24      | 0,05726         |
| SM07     | 70,56 | 21,91      | 5,30E-02        |
| SM08     | 69,78 | 29,93      | 3,74E-02        |
| SM09     | 66,81 | 20,82      | 4,47E-02        |
| SM10     | 65,9  | 27,36      | 3,67E-02        |
| SM11     | 64,74 | 28         | 5,41E-02        |
| SM12     | 64,08 | 20,6       | 1,00E-01        |
| SM13     | 60,38 | 27         | 8,04E-03        |
| SM14     | 57,09 | 24         | 2,17E-02        |

**Tabela 6:** Parâmetros de ajustes obtidos através do método de deconvolução de gaussianas para amostras de simulsol contendo 1% de Laponita.

| <b>Amostras</b> | <b>D</b> | <b><math>\delta m</math></b> | <b><math>\eta</math> (Caille)</b> |
|-----------------|----------|------------------------------|-----------------------------------|
| SL01            | 72,37    | 40,9                         | 0,08357                           |
| SL02            | 71,70    | 40,12                        | 6,96E-02                          |
| SL04            | 71,27    | 57,36                        | 4,17E-02                          |
| SL05            | 70,69    | 40,54                        | 8,91E-02                          |
| SL06            | 70,30    | 41,08                        | 0,07079                           |
| SL07            | 69,80    | 60,46                        | 1,26E-01                          |
| SL08            | 58,61    | 40,84                        | 2,31E-02                          |
| SL09            | 65,48    | 44,8                         | 6,13E-02                          |
| SL10            | 65,12    | 42,08                        | 1,26E-01                          |
| SL11            | 65,48    | 47                           | 6,96E-02                          |
| SL12            | 59,42    | 31                           | 5,68E-02                          |
| SL13            | 59,76    | 55,16                        | 9,41E-02                          |
| SL14            | 57,07    | 34,48                        | 3,94E-02                          |

# Apêndice B

# Inclusion of laponite nanoparticles in a liotropic lamellar phase

Girlane Castro Costa Leite<sup>1</sup>; Gilson Carlos Castro Costa Leite<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física, Universidade de Brasília, Brasil.

<sup>2</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, Brasil.

E-mail: [girlane.castro@ufma.br](mailto:girlane.castro@ufma.br)

## Abstract

In this work, we consider a ternary system formed by a surfactant with a lamellar phase (lecithin) that was doped with a solution of Laponite at 1% by volume. The inclusion of nanoparticles in the lamellar phase was investigated by the small angle X-ray scattering technique (SAXS), which revealed three types of structures according to the observed scattering pattern. The lamellar period increased linearly with hydration up to a certain limit, this type of behavior is not the same as that found for a similar system using AOT as surfactant. In the region that corresponds to an isotropic phase, it was observed that the period corresponds to 60 Å, and in the lamellar system of pure lecithin, with the same volumetric fraction ( $1 / \varphi = 6.66$ ), the corresponding periodicity is 62 Å, indicating that the presence of Laponite nanoparticles increases the attractive interaction reducing the lamellar period, causing the bilayer to become more rigid, that is, with less fluctuations. In the more diluted region, the periodicity reached a limit value of 64 Å, which is slightly higher than the lamellar system in the absence of Laponite particles, so there was no expansion of the lamellar phase due to the lack of consistency of Laponite nanoparticles. In the more concentrated lamellar phase (under strong confinement), it was observed that the distance between the bilayers decreased, establishing a long-range order.

Keywords: Liquid crystals, Lamellar phase, SAXS, Laponite

## I. INTRODUCTION

Ternary systems formed by surfactants and nanoparticles, combine the mechanical properties of solid materials with properties of soft materials and have grown extraordinarily due to their applications in several areas of science and technology. The lamellar phase, formed by surfactants, has an order with bilayers of amphiphilic molecules regularly spaced and separated by a solvent (in general water). This structure is used as a template for incorporating other species, polar or non-polar, promoting their ordering on a nanometric scale. Several researches were dedicated to the study of lamellar phases doped with Laponite nanoparticles [1,2,3].

The concept of soft matter has been used for decades by scientists who carry out research in science involving molecular materials from the most diverse origins. These types of materials organize themselves, as a result of non-covalent physical interactions, giving rise to chemical systems of great biomedical and technological interest, in the form of functional materials [4]. According to De Gennes [5], soft matter is characterized by the fact that, undergoing minor chemical modifications or

mechanical efforts, it presents great changes in its physical properties. Originally, the main materials involved in the soft matter concept are polymers and liquid crystals [5].

Natural structural materials have carefully crafted interfaces to act as molds to order the organization, nucleation and growth of the mineral phase. At the microscopic level the structures are anisotropic, columnar, layered, or in fibers, and in some cases, forming alternating patterns, combining these different structures.

The "design" of materials that can mimic the physical properties of natural materials has attracted great interest from the scientific community, seeking to understand the relevant physico-chemical mechanisms that govern the microscopic organization and the macroscopic physical properties of the composite. In this task, polymers, surfactants and lipids are often used as an organic component due to their ability to self-organize forming complex structures, which can be controlled from the solvent and concentration of the components. Regarding monodisperse in size, and that can also organize themselves in more complex structures.

The nanocomposite materials are formed by polymers or surfactants that present some type of organization, where through the experimental manipulation of the relative concentration of the components it is possible to obtain the "design" of a given structure, for it is possible to control how the particles will organize themselves within the flexible structure. The different forms of organization of the nanoparticles are determined by the nature of the interactions with the surfactant, depending on the nature of the particles, hydrophilic or hydrophobic, or even on the imposed confinement. Variation in the balance of molecular strength between the layers can induce a reorganization in the ternary system, due to the variation in concentration or ionic strength, such as a separation of phases through the exclusion of particles [2]. Which makes the stability and mixing of nanoparticles in these ternary systems difficult. However, some studies have already shown that single-phase domains are possible [6-10].

The study presents the development of a composite material using surfactant, with lamellar phase, to promote the organization of synthetic clay particles on a nanometric scale and to identify the relevant parameters that govern the formation of different microscopic structures. The nanoparticle used was synthetic clay (Laponita RD), which has a discoid aspect with dimensions compatible with the thickness of the aqueous layer that separates the bilayers and which can be easily dispersed in an aqueous medium producing stable visco-elastic suspensions at  $\text{pH} \geq 9$  [ 11].

The anisotropic shape of the particle is capable of inducing insertion mechanisms, such as the inclusion of clay discs in a bilayer [1].

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

### A. Sample preparation

We use synthetic clay (Laponite RD) which presents a discoid aspect, with an average diameter of 25 nm and 0.92 nm in thickness. The lamellar phase was composed of soy lecithin, with a density of  $1.07 \text{ g / cm}^3$ , for which there are several data in the literature regarding the structural and elastic properties of the lamellar phase [12]; [13]; [14].

The process consisted of initially preparing a Laponite solution at 1% volume, which was then used to hydrate the soy lecithin. For that, 6g of Laponite was used, which was placed in a stove at a temperature of  $80^\circ\text{C}$ , for 15h, to go through a drying process and removal of possible water molecules adsorbed on the nanoparticle surface. Then 500ml of type 1 water was placed in a beaker for stirring, where 5g of Laponite was added slowly to prevent the formation of agglomerates. The mixture was agitated in a centrifuge for 21h.

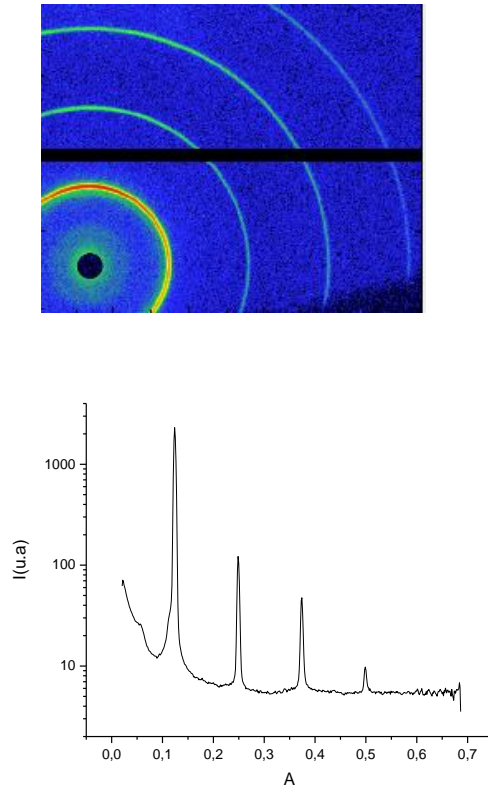
Aliquots of this solution were then used to hydrate the lecithin in the desired amounts. A series of samples were prepared, varying the surfactant concentration. The desired amount of the lipid was weighed on an analytical balance at room temperature and then the necessary amount of the Laponite solution was added. The samples were stored in an “*ependorf*” tube and then passed through agitation and rest cycles for several weeks until homogeneous mixtures were obtained. The data obtained were adjusted using the Sasview program.

### B. Experimental apparatus

Sample preparation and small angle x ray scattering experiments (SAXS) were carried out on the premises of the laboratory of the Complex Fluids Group at UnB.

The intensity profiles were obtained using the Xeuss 2.0 equipment produced by Xenocs, where the scattering curves were obtained in the range of  $q$  between  $0.018 \text{ \AA}^{-1}$  and  $0.7 \text{ \AA}^{-1}$ . The samples were placed in 2mm thick glass capillaries properly sealed with parafilm to avoid water loss during the measurement time. The sample holder (glass capillary) was placed on a support for adequate adjustment of the sample position in relation to the beam, carried out through motors that move horizontally and vertically.

After the measurements are taken, a 2D image (diffractogram) is generated by the sample (Figure 1a), where an integration of all pixels of this image is performed, providing us with the scattered intensity graph  $I(q)$  as a function of the scattering vector  $q$  (Figure 1b).

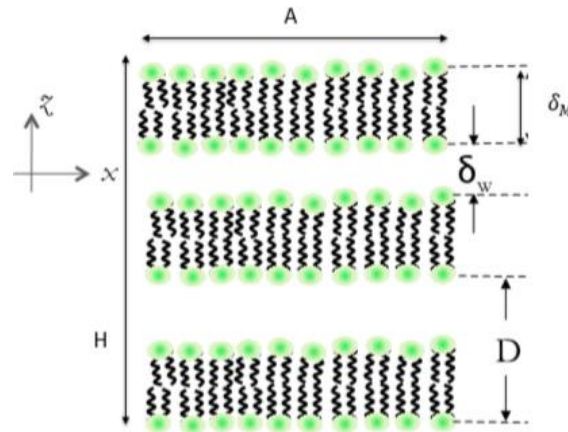


**Figure 1:** (a) 2D image captured by the detector. The black region corresponds to the masks created for the beamstop and the junction of the detector modules. (b) Graph obtained by integrating the diffractogram. Source: Author

The lamellar phase is described as a stacking of bilayers of thickness  $\delta_M$  separated by a layer of water of thickness  $\delta_w$  (Figure 2). The lamellar period is obtained through x-ray experiments, given by  $D = 2\pi / q_1$ , where  $q_1$  is the wave vector of the first order peak.

Considering that the lamellar phase occupies a certain volume in a box of length  $H$ , and cross-sectional area  $A$  (Figure 2), the number of bilayers ( $nb$ ) in the box is equal to  $nb = H / D$ .





**Figure 2:** Schematic drawing depicting a periodic stacking of lipid bilayers separated by water [14]

The volume of the box can be expressed in terms of the molar volume of the solvent and the solute (lipid) as:

$$V = N_s v_s + N_l v_l = H.A \quad (1)$$

where the indices s and l correspond to the solvent (water) and lipid, respectively, and N is the number of molecules of each species.

The ratio between the total volume occupied by the lipid molecules and the volume of the box, is the volume fraction of lipids.

$$\phi_s = \frac{N_s v_s}{H.A} = \frac{n_b \delta_M A}{H.A} \quad (2)$$

Or yet,

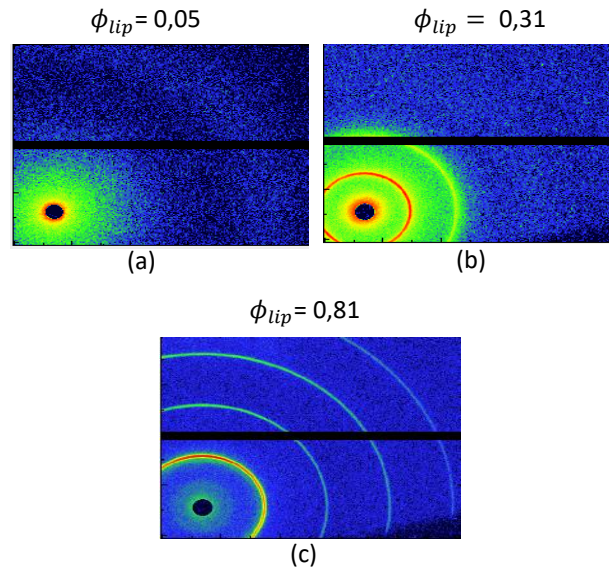
$$D = \frac{\delta_M}{\phi_{lip}} \quad (3)$$

Equation (3) is a relationship between lamellar periodicity and the lipid volume fraction ( $\phi_{lip}$ ), known as the dilution law.

## I. RESULTS

SAXS experiments were carried out and from them it was possible to identify three types of structures according to the observed scattering pattern. For the more diluted samples, the corresponding structure was named as isotropic (Figure 3a). As the concentration of lipids increased, the appearance of a diffuse ring was observed (Figure 3b). The presence of this ring indicates a type of positional order, but of short reach. For certain samples, this scattering is anisotropic, and is linked to the alignment imposed on the sample at the time the X-ray capillary is prepared and undergoes a centrifugation process. This structure was identified as a nematic. In the more concentrated domain of

lipid, we observed that the distance between the bilayers decreased, and a long-range order was established, which translates into thinner rings, and higher diffraction orders (Figure 3c). The indexing of the peaks allows us to identify this structure as lamellar.



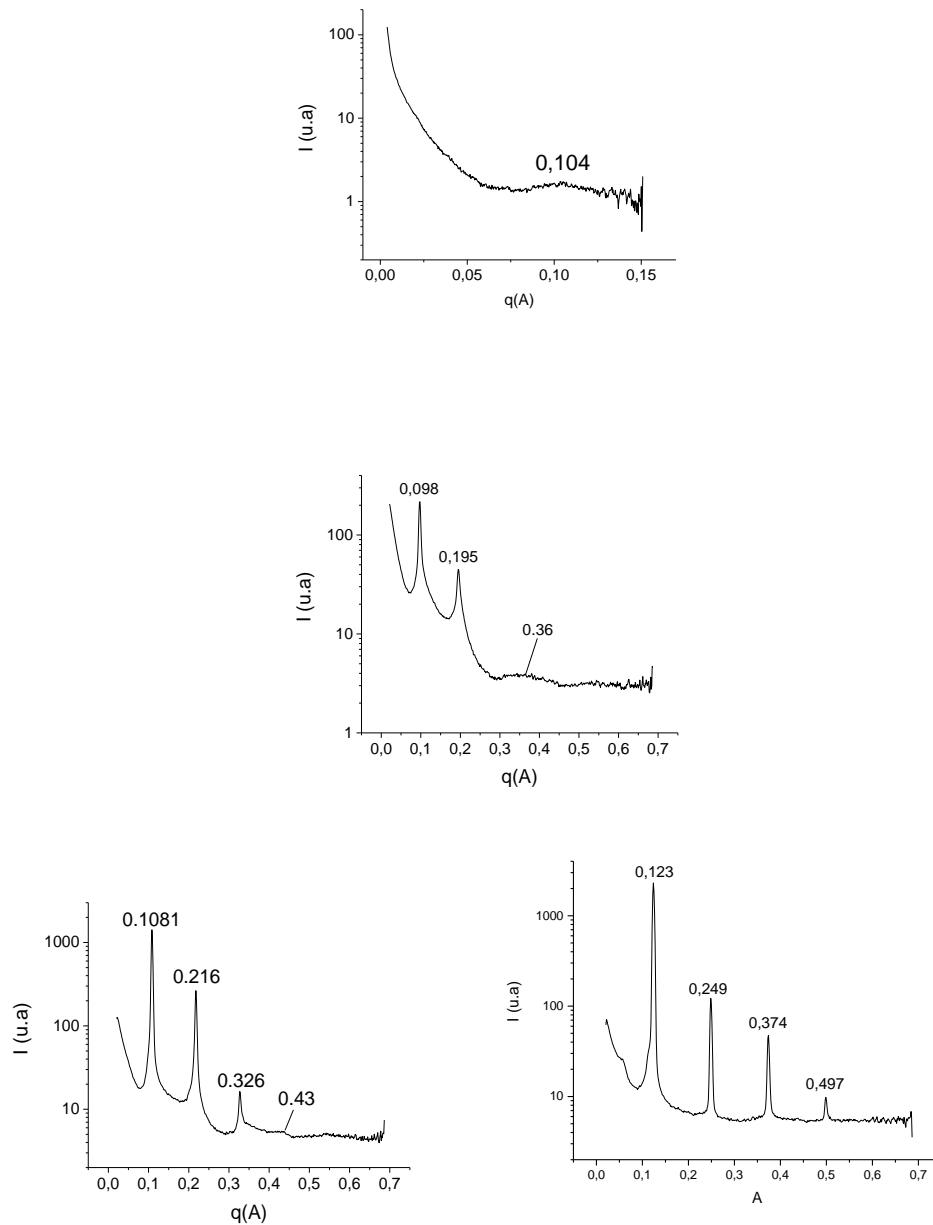
**Figure 3:** Diffractograms obtained for lecithin lamellar phase samples doped with Laponite nanoparticles that characterize the observed structures; (a) isotropic, (b) nematic and (c) lamellar.

In Figure 4, scattering curves  $I(q)$  are presented, for different compositions, containing 1% of Laponite particles in volumetric fraction.

Figure 4 (a) corresponds to an isotropic phase of the particles in the solvent, in this regime we can observe a diffuse peak around  $q = 0.104 \text{ \AA}^{-1}$ , which corresponds to a periodicity of  $60 \text{ \AA}$ . In the lamellar system of pure lecithin, this volumetric fraction ( $1 / \phi = 6.66$ ) would correspond to the lamellar phase at the hydration limit with a periodicity of  $62 \text{ \AA}$ .

Figure 4 (b) shows the presence of two peaks related to the lamellar structure and a diffuse peak at  $q = 0.36 \text{ \AA}^{-1}$ . This peak, due to its position and shape, can not be attributed to the lamellar structure and is related to the presence of nanoparticles. It is also observed that the scattering intensity decay (Figure 4 (b) and 4 (c)) does not have the same behavior observed for the lamellar phase of pure lecithin. This is evidence that the scattering intensity  $I(q)$ , must have a contribution of

the form factor of the Laponite particle. The third order peak of the lamellar phase is present in Figure 4c and there is still the presence of a diffuse peak at  $q = 0.43\text{\AA}^{-1}$  that does not characterize a lamellar structure. A fourth-order peak of the lamellar phase was obtained, as shown in Figure 4 (d), with no diffuse peak for this type of lipid concentration.

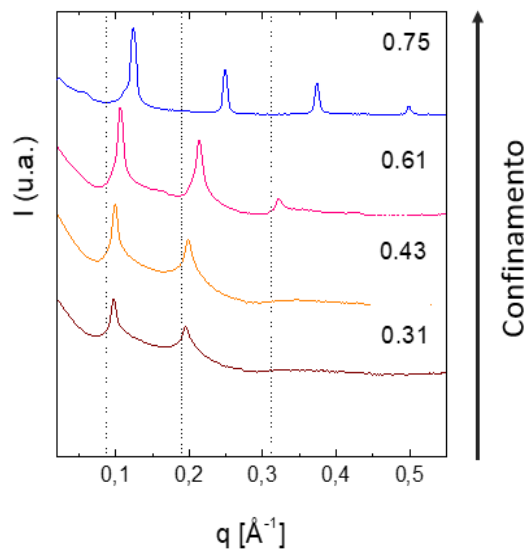


**Figure 4:** Scattering curves for lamellar phases with a volumetric fraction of Laponite particles equal to 1% and different lipid concentrations. (a)  $\phi = 0.15$ ; (b)  $\phi = 0.31$ ; (c)  $\phi = 0.65$  and (d)  $\phi = 0.75$ .

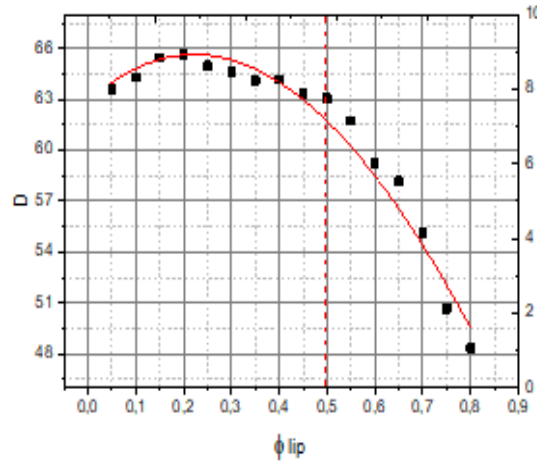
Figure 5 shows the set of results obtained for lamellar phases doped with Laponite nanoparticles. It is observed that for higher concentrations of lipid ( $\phi = 0.61$  and  $\phi = 0.75$ ), the third

and fourth order Bragg peak appear, which is compatible with the increase in the amount of lipid. As we increase hydration, these peaks become absent and we see only second order peaks.

When analyzing the position of the peaks, it is possible to obtain the determination of the typical distance ( $D$ ) between the objects that produce the scattering, which is basically the repetition distance between bilayers. This value is calculated using the equation ( $D = 2\pi / q_1$ ) and the behavior of this parameter as a function of the lipid concentration ( $\phi_{lip}$ ) can be seen in Figure 6. In this figure, the lamellar periodicity presents a small variation for lower volume fractions to 0.5, remaining practically constant, while for values greater than  $\phi$  we can clearly perceive a decline in the period.

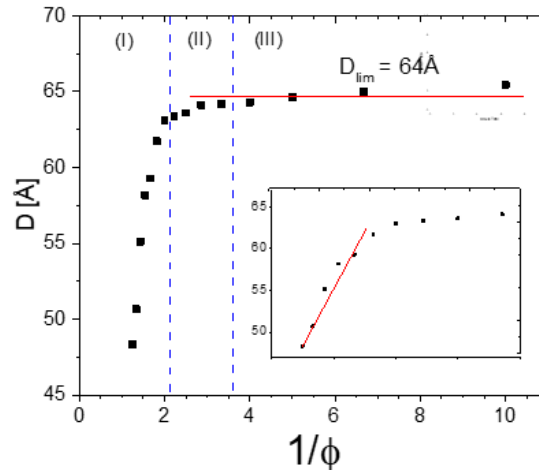


**Figure 5:** Plotted graph of the scattering curves of  $I(q)$  vs  $q$  for Lecithin / Laponite lamellar phases with different hydrations.



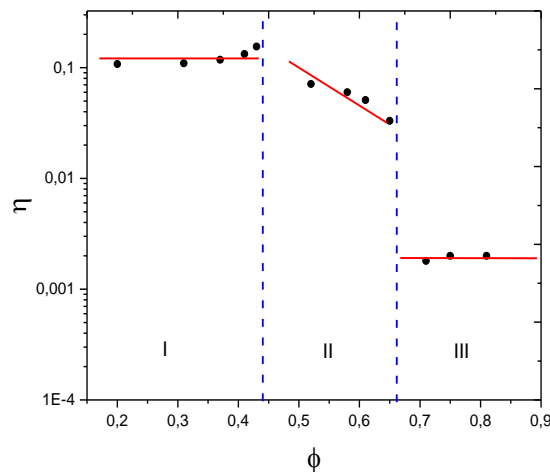
**Figure 6:** Structural parameter ( $D$ ) as a function of lipid concentration ( $\phi_{lip}$ ). The solid red line corresponds to the adjustment of the graph made in the origin.

The behavior of lamellar periodicity as a function of hydration is illustrated in Figure 7 and is similar to that observed for pure lecithin, although in some regions two phases coexist. The lamellar period increases linearly with hydration as can be seen in the expanded graph of the figure and the slope of the line corresponds to the same bilayer thickness obtained for the lamellar system of pure lecithin. In the diluted regime (III), the lamellar periodicity reaches a limit value of  $64 \text{ \AA}$ , which is slightly higher than the lamellar system in the absence of Laponite particles. The blue dashed lines in the graph delimit the structures that were identified through the scattering patterns, with the insertion of particles between bilayers, where region III corresponds to the most diluted regime (isotropic phase), region II corresponds to an intermediate amount of lipid (nematic phase) and region I corresponds to the more concentrated regime of lipid (lamellar phase).



**Figure 7:** Evolution of the lamellar period due to the hydration of the lecithin / Laponite system. The vertical lines identify the domains of each of the observed structures: (I) lamellar; (II) nematic and (III) isotropic.

The Caillé parameter ( $\eta$ ) is obtained from the adjustment of the scattering curves and its behavior is given in Figure 8, where three regions can be observed. In region I (diluted regime), the value of  $\eta$  is approximately constant. In region II,  $\eta$  decreases as a function of the surfactant concentration to the value of  $\phi = 0.65$ . In region III (concentrated regime), the Caillé parameter exhibits a constant value around 0.002. And this result is about 5 times lower than the results found in the literature for soy lecithin [14].



**Figure 8.** Caillé parameter as a function of different surfactant concentrations. The dashed blue lines divide the regions and the red lines are just a guide for the eyes.

The quadratic amplitude of the fluctuations ( $\sigma^2$ ) is calculated using the equation  $\sigma^2 = \eta (D^2 / \pi^2)$ . Figure 9 shows the behavior of  $\sigma$  as a function of lamellar periodicity. This result is compatible with results found in the literature for soy lecithin [14] in the D range between 58 Å and 63 Å. In this region a linear growth of  $\sigma$  is observed with the hydration of the membranes. In the more hydrated regime, the value of the fluctuation range reaches up to the order of 8 Å, which is about 2 Å higher than the literature data for soy lecithin [14], but it is the same order for data referring to lecithin of egg [15]. In the region of greatest confinement (concentrated regime), the fluctuation range is of the order of 0.71Å, which is approximately 3 times smaller than the values in the literature [14].

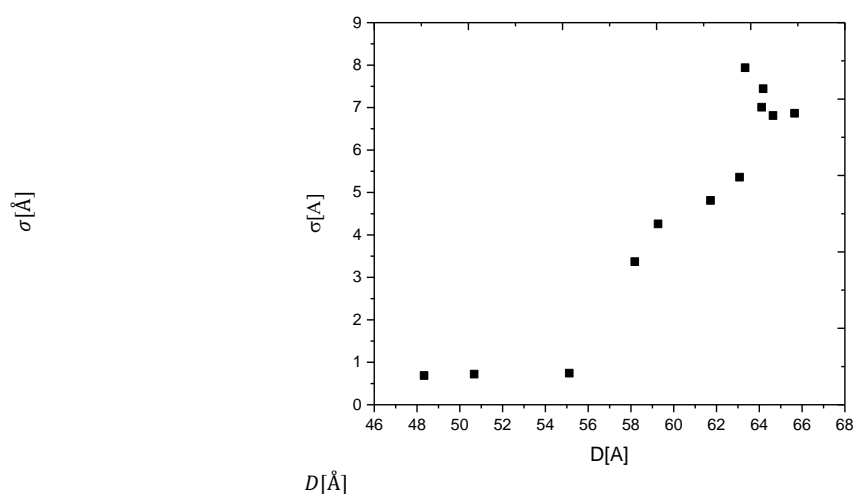


Figure 9: Amplitude of fluctuations in the thickness of the bilayer as a function of lamellar periodicity.

## I. DISCUSSION

In this work, results of the structural properties of a ternary system formed by soy lecithin and Laponite solution were presented. It was observed that the lamellar phase was not present in all domains of surfactant concentration and the membranes that presented lamellar phase were all in the fluid phase ( $L\alpha$ ).

For the same volumetric fraction, the positions of the Bragg peaks shift to higher values of the wave vector in the system doped with Laponite. This behavior shows that the presence of nanoparticles between the bilayers affects the membrane, promoting an increase in the attractive interaction, thus reducing the separation distance.

The Caillé parameter is related to ripple fluctuations and in the concentrated regime it presents a reduction in its value with the incorporation of Laponite nanoparticles, implying that there was an

increase in the stiffness in the bilayer attributed to the presence of the discs. In the diluted regime, the value of  $\eta$  remains practically constant, pointing out that the water molecules inserted in the system were linked to the polar groups.

The behavior of the membrane's amplitude of fluctuations can show us changes in the elastic properties of the lamellar phase. With the insertion of Laponite nanoparticles in the system, it was possible to observe that the value of  $\sigma$  tends to increase with the increase of the lamellar periodicity in the D interval between 58 Å and 65 Å, corresponding to a decrease in the membrane stiffness.

### III. FINAL CONSIDERATIONS

In this work we conducted a study of the structural properties of a ternary system, where the SAXS spectra revealed that the lamellar phase is not conserved for the different concentrations of surfactant and can be used as a size filter for the nanoparticles that are inserted in the membrane.

Through the results obtained it was possible to find the lamellar periodicity, the Caillé parameter and the amplitude of fluctuation, parameters that are of essential importance to obtain information about the bilayers. These results showed that the inclusion of Laponite in the membrane allows an increase in the hydration limit of the lamellar phase that reaches a period of up to 64 Å.

Nanoparticles can only be inserted into the system as long as the lamellar period is greater than the thickness of the particle, but its confinement promotes an attractive interaction that increases with the decrease in membrane swelling.

In non-oriented samples, as occurs in the glass capillary used in the experiments, the domains of the lamellar phase are randomly oriented, which makes it difficult to identify the order of Laponite particles. The investigation of the organization of these particles inside the membrane will be for a future study, where it is also intended to explore the domain richest in Laponite particles (> 3% by mass).

### ACKNOWLEDGMENT

We are grateful to the group of complex fluids at UnB for giving up the laboratory and to CAPES for the scholarship.

### DECLARATIONS

#### A. Funding

Not applicable



## B. Conflicts of interest/Competing interests

Not applicable

## C. Availability of data and material

Not applicable

## D. Code availability

Not applicable

**REFERENCES**

- [1] Levitz, P., Zemb T., Grillo I.: Insertion of small anionic particles in negatively charged lamellar phases. *Langmuir*. 16, 11, 4830 - 4839 (2000)
- [2] Levitz, P., Zemb T., Grillo I.: Insertion of small anisotropic clay particles in swollen lamellar or sponge phases of nonionic surfactant. *Langmuir*. 5, 377 - 386 (2001)
- [3] Davidson, D., Patrick C.: Lamellar  $L\alpha$  mesophases doped with inorganic nanoparticle. *Chem. Phys. Chem*, 15, 1270 - 1282 (2014)
- [4] Kulkarni, C. V., Engelskirchen, S.: Scattering methods applied to soft matter. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 3003 (2011)
- [5] De Gennes, P. G.: *Soft Matter. Science*. 256, 495 (1992)
- [6] Ponsinet, V., Fabre, P., Veyssie, M., Auvray, L.: A small-angle neutron scattering study of the ferromectic phase. *J. Phys. II* 3, 1021-1039 (1993).
- [7] M'énager, C., Belloni, L., Cabuil, V., Dubois, M., GulikKrzywicki, T., Zemb, T.: Osmotic equilibrium between an ionic magnetic fluid and an electrostatic lamellar phase. *Langmuir* 12, 14, 3516 - 3522 (1996).
- [8] Ramos, L., Fabre, P., Dubois, E.: Compatibility between solid particles and a lamellar phase: a crucial role of the membrane interactions. *J. Phys. Chem.* 100, 11, 4533 - 4537 (1996).
- [9] Ponsinet, V., Fabre, P.: Modification of the interactions in a lamellar phase by the presence of nanoparticles. *J. Phys. II* 6, 955 - 960 (1996)
- [10] Salamat, G., Kaler, E. W.: colloidal dispersions in lyotropic lamellar phases. *Langmuir*. 15, 16, 5414 - 5421 (1999).
- [11] Cousin, F., Cabuil, V. and Levitz, P.: Magnetic colloidal particles as probes for the determinations of the structure of Laponite suspensions. *Langmuir*, 18, 5, 1466 - 1473 (2002)
- [12] Rubim, R. L., Ziane, N., de Oliveira, E. A., Navailles, L., Gerbelli, B. B.: steric-induced effects on stabilizing a lamellar structure. *Eur. Phys.*, 29, 13717 (2013)
- [13] Rubim, R. L., Ziane, N., Peyencet, J., de Oliveira, E. A., Bougis, K.: Stabilising lamellar stacks of lipid bilayers with soft confinement and steric effects. *Eur. Phys.*, 38, 78 (2015)
- [14] Gerbelli, B. B.: Propriedades estruturais e elásticas de fases lamelares: O efeito da composição da membrana (2012)
- [15] Petrache, H., Tristram-nagle, S., Gouliaev, N.: Interbilayer interactions determined from high resolution x-ray scattering. *Biophysical Journal*. 7, 2, 203 (1998)

Artigo submetido ao Brazilian Journal of physics

## Study of the structural properties of lamellar mesophase doped with Laponite nanoparticles

Leite, G. C. C<sup>1</sup>; Leite G. C. C. C<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of physics, University of Brasilia, Brazil

<sup>2</sup> Department of physics, University of Maranhão, Brazil.

E-mail: gccleite@gmail.com

### Abstract

In this present work, we consider a ternary system formed by a surfactant with a lamellar phase (simulsol) that was doped with a solution of Laponite at 1% by volume. The small angle x ray scattering (SAXS) was used and revealed that nanoparticles can be included in systems that have a lamellar period greater than the thickness of the particles and that the lamellar phase appears in all surfactant concentrations. With the inclusion of nanoparticles in the lamellar phase, it was possible to observe a repulsive interaction when Laponite was under weak confinement between the bilayers. This interaction influenced the structural properties of the system, changing the thickness of the membrane and the Caillé parameter. In the regime of greater hydration, the lamellar swelling reached a limit value higher than that of the pure system (without Laponite), while in the more concentrated regime (greater confinement) the period was not changed.

Keywords: Liquid crystals, Lamellar phase, SAXS, Laponite.

### 1. INTRODUCTION

Surfactants are amphiphilic molecules that have two groups in the same molecule that differ in their solubility properties. A part of the molecule is hydrophilic, highly soluble in water or other types of polar solvents; while the other part is hydrophobic, highly soluble in non-polar solvents. From the control of a solvent and a certain concentration, these molecules tend to organize themselves, forming structures such as micelles, vesicles and lamellar phases. [1-5].

Simulsol is a non-ionic surfactant, capable of self-organization forming lamellar liquid crystalline phases, which has been used in membrane studies due to its properties [6], [8]. The lamellar structure is formed by bilayers of regularly spaced surfactants, where the periodic structure exists in only one dimension, while in the other two dimensions, the

bilayer behaves like a fluid, and can present different arrangements. The study of the structures of the bilayers is necessary to understand the functioning of the membranes, which can be done through the investigation of the structural properties of the bilayers [9]. This structure has been widely used for investigations of biological processes, as well as industrial applications [10-12] and has also been used as a model system to include various materials [13-16].

Clays in their natural form have "impurities" in the form of associated minerals and amorphous materials [17]. However, synthetic clay provides a well-controlled structure leading to great interest in this type of material by both theoretical [18-20] and experimental researchers [21-24]. Laponite is a disc-shaped synthetic clay with a diameter around 25 nm and a thickness of 1 nm [17], classified as an expansive clay, since water molecules can aggregate between their charged platelets forming a set of platelets interspersed with water in a medium rich in counter ions. Currently, there is a growing interest in the inclusion of clay in synthetic materials such as colloids, polymers, liquid crystals, biomaterials and others [25-26].

The present study presents the development of a nanocomposite material formed by a nonionic surfactant and a solution of Laponite nanoparticles, which combine the mechanical properties of soft materials with the mechanical properties of solid materials, allowing its use for the investigation of biological processes, drug transport and removing impurities from the water. In this sense, the objective of this work is to show that the technique of small angle x ray scattering (SAXS) can be used in the study of the structural properties and the behavior of the bilayer of this ternary system.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

### 2.1 Sample preparation

Mixtures of surfactant in Laponite solution at 1% by volume, with concentrations of 0.49 to 0.89 by weight, were prepared by weighing on an analytical balance at room temperature. The desired amounts of the mixture were stored in an "eppendorf" tube and then passed through stirring cycles for 10 minutes. Centrifugation was performed at 8000 rpm for several weeks until homogeneous mixtures were obtained.

SAXS measurements were performed to obtain the lamellar period of the ternary system and to investigate the behavior of the lamellar phase in the presence of Laponite nanoparticles. The adjustments were made using the data obtained and provide us with the electronic density, the bilayer thickness and the Caillé parameter.

## 2.2 Experimental technique

The dispersion measurements were performed on the premises of the Complex Fluids Group laboratory, at UnB, using the Xeuss 2.0 equipment. The samples were placed in glass capillaries with a thickness of 2mm and properly sealed with “parafilm” to avoid water loss during the measurement time. The scattering curves were obtained in the  $q$  interval between  $0.018 \text{ \AA}^{-1}$  and  $0.98 \text{ \AA}^{-1}$  and a sample data treatment was performed by subtracting all the scattering that is not from the system of interest.

## 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The different microstructures were investigated by SAXS and three scattering curves for different concentrations of lipid, each with its respective diffraction pattern, can be seen in Figure 1. The experimental data are represented by dots and the red lines represent the adjustments that were made by the Gaussian deconvolution method [27].

In the system formed only by simulsol (Figure 1 a), it is possible to observe the presence of two thin peaks that follow a relation corresponding to the lamellar phase ( $q_n = nq_1$ ). The intensity  $I(q)$  decreases with the increase of the scattering vector ( $q$ ) and the baseline is horizontal.

X-ray scattering obtained for samples prepared with simulsol and Laponite are shown in Figures 1b and 1c. In the diluted surfactant regime (Figure 1b), the presence of two peaks of the lamellar phase is observed and the behavior of the baseline, in the region of low  $q$ , is different from the pure lamellar phase, indicating that the intensity  $I(q)$  has a contribution from the Laponite particle form factor. The lamellar period in this regime is easily calculated by  $D = \frac{2\pi}{q_1}$  and for this composition it is  $66.14 \text{ \AA}$ .

Samples in the most concentrated regime (Figure 1c), showed that only first and second order peaks referring to the lamellar phase are also present. The baseline remains

the same as in Figure 1b, indicating the contribution of the nanoparticle form factor. The Bragg peaks shift to the right towards the higher values of the  $q$  wave vector, which indicates a decrease in the distance between the bilayers. Thus, the presence of Laponite nanoparticles between the bilayers promotes an increase in the attractive interaction, reducing the separation distance.

The diffraction patterns showed that most samples are well oriented, this behavior is repeated for different concentrations of surfactant and in systems with and without Laponite nanoparticles. In addition, the lamellar structure is preserved with the incorporation of nanoparticles.

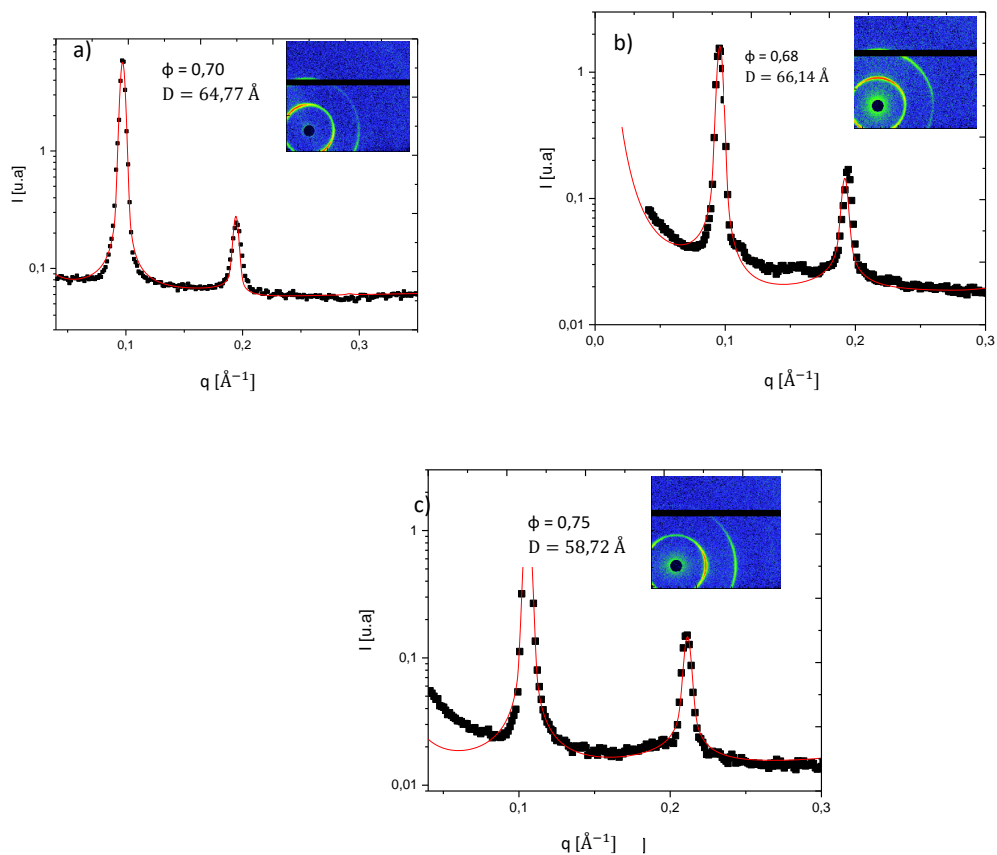


Figure 1: SAXS scattering curves for different surfactant concentrations. (a) pure simulsol  $\phi = 0.70$ , (b) simulsol + Laponite,  $\phi = 0.68$ , (c) simulsol + Laponite,  $\phi = 0.75$

Through the analysis of the peaks obtained and the adjustment, it is possible to obtain parameters for the characterization of the lamellar phase, such as the lamellar period, the Caillé parameter, the contrast of electronic density and the thickness of the bilayer.

The behavior of the lamellar period ( $D$ ) as a function of  $1/\phi$  is illustrated in Figure 2 and is similar to that observed for pure simulsol. It is possible to verify two types of behavior: the first is for the concentrated regime, where the lamellar period increases linearly with hydration and the slope of the line gives us the thickness of the bilayer, the second corresponds to the diluted regime where the lamellar periodicity reaches a value limit of  $71.72 \text{ \AA}$ .

Figure 3 shows the comparison of scattering curves for simulsol and water samples (red line) and simulsol samples doped with Laponite nanoparticles (blue line). In the more hydrated regime, the position of the peak in the system doped with nanoparticles is shifted to the left in relation to the system with pure surfactant, this indicates a strong repulsive interaction between particles resulting in an increase in the lamellar period, whereas in the concentrated regime the period of bilayers is not altered by the presence of nanoparticles.

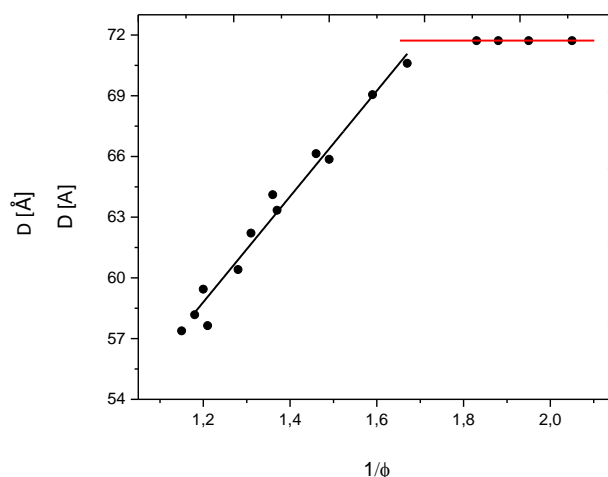


Figure 2: Lamellar period as a function of  $1/\phi$  for the system doped with Laponite nanoparticles at 1% by volume. The black line corresponds to the adjustment that gives us the thickness of the bilayer and the red line is just a guide for the eyes.

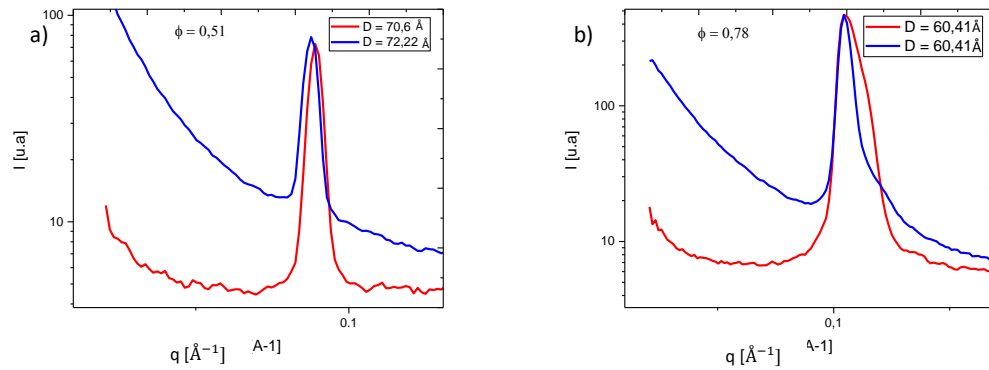


Figure 3: Scattering curves for samples of pure simulsol and simulsol doped with Laponite nanoparticles with the same volume fraction  $\phi$ . The blue scattering curves are related to the particulate doped system and the red lines represent the pure simulsol system. The graph on the left represents the diluted regime and the one on the right the concentrated regime.

The structural factor  $S(q)$  of the ternary simulsol / water / Laponite system was obtained by adjusting the scattering curves and Figure 4 shows this structural factor for the diluted regime (Figure 4a) and the concentrated regime (Figure 4b). The peaks of  $S(q)$  shift to higher values of  $q$  in the concentrated regime ( $D$  minor) and to lower values of  $q$  in the diluted regime ( $D$  major). The peak intensity decay is observed in both regimes and is related to fluctuations in the position of the bilayers around the equilibrium position, however it is possible to observe that for the diluted regime this decay occurs more abruptly, indicating that in addition to the fluctuations in the position of the bilayers there are also fluctuations in the undulations of the membrane. This behavior was expected since in the regime of greater hydration, the lamellar period increases causing the bilayer to become less rigid. The samples in the concentrated regime (Figure 4b) show that there are more peaks which is related to the contribution of the lamellar phase.

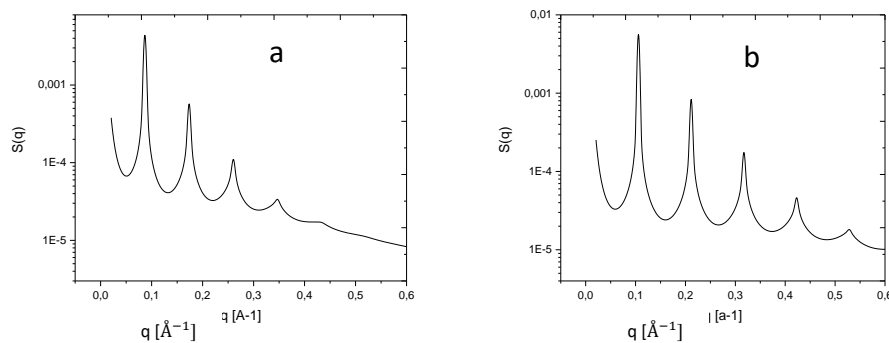


Figure 4: Structure factor  $S(q)$  as a function of the scattering vector  $q$  for (a) diluted regime and (b) concentrated regime.

Figure 5 represents the contrast of the electronic density obtained through adjustments using the Gaussian deconvolution method proposed by Oliveira et al [27], where the peak represents the position of the polar heads and the point  $r = 0$  corresponds to the middle of the bilayer. From this profile it is possible to find half the thickness of the bilayer taking the distance from the center to the point corresponding to the half height of the Gaussian. The electronic density profile obtained for the diluted and concentrated regime is shown in Figure 6. In the diluted regime (Figure 6a), the thickness of the bilayer ( $\delta_M$ ) corresponds to 40.9 Å and as the surfactant concentration increases in the system, the bilayer thickness decreases to 31 Å. In this case, the diameter of the nanoparticles may be contributing to this.

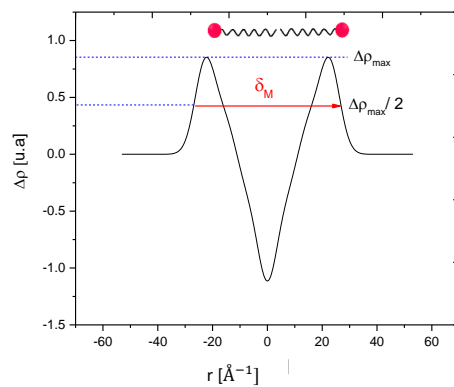


Figure 5: Electronic density contrast profile obtained by the Gaussian deconvolution method [27].



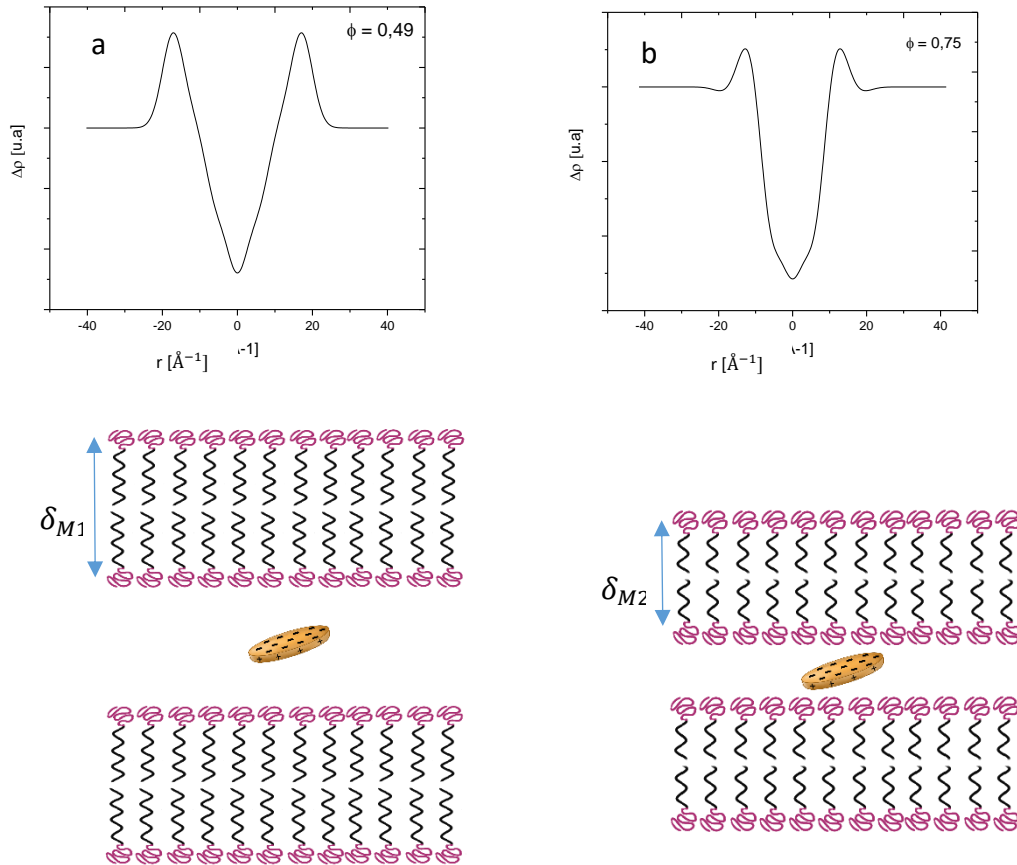


Figure 6: Contrast profile of electronic density and schematic representation of the lamellar phases for (a) diluted regime ( $\delta_{M1} = 40,9 \text{ \AA}$ ) and (b) concentrated regime ( $\delta_{M2} = 31 \text{ \AA}$ ).

Figure 7 shows the comparison of the behavior of the Caillé parameter as a function of the surfactant concentration ( $\phi$ ), for adjustments obtained from the experimental curves. The SAXS study revealed that the presence of Laponite increased the Caillé parameter, this behavior was expected, since with the inclusion of nanoparticles the lamellar period of the system increases causing the bilayers to become less rigid, increasing thermal fluctuations.

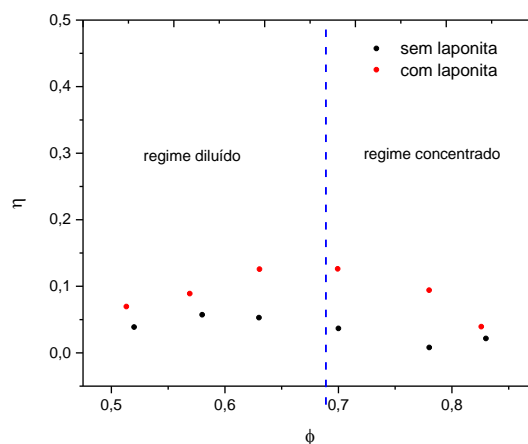


Figure 7: Caillé parameter values ( $\eta$ ) obtained by the Gaussian deconvolution method as a function of  $\phi$ . The red circles correspond to the system with Laponite and the black circles are related to the system without Laponite. The blue dashed line is delimiting the regimes.

#### 4. FINAL CONSIDERATIONS

The present work aims to study the structural properties and the behavior of the lamellar phase in the presence of nanoparticles. In this way, the results obtained using low angle x-ray scattering (SAXS) showed that Laponite nanoparticles can be inserted in lamellar phases, where the lamellar period is greater than the particle thickness, even disturbing the bilayers.

The surfactant organizes itself in lamellar mesophases, which are preserved in different concentrations of surfactant, whose properties of membrane thickness  $\delta_M$ , Caillé parameter ( $\eta$ ) and lamellar period ( $D$ ) are altered in the presence of nanoparticles. With the decrease in the swelling rate, the nanoparticles disturbed the layers causing the repulsive interaction to increase, while with the increase in hydration there was a process of expansion of the lamellar phase due to the incorporation of Laponite nanoparticles.

In non-oriented samples, as in the glass capillary used in X-ray scattering experiments, the lamellar phase domains are randomly oriented, which makes it difficult to identify the order of Laponite particles. The investigation of the organization of these particles within the bilayers will be for a future study, where it is also intended to explore

the domain richest in Laponite particles for which the concentration of particles in relation to water corresponds to the nematic phase.

## 5. ACKNOWLEDGMENT

I am grateful to the UnB for giving up the laboratory and to CAPES for the scholarship.

## 6. REFERENCES

- 1 Ferreira, G. A.; Loh W. J. *Braz. Chem. Soc.* 2016, 27, 392.
- 2 Laughlin, R. G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1990, 67, 705.
- 3 Zana, R.; *Langmuir* 1996, 12, 1208.
- 4 Nagarajan, R.; Ruckenstein, E.; *Langmuir* 1991, 7, 2934.
- 5 Wennerström, H.; Lindman, B.; *Phys. Rep.* 1976, 52, 1.
- 6 Rubim R. L, B. B. Gerbeli. *The european Physical Journal E.* 2016, 3 ,39.
- 7 Constantin D.; Davidson P. *Chemphyschem.* 2014, 15, 1270.
- 8 Bougis K.; R. Leite Rubim. *The european physical journal E.* 2015,38.
- 9 Jamróz, D.; Kepczynski, M.; Nowakowska, M.; *Langmuir* 2010, 26, 15076.
- 10 Von Rybinski, W.; Hill, K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 1328.
- 11 Nagarajan, R.; *Langmuir* 2002, 18, 31.
- 12 König, B.; Dietrich, U.; Klose, G.; *Langmuir* 1997, 13, 525.
- 13 B. Pansu,\* A. Lecchi, D. Constantin. *The journal of physical chemistry C.* 2011, 115, 17682.
- 14 Guilherme A. ferreira, Lennart Piculell. *ACS Omega.* 2016, 1, 6, 1104.
- 15 Isamu Sou, Ryuichi Okamoto. *Soft Materials.* 2017, 15, 272.
- 16 I. Grillo, P. Levitz. *The european physical ournal E.* 2011, 5, 377
- 17 Luciano Ribeiro, Geraldo J. da Silva. *Revista processos químicos.* 2011, 5, 10
- 18 Skipper, N. T.; Soper, A. K.; McConnell, J. D. C.; Refson, K. *Chem. Phys. Lett.* 1990,166, 141–145.
- 19 Skipper, N. T.; Soper, A. K.; McConnell, J. D. C. *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 5751–5760.
- 20 Skipper, N. T.; Refson, K.; McConnell, J. D. C. *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 7434–7445.
- 21 da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Maloy, K. J.; Lutnaes, S. B. *Phys. Rev. E* 2002, 66, 1–6.

22. da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Maløy, K. J. *Phys. Rev. B* 2003, 67, 094114.
23. Løvoll, G.; Y. Méheust, B. S.; Maløy, K. J.; Fossum, J.; da Silva, G. J.; Mundim, M.S. P.; Jr., R. D.; Fonseca, D. *Physica B* 2005, 370.
24. Méheust, I.; Sandnes, B.; Løvoll, G.; Maløy, K. J.; Fossum, J. O.; da Silva, G. J.; Mundim, M. S. P.; Jr., R. D.; Fonseca, D. *Clay Science* 2006, 12, 66–70.
25. Paula, F.L.O.,Silva, G.J. da,Aquino, R.,Depeyrot, J.,Fossum, J.O.,Knudsen, K.D.,Helgesen, G.,Tourinho, F.A ., *Braz. J. Phys.* 2009, 39, 163-170 .
26. Méheusta, Y.; Parmar, K. P. S. ; Schjelderupsen, B.; Fossum, J. O.; *J. Rheol.* 2011, 55(4), 809-833.
27. Cristiano L.P. Oliveira, Barbara B. Gerbelli, Emerson R.T. Silva, Fr´ed´eric Nallet, Laurence Navailles, Elisabeth A. Oliveira, and Jan Skov Pedersen. *Journal of Applied Crystallography*, 2012, 1278–1286.