

**Medidas das Temperaturas de Transições de Fases em Fases
Homogêneas Micelares Presentes nos Sistemas Binário, Amônio
Pentadecafluorooctanoato/Água e Ternário, Amônio
Pentadecafluorooctanoato/Água/Sal (Sal= NH_4Cl e CsCl), por Técnicas de
Transmissão com Luz Laser, Birrefringência Óptica
e Análise Direta com Polarizadores.**

Flavio Renato Ramos de Lima

**Florianópolis
2005**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS – CFM
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Medidas das Temperaturas de Transição de Fases em Fases
Homogêneas Micelares Presentes nos Sistemas Binário, Amônio
Pentadecafluorooctanoato/Água e Ternário, Amônio
Pentadecafluorooctanoato/Água/Sal (Sal= NH_4Cl e CsCl), por Técnicas de
Transmissão com Luz Laser, Birrefringência Óptica
e Análise Direta com Polarizadores.

Flavio Renato Ramos de Lima

Dissertação apresentada a Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de
Santa Catarina, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em Física

Área de Concentração: Fluidos Complexos
Orientador: Dr. Gerson Renzetti Ouriques

Florianópolis
Novembro de 2005

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de uma maneira ou de outra possibilitaram este trabalho, em especial:

ao Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade de fazer este curso;

aos amigos do Laboratório I (Laboratório de Mecânica, Acústica e Termodinâmica) colegas, servidores e funcionários da limpeza pelo apoio e incentivo;

ao professor Gerson, pela sua insistência, compreensão, dedicação, atenção, sem os quais o trabalho nem teria começado e sem sombra de dúvida, sem a sua dedicação e cooperação não teria chegado a termo;

a minha família, em especial, minha mãe;

a minha esposa pela paciência e colaboração, me aturando, revisando textos, dando opinião;

ao meu filho, Flavio, pelo incentivo e auxílio nas fotografias;

a minha cunhada pelo companheirismo.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE ABREVIATURAS.....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Introdução.....	2
2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	7
2.1 Introdução.....	8
2.2 Preparação para as Medidas.....	8
2.3 Equipamentos Utilizados.....	9
2.4 Preparação das Amostras.....	9
2.5 Preparação dos Capilares Retangulares.....	12
2.6 Os Métodos de Medidas.....	15
2.6.1 Observação Visual Direta.....	15
2.6.2 Medidas de Intensidades Luminosas Relativas ou Transmitância Óptica.....	16
2.6.3 Refratometria Abbe.....	18
3 RESULTADOS e DISCUSSÕES.....	21
3.1 Introdução.....	22
3.2 Observações Diretas de Amostras em Tubos de Testes.....	23
3.3 Medidas de Índices de Refração, Anisotropias Ópticas e Parâmetros de Ordem.....	28
3.4 Medidas de Intensidades Relativas – Transmitâncias Ópticas.....	43
3.5 A Mistura Ternária APFO/H ₂ O/NH ₄ Cl.....	51
4 CONCLUSÕES.....	62
4.1 Conclusões.....	63
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Diagrama de fases do sistema binário APFO/D ₂ O.....	6
Figura 2.1- Aparato experimental para medidas de transmitância de luz.....	11
Figura 2.2- Seqüência de fotos da preparação das amostras para transmitância de luz.....	14
Figura 2.3- Fotografia mostrando o conjunto experimental utilizado nas observações diretas.....	16
Figura 2.4- Refratômetro de Abbe conectado ao banho termoccontrolador e ao sistema de análise direta.....	20
Figura 3.1- Fotografias mostrando amostra homogeneamente birrefringente e isotrópica.....	25
Figura 3.2- Seqüência de fotos mostrando a evolução de uma transição de fase..	27
Figura 3.3- Gráfico da birrefringência óptica Δn em função da temperatura T.....	30
Figura 3.4- Gráficos mostrando os valores dos índices de refração n_{iso} , $n_{ }$, n_{\perp} e Δn em função da temperatura para amostra com $W_A = 45\%$ de APFO.....	35

- Figura 3.5- Gráficos mostrando a dependência com a temperatura dos valores médios dos índices quadráticos de refração e a dependência de S/K em função da temperatura, para amostra com $W_A = 45\%$ de APFO.....36
- Figura 3.6- Gráficos mostrando os valores dos índices de refração n_{iso} , $n_{||}$, n_{\perp} e Δn em função da temperatura para amostra com $W_A = 47,5\%$ de APFO.....37
- Figura 3.7- Gráficos mostrando a dependência com a temperatura dos valores médios dos índices quadráticos de refração e a dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura para amostra com $W_A = 47,5\%$ de APFO.....38
- Figura 3.8- Gráficos mostrando os valores dos índices de refração n_{iso} , $n_{||}$, n_{\perp} e Δn em função da temperatura para amostra com $W_A = 52,5\%$ de APFO.....39
- Figura 3.9- Gráficos: (a) dependência com a temperatura dos valores médios dos índices quadráticos de refração para amostra com $W_A = 52,5\%$ de APFO; (b) dependência de S/K em função da temperatura para a mesma amostra.....40
- Figura 3.10- Gráficos mostrando os valores dos índices de refração n_{iso} , $n_{||}$, n_{\perp} e Δn em função da temperatura para amostra com $W_A = 55\%$ de APFO.....41
- Figura 3.11- Gráficos mostrando a dependência com a temperatura dos valores médios dos índices quadráticos de refração e a dependência de S/K em função da temperatura para amostra com $W_A = 55\%$ de APFO.....42
- Figura 3.12- Transmitância óptica em função da temperatura para amostra com $W_A = 45,0\%$ de APFO e amostra com $W_A = 47,5\%$ de APFO.....45

Figura 3.13- Gráfico da transmitância óptica em função da temperatura para duas amostra com $W_A = 52\%$ de APFO: (a) temperatura crescente; (b) temperatura decrescente.....49

Figura 3.14- (a) Transmitância óptica de amostra com $W_A = 52,5\%$ APFO em função da temperatura, e (b) transmitância óptica de amostra com $W_A = 55,0\%$ APFO em função da temperatura.....50

Figura 3.15- Amostra da mistura ternária APFO/H₂O/NH₄Cl na temperatura de 18,0°C e entre polarizadores cruzados. Composição: $W_{APFO} = 0,06$ e $W_{NH_4Cl} = 0,025$53

Figura 3.16- Índices de refração n_{iso} , $n_{||}$ e n_{\perp} e birrefringência óptica em função da temperatura de uma amostra com $W_A = 6,0\%$ APFO ($W_{APFO}=0,06$) e concentração de NH₄Cl de 2,5% ($W_{NH_4Cl} = 0,025$).....56

Figura 3.17- Gráficos de $I_r \times T$ para amostra com $W_A = 6,0\%$ APFO ($W_{APFO}=0,06$) e concentração de NH₄Cl de 2,5% ($W_{NH_4Cl} = 0,025$).....59

LISTA DE ABREVIATURAS

- APFO:** amônio pentadecafluorooctanoato
 a_0 : área mínima da cabeça polar (do surfactante)
cmc: concentração micelar crítica
tmc: temperatura micelar crítica
N: fase nemática micelar
 N_D : fase nemática micelar tipo disco
I: fase isotrópica micelar
 $T_{P(I,N,L)}$: temperatura de ponto triplo: isotrópico, nemático, lamelar
 $T_{P(I,N,K)}$: temperatura de ponto triplo: isotrópico, nemático, k(cristal)
 $T_{P^* (N,L,K)}$: temperatura de ponto crítico: nemático, lamelar, k(cristal)
 T_{CP} : temperatura de ponto tri-crítico
 T_{NI} : temperatura de transição nemático-isotrópico
 T_{bi} : temperatura de transição birrefringente-isotrópico (vesículas)
N: índice de refração (genérico)
 Δn : anisotropia óptica ou birrefringência óptica ($\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$)
 n_e : índice de refração extraordinário
 n_o : índice de refração ordinário
 n_{\parallel} : índice de refração paralelo
 n_{\perp} : índice de refração perpendicular
 n_{iso} : índice de refração na fase isotrópica
L: fase lamelar micelar
 L_D : fase lamelar micelar do tipo disco
S: parâmetro de ordem orientacional
K: constante adimensional que relaciona ($n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2$) com S
CL: cristal líquido
RCL: região líquido-cristalina
N + I: região de duas fases, nemática e isotrópica
 \vec{E} : campo elétrico
d: espessura da amostra
 λ : comprimento de onda
 δ : retardo, deslocamento máximo de fase entre diferentes polarizações
 α : ângulo de extinção
 I_T : intensidade de luz transmitida
 I_0 : intensidade de luz inicial (medida com os polarizadores paralelos)
 I_T : transmitância óptica (Intensidade relativa de luz transmitida, I_T/I_0)
T: temperatura
D: diâmetro vesicular crítico
 ℓ : comprimento da cadeia fluorocarbônica
 W_A : concentração em massa de APFO
 W_{APFO} : concentração em massa de APFO
 W_{sal} : concentração em massa de sal
 W_{NH_4Cl} : concentração em massa de cloreto de amônio
 W_{CsCl} : concentração em massa de cloreto de césio

Resumo.

O objetivo deste trabalho é construir um sistema para determinar a temperatura de transição em sistemas complexos, particularmente em sistemas líquido-cristalinos micelares/auto-organizacionais, relativamente barato, simples e fácil de manusear. Fases líquido-cristalinas homogêneas presentes no sistema binário de amônio pentadecafluorooctanoato/água (APFO/H₂O) e no sistema ternário amônio pentadecafluorooctanoato/água/sal, (onde sal=NH₄Cl e CsCl) tem sido investigados principalmente na determinação de propriedades de volume (bulk solution), em refratometria polarizada e transmissão de luz a laser. Como resultado, temperaturas de transições de fases de algumas amostras à concentrações específicas de surfactante, em ambos os sistemas, foram determinadas com grande precisão dentro das limitações do equipamento usado. Em sistemas com sais adicionados (ternários), a baixas concentrações de APFO ($W_A = 6,0\%$), mas com alta concentração de sal, cloreto de amônio ($W_{NH_4Cl} = 2,5\%$) ou Cloreto de Césio ($W_{CsCl} = 2,5\%$), estruturas vesiculares foram encontradas com este surfactante fluorocarbonatado de cadeia simples e, interessante, são formadas espontaneamente na solução, i.e., não é necessário nenhum método especial para a formação destas vesículas.

Abstract.

The aim of this work is to build up a system for transition temperature measurements in complex systems, particularly in micellar liquid crystals/self-organizing systems, that is relatively inexpensive, simple and easy to work with. Homogeneous liquid-crystalline phases present in the binary system ammonium pentadecafluorooctanoate/water (APFO/H₂O) and in the ternary system ammonium pentadecafluorooctanoate/water/Salt, (where salt=NH₄Cl and CsCl) have been investigated mainly by bulk solution properties of samples under crossed polarizers, optical refractometry and laser light transmission. As result, phase transition temperatures of some samples at desired surfactant concentration of both systems were detected and their values determined with great accuracy to within the limitation of the equipments used. In the salted system (ternary) at low APFO surfactant concentration ($W_{APFO}=6.0\%$) but at high salt content of ammonium chloride ($W_{NH_4Cl} = 2.5\%$) or Caesium Chloride ($W_{CsCl} = 2.5\%$), vesicular structures have been found from this single fluorocarbonated surfactant and, interestingly, they are formed spontaneously in the solution, i.e., there is no needs of any special methods for vesicles formation.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 Introdução.

Moléculas de Surfactantes, ou moléculas anfifílicas, em soluções aquosas cujas concentrações estejam acima da concentração micelar crítica, cmc, (e temperatura micelar crítica, tmc), se auto-organizam formando agregados micelares devido ao caráter hidrofílico (afinidade com a água) e hidrofóbico (aversão com a água) da molécula. A cmc é uma medida do ponto de equilíbrio entre a interação hidrofóbica e as forças repulsivas existentes dentro da micela. Este ponto depende das características físicas e físico-químicas da molécula como: a geometria molecular, o comprimento da cadeia e os grupos iônicos da cabeça polar, do contra-íon, do pH e da temperatura, entre outros, que contribuem com maior ou menor intensidade na formação das micelas. A combinação de todos estes efeitos resulta em estruturas de diversas formas e tamanhos comumente achados em sistemas coloidais ou sistemas coloidais auto-organizacionais, que podem ser divididos em vários grupos, tais como: micelas, cristais líquidos, vesículas, membranas e micro-emulsões, apenas para citar alguns, sendo que todos tem uma importante participação na ciência conhecida como fluidos complexos, em ambos os aspectos, teórico e experimental.

As moléculas de surfactante estando em solução, tem a tendência de reduzir a energia livre do sistema por adsorção na interface e, quando as interfaces estão saturadas, a redução da energia total pode continuar através de outros mecanismos cuja manifestação física pode ser a cristalização ou a precipitação (separação de fase). Alternativamente, estas moléculas anfifílicas podem agrupar-se (acima da cmc) formando agregados ou micelas que permanecem na solução como unidades dispersas, termodinamicamente estáveis, com propriedades distintas daquelas de soluções monoméricas

(abaixo da cmc) [1-5]. Quando a água é adicionada ao surfactante hidratado (sólido) a estrutura sólida ordenada sofre uma transição de fase mudando para um estado desordenado chamado de fase líquido-cristalina ou mesofase que, apesar de ser um líquido verdadeiro, tem algumas propriedades físicas características de estruturas sólidas tais como, por exemplo, anisotropias dielétrica e diamagnética, óptica (anisotropia óptica), ordem orientacional e posicional de longo e curto alcance e etc [6-8].

Dentro do grupo de cristais líquidos, duas classes de estruturas líquido-cristalinas são identificadas: Os cristais líquidos termotrópicos (moléculas orgânicas puras), nos quais as estruturas e propriedades são determinadas pelo efeito da temperatura e os cristais líquidos liotrópicos (moléculas em solução), onde as estruturas e propriedades são determinadas principalmente pelo efeito da concentração, embora a temperatura também tenha forte efeito na formação de mesofases. Os cristais líquidos liotrópicos podem ainda ser subdivididos em outras categorias, entre as quais se encontram os cristais líquidos micelares e, neste caso, todas as mesofases são formadas por agregados moleculares discretos ou micelas, sendo as mais conhecidas, as fases nemática (agregados na forma de disco ou cilindro), a lamelar (forma de disco), a hexagonal (forma de cilindro) e a fase isotrópica (esfera, disco e cilindro). Na fase lamelar os agregados moleculares (micelas) estão arranjados em camadas (plano bidimensional) e separados por camadas de água alternadamente. A espessura das camadas de água pode variar de poucos angstroms ($\sim 10\text{\AA}$) a várias dezenas, dependendo da quantidade de água e da natureza do surfactante usado. É geralmente uma fase opticamente uniaxial e pode ser alinhada por efeitos de superfície (parede) e/ou pela ação de um campo elétrico ou magnético quando resfriada a partir da fase isotrópica (fase desordenada). A fase hexagonal consiste de micelas com empacotamento hexagonal separadas por uma região contínua de água. São observadas duas estruturas hexagonais: Uma (normal) com o grupo hidrofílico localizado na superfície externa do cilindro, isto é, em contato com a água, e a outra, com o grupo

hidrofílico localizado no interior das micelas (conhecido por “estrutura hexagonal invertida”) [09-12]. A descoberta (identificação) da fase nemática em sistemas anfifílicos é recente e somente ficou estabelecida de modo claro no final da década de 1970 [13-15], quando a estrutura da fase foi identificada como consistindo de unidades básicas formadas por agregados discretos. Esta fase tem características idênticas às da fase nemática encontrada nos cristais líquidos termotrópicos (daí a mesma denominação) quando observada com microscopia polarizante, isto é, apresenta textura tipo schieleren (com linhas e pontos de descontinuidades), possui ordem posicional de curto alcance, ordem orientacional de longo alcance, magnética e elétrica, óptica, pode ser orientada de maneira relativamente fácil por campos elétricos e/ou magnéticos e por efeito de superfície.

Vários sistemas binários (soluções com dois componentes) e ternários (soluções com três componentes) apresentam a fase micelar nemática, lamelar, hexagonal e isotrópica em seus diagramas de fases, como os sistemas SDS/decanol/água, CsPFO/D₂O, N(CH₃)₄PFO/água, NaPFO/ D₂O e o APFO/D₂O. Destes, o sistema binário APFO/D₂O é particularmente útil e simples para ser estudado porque o diagrama de fases mostra: a) a existência de fases líquido-cristalinas micelares homogêneas, nemática e lamelar, em uma região grande de temperatura (próxima da ambiente) e concentração de surfactante, que facilitam a preparação e o manuseio das amostras a serem investigadas; b) uma fase micelar nemática, formada por agregados do tipo disco, intercalada entre as fases micelares isotrópica e lamelar, termodinamicamente estável; c) a existência de um ponto tri-crítico, um ponto crítico e vários pontos triplos, que fazem o sistema ser fisicamente interessante, pois permite estudos de modelos mecânico-estatísticos [16-19].

A figura 1.1 mostra o diagrama de fases detalhado da mistura binária do surfactante amônio pentadecafluorooctanoato e água deuterada (APFO/D₂O) elaborado usando ressonância magnética nuclear de alta resolução [20].

As regiões das fases no diagrama, as propriedades e o comportamento das fases com a temperatura e concentração de surfactante, ponto tri-crítico, ponto crítico, pontos triplos, micelas do tipo disco e linhas de contorno de transições de fases de primeira ordem e de segunda ordem, foram as razões que motivaram a escolha deste sistema nas pesquisas desenvolvidas e apresentadas neste trabalho. Em algumas medidas a água deuterada, D_2O , foi substituída pela água tri-destilada, H_2O .

Assim, após decisão de investigarmos as temperaturas das transições de fases e de aperfeiçoar um método de medida usando transmissão óptica com luz laser, escolhemos valores de concentrações de APFO no diagrama, próximas do ponto tri-crítico, isto é, na região $0,45 \leq W_A \leq 0,55$.

Na continuidade das pesquisas, adicionamos sais eletrolíticos monovalentes ($CsCl$ e NH_4Cl) em solução aquosa de APFO (água tri-destilada), porém com a concentração APFO de $W_A = 0,06$, tendo em vista resultados de trabalhos ainda inéditos obtidos pelo professor G.R. Ouriques (orientador), que utilizou água deuterada (D_2O).

Esperamos que os estudos realizados e apresentados nesta dissertação possam contribuir, ainda que de modo singelo, no exercício da compreensão de fenômenos físicos e/ou físico-químicos encontrados em sistemas complexos e influencie, também, novas investigações na área de micelas, especialmente naquelas que envolvam cristais líquidos micelares.

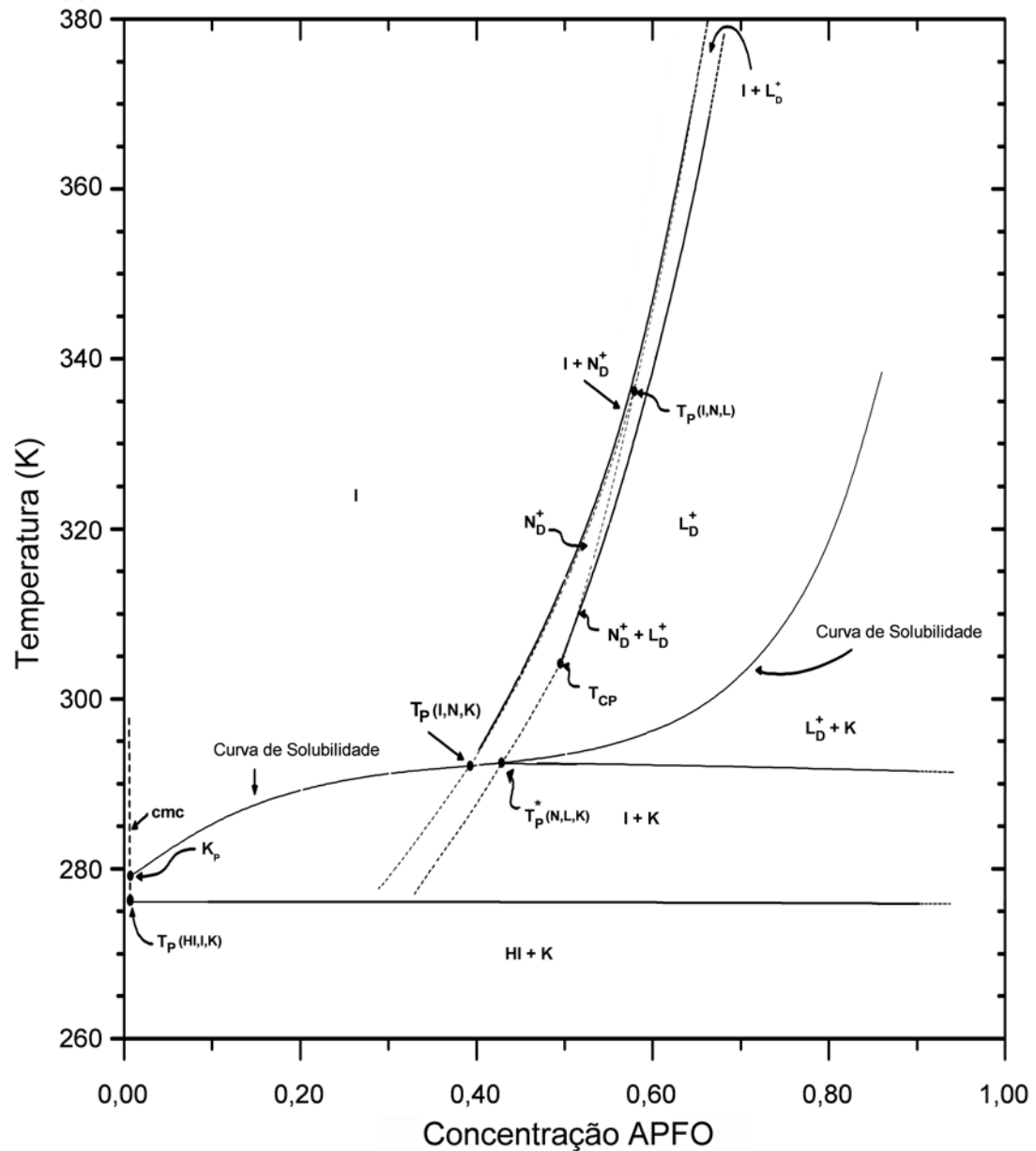


Figura 1.1- Diagrama de fases do sistema binário APFO/D₂O. I: fase isotrópica micelar; N_D: fase nemática micelar; L_D: fase lamelar micelar; T_P(I,N,L): temperatura de ponto triplo isotrópico, nemático e lamelar; T_P(I,N,K): temperatura de ponto triplo isotrópico, nemático e cristal (K); T_P^{*}(N,L,K): temperatura de ponto crítico nemático, lamelar e cristal; T_{CP}: ponto tri-crítico; T_P(HI,I,K): temperatura de ponto triplo gelo pesado (heavy ice); isotrópico, cristal; K_p: ponto Krafft; cmc: concentração micelar crítica.

CAPÍTULO 2
TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1 Introdução.

Este capítulo tem por objetivo descrever detalhadamente os métodos utilizados na preparação das amostras, tais como: pesagens, processos de homogeneização de misturas (manual e centrifugação), preenchimento de células e preenchimento de capilares retangulares planos. Descrevemos também a instrumentação sistematicamente empregada na coleta dos dados experimentais de transmitância de luz e de anisotropia óptica (birrefringência).

2.2 Preparação para as Medidas.

Primeiramente foi feita a calibração do termômetro digital (Minipa APPA –Mt 520), medindo-se simultaneamente a pressão ambiente com um Barômetro (Wilh. Lambrecht KG Göttingen Type 604), e a temperatura de uma mistura de gelo(água destilada) e água destilada, colocada em um Becker. Usando outro Becker com água destilada, aquecemos até a ebulição, medindo então a temperatura da mistura ao mesmo tempo que a pressão ambiente. As duas temperaturas anteriormente conseguidas foram comparadas com os valores conhecidos da literatura e, através destes dois pontos, foi feita uma curva de aferição assumindo curva linear, o que para um par termoelétrico Ni-Cr é bastante razoável.

Em princípio, tivemos dúvida quanto à pureza do D₂O. Por isso medimos a massa específica do mesmo, usando um picnômetro da Brand Duran aferido manualmente (49,461 cm³ a 21,6°C). Os resultados obtidos nos levaram a desconsiderar as preocupações anteriores já que não havia problemas com a água deuterada.

O ajuste de perpendicularidade ou paralelismo dos polarizadores também foi feito manualmente, medindo-se a intensidade do sinal do laser após atravessar os dois polarizadores. Manteve-se o primeiro polarizador fixo e girou-se o seguinte, até conseguir o sinal mínimo no detector, alinhamento perpendicular ou, máximo, alinhamento paralelo.

2.3 Equipamento Utilizado.

Foram usados um Laser Metrologic ML 869 ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), micro-computador, interface aquisidora de dados PASCO (Science Workshop 700) com sensor de intensidade luminosa, um refratômetro de Abbe (Analytic Jena), dois circuladores de água termcontrolados (Micro-Química MQBTC 99-20), dois termômetros eletrônicos (Minipa APPA Mt 520), polarizadores, balança (Mettler H51), centrífuga (Panem), maçarico entre outros equipamentos.

2.4 Preparação das Amostras.

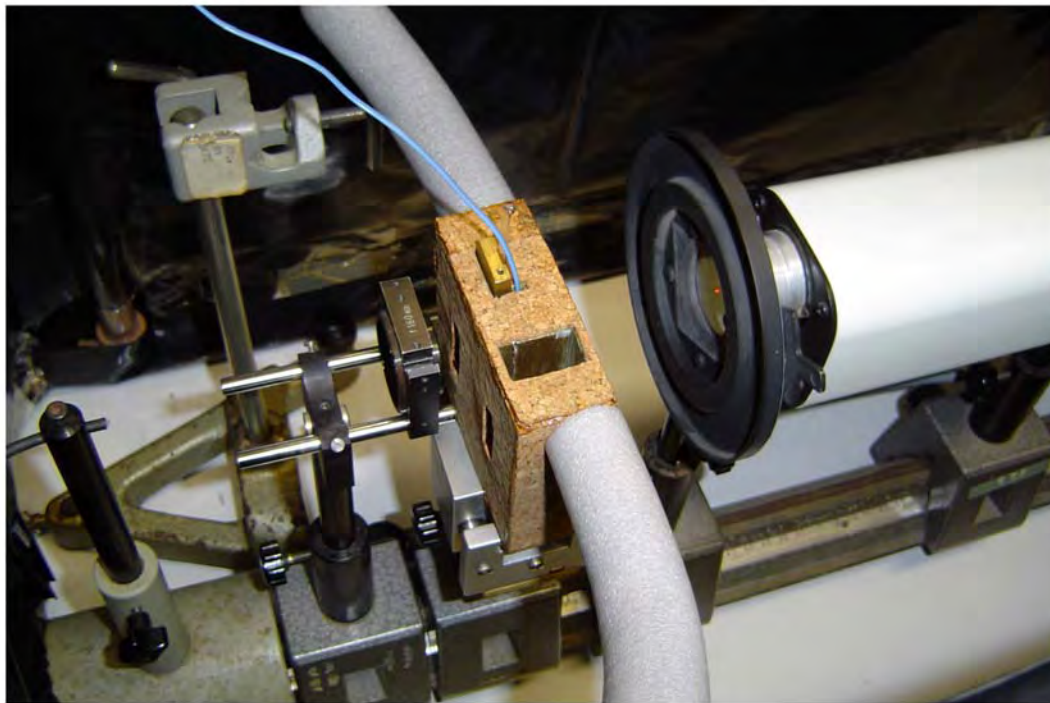
Mediu-se a massa do tubo de vidro (tubo de teste) que passaram, previamente, por dois processos de limpeza: com água tri-destilada e com acetona. Em seguida, colocou-se uma quantidade desejada de amônio pentadecafluorooctanoato (a partir de agora abreviado como APFO, tomando a medida da massa do tubo de vidro com o APFO), e a medida anterior (massa do tubo vidro vazio) fazendo o cálculo da massa do APFO e da massa que deverá ser acrescentada de D_2O (água deuterada). Soma-se este número ao número correspondente a massa do vidro + APFO e, usando novamente a balança, com uma seringa contendo água deuterada, ajusta-se a massa para o valor desejado. Em algumas amostras foi necessário reajustar as medidas, às vezes acrescentando mais APFO, sempre

recalculando os percentuais de APFO e D₂O. Para o reajuste (ajuste fino) da massa de D₂O, foi usada uma micro-seringa de precisão da Hamilton Co. de 10 µl, cuja menor divisão era 0,2 µl.

A amostra era agitada, centrifugada várias vezes (para homogeneizar) e, então, deixada em repouso aproximadamente 72 horas para uma completa homogeneização da mistura.



(a)



(b)

Figura 2.1- (a) Vista geral do aparato experimental para medidas de transmitância de luz (Laser, Banho termocontrolado, Termômetro, Polarizadores e Computador com interface aquisidora de dados); (b) detalhes do porta-amostras com o suporte contendo a amostra e posicionado entre dois polarizadores cruzados, sendo atingido pelo feixe de luz do laser.

2.5 Preparação dos Capilares Retangulares.

Havia à disposição vários tipos (Marcas/tamanho) de capilares retangulares, sendo usados, nesse caso, dois tipos:

1º Microslides (Precision Retangle Glass Capillary Tubing) da Camlab-Cambridge, espessura 0,2 mm (espessura interna), largura 2,0 mm e comprimento 50,0 mm.

2º Microslides da Vitro Dynamics Inc. espessura 0,3 mm (espessura interna), largura 6,0 mm e comprimento 50,0 mm.

Os capilares ainda vazios foram colocados sob a chama de um maçarico movimentando-se de tal maneira que a chama percorria o capilar da extremidade inferior para a superior. Havia duas razões principais para que isto fosse feito:

1º eliminar qualquer resquício de água (umidade);

2º facilitar a orientação das moléculas dentro do capilar.

Para encher os capilares usamos uma seringa de injeção com um tubo de borracha de silicone (3,0 mm de diâmetro interno) na extremidade, substituindo a agulha. Inseria-se então o capilar na extremidade deste tubo (figura 2.2 (b)). Colocava-se a extremidade livre do capilar dentro do tubo de vidro contendo a amostra e (figura 2.2 (c)), através de sucção, enchia-se o capilar. Usando um maçarico em chama brilhante clara e fina (alta temperatura), lacrava-se a extremidade do capilar (figura 2.2 (d)). Aguardava-se alguns instantes para que a solda esfriasse. Colocava-se o capilar com a extremidade soldada para baixo em uma centrífuga desligada (figura 2.2 (e)) para, entre outras coisas, eliminar bolhas de ar. Soldava-se a outra extremidade do capilar. Esta é uma etapa de extrema importância e, apesar de ser aparentemente simples, requer várias semanas de práticas no preenchimento dos capilares para obter-se confiabilidade na preparação das amostras com as composições corretas.

A água deuterada foi obtida da Aldrich (Deuterium Oxide 99,9 atom % D), e usada conforme recebida do fornecedor. Salientamos, entretanto, que havia recomendação de que o produto deveria ser armazenada em nitrogênio por ser higroscópica. Como não dispúnhamos de nitrogênio líquido, esta recomendação não foi respeitada, porém, conforme citado anteriormente, a água deuterada não apresentou diferença significativa na massa específica, garantindo a pureza apresentada pelo fabricante.

O surfactante amônio pentadecafluorooctanoato era da Fluka Chemika, pureza >98%, e foi também utilizado conforme recebido do fabricante.

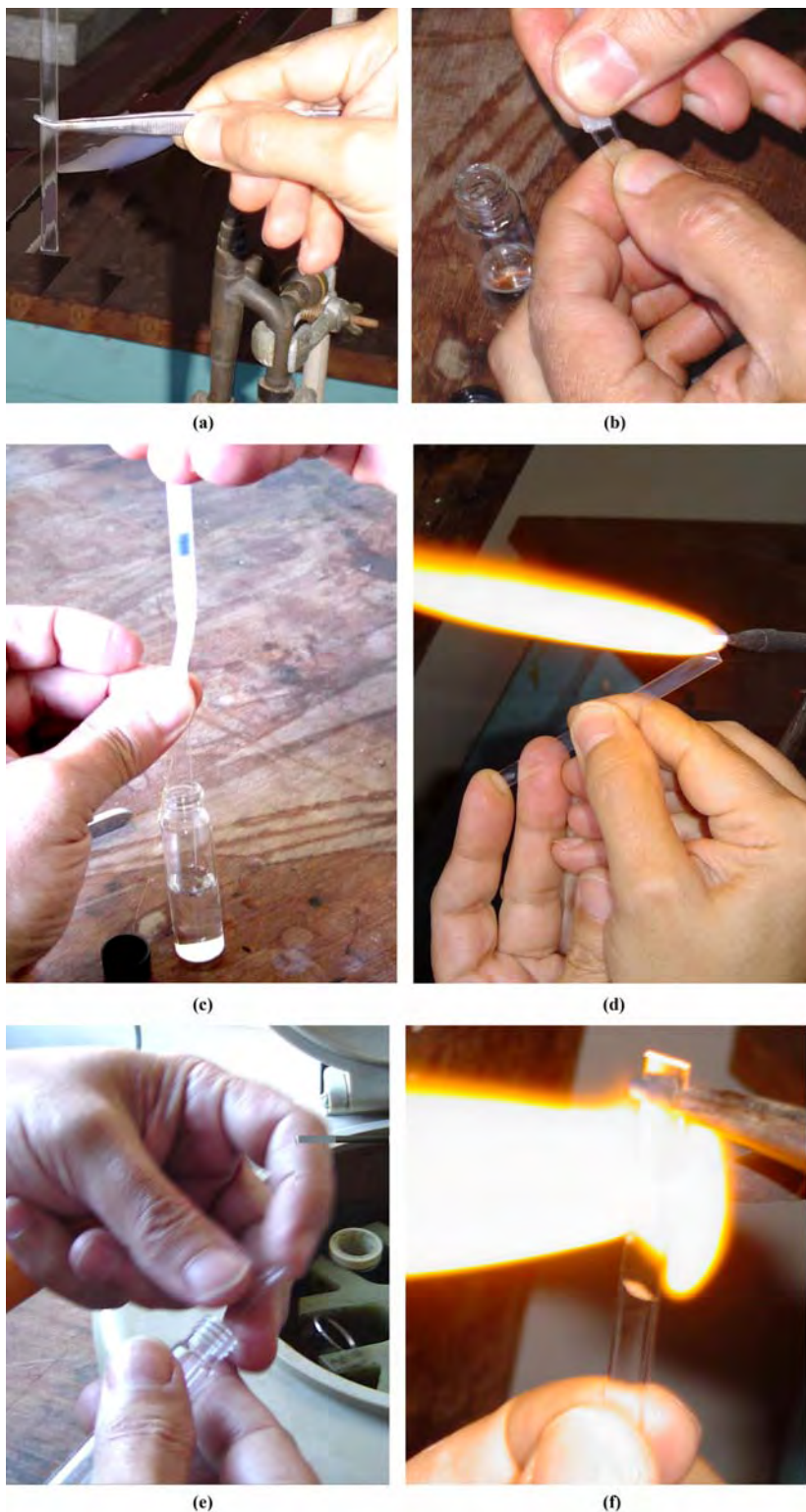


Figura 2.2- Na seqüência de fotos vê-se (a) capilar sendo “varrido” pelo maçarico, (b) capilar sendo introduzido no conjunto mangueira-seringa, (c) amostra sendo sugada pela seringa para dentro do capilar, (d) capilar tendo a sua primeira extremidade soldada, (e) capilar sendo colocado na centrífuga, (f) capilar sendo lacrado (segunda extremidade soldada).

2.6 Os Métodos de Medidas.

2.6.1 Observação Visual Direta.

As amostras foram armazenadas dentro de tubos de testes hermeticamente fechados com tampas especiais de Teflon e estes, colocados em um porta-amostras com temperatura controlada por um banho térmico (MQBTC 99-20), sendo a temperatura medida com um termômetro digital (Minipa APPA MT 520) (figuras 2.3 e 2.4 (a)). O porta-amostras era colocado entre dois polarizadores cruzados que tinham, atrás dos mesmos, uma lâmpada fria que emitia luz branca (tipo PI). Observa-se a amostra enquanto a temperatura é variada. Para um líquido isotrópico não deve haver transmissão de luz, pois os polarizadores estão cruzados. Na experiência foi usado um outro tubo de teste com água. A intenção era que este servisse de referência nas medidas das temperaturas das amostras e de controle de luminosidade. Quando a luz polarizada em um plano (arbitramos horizontal) incide sobre uma substância birrefringente, o raio emergente é dividido em dois, sendo que um dos raios mantém o plano original de polarização enquanto o segundo raio sofre uma torção de noventa graus no plano de polarização. Como no caso da amostra isotrópica não existe esta divisão/torção do plano de polarização e o único raio que emerge da amostra (no plano de polarização original) é barrado pelo segundo polarizador (analisador/ arbitrado vertical), torna-se muito fácil identificar quando uma amostra está ou não birrefringente. A figura 2.3 mostra o conjunto experimental utilizado nas observações visuais diretas.

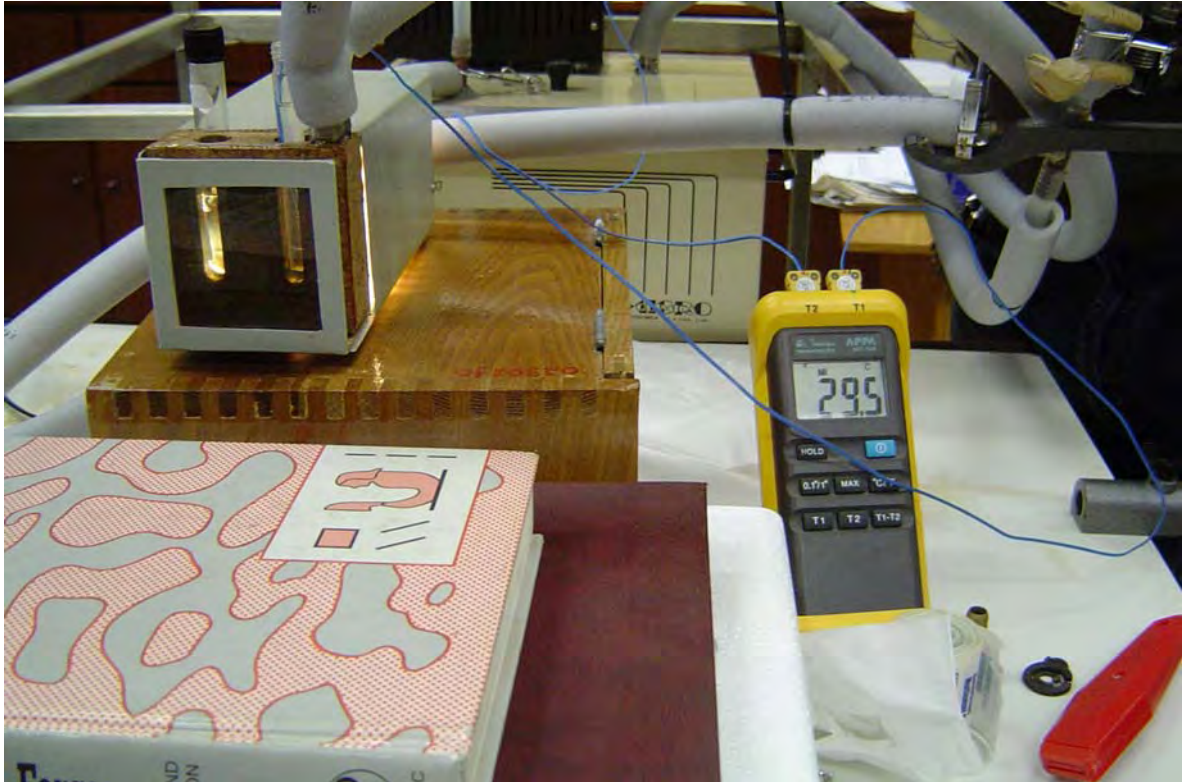


Figura 2.3- Fotografia mostrando o conjunto experimental utilizado nas observações diretas.

2.6.2 Medidas de Intensidades Luminosas Relativas ou Transmitância Óptica.

O objetivo central do trabalho era provar ser exeqüível de se medir temperaturas de transições de fases em sistemas líquidos-cristalinos micelares usando um kit didático de aquisição de dados da Pasco (Science Workshop 700), computador e um sistema de aquecimento e resfriamento desenvolvido especialmente para esta finalidade.

Assim, foram montados alinhados em um banco óptico um laser, dois polarizadores (cruzados na maior parte do tempo), um porta amostras contendo as amostras que ficava posicionado dentro do sistema de aquecimento/refrigeração e entre os dois polarizadores. Na extremidade

oposta ao laser, um cabo de fibra óptica, que levava o sinal a um detector ligado à interface da Pasco (figura 2.1 (b)).

O sistema de aquecimento e refrigeração era constituído de um bloco de latão percorrido por serpentina interna que permitia o fluxo de líquidos (água + glicerina) para controle da temperatura da amostra e estava ligado a um banho térmico com temperatura controlável e cuja medida de temperatura era feita por um termômetro digital Minipa APPA MT 520 (figura 2.1 (a)).

As amostras previamente preparadas e colocadas em capilares retangulares soldados nas duas extremidades, eram colocadas no porta amostras quando então se ajustava a temperatura e media-se a intensidade luminosa relativa. Foram feitas inúmeras medidas de temperatura e intensidade luminosa para inúmeras amostras, com a temperatura crescente e com a temperatura decrescente.

A interface da Pasco possuía três possíveis ajustes de ganho do sinal luminoso (1x, 10x, 100x) de maneira que utilizamos sempre o ajuste de maior sensibilidade possível, mais adequado para cada amostra específica e faixa de temperatura.

O nível do sinal era sensivelmente diferente quando a amostra apresentava-se birrefringente ou isotrópica. Mesmo com possíveis oscilações das medidas por motivos diversos, as diferenças de intensidades ($>100/1$) eram tão grandes que não havia dúvida alguma quando a amostra estava em uma fase isotrópica ou em uma fase birrefringente. Os detalhes são discutidos no próximo capítulo.

Algumas amostras foram encapsuladas em células retangulares de vidro óptico, pois estas células tinham algumas vantagens, como por exemplo: não exigiam solda com maçarico, porém, também apresentavam algumas desvantagens, entre elas, a dificuldade em lacrá-las e a necessidade de usar uma quantidade de amostra muito maior. Para lacrar as células usou-se Parafilm "M" da American National Can, conseguindo-se bons resultados, pois não foram detectadas perdas por evaporação o que

seria lamentável, pois mudaria a concentração da amostra. Algumas células foram armazenadas por algumas semanas quando então foram feitas novas medidas, não apresentando mudanças nas temperaturas de transição de fase, significando que na escala de tempo dos experimentos, de um a dois dias, a amostra não sofria deterioração.

Outra desvantagem era a diminuição da intensidade do sinal devido a turbidade, uma vez que, enquanto os capilares retangulares possuíam 0,3 milímetros de espessura (caminho óptico), algumas células possuíam até 10 milímetros de espessura (≈ 30 vezes o caminho óptico anterior).

2.6.3 O Refratômetro de Abbe.

O refratômetro de Abbe (Analytic Jena) foi utilizado nas medidas dos índices de refração e tinha acoplado a ele um circulador de água termostatizado (MQBTC 99 20) e um termômetro digital Minipa APPA MT 520 (figura 2.4). O próprio refratômetro possui um termômetro digital, porém optamos pelo Minipa por ele já ter sido calibrado e utilizado em outras medições anteriores. Foi usada, ainda, uma lâmpada auxiliar com duas saídas de fibra óptica que permitia ajustar melhor a iluminação do contraste da medida e, de maneira independente, a iluminação da escala.

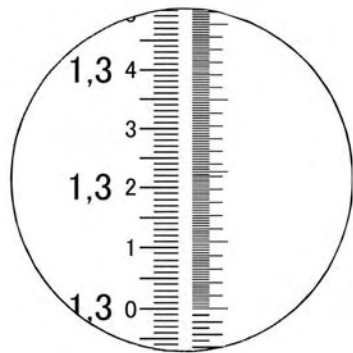
As medidas foram feitas colocando algumas gotas da amostra sobre a base do refratômetro (prisma de cristal), espalhando-a uniformemente e evitando-se a formação de bolhas de ar. Fecha-se a placa com cuidado para prevenir o escorrimento do líquido. Seleciona-se a temperatura desejada e ajusta-se o contraste (dispersão) de maneira a ficar claro (visível) a diferença entre as duas áreas no visor (escuro/claro) (figura 2.4 (c)). Posiciona-se então a linha de separação entre as duas áreas de tal forma que coincida com o centro da cruz (x) do aparelho. Finalmente a leitura é feita. Anota-se esta leitura como índice de refração paralelo (raio ordinário n_o), mantendo-se fixa a temperatura anteriormente ajustada e, com o auxílio de um pequeno

polarizador sobre a ocular que visualiza o contraste no refratômetro de Abbe, gira-se o polarizador até que apareça claramente um segundo contorno (linha de separação) (figuras 2.4 (c) e (b)). Neste caso faz-se um novo ajuste, de modo que novamente a linha de separação coincida com o centro da cruz, fazendo-se a leitura do segundo índice de refração ou índice de refração perpendicular (índice de refração extraordinário, n_e).

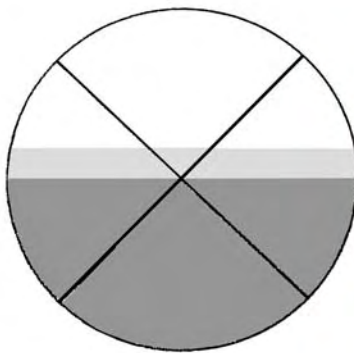
Faz-se novo ajuste de temperatura e refaz-se todo o procedimento anterior, obtendo-se um novo conjunto de pontos (n_e , n_o , t). Este procedimento foi feito para as diversas amostras, tanto com a temperatura crescente como decrescente.



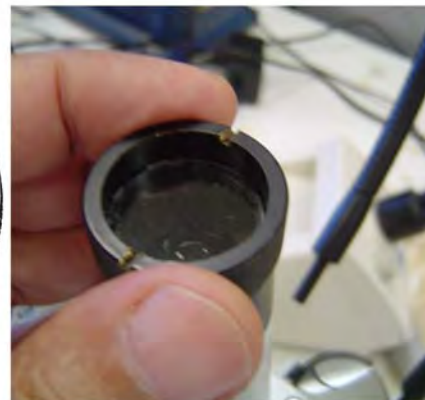
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.4- (a) Refratômetro de Abbe conectado ao banho termocontrolador e ao sistema de análise direta, juntamente com o termômetro utilizado; (b) detalhe da escala de leitura do refratômetro; (c) escala do refratômetro utilizada para acertar os contrastes (centrar a cruz) para medir os índices de refração; (d) polarizador usado para determinar o índice de refração perpendicular (é acoplado na ocular do refratômetro).

CAPÍTULO 3
RESULTADOS E DISCUSSÕES

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1- Introdução.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com as principais técnicas experimentais utilizadas, como refratometria de Abbe, transmitância de luz e observação direta de amostras em tubos de testes especiais posicionados entre polarizadores cruzados e com temperatura controlada, conforme detalhados no capítulo 2 deste trabalho.

Várias amostras da mistura binária de surfactante (APFO) e água deuterada (D_2O) de mesma concentração e de concentração diferenciada [$W_A=0,45$ (45% de APFO); $W_A=0,475$ (47,5% de APFO); $W_A=0,52$ (52% de APFO); $W_A=0,525$ (52,5% de APFO) e $W_A=0,550$ (55,0% de APFO)] foram preparadas e estudadas minuciosamente, sendo os resultados destes estudos mostrados nas seções 3.2, 3.3 e 3.4. Na seção 3.5 serão discutidos algumas propriedades interessantes que encontramos ao estudarmos amostras da mistura ternária de surfactante (APFO), água destilada (H_2O) e sal, porém, com baixa concentração de surfactante, $W_A = 0,06$ e alta concentração de sal, $W_{sal} > 2\%$, ambos por peso total da amostra. Os sais utilizados foram os eletrolíticos monovalentes fortes cloreto de amônio (NH_4Cl) e cloreto de Césio ($CsCl$). A definição de baixa concentração de surfactante se refere à região de concentração de APFO no diagrama de fases binário mostrado na figura 1 (capítulo 1) onde não há a formação de fases líquido-cristalinas micelares homogêneas, correspondendo a aproximadamente $W_{APFO} \leq 0,20$. A definição de alta salinidade corresponde à quantidade de sal que pode ser adicionado ao sistema binário (nas CNTP) próximo do limite de solubilização do mesmo.

3.2 – Observações Diretas de Amostras em Tubos de Testes.

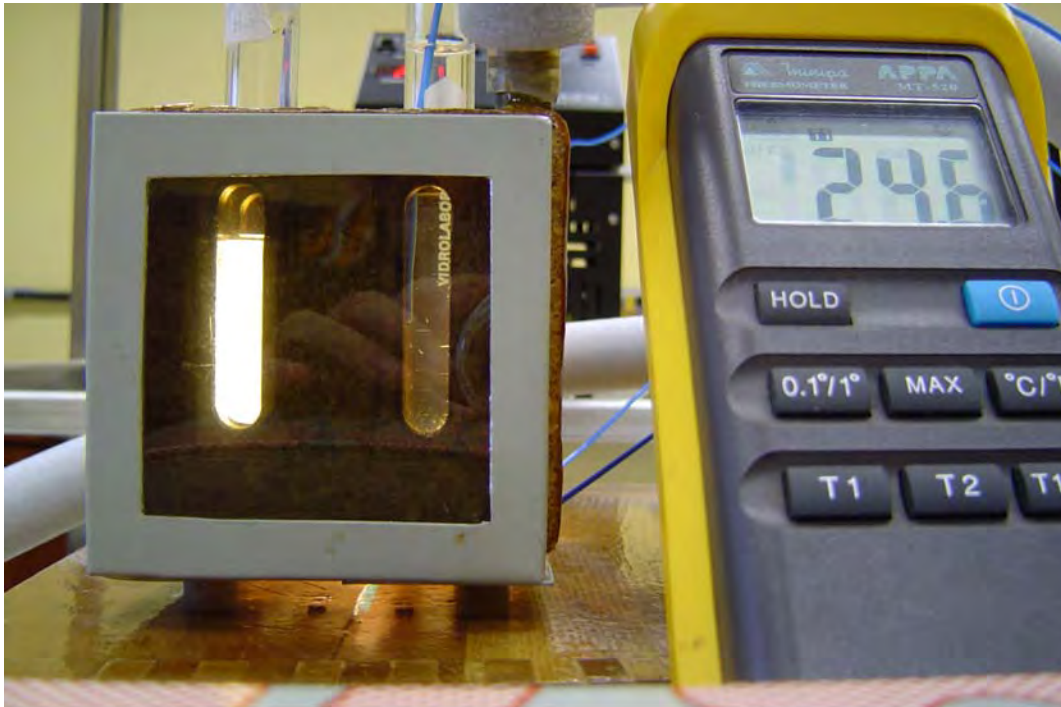
O método da observação direta de amostras em tubos de testes foi realizada preliminarmente aos demais experimentos de medida porque permite verificar de maneira rápida a homogeneidade da solução (amostra) e, conseqüentemente, a identificação das principais fases líquido cristalinas micelares através das texturas. A identificação destas fases é possível porque os tubos de testes contendo as amostras são inseridos em um sistema de aquecimento/resfriamento com temperatura controlada e todo o conjunto é colocado entre polarizadores cruzados, conforme já descrito no capítulo 2.

As fotografias (a) e (b) da figura 3.1 mostram claramente como podem ser facilmente identificadas uma fase micelar isotrópica e uma fase micelar homogênea birrefringente: a fotografia (a) mostra à esquerda, um tubo de teste contendo amostra $W_{APFO} = 0,52$ (52% de APFO) totalmente birrefringente (brilhante) com distribuição uniforme de cor amarela ao longo de toda a região da amostra. A temperatura da amostra é aferida pelo termômetro digital que registra 24,6 °C. Este possui um sensor de temperatura imerso na água que está no outro tubo de teste, ao lado do tubo de teste contendo a amostra, tendo a aparência escura. A fotografia (b) mostra que o tubo de teste contendo a amostra agora está sem birrefringência, isto é, a amostra aparece escura, sem qualquer indício de luminosidade da cor amarela visto anteriormente. O termômetro mostra uma temperatura de 30,7 °C, indicando que nesta temperatura, a amostra passou por uma transição de fases e se encontra na fase micelar isotrópica, facilmente identificada pela textura escura (não birrefringente) quando observada entre polarizadores cruzados.

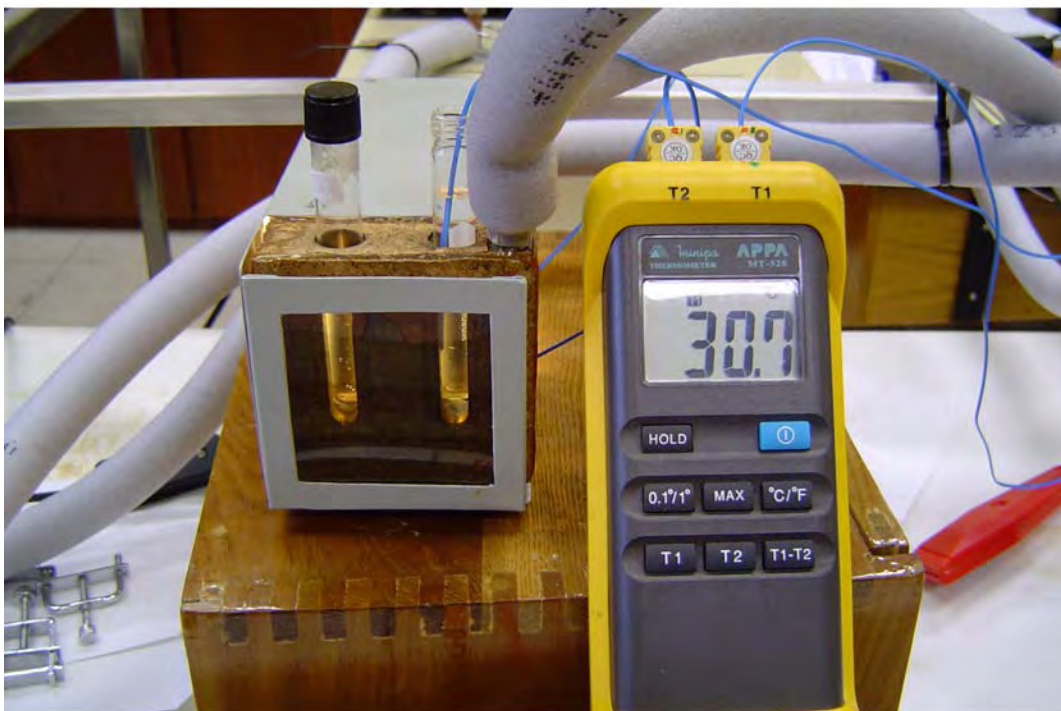
Apesar de sabermos pelo diagrama de fases mostrado no capítulo 1 (figura 1.1) que a fase birrefringente é uma fase líquido-cristalina lamelar, L_D , (tipo disco), o método da observação visual direta usado aqui, permite identificar estas fases, pois a observada não apresenta regiões, ou

domínios, com distribuição de cores distintas (mesmo sendo observada com luz branca) ou região apresentando estrias (linhas) escuras como ocorreria na fase micelar nemática. O método também permite verificar algumas propriedades elásticas, como por exemplo, a fluidez da amostra no tubo de teste, servindo de identificação da fase lamelar.

A figura 3.2 corresponde a uma seqüência de fotos mostrando a evolução de uma transição de fases, durante o processo de aquecimento, de uma fase micelar lamelar para uma fase micelar isotrópica, de uma amostra com 52% de APFO. No canto superior esquerdo da figura encontra-se o tubo de teste com a amostra na fase micelar lamelar, com distribuição uniforme de cor amarela, totalmente birrefringente. No canto inferior direito, a amostra na fase micelar isotrópica. Entre os dois extremos observamos a evolução da transição de fase, mostrando as fases lamelar (L_D) e isotrópica (I) coexistindo simultaneamente na solução, ou seja, é uma região bifásica I + L_D . A medida que a temperatura aumenta, a região contendo a fase lamelar, inicialmente mais abundante que a isotrópica, vai lentamente cedendo lugar para a fase isotrópica, chegam na mesma proporção volumétrica (I = 50,0% e L_D = 50,0%) e, então, a fase isotrópica começa a predominar sobre a fase lamelar, até a amostra ficar completamente isotrópica, sendo a fase isotrópica agora 100,0% homogênea (I = 100,0%).



(a)



(b)

Figura 3.1- Fotografias mostrando: (a) amostra ($W_A = 52\%$ APFO) homogeneamente birrefringente de cor amarela pálida na temperatura de 24,6 °C, correspondendo a fase micelar lamelar; (b) a mesma amostra, porém na fase micelar isotrópica, após a temperatura ser elevada para 30,7°C.

A seqüência das fotos mostra que a fase micelar isotrópica na região superior do tubo de teste, indica a existência de gradientes de temperatura, entretanto, estes gradientes não são motivos de preocupações neste método de investigação pois, em todas as amostras observadas, não houve o fenômeno de separação de fases, seja durante os processos de aquecimento ou de resfriamento, lentos ou rápidos. Temos a intenção, em um futuro próximo, medir as temperaturas de transição de fases com este método e, neste caso, será necessário minimizar da melhor maneira possível os gradientes de temperatura existentes, projetando-se um novo sistema de aquecimento/resfriamento e porta-amostras.



Figura 3.2- Seqüência de fotos mostrando a evolução de uma transição de fases, da fase micelar lamelar (L_D) (canto superior esquerdo) para a fase micelar isotrópica (I)(canto inferior direito), durante aquecimento. As regiões intermediárias são regiões bifásicas onde as fases L_D e I coexistem simultaneamente. Concentração da amostra: $W_A = 52,0\%$ APFO.

3.3 – Medidas de Índices de Refração, Anisotropias Ópticas e Parâmetros de Ordem.

As medidas dos índices de refração foram obtidas diretamente usando um refratômetro de Abbe e um sistema de aquecimento/resfriamento de controle eletrônico de temperatura (ver detalhes no capítulo 2) em várias amostras com diferentes concentrações de APFO. As anisotropias ópticas, ou s , foram obtidas a partir dos índices de refração através da equação:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (3.1)$$

onde Δn é a anisotropia óptica, n_{\parallel} o índice de refração paralelo (raio extraordinário n_e) e n_{\perp} , o índice de refração perpendicular (raio ordinário n_o). Os índices de refração n_{\parallel} e n_{\perp} representam, respectivamente a direção de vibração do vetor campo elétrico \vec{E} paralelo e perpendicular ao diretor \vec{n} , vetor que expressa a direção de orientação preferencial das moléculas ou micelas no líquido.

A birrefringência óptica está relacionada com a variação do parâmetro de ordem orientacional molecular/micelar (S), que decresce com o aumento da temperatura. Entretanto, podemos estimar o grau de ordem orientacional, não através das medidas de Δn mas sim, da diferença nos quadrados dos dois índices, isto é, $n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2$, quantidade esta mais diretamente relacionada com o parâmetro de ordem S [22,23]. Esta foi (além da determinação das temperaturas das transições de fases $I \rightarrow N$, $I \rightarrow L$ e $N \rightarrow L$) a razão principal de realizar as medidas dos índices de refração nestas amostras.

Preliminarmente às medidas dos índices de refração, foi necessário testar o sistema (refratômetro) quanto à reprodutibilidade das medidas em função do tempo decorrido entre as medidas e em função da temperatura. O gráfico da figura 3.3 mostra os resultados destes testes para uma amostra

com 52,5% de APFO em duas situações e momentos diferentes: os retângulos representam medidas realizadas em um único dia e durante processo de aquecimento; os círculos representam experimentos realizados três dias após a preparação da amostra, que ficou neste período, em repouso no refratômetro sem nenhum cuidado maior com o isolamento da amostra e, com esta sendo lentamente resfriada de 31°C até 19°C. Observa-se claramente no gráfico que as medidas são reproduzíveis no intervalo de tempo e temperaturas considerados e, assim, não há problemas com a evaporação das amostras, estando garantidas as medidas dos índices de refração das demais amostras de interesse.

A dependência com a temperatura dos índices de refração medidos e das anisotropias ópticas e parâmetros de ordem calculados destes índices estão mostrados nas figuras 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11 para amostras com concentrações de APFO iguais a $W_A = 45\%$, 47,5%, 52,5%, 52%, 55%. Os gráficos mostram que os índices de refração medidos n_{\parallel} , n_{\perp} e n_{iso} para todas as amostras estudadas, apresentam comportamentos similares com a temperatura, decrescendo com T.

Os índices de refração da fase micelar isotrópica n_{iso} decrescem linearmente com T crescente enquanto n_{\parallel} e n_{\perp} mostram curvas cujas dependências com T é bastante acentuada a medida que a temperatura se aproxima da transição de fase nemático-isotrópico (linhas tracejadas verticais). Próximo da transição de fase, n_{\parallel} diminui abruptamente com o aumento de T, porém n_{\perp} apresenta comportamento inverso, isto é, próximo da transição, n_{\perp} aumenta com o aumento de T, embora esta variação seja menos acentuada que a verificada para n_{\parallel} . A transição de fase está perfeitamente delineada nos gráficos (dentro da precisão dos instrumentos usados), onde podemos ver claramente uma forte descontinuidade nas medidas dos índices de refração ao cruzar-se a região de coexistência de fases (duas fases) I + N: na temperatura de transição, n_{iso} medido na fase

micelar isotópica separa-se em n_{\parallel} e n_{\perp} da fase micelar nemática, N, e esta separação dá-se através de uma grande diferença nos valores de n_{iso} em relação aos valores de n_{\parallel} e n_{\perp} , mostrando, assim, que está transição é claramente uma transição de fase de primeira ordem.

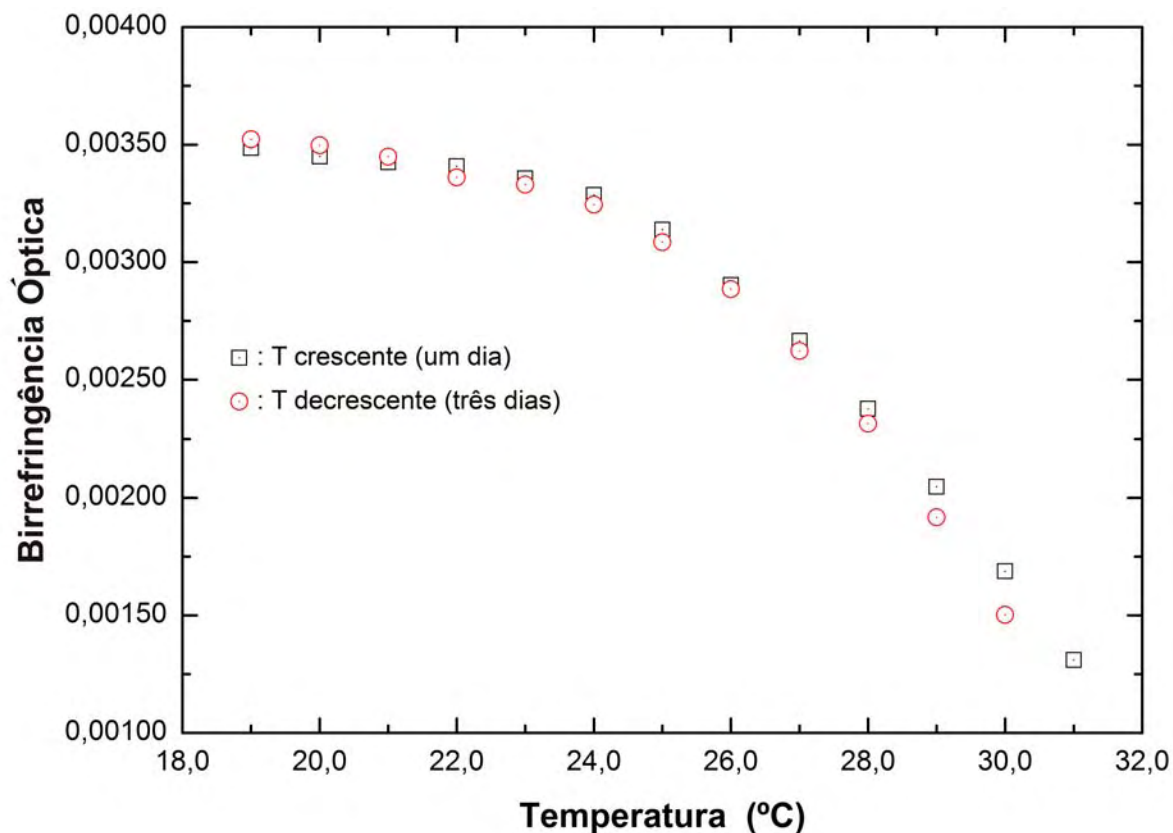


Figura 3.3- Gráfico da birrefringência Δn em função da temperatura, medidas em diferentes períodos objetivando verificar a reprodutibilidade das medidas causadas por um possível efeito de evaporação da amostra no refratômetro. Concentração: $W_A = 0,525$.

As temperaturas das transições de fases T_{NI} (nemático-isotrópico) são deslocadas para temperaturas mais altas com o aumento na concentração de APFO, sendo $T_{NI} \approx 16,0^\circ\text{C}$ para a amostra $W_A = 0,45$ ($T \rightarrow$ crescente), T_{NI}

$\approx 16,6^\circ\text{C}$ para a amostra $W_A = 0,475$ ($T \rightarrow$ decrescente), $T_{NI} \approx 32,0^\circ\text{C}$ para a amostra $W_A = 0,525$ ($T \rightarrow$ crescente) e $T_{NI} \approx 46,0^\circ\text{C}$ para a amostra $W_A = 0,55$ ($T \rightarrow$ crescente), ou seja, uma variação de 30°C em T_{NI} (ΔT_{NI}), para uma variação na concentração de APFO, ΔW_A , de apenas 0,10 ou, 10% por peso total de APFO nas temperaturas de transição.

Nos gráficos de $n \times T$, as linhas tracejadas representando coexistência de fases, $N + I$, separam a região líquido-cristalina, RLC, da região isotrópica I. A região RLC é formada pelas fases nemática, N, e lamelar, L, entretanto como a localização das temperaturas entre estas duas fases é dúbia, não as estamos representando nos gráficos. Assim, deve ficar claro para o leitor que a fase nemática está presente em todas as amostras estudadas e aparece imediatamente após a fase isotrópica, nas temperaturas mais baixas, daí a utilização da notação $I + N$ na região de duas fases. Esta região de coexistência de fases existe em um estreito intervalo de temperatura, com ΔT ($\Delta T = T_{\text{início transição}} - T_{\text{final transição}}$) variando entre $0,3^\circ\text{C}$ e $1,0^\circ\text{C}$ com o aumento, respectivamente, da concentração de APFO ($W_A = 0,45$ a $W_A = 0,55$).

As anisotropias ópticas calculadas com as medidas dos índices de refração (eq. 3.1), apresentam comportamento similares (todas as amostras) quanto à dependência com a temperatura, isto é, Δn decresce com o aumento de T , sendo a taxa deste decréscimo mais acentuada a medida que Δn se aproxima da temperatura de transição de fase – fase LC para fase micelar isotrópica. O comportamento de Δn com a temperatura é o mesmo geralmente observado em todos os sistemas líquido-cristalinos que envolvem misturas aquosas com surfactantes e de baixas anisotropias ($\Delta n \leq 0,12$). Os gráficos do sistema que investigamos (APFO/D₂O) mostram que as anisotropias são extremamente pequenas, variando de $\Delta n \approx 5 \times 10^{-4}$ (amostra $W_A = 0,45$) a $\Delta n \approx 8 \times 10^{-3}$ (amostra $W_A = 0,55$), e que as temperaturas das transições de fases, da fase birrefringente (LC) para a fase isotrópica (I), são relativamente baixas, entre $T_{CL \leftrightarrow I} \approx 16^\circ\text{C}$ (amostra $W_A = 0,45$) e $T_{CL \leftrightarrow I} \approx 45^\circ\text{C}$ (amostra $W_A = 0,55$).

Nos diversos modelos [24,29] que descrevem o efeito da temperatura sobre os índices de refração em soluções com altas e baixas anisotropias, as temperaturas das transições de fase são altas ($>60^{\circ}\text{C}$) quando comparadas com as do nosso sistema APFO/ D_2O , de maneira que estudos comparativos neste trabalho, apesar de não ser nosso objetivo no momento, seriam altamente desejáveis e devem ser, obrigatoriamente, objetos de investigações futuras. Porém, algumas análises podem ser realizadas sem entrar em detalhes dos modelos existentes como, por exemplo, testar a linearidade de $\langle n^2 \rangle$, obtido através dos valores de n_{\parallel} e n_{\perp} usando a equação:

$$\langle n^2 \rangle = \frac{1}{3}(n_{\parallel}^2 + 2n_{\perp}^2) \quad (3.2)$$

Observamos nos gráficos (a) das figuras 3.5, 3.7, 3.9 e 3.11, que o comportamento de $\langle n^2 \rangle$ com a temperatura tem dependência linear, estando assim, em conformidade com os previstos pelos modelos (ver referências [24,29]). A extrapolação da reta até a região da fase micelar isotrópica I, após cruzar a região de duas fases N + I, evidencia que $\langle n^2 \rangle$ calculado ($\langle n^2 \rangle = n_{\text{iso}}^2$; pois $n_{\parallel} = n_{\perp}$ na fase I) é o prolongamento do ajuste linear dos índices de refração medidos na fase isotrópica n_{iso} . Este é um comportamento esperado pelos modelos e os resultados obtidos para a amostra com 45% de APFO estão de acordo com o previsto, mesmo sendo a temperatura de transição baixa ($T_{\text{CL} \leftrightarrow \text{I}} \approx 16^{\circ}\text{C}$). Este é mais um resultado que traz motivação para que estudos futuros, conforme mencionado anteriormente, sejam realizados.

Os resultados dos cálculos do grau de ordem orientacional (parâmetro de ordem) S , em função da temperatura e para uma amostra com concentração de APFO igual a 47,5%, estão mostrados no gráfico (b) da

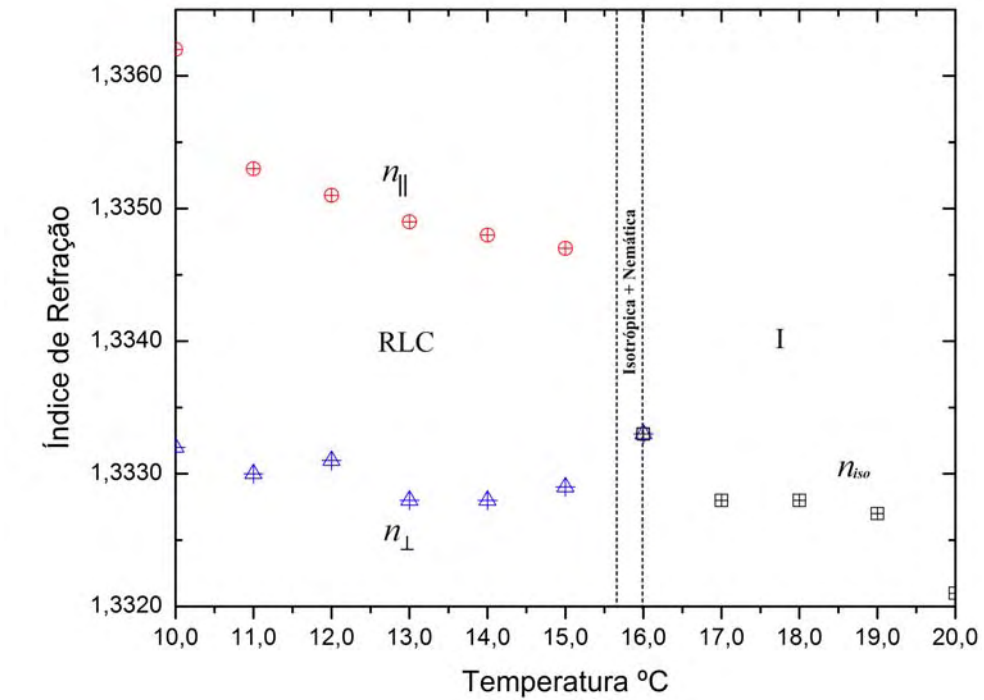
figura 3.7. O comportamento de S com a temperatura obedece àquele previsto pela teoria de Maier-Saupe [30,31] (sistemas moleculares puros, como cristais líquidos termotrópicos), isto é, S é função decrescente de T , sendo que este decréscimo é mais pronunciado à medida que S se aproxima da temperatura de transição nemático-isotrópico. Na linha de contorno que delimita a região de coexistência das fases N + I, deslocando-se da região RLC para a região isotrópica I, S abruptamente diminui, indo para zero ($S = 0$) na fase isotrópica, indicando ser uma transição de fases de primeira ordem, conforme previsto pela teoria. Para calcular o parâmetro de ordem foi usada a equação 3.3, que relaciona diretamente S com os índices de refração n_{\parallel} e n_{\perp} [32,35].

$$S = K(n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2) \quad (3.3)$$

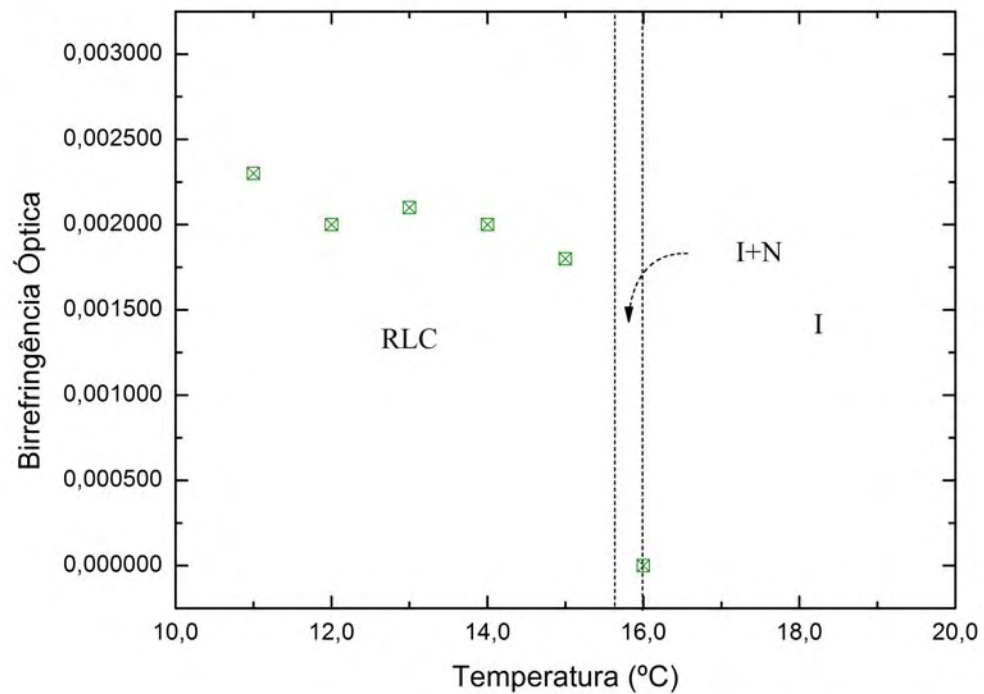
O coeficiente K é uma constante que depende principalmente das características da molécula de surfactante (massa molar, volume molar, etc.). Nestes cálculos utilizamos somente amostras com 47,5% de APFO porque esta foi a única amostra cuja orientação micelar espontânea foi observada visualmente entre polarizadores cruzados e imediatamente após o término dos experimentos. Tendo em vista o excelente grau de ordem orientacional espontâneo obtido, faz-se necessário, pela sua importância em física de fluidos complexos, uma análise mais detalhada para estimar o valor de S na transição de fase nemático-isotrópico (ou próximo) e compará-lo com o valor teórico previsto para esta transição ($S_{N \leftrightarrow I} \approx 0,429$). A curva de $S \times T$ mostrado na figura 3.7 (b) foi obtida assumindo $S = 1$ na extrapolação da temperatura próxima da temperatura de cristalização, porém ainda na fase lamelar, obtendo-se, então, o valor de K ($K \approx 111$). Os demais gráficos de $S \times T$, estão representados como $S/K \times T$, por não possuímos informações sobre os valores de K , sendo apresentados apenas como informações adicionais.

O valor experimental do parâmetro de ordem pode então ser estimado analisando-se diretamente no gráfico a linha de transição nemático-isotrópico no lado da região RLC, ou seja, deslocando-se da região RLC, de menor temperatura, para a isotrópica, de maior temperatura. Sendo que o intervalo de temperatura de coexistência de fases N + I é da ordem de $0,5^{\circ}\text{C}$, encontramos para os valores mínimos e máximos de S , uma variação de 0,41 a 0,43, estando assim, perfeitamente dentro do valor previsto pela teoria. Portanto acreditamos, fundamentados nos resultados das análises que realizamos, que a teoria de Maier-Saupe é perfeitamente aplicável ao sistema líquido-cristalino micelar que estudamos (mistura aquosa com surfactante APFO), desde que possamos obter a fase nemática com alto grau de orientação micelar.

Outro comportamento “anômalo” de S pode ser observado entre as temperaturas de 12°C e 13°C . Neste intervalo, a variação de S com T é bastante suave, aproximando-se de um patamar (Platô). Como existe uma transição de fase nemático-lamelar próximo deste intervalo de temperatura, podemos deduzir que o decréscimo na variação de S entre 12°C e 13°C é devido a esta transição. A transição nemático-lamelar é reconhecidamente de segunda ordem e a variação de S com T mostrada no gráfico (b) da figura 3.7 há deixa claro. Aqui, mais uma vez, serão necessários estudos mais aprofundados no futuro para se determinar S e compará-lo com as teorias existentes para este tipo de transição.



(a)



(b)

Figura 3.4- Gráficos: (a) índices de refração n_{iso} , $n_{||}$ e n_{\perp} em função da temperatura para uma amostra com $W_A = 45\%$ APFO; (b) birrefringência para a mesma amostra.

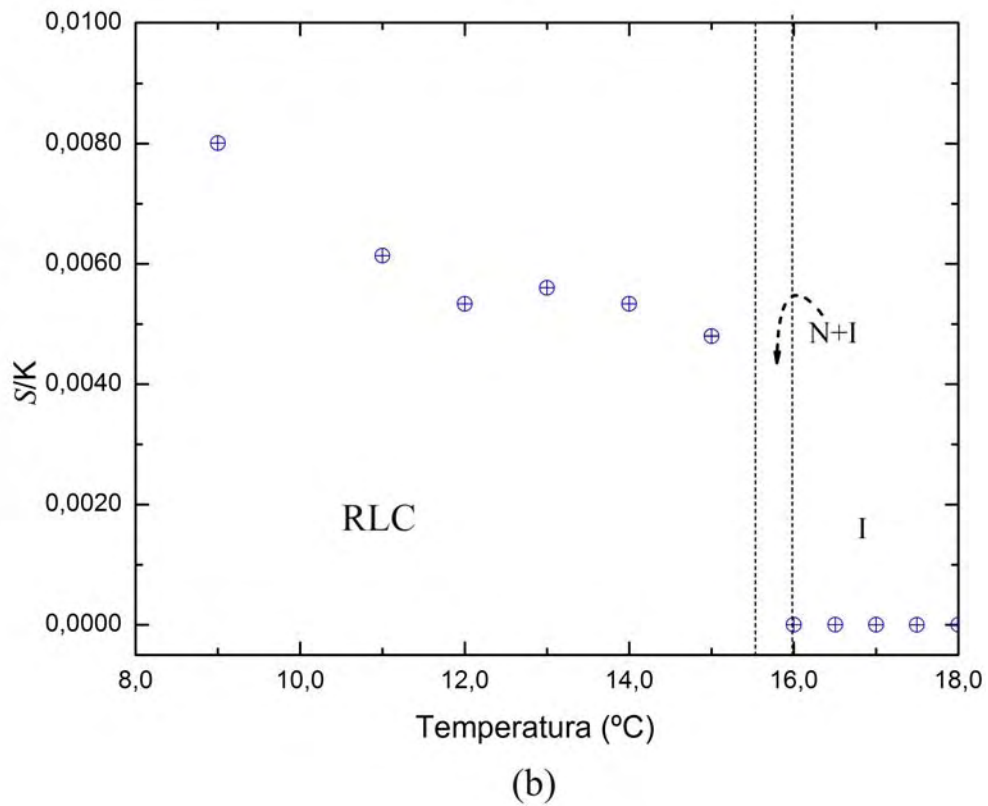
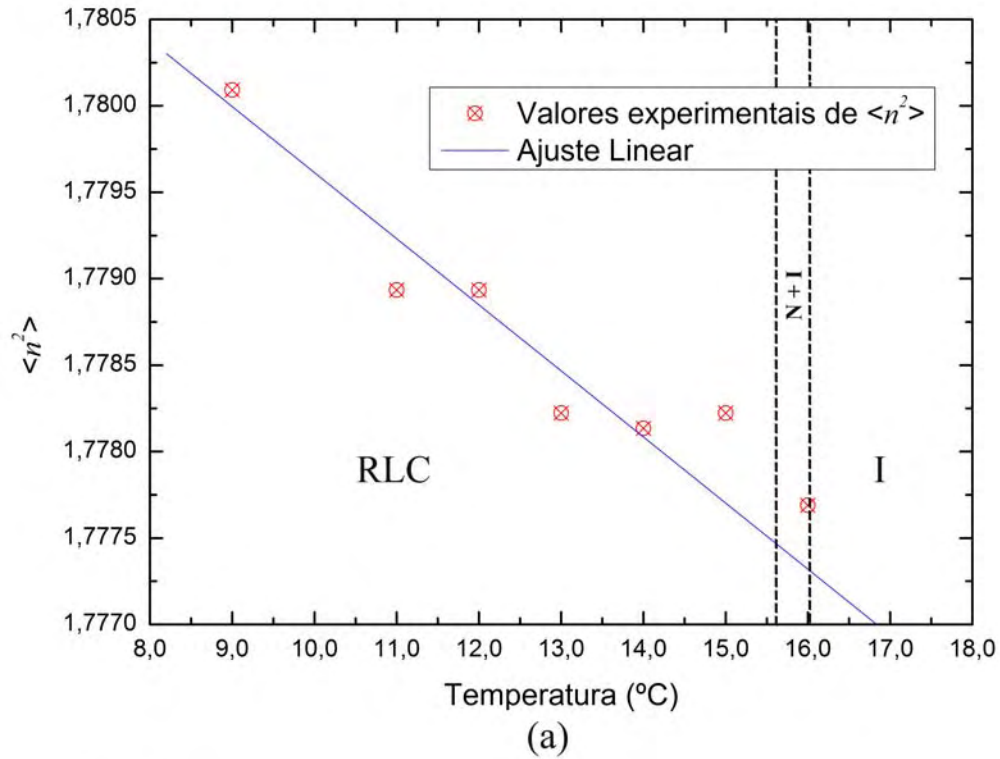
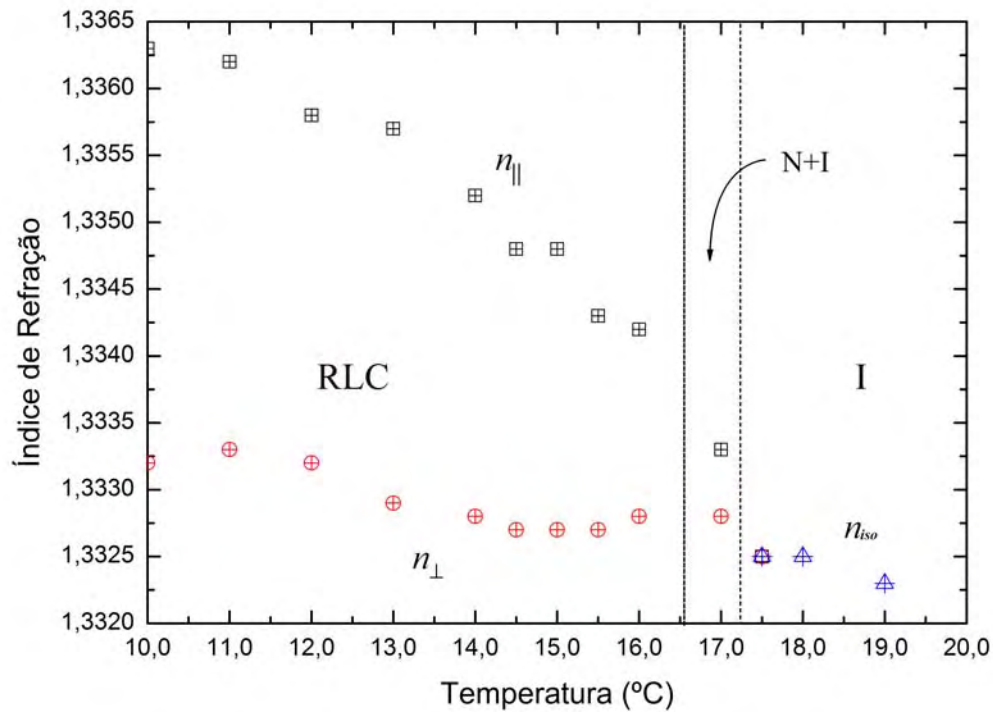
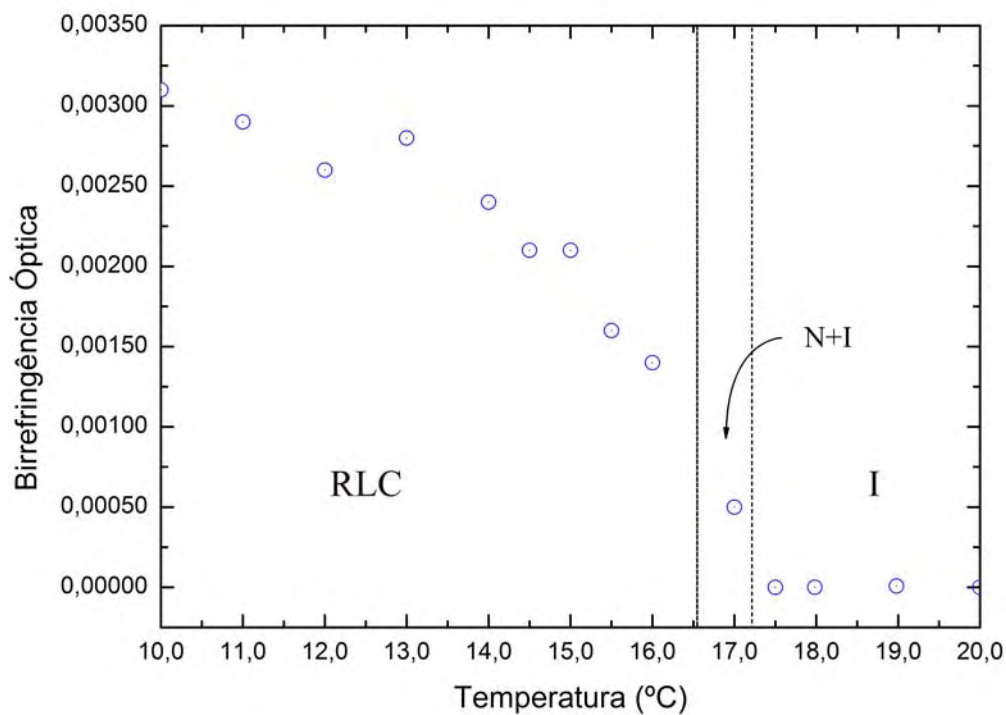


Figura 3.5- Gráficos: (a) dependência com a temperatura dos valores médios dos índices quadráticos de refração para a amostra $W_A = 45\% \text{ APFO}$; (b) dependência de S/K em função da temperatura, para a mesma amostra.



(a)



(b)

Figura 3.6- Gráficos: (a) índices de refração n_{iso} , $n_{||}$ e n_{\perp} em função da temperatura para uma amostra com $W_A = 47,5\%$ APFO; (b) birrefringência para a mesma amostra.

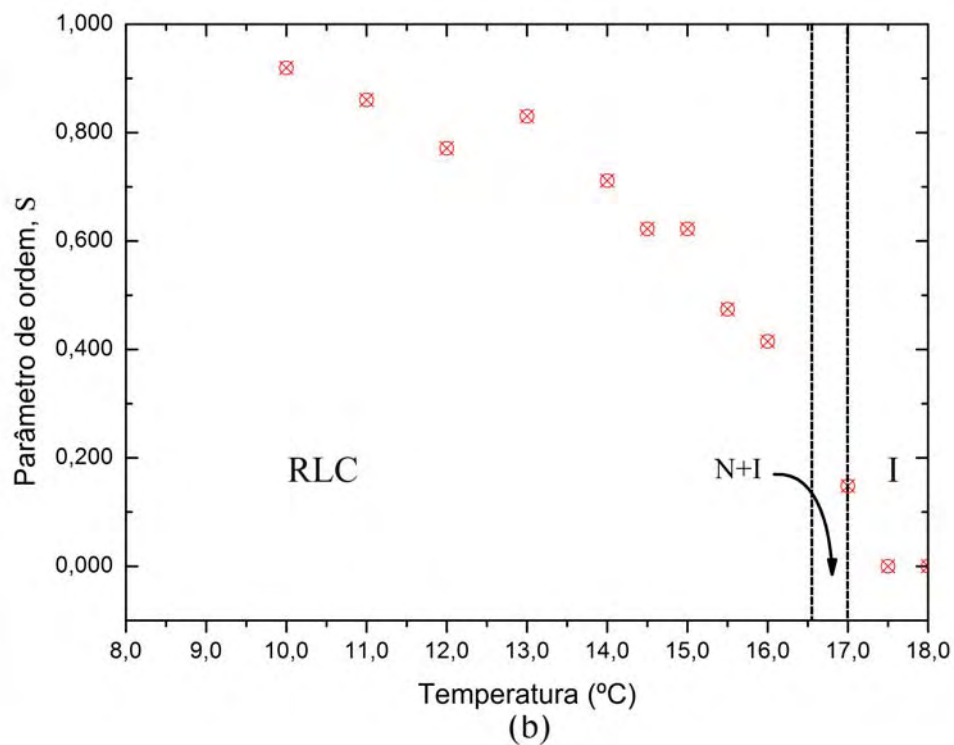
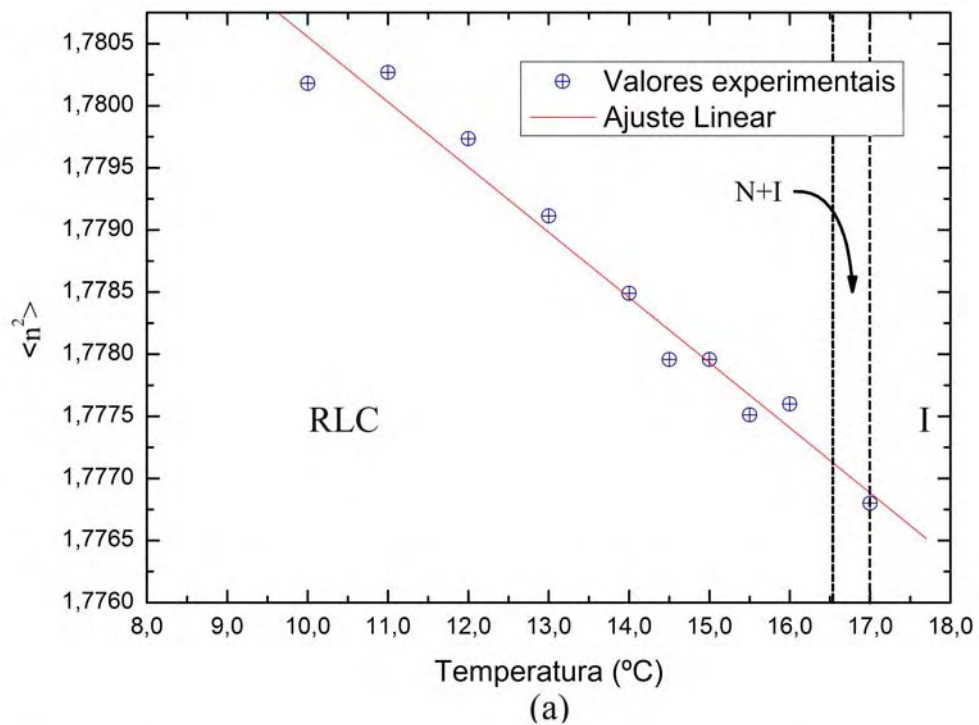


Figura 3.7- Gráficos: (a) dependência com a temperatura dos valores médios dos índices quadráticos de refração para amostra com $W_A = 47,5\%$ APFO; (b) parâmetro de ordem orientacional em função da temperatura, para a mesma amostra.

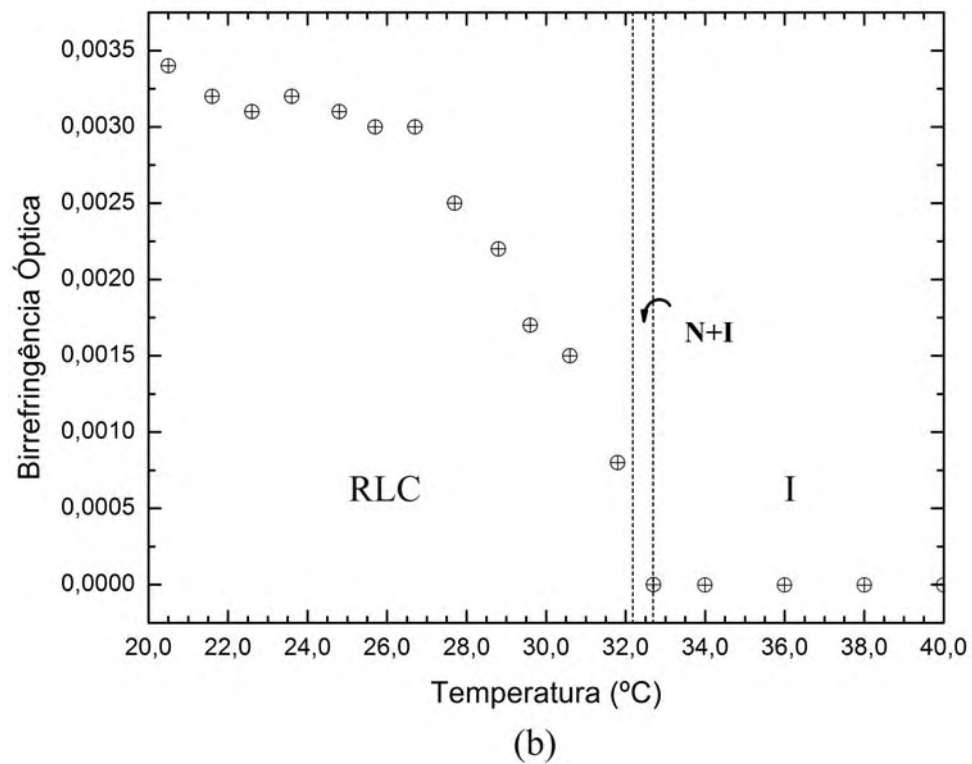
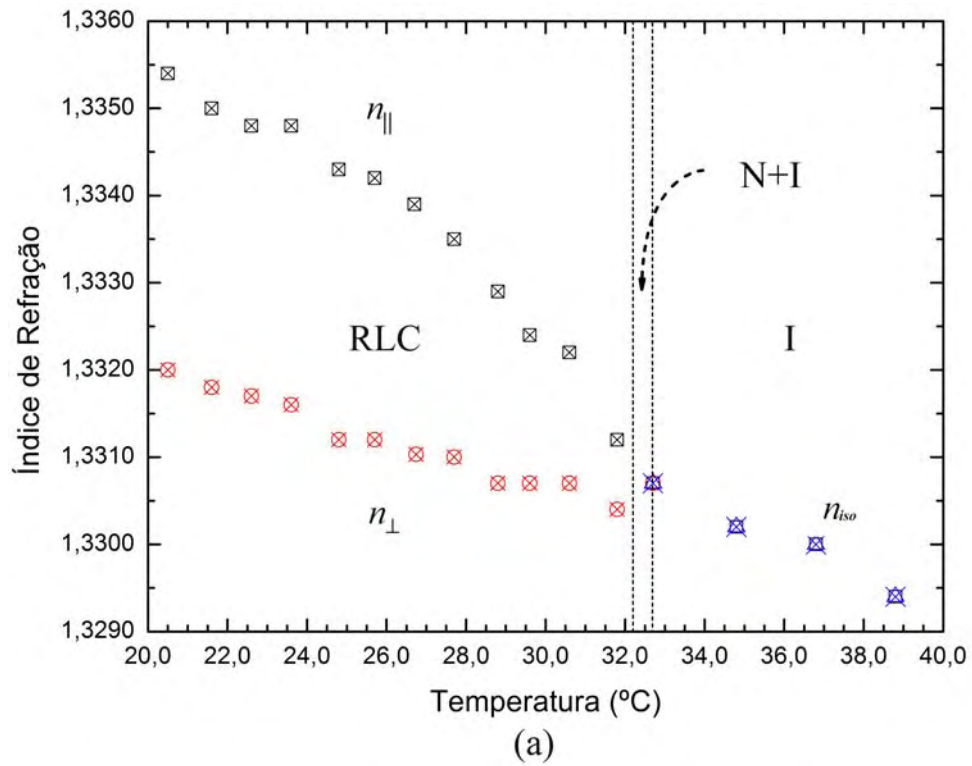


Figura 3.8- Gráficos: (a) índices de refração n_{iso} , $n_{||}$ e n_{\perp} em função da temperatura para amostra com $W_A = 52,5\%$ APFO; (b) birrefringência para a mesma amostra.

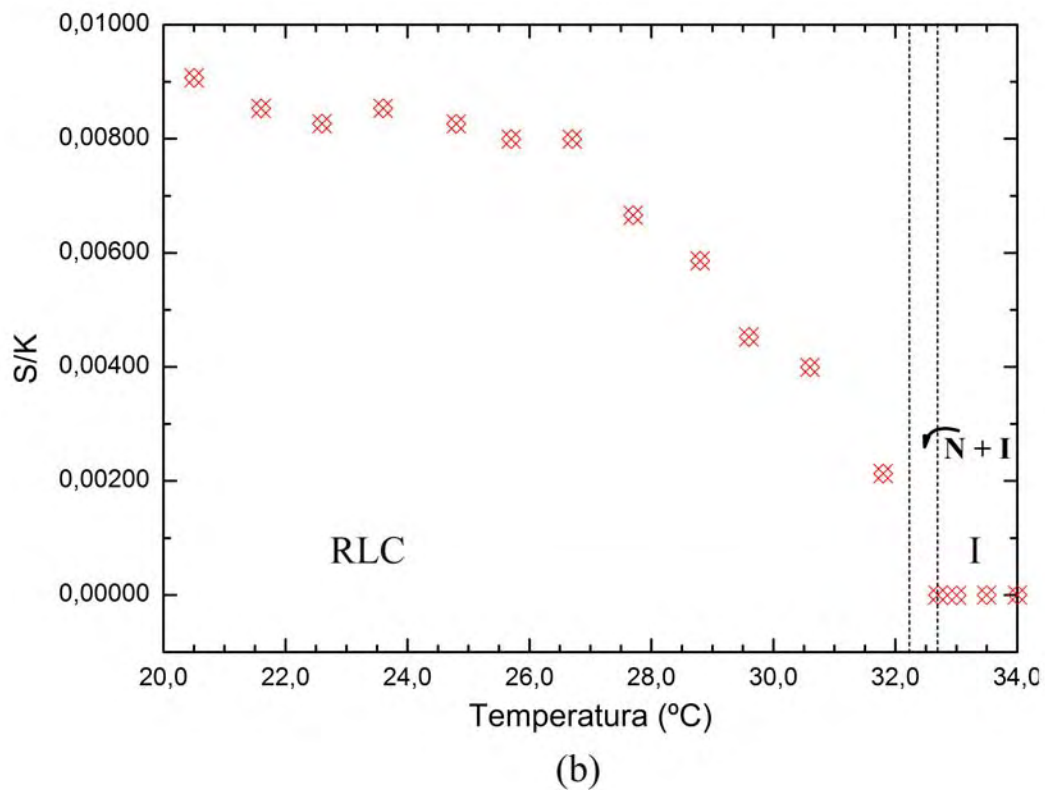
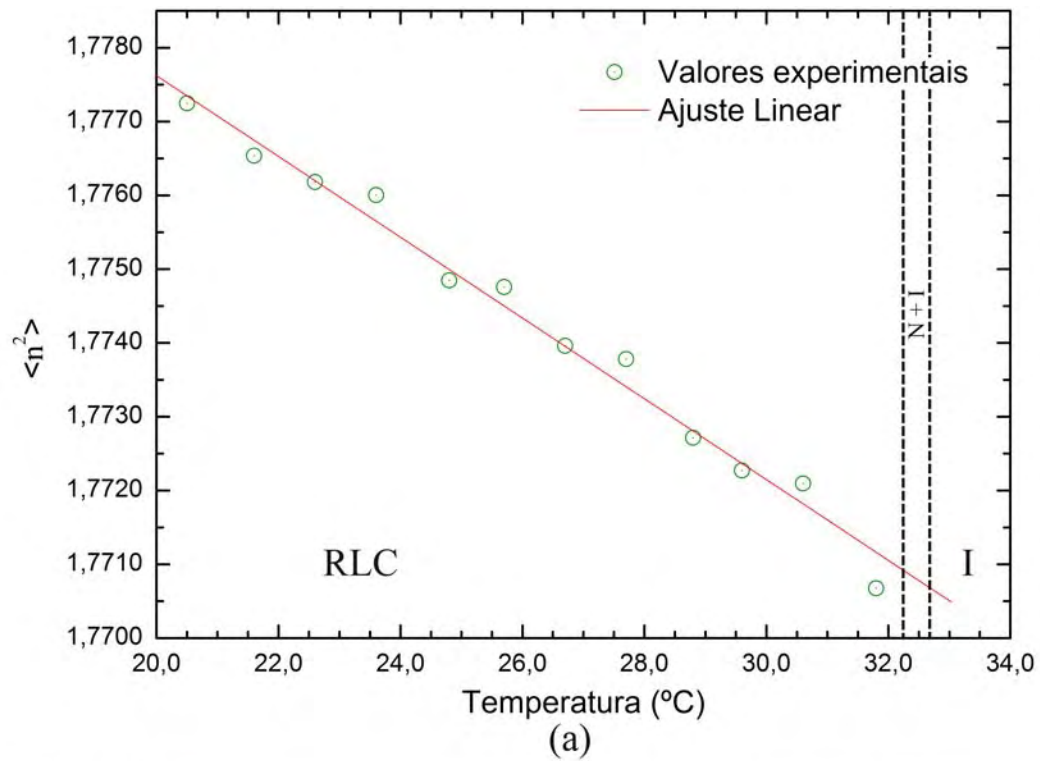


Figura 3.9- Gráficos: (a) dependência com a temperatura dos valores médios dos índices quadráticos de refração para amostra com $W_A = 52,5\%$ APFO; (b) dependência de S/K em função da temperatura para a mesma amostra.

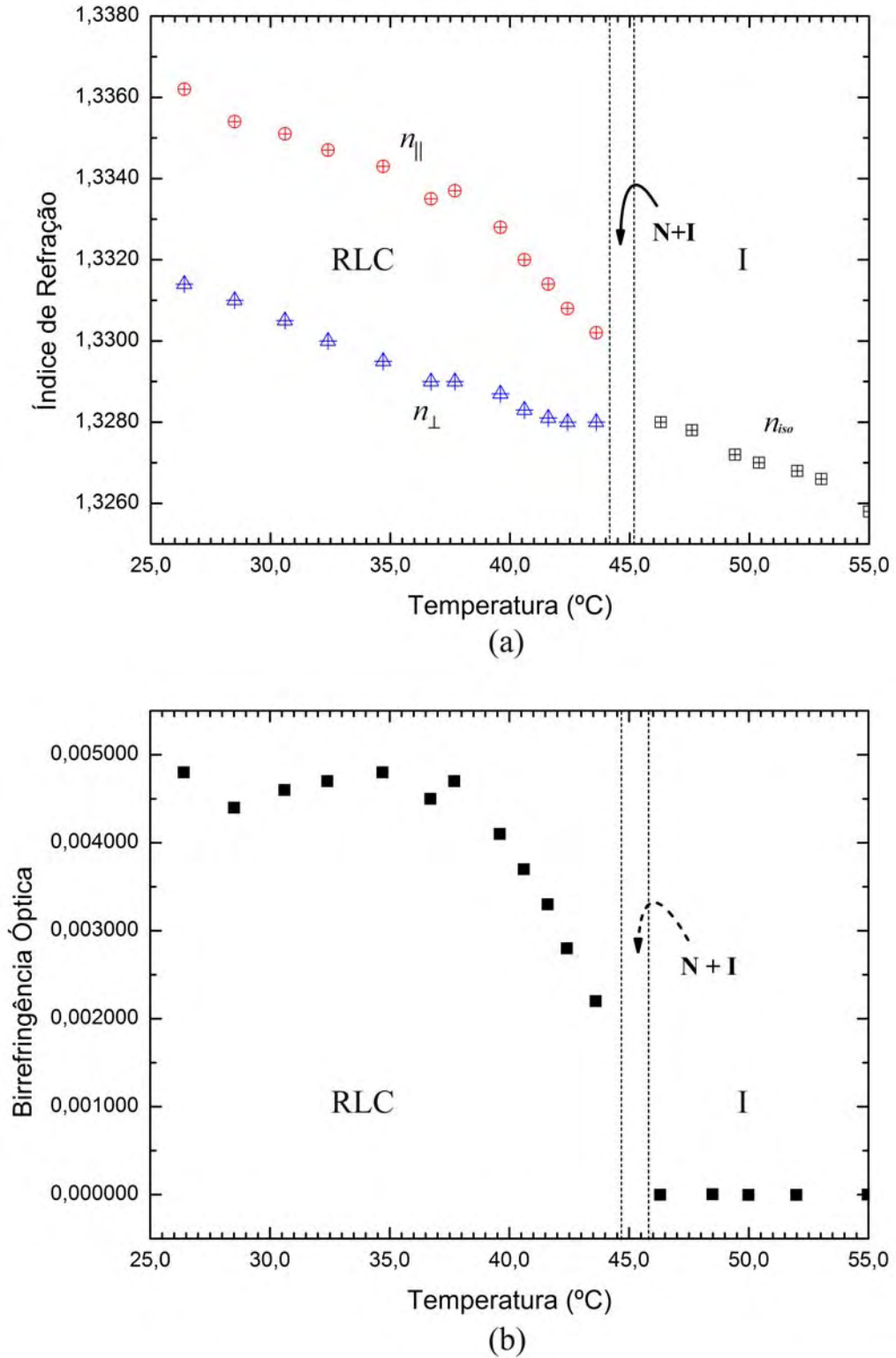


Figura 3.10- (a) Índices de refração n_{iso} , n_{\parallel} e n_{\perp} em função da temperatura de uma amostra com $W_A = 55,0\%$ APFO; (b) birrefringência óptica para a mesma amostra.

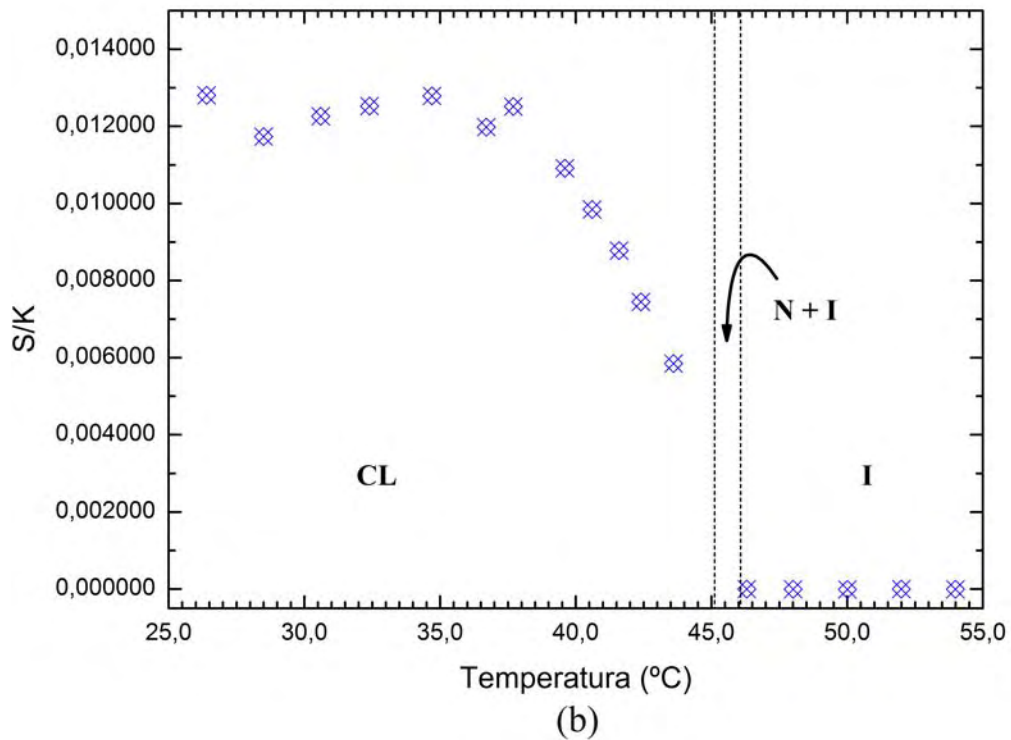
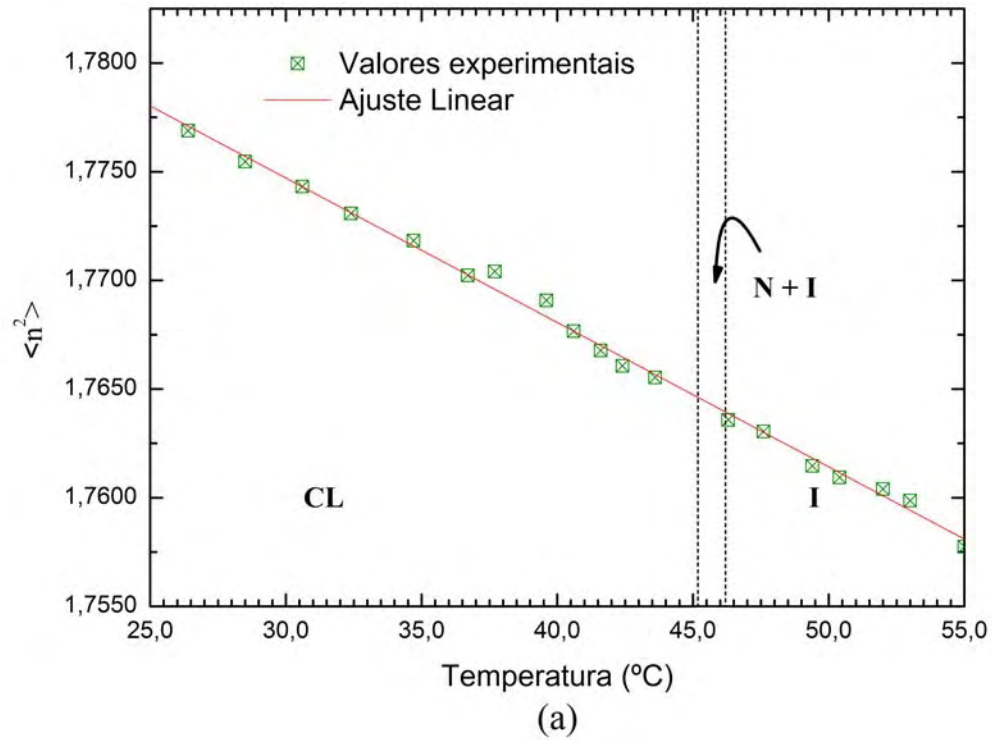


Figura 3.11- (a) Dependência de S/K em função da temperatura para amostra com $W_A = 55,0\%$ APFO; (b) dependência com a temperatura dos valores médios dos índices quadráticos de refração, para a mesma amostra.

3.4 – Medidas de Intensidades Relativas – Transmitâncias Ópticas

Nos experimentos envolvendo transmitância óptica, a intensidade de luz transmitida pela amostra pode ser descrita matematicamente pela equação 3.4;

$$\frac{I_T}{I_0} = \text{sen}^2[2(\theta - \alpha)] \cdot \text{sen}^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \quad (3.4)$$

onde I_0 é a intensidade de luz medida quando os eixos ópticos dos polarizadores estão posicionados paralelos entre si, I_T é a intensidade da luz transmitida que varia em função do ângulo θ à medida que os dois polarizadores cruzados são girados, α é o ângulo de extinção, δ o “retardo” ou seja, o deslocamento de fase máximo da luz entre diferentes polarizações, que ocorre porque a velocidade da luz na amostra depende da orientação do campo \vec{E} em relação aos dipolos na amostra. Assim, dois feixes com diferentes polarizações apresentam uma pequena diferença de tempo para passar através da amostra.

O retardo δ é uma quantidade que depende da espessura da amostra d , e está relacionado com a anisotropia óptica Δn , através da relação $\delta = 2\pi d \Delta n / \lambda$, sendo λ o comprimento de onda da luz do laser utilizado. Quando $\theta = \alpha$, a intensidade cai para zero e, quando $\theta = \alpha + 45^\circ$, a intensidade será máxima e, neste caso, a razão de I_T e I_0 será dada por $\text{sen}^2(\delta/2)$ [36].

O valor absoluto de I_T , em vez da medida relativa (unidades arbitrárias) como a empregada neste trabalho, poderia ter sido medida e de fato este era um dos objetivos iniciais, entretanto, como as medidas das temperaturas de transições de fases são indiferentes ao método empregado, optamos pelas medidas relativas devido a praticidade e por ser um método direto de investigação.

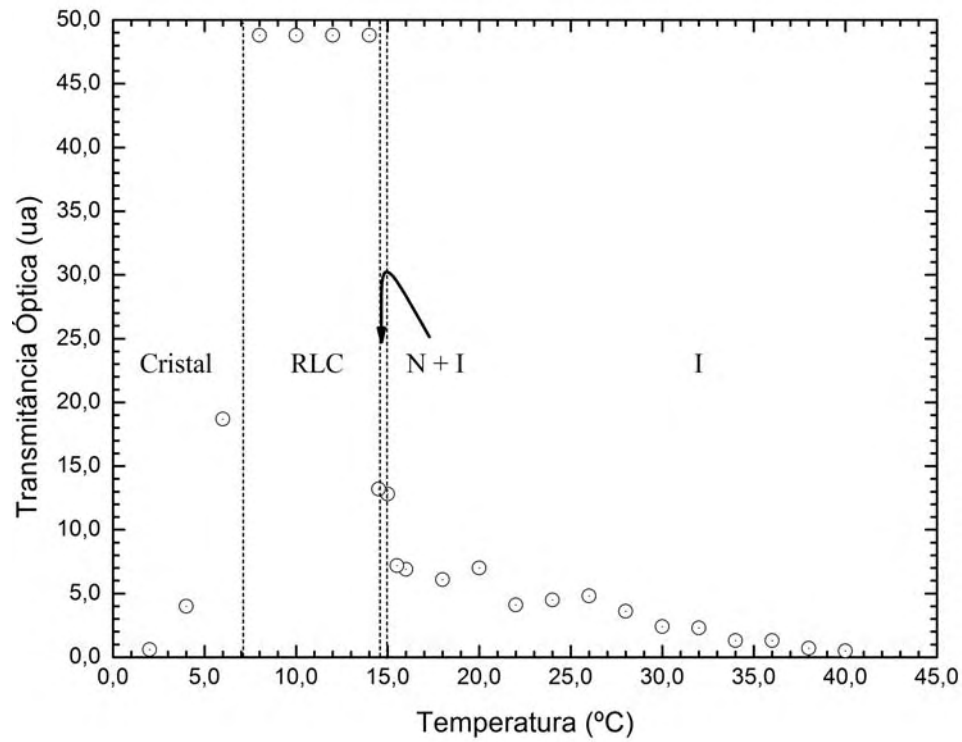
Os valores obtidos com os experimentos de transmitância óptica em função da temperatura, de amostras com concentrações de APFO iguais a $W_A = 0,450$, $W_A = 0,475$, $W_A = 0,520$, $W_A = 0,525$ e $W_A = 0,550$, estão mostrados respectivamente nos gráficos das figuras 3.12, 3.13 e 3.14.

Os gráficos mostram um comportamento geral da intensidade luminosa relativa I_r , ou transmitância óptica, em função da temperatura. Na fase micelar isotrópica I , a intensidade é nula (ou aproximadamente nula), enquanto na região líquido cristalina RLC, a transmitância mostra valores bem superiores aos medidos na fase I e, na cristalização (fase sólida), a intensidade diminui até zero, ou próximo deste valor (amostra completamente opaca).

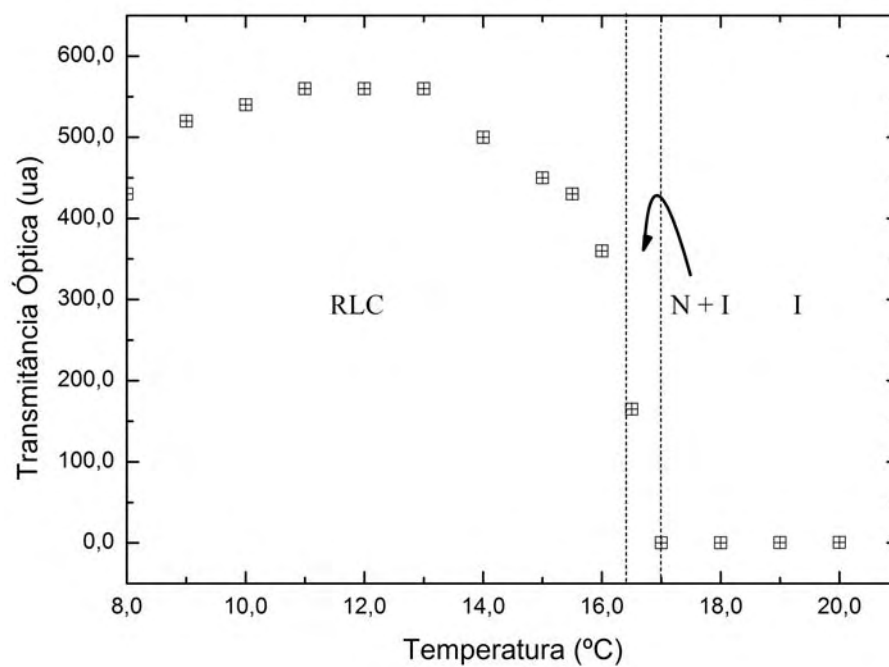
As intensidades medidas nas proximidades das temperaturas das transições de fases, em ambos, durante resfriamento ou aquecimento das amostras, mostram grandes descontinuidades nos valores de I_r ao cruzar-se as linhas de contorno das fases I e líquido-cristalinas. Estas linhas de contorno estão representadas nos gráficos como linhas tracejadas separando a região I da região RLC e, em alguns gráficos, também a região RLC da região sólida (figura 3.12).

Os resultados experimentais apresentados nos gráficos claramente mostram descontinuidades nas intensidades quando as amostras são aquecidas ou resfriadas, indicando transição de fases de primeira ordem. A temperatura em que ocorre a descontinuidade é a temperatura de transição da fase micelar isotrópica I , para a fase nemática N (dentro da região RLC), durante o resfriamento ou da fase micelar nemática para a fase isotrópica no processo de aquecimento. Em ambos, aquecimento ou resfriamento, a passagem de uma fase para a outra é através de uma região de coexistência de fases - fase nemática e isotrópica existindo simultaneamente ($N + I$).

Os gráficos (a) e (b) da figura 3.12 mostram a transmitância óptica em função de T durante o processo de resfriamento da amostra. No gráfico (a) os valores constantes de I_r , de aproximadamente 48ua na região RLC, é devido a sensibilidade do detector óptico, sendo portanto, um valor superior



(a)



(b)

Figura 3.12- Transmitância óptica em função da temperatura: (a) amostra com $W_A = 0,45$ ($W_A = 45,0\%$ de APFO); (b) amostra com $W_A = 0,475$ ($W_A = 47,5\%$ de APFO). RLC - Região Líquido-Cristalina. C - Fase Sólida (Cristal). I - Fase Isotrópica Micelar.

de corte pré-estabelecido para facilitar a escala gráfica (o mesmo se aplica aos demais gráficos onde $I_r \approx 48\text{ua}$). O valor medido de I_r próximo da temperatura de transição na região RLC, é da ordem de 500ua, enquanto o valor de I_r na fase I, próximo da temperatura de transição do lado da região I é da ordem de 5ua. Na fase I, I_r aumenta lentamente com a diminuição da temperatura e observa-se uma pequena flutuação nos valores de I_r em todo o intervalo de temperatura estudado, de 15,0°C a 40,0°C. Nesta região de existência da fase I, a sensibilidade do sensor óptico foi fixada no seu valor máximo, cerca de 100 vezes superior ao utilizado na região RLC, daí a pequena flutuação observada em I_r . A variação de I_r com T permanece uma questão aberta, mas pode ser causada por efeitos pré-transicionais, difusividade da radiação luminosa de fundo, luz transmitida através do analisador ou, ainda, efeitos combinados destes. Este comportamento foi observado em todas as amostras com concentrações diferentes quando o sensor foi utilizado na máxima sensibilidade. No gráfico (b) da figura 3-12, amostra com $W_A = 0,475$, a sensibilidade do sensor foi a oposta a usada no gráfico (a) da mesma figura: na fase isotrópica, menor sensibilidade, enquanto na região RLC, maior sensibilidade. Assim, a dependência de I_r com T pode ser melhor analisada na região RLC. O gráfico mostra que o comportamento de I_r com T varia, aumentando gradativamente à medida que T diminui, passa por um valor máximo e então I_r começa a diminuir, porém a uma taxa menor. O comportamento de I_r com T na região RLC, é atribuído ao grau de orientação micelar espontâneo devido aos efeitos de parede do capilar retangular contendo a amostra e da posição relativa deste com a direção da luz incidente, e é por esta razão que há o decréscimo de I_r nas temperaturas mais baixas. Próximo da transição e do lado da região RLC, I_r é aproximadamente 340 ua, sendo o salto em I_r ao cruzar a região de contorno das fases, de mesmo valor ($I_r \approx 340\text{ua}$). O decréscimo de I_r na transição comparativamente com a amostra anterior, de maior concentração, indica que I_r diminui a medida que a concentração de surfactante aumenta.

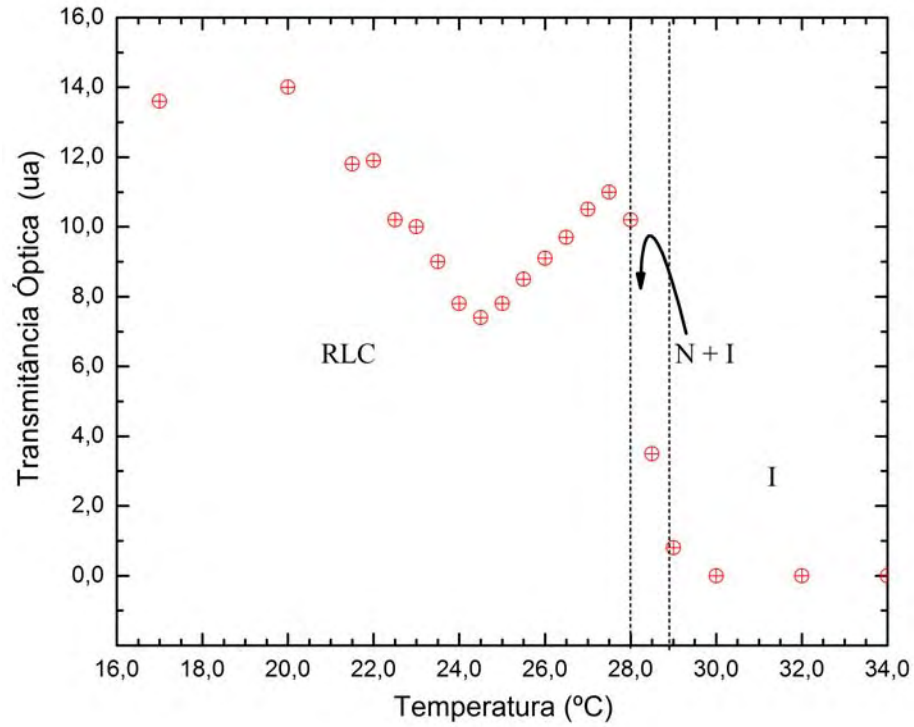
Os gráficos (a) e (b) na figura 3.13 apresentam, ambos, resultados de experimentos realizados com $W_A = 0,52$ porém o primeiro, (a) foi realizado resfriando a amostra, isto é, indo da fase isotrópica para fase líquido cristalina micelar. Já o gráfico (b) da mesma figura, representa dados do experimento com a amostra sendo aquecida, portanto, passando da fase líquido cristalina para a isotrópica. Comparando os dois gráficos, observamos um deslocamento da temperatura de transição de fase para valores mais altos de T , isto é, durante o processo de resfriamento, a temperatura de transição inicia em $T \approx 28^\circ\text{C}$, enquanto no aquecimento, inicia em $T \approx 29^\circ\text{C}$, havendo assim uma diferença de $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ entre os dois processos.

O gráfico (a) mostrado na figura 3.14 é da amostra com $W_A = 52,5\%$ e o gráfico (b) é da amostra com concentração de APFO de $55,0\%$. Ambas as medidas foram obtidas com as amostras sendo resfriadas e são apresentadas apenas para enfatizar a descontinuidade (salto) nos valores de I_r ao cruzar-se a região de transição de fases entre a região isotrópica I e a RLC e evidenciar que as temperaturas das transições de fases podem ser determinadas com grande precisão com o método de medida de transmitância óptica usando luz laser e com temperatura controlada (taxa $0,5^\circ\text{C}/10 \text{ min}$).

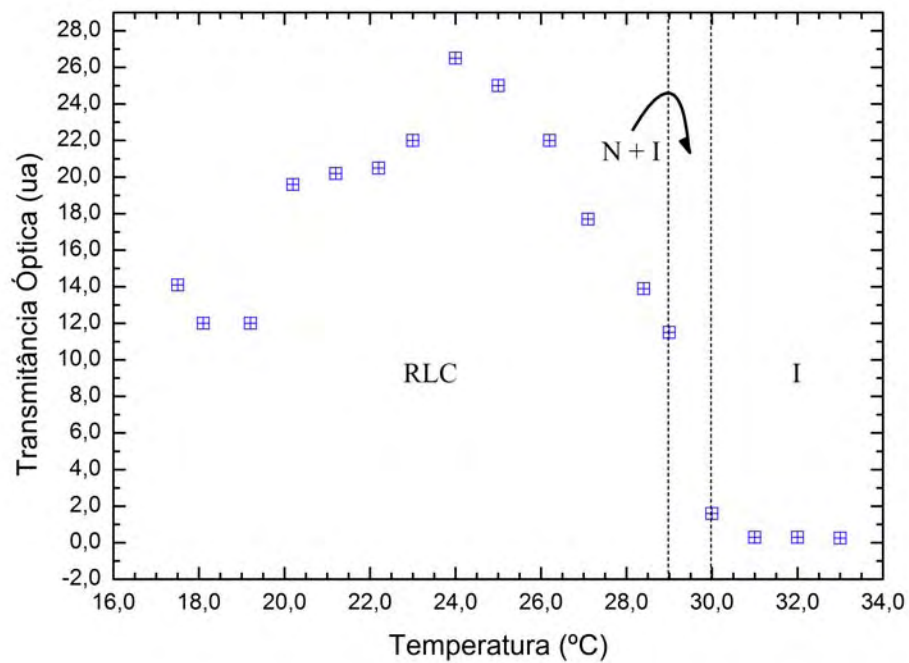
O gráfico (b) na figura 3.14, mostra a variação de I_r em função de T para uma amostra com $W_A = 0,55$. Neste experimento utilizamos a sensibilidade máxima do sensor óptico ao longo de todo o intervalo de temperatura (processo de resfriamento). A temperatura onde a transição de fase ocorre, medida da região isotrópica para a RLC, é também facilmente observada para esta amostra de alta concentração de APFO, iniciando em $T \approx 40,4^\circ\text{C}$, passando pela região de duas fases (N + I), e terminando em $T \approx 39,1^\circ\text{C}$, na região RLC. A dependência de I_r com T na fase I mostra o mesmo comportamento observado nas outras concentrações quando a sensibilidade é máxima, ou seja, I_r aumenta com a diminuição de T . Na região RLC, apesar da grande flutuação, I_r diminui gradativamente com a diminuição de T , indicando que a orientação micelar espontânea inicia imediatamente após

a região de coexistência de fases. O ponto onde $I_r \approx 100\text{ua}$ e $T \approx 29,0^\circ\text{C}$ está fora da tendência da curva, entretanto pode ser real e representar a linha de transição da fase nemática para a fase lamelar, devendo ser investigado mais profundamente. A descontinuidade na transmitância óptica, da ordem de 100ua , observada na transição de fase de primeira ordem, mostra que o valor de I_r é menor para esta concentração e, conforme discutido anteriormente, é uma confirmação de que I_r decresce com o aumento na concentração de APFO.

Os resultados obtidos com o experimento da transmitância óptica com luz laser claramente evidenciam que o método utilizado e desenvolvido neste trabalho, tendo a finalidade de se detectar as temperaturas de transições de fase de primeira ordem em sistemas líquido-cristalinos micelares, é eficaz e atingiu completamente os objetivos que se propôs. Para as medidas das temperaturas das transições de fases de segunda ordem, os resultados obtidos não são conclusivos, havendo necessidade de melhorias no sistema de detecção óptica e do porta-amostras.

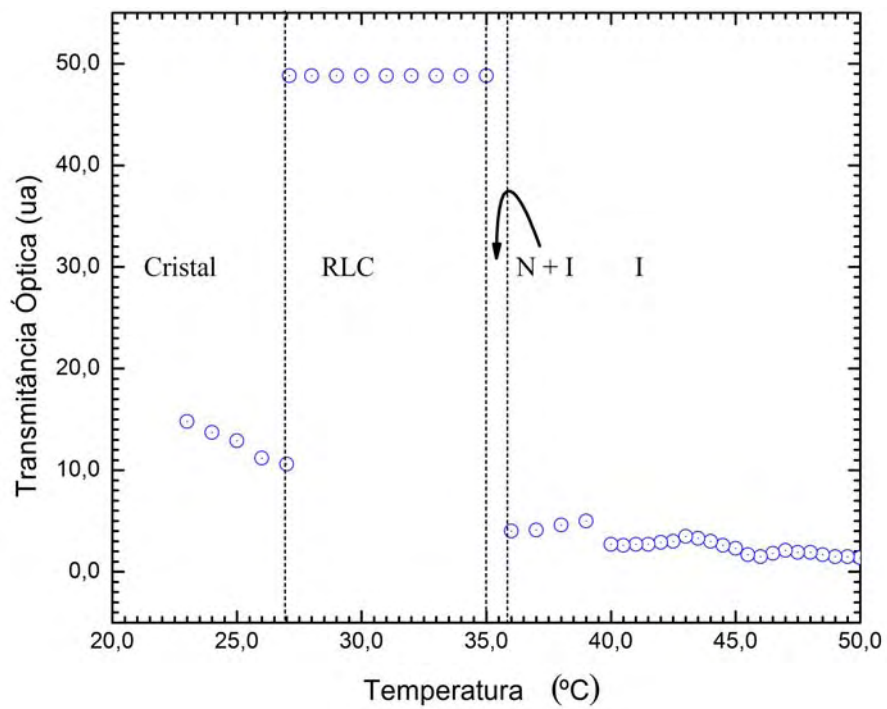


(a)

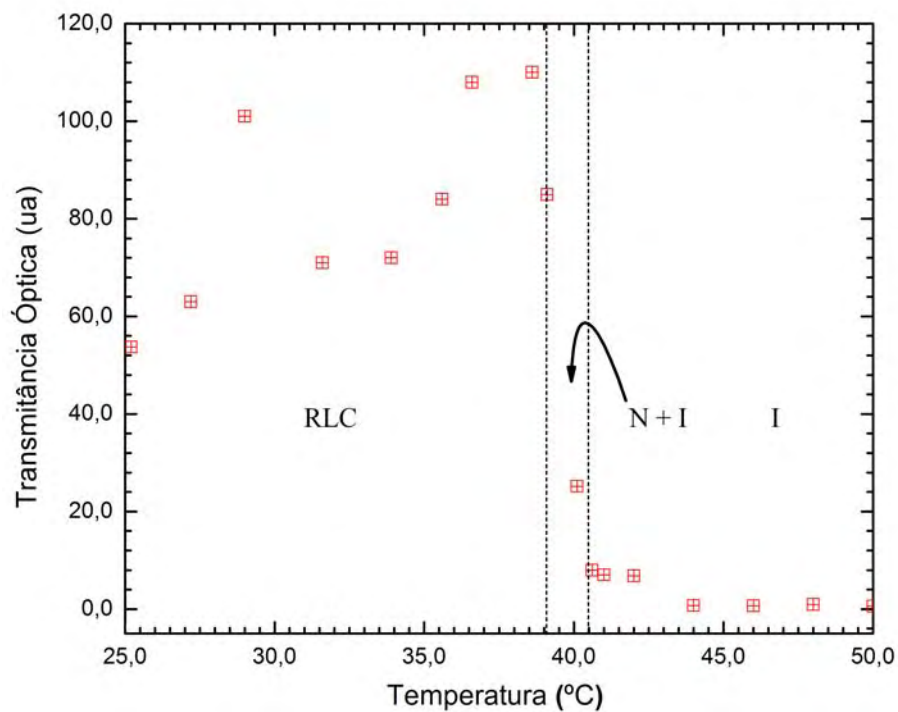


(b)

Figura 3.13- (a) Transmitância óptica em função da temperatura para amostra com $W_A = 52\%$ de APFO, (b) gráfico da transmitância óptica em função da temperatura para amostra com $W_A = 52\%$ de APFO (medida realizada com a amostra sendo aquecida). Amostras confinadas em células retangulares de quartzo de 10 mm.



(a)



(b)

Figura 3.14- (a) Transmitância óptica de amostra com $W_A = 52,5\%$ APFO, em função da temperatura, (b) transmitância óptica de amostra com $W_A = 55,0\%$ APFO, em função da temperatura.

3.5- A Mistura Ternária APFO/H₂O/NH₄Cl.

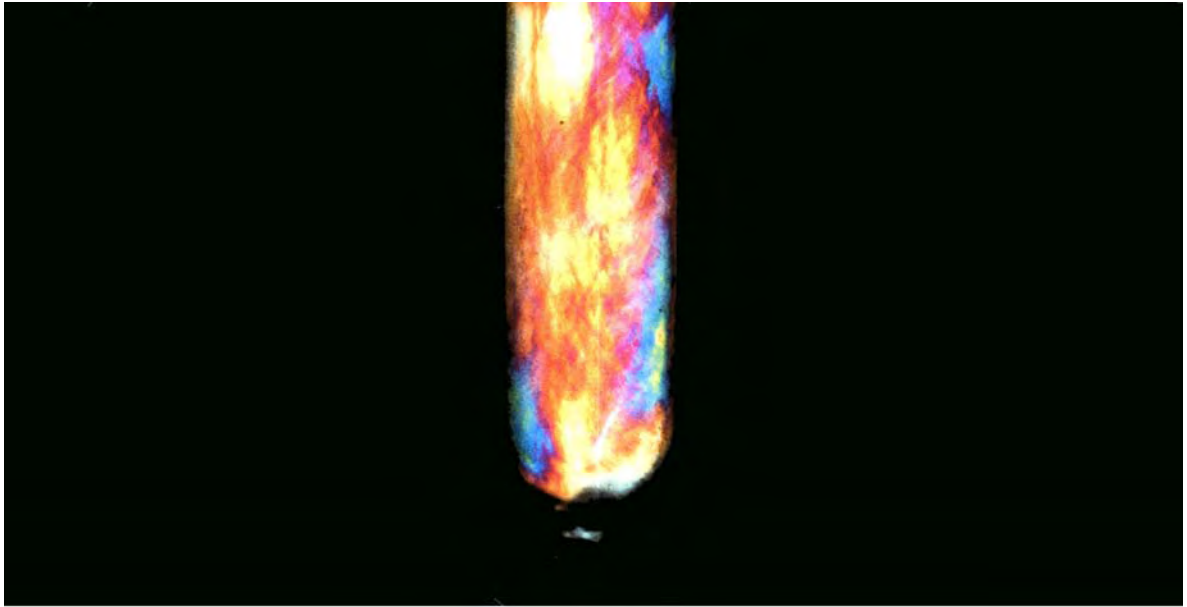
O diagrama de fases mostrado na figura 1.1 é alterado tanto qualitativamente como quantitativamente quando um terceiro componente, como um sal eletrolítico monovalente forte, é adicionado ao sistema. De fato, Ouriques [20], mostra que a adição de cloreto de amônio (NH₄Cl) ao sistema binário, dependendo da concentração deste sal, produz o aparecimento e/ou desaparecimento de fases homogêneas micelares, bem como induz a formação espontânea de estruturas esferoidais, reconhecidas como estruturas vesiculares gigantes dispersas em solução. Objetivando verificar se a adição de um outro sal eletrolítico monovalente forte poderia induzir estruturas vesiculares dispersas em solução, adicionamos, além do cloreto de amônio, o sal cloreto de Césio (CsCl) ao sistema binário, porém substituindo a água deuterada (D₂O) pela água tridestilada (H₂O).

Acreditamos que há um comportamento universal do efeito destes sais monovalentes em sistemas micelares envolvendo APFO e D₂O ou APFO e H₂O, portanto, temos expectativa de encontrar fenômenos idênticos com aqueles observados utilizando-se D₂O. Outro fator importante no estudo destas amostras de baixa concentração de APFO e alta salinidade, está na possibilidade de testar o método experimental de transmitância óptica em amostras cujas energias de transições de fases são extremamente baixas e, assim, detectar alguma mudança de fase, o que não foi possível usando calorimetria diferencial de varredura. Portanto, foi primeiramente realizado um estudo qualitativo das propriedades ópticas de amostras em grandes volumes, de 2 ml a 4 ml, armazenadas em tubos de testes. O processo dinâmico foi monitorado através de cuidadosa inspeção visual das birrefringências e texturas das amostras por um período de várias semanas.

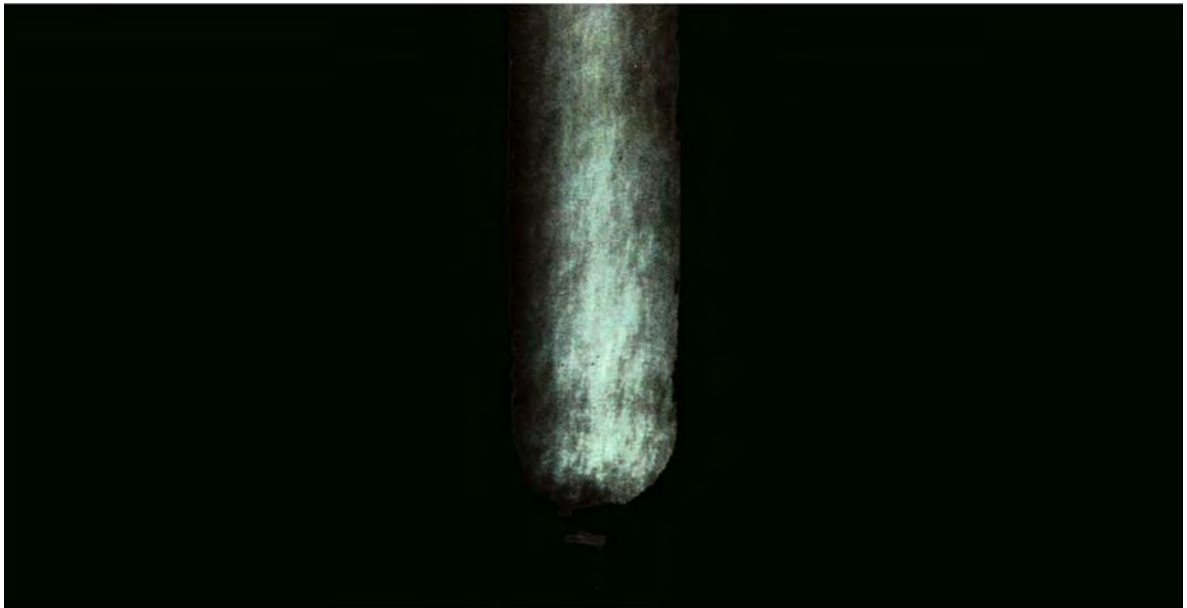
A figura 3.15 mostra as texturas de uma amostra em tubo de vidro especial (tubo de teste) da mistura ternária APFO/H₂O/NH₄Cl contendo 6% APFO ($W_{APFO} = 0,06$) e 2,5% de NH₄Cl ($W_{NH_4Cl} = 0,025$), fotografada a uma

temperatura de 18,0 °C, posicionada entre dois polarizadores cruzados e iluminada com luz branca.

Na fotografia (a) da figura 3.15, são observados grandes domínios coloridos ou regiões iridescentes, bem como linhas e pontos similares à textura Schlieren, encontrada, principalmente, na fase nemática de cristais líquidos termotrópicos. Esta região fortemente iridescente aparece imediatamente após o tubo de teste ser levemente agitado (agitação manual), permanecendo assim por várias horas ou mesmo dias, sob condições controladas e dependendo da concentração de APFO e/ou de sal utilizado. A fotografia (b) da figura 3.15 mostra o mesmo tubo de teste com a amostra da fotografia (a), porém, neste caso, a amostra foi deixada em repouso por dois dias sob temperatura constante. Os domínios coloridos (iridescência) observados anteriormente agora mudam para pequenos domínios com pouca iridescência, ou até mesmo ausência, e a forte iridescência evolui para uma fraca, de cor amarelo pálido. Esta mudança de textura não é repentina, mas ocorre através de um processo dinâmico, contínuo e lento. Se a amostra não for perturbada e deixada evoluindo por uma semana ou mais, começa a haver separação de fases na solução: uma região isotrópica na parte superior e uma região birrefringente na parte inferior. A “separação de fases” pode ser interpretada como causada pela ação da força gravitacional atuando sobre os esferóides ou vesículas, fazendo-os flocularem na solução. As observações em tubos de testes das amostras contendo o sal CsCl adicionado foram todas idênticas ao do sal NH_4Cl mostrando que os dois sistemas, APFO/ H_2O / NH_4Cl e APFO/ H_2O / CsCl , são qualitativamente idênticos, pois todas as amostras dos dois sistemas apresentaram o mesmo comportamento, de modo que somente descreveremos os resultados obtidos com as que tinham o NH_4Cl adicionado. Evidências da existência de estruturas esféricas podem ser comprovadas usando-se um microscópio petrográfico (aumento de 120x). Esta é uma técnica eficaz que fornece informações extras e rápidas de algumas propriedades físicas de soluções aquosas de surfactante.



(a)



(b)

Figura 3. 15 Amostra da mistura ternária APFO/ H₂O/ NH₄Cl na temperatura de 18,0°C e entre polarizadores cruzados. Composição: $W_{APFO} = 0,06$; $W_{NH_4Cl} = 0,025$ e $W_{H_2O} = 0,915$. (a) Textura fortemente birrefringente com cores iridescentes predominantes azul, vermelha, violeta e amarela após leve agitação manual. (b) Textura fracamente birrefringente após vários dias de repouso da amostra

As observações com microscopia óptica polarizante de amostras em capilares retangulares planos com 0,2 mm de espessura, mostram pequenas estruturas birrefringentes de diversos diâmetros, flutuando em líquido isotrópico. Na região central destes esferóides (pastilhas) são observadas figuras de interferência na forma de cruz de malta, uma para cada pastilha.

Os diâmetros destas pastilhas variam de 5000 \AA a 25000 \AA medidos com fios espaçadores de alta precisão e de dimensões variadas, indicando que são estruturas anormalmente grandes. A característica da figura de interferência e a textura “droplet” dispersa significam que as unidades básicas são formadas por camadas moleculares fechadas concêntricas, como àquelas encontradas em estruturas vesiculares[20]. O diâmetro vesicular crítico pode ser determinado usando a equação:

$$D = 2.\ell[1 - V/(a_0.\ell)]^{-1} \quad (3.5)$$

onde a_0 é a área mínima da cabeça polar ($\sim 28,71 \text{ \AA}^2$), ℓ e V são, respectivamente, o comprimento da cadeia fluorocarbônica ($\ell \approx 11 \text{ \AA}$) e o seu volume ($V \approx 315 \text{ \AA}^3$). Substituindo estes valores na equação 3.5 obtemos um diâmetro crítico de $D \approx 9922 \text{ \AA}$. Este valor representa a menor estrutura vesicular que pode ser encontrada no sistema em consideração, devido ao empacotamento molecular[20]. Entretanto, foram encontradas dimensões menores que este diâmetro crítico[37], sugerindo várias interpretações e questionamentos como, por exemplo: os valores dos parâmetros utilizados na equação 3.5 foram sub ou superestimados, erros grosseiros nas medidas dos diâmetros das pastilhas (vesículas), são as vesículas formadas por bicamadas?; são formadas por camadas simples?; as vesículas contém água em seu interior ou são formadas somente por camadas moleculares? Há a possibilidade destas estruturas esferoidais serem encontradas combinadas, isto é, existirem na forma de bicamadas, camadas simples, contendo água ou não em seu interior, todas coexistindo na solução? Respostas a estes

questionamentos são importantes para elucidar os interessantes resultados observados neste trabalho e devem, necessariamente, ser objeto de estudos mais aprofundados usando técnicas mais sofisticadas de pesquisa em investigações futuras.

O gráfico (a) representado na figura 3.16 mostra a variação dos índices de refração paralelo (n_{\parallel}) e perpendicular (n_{\perp}) em função da temperatura T , de uma amostra em solução aquosa com concentração de APFO de 6% ($W_{\text{APFO}}=0,06$) e concentração de NH_4Cl de 2,5% ($W_{\text{NH}_4\text{Cl}}=0,025$). As medidas foram realizadas com a temperatura crescente, iniciando na fase birrefringente, em $T=19^{\circ}\text{C}$ (acima da temperatura de cristalização), até a temperatura final, na fase isotrópica, em $T=25^{\circ}\text{C}$. O procedimento de medida no processo de aquecimento é devido ao fato de prevenir-se separação de fases que ocorre se a amostra é resfriada.

Os índices de refração n_{\parallel} e n_{\perp} em função da temperatura tem comportamento idênticos àqueles previstos em sistemas aquosos micelares, isto é, os valores de n_{\parallel} e n_{\perp} decrescem monotonicamente com a temperatura crescente, estando os valores máximos e mínimos, para a amostra em discussão, dentro dos limites 1,3378 (n_{\parallel}) e 1,3370 (n_{\perp}). A temperatura de transição de fase – transição da fase birrefringente ou vesicular, para a fase isotrópica T_{bi} , ocorre em $T_{\text{bi}}= 22,3^{\circ}\text{C}$ e é perfeitamente observada no gráfico, mesmo sendo uma amostra de baixa concentração de surfactante. A fase isotrópica é encontrada na região do gráfico onde as temperaturas são maiores que a temperatura de transição T_{bi} , enquanto a região de vesículas, onde as temperaturas são menores que T_{bi} , ou seja:

$T > T_{\text{bi}} \Rightarrow$ região isotrópica

$T < T_{\text{bi}} \Rightarrow$ região de vesículas.

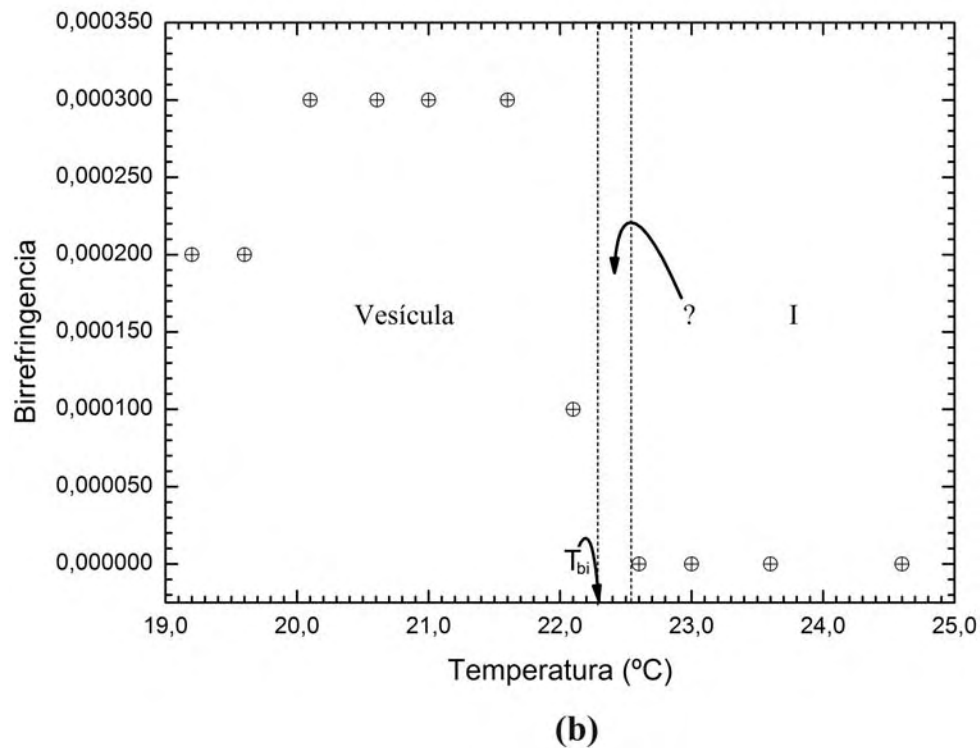
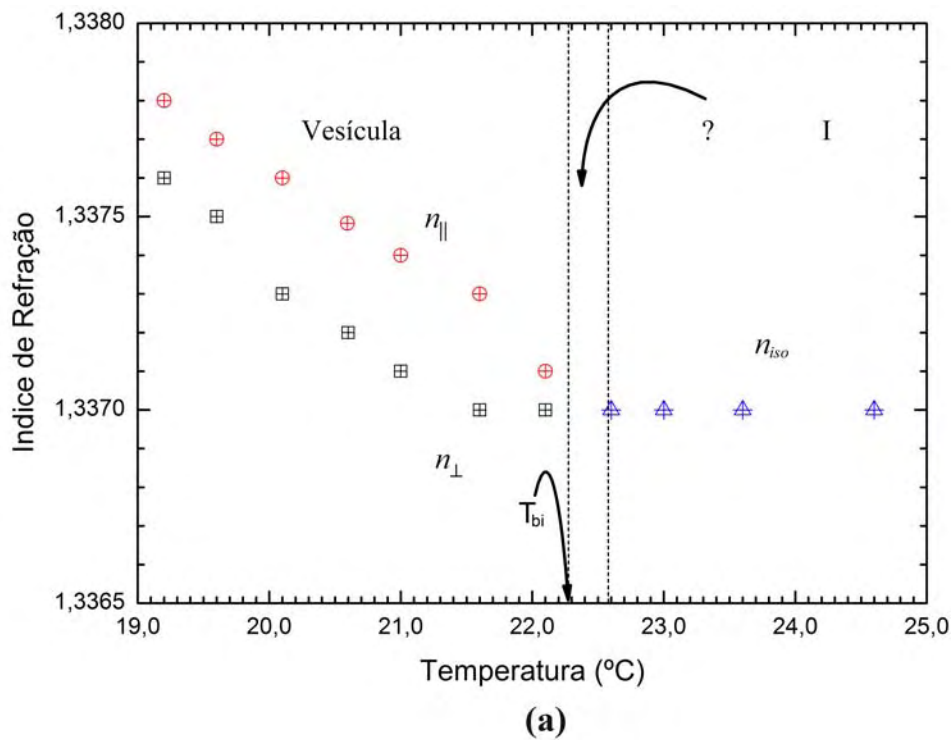


Figura 3.16- (a) Índices de refração n_{iso} , $n_{||}$ e n_{\perp} em função da temperatura de uma amostra com $W_A = 6,0\%$ APFO ($W_{APFO}=0,06$) e concentração de NH_4Cl de $2,5\%$ ($W_{NH_4Cl}=0,025$), (b) birrefringência óptica para a mesma amostra.

A anisotropia óptica ser não nula é, talvez, o fato mais intrigante nestas medidas pois, sendo os agregados constituídos de estruturas vesiculares, os índices n_{\parallel} e n_{\perp} deveriam ser iguais ($n_{\parallel} = n_{\perp}$) devido à simetria esférica (gráfico (b) da figura 3.16). Porém, as medidas de n_{iso} , n_{\parallel} e n_{\perp} corroboram com os resultados obtidos e discutidos previamente, quando sugerimos que são vesículas “unusualmente grandes”. A explicação desta anisotropia não nula encontra-se exatamente no tamanho destas vesículas: por serem grandes são mais flexíveis e assim fáceis de serem deformadas mecanicamente. Quando o líquido (solução) é colocado entre os prismas do refratômetro de Abbe, a separação entre os mesmos torna-se muito pequena, de modo que efeitos de superfície sobre as vesículas são grandes, deformando-as. Esta deformação tem o efeito de achatamento das membranas que estão em contato com os prismas (parte superior e inferior), tornando-as idênticas a uma estrutura lamelar formada por camadas infinitas e orientadas. É o achatamento e a ocorrência da orientação induzida que permitem as medidas de n_{\parallel} e n_{\perp} .

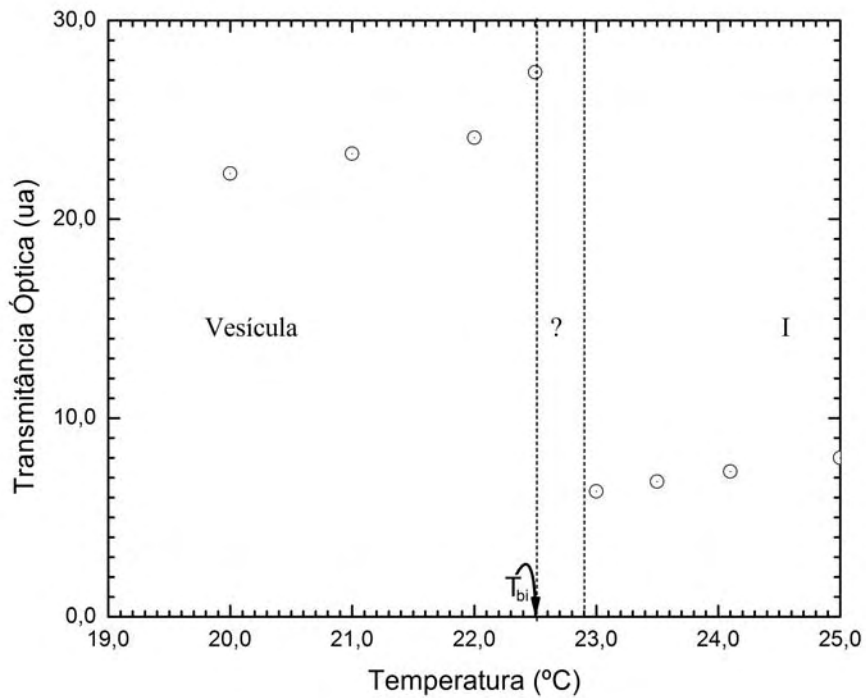
Os gráficos (a) e (b) na figura 3.17 mostram os resultados obtidos com o experimento de transmissão de luz para uma amostra com a mesma concentração da amostra anterior ($W_{\text{APFO}} = 0,06$ e $W_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,025$). Os dados de ambos os gráficos foram coletados com a temperatura crescente, sendo 5 minutos os intervalos de cada medida para garantia do equilíbrio térmico.

Semelhantemente às medidas dos índices de refração, os experimentos com transmitância de luz foram realizados apenas durante o aquecimento, iniciando-se na região birrefringente e terminando na região isotrópica, vários graus Celsius ($\approx 5^{\circ}\text{C}$) acima da temperatura de transição T_{bi} , objetivando prevenir a separação de fases que ocorre durante o processo inverso (resfriamento). A separação de fases sempre ocorre durante o resfriamento da amostra a partir da fase isotrópica e é independente da razão de resfriamento, isto é, se o processo de resfriamento é lento ou rápido, indicando instabilidade termodinâmica. Entretanto, podemos

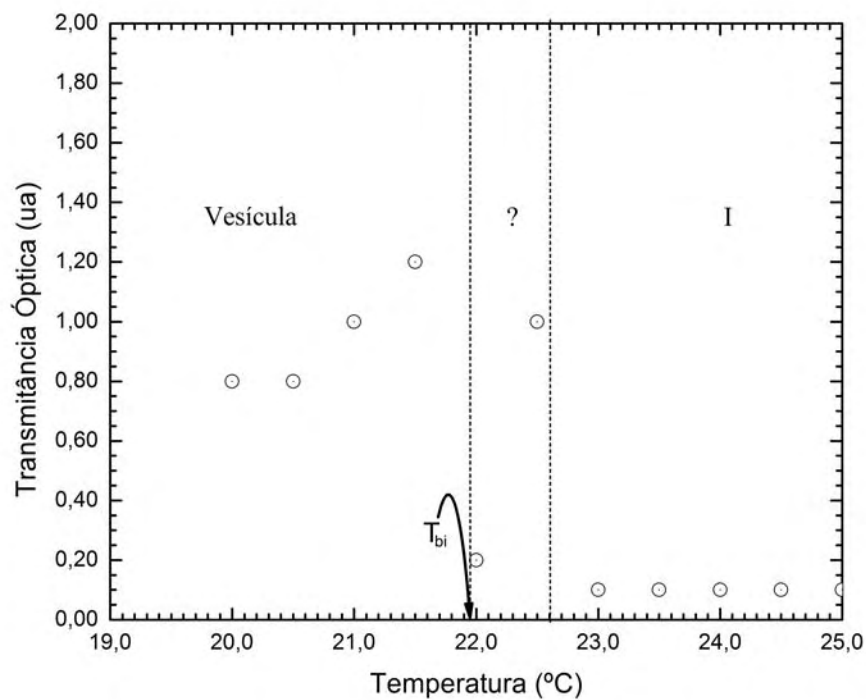
considerar a amostra como termodinamicamente estável no sentido de que os dados experimentais são reproduzíveis, desde que as medições não cruzem a linha de contorno (separação) das regiões das fases. Se a separação de fase ocorreu, então a amostra deve ser substituída, pois é praticamente impossível a sua homogeneização nos capilares.

Os gráficos (a) e (b) da figura 3.17 mostram essencialmente duas regiões bem definidas, que estão separadas por linhas tracejadas verticais: uma região birrefringente e uma região isotrópica. Na região birrefringente a transmitância óptica aumenta monotonicamente com o aumento da temperatura quando, então, decresce abruptamente após cruzar uma região de coexistência de fases (região de duas fases), aproximando-se de zero dentro da região isotrópica. A mudança abrupta ao passar da região birrefringente para a isotrópica está associada com o início da temperatura no qual a transição de fase ocorre, T_{bi} . Os dois gráficos claramente mostram a grande descontinuidade existente nos valores da transmitância quando a temperatura T iguala-se à T_{bi} , comprovando assim que o sistema desenvolvido neste trabalho pode ser inequivocadamente também utilizado na determinação das transições de fases até mesmo de soluções aquosas diluídas de surfatantes, como neste caso de amostras com $W_A = 6\%$ de APFO.

A comparação direta dos gráficos (a) e (b) da figura 3.17 mostra que, quantitativamente, os valores obtidos da transmitância óptica (Intensidade Relativa) I_r , são bem diferentes, sendo o valor máximo encontrado na região birrefringente, em $I_r \approx 28ua$ (unidades arbitrárias), na temperatura $22,5^\circ C$ (gráfico (a)) e o valor mínimo, em $I_r \approx 1,2ua$, na temperatura $T \approx 21,8^\circ C$ (gráfico (b)). A diferença nas medidas de I_r é devida ao sistema de encapsulamento das amostras: Os valores de I_r mostrados no gráfico (a) foram obtidos usando células retangulares planas de quartzo com espaçamento interno de 2 mm, enquanto os valores de I_r do gráfico (b), foram obtidos usando células de quartzo com 10 mm de espaçamento interno, ou seja, esta última amostra é 5 vezes mais espessa que a primeira,



(a)



(b)

Figura 3.17- Gráficos representando a transmissão em função da temperatura para a amostra com $W_A = 6,0\%$ APFO ($W_{APFO}=0,06$) e concentração de NH_4Cl de $2,5\%$ ($W_{NH_4Cl}=0,025$): (a) em células de quartzo retangulares de 2mm de espessura; (b) em células de quartzo retangulares de 10mm de espessura.

portanto a absorção luminosa é maior, explicando assim, as diferenças observadas nos valores de I_r .

Os pontos de interrogação intercalados entre as duas linhas pontilhadas verticais representados nos gráficos cuja concentração de APFO é $WA = 6\%$ indicam apenas os intervalos de temperatura no qual ocorreram as transições da região birrefringente para a região isotrópica, pois não sabemos como classificar a fase neste intervalo de temperatura.

CAPÍTULO 4
CONCLUSÕES

4. Conclusões

As pesquisas desenvolvidas, discutidas e apresentadas neste trabalho são conseqüências de estudos preliminares divulgados em revistas científicas de conteúdo teórico, experimental ou computacional, sobre uma área bastante atual, abrangente e fascinante, conhecida por fluidos complexos. Particularmente no caso dos cristais líquidos micelares de misturas binárias de surfactante (APFO) e água (ou água deuterada) e ternárias de surfactante (APFO), água e sal monovalente (NH_4Cl , CsCl), objetos desta dissertação, as exaustivas investigações experimentais proporcionaram uma melhor compreensão dos fenômenos físicos envolvidos, permitindo, após minuciosa análise dos resultados obtidos, interpretações conclusivas.

Essencialmente, os estudos permitem concluir que:

- O sistema experimental desenvolvido com a finalidade de detectar temperaturas de transições de fases em sistemas líquido-cristalino micelares utilizando a técnica de transmissão por luz coerente (laser), o sistema de aquecimento e resfriamento, o sistema de encapsulamento das amostras e o conjunto de aquisição de dados da Pasco, é adequado e atingiu completamente o seu objetivo.

- O sistema experimental pode ainda ser utilizado na determinação das temperaturas de transições de fases de sistemas liotrópicos de soluções com baixa concentração de surfactante, pois é sensível o bastante para detectar transições de baixa energia, como a verificada nas amostras com baixa concentração de surfactante ($W_A = 6\%$ APFO).

- O sistema experimental proporciona grandes vantagens ao pesquisador, como o fácil manuseio dos equipamentos, conforto ao

pesquisador, rapidez na obtenção dos dados e confiabilidade nas medidas obtidas.

- Transições de fases de primeira ordem são facilmente detectadas pelo sistema desenvolvido para esta finalidade porém, transições de fases de segunda ordem, devido às características próprias, particulares, desta transição, requer melhoramentos no sistema de controle de temperatura e no de detecção óptica para ser medida adequadamente.

- O grau de ordem orientacional micelar ou parâmetro de ordem S , foi determinado indiretamente das medidas de anisotropias ópticas em função da temperatura e o valor de S , próximo da transição de fases nemático-isotrópico, é bastante próximo àquele previsto pela teoria de Maier-Saupe.

- Soluções aquosas ternárias de APFO/H₂O/Sal em baixas concentrações de amônio pentadecafluorooctanoato ($W_{APFO} = 6\%$) e altas concentrações de sais ($W_{Sal} > 2\%$) eletrolíticos monovalentes fortes como o cloreto de amônio (NH₄Cl) e o cloreto de cézio (CsCl), mostram a existência de estruturas simetricamente esféricas ou vesículas, dispersas na solução. As vesículas são formadas espontaneamente, isto é, não há a necessidade de qualquer técnica especial para produzi-las. A completa caracterização destas estruturas requer estudos mais aprofundados com técnicas sofisticadas de pesquisa como, por exemplo, microscopia eletrônica de congelamento rápido, difração por raios X, difração por nêutrons, entre outras possibilidades, e devem, obrigatoriamente, ser objeto de investigações futuras.

-

5. Referências.

- [1] J.N. Israelachvili; Intermolecular and Surface Forces, Acad. Press; London, (1982).
- [2] C. Tanford; The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes; 2nd Edition, Wiley-Interscience, N.Y., (1980).
- [3] D.Y. Myers; Surfactants and Interfacial Phenomenon; VCH Publishers, Inc., N.Y., (1988).
- [4] T.F. Tadros; Surfactants; Acad. Press, London, (1985).
- [5] S. Friberg; Lyotropic Liquid Crystals and The Structure of Biomembranes; Adv. In Chem. Series, 152 (1976).
- [6] P.G. DeGennes; The Physics of Liquid Crystals; Clarendon Press, Oxford, (1974).
- [7] B. Bahadur; Liquid Crystals - Applications and Uses; World Scientific, Singapore, (1991).
- [8] S. Chandrasekhar; Liquid Crystals; Cambridge University Press, (1980).
- [9] K.D. Lawson, T.J. Flautt; J. Phys. Chem.; 72 (1968).
- [10] G.J.T. Tiddy; Physics Reports; 57 (1980).
- [11] D. Myers: Surfaces, Interfaces and Colloids – Principles and Applications; VCH Publishers, N.Y., (1991).
- [12] R. Zana; Surfactant Solutions: New Methods of Investigation, Surfactant Science Series; Vol. 22, M.Dekker, Inc., N.Y., (1987).
- [13] K. Radley, A. Saupe; Mol. Cryst. Liq. Cryst.; 44 (1978).
- [14] J. Charvolin, A.M. Levelut, E.T. Samulski; J. Phys. L; 40, 587, (1979).
- [15] N. Boden, P. Jackson, K. McMullen, M.C. Holmes; Chem. Phys. Lett.; 65, 476, (1979).
- [16] S.S. Berr, R.R.M. Jones; J. Phys. Chem.; 93 (1989).

- [17] K. Fontell, B. Lindman; J. Phys. Chem.; 87 (1983).
- [18] M.R. Fisch, S. Kumar, J.D. Litster; Phys. Rev. Lett.; 57 (1986).
- [19] N. Boden, A. Corne, K.W. Jolley; J. Phys. Chem.; 91(1987).
- [20] G.R. Ouriques; PhD Thesis, Leeds University; (1993).
- [21] W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux; Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers; Springer-Verlag, New York; (1995).
- [22] P. J. Collings, M. Hird; Introduction to Liquid Crystals; Ed. Taylor Francis; (1998).
- [23] S. Dhama, N. V. Madhusudana; The European Physical Journal E; 13, 401 (2004).
- [24] S. T. Wu; J. Appl. Phys.; 69, 2080 (1991).
- [25] W. H. de Jeu; Physical Properties of Liquid Crystalline Materials – Gordon and Breach; New York, (1980).
- [26] I.-C. Khoo and R. Normandin; IEEE J. Quantum Electron.; 21, 329 (1985).
- [27] J. Li, S. Gauza, S. T. Wu; Optics Express; 12, N° 9, 2002 (2004).
- [28] M. Warengem and G. Joly; Mol. Cryst. Liq. Cryst.; 197, 103 (1991)
- [29] J. Li, S. Gauza, S. T. Wu; J. Appl. Phys.; 96, n°1, 19 (2004).
- [30] S. Chandrasekhar; Liquid Crystals; Cambridge Univ. Press; (1980)
- [31] P.G. de Gennes, J. Prost; The Physics of Liquid Crystals; Clarendon Press, Oxford, (1993)
- [32] W.H. de Jeu; Physical Properties: A Liquid Crystalline Nematic Materials; Gordon and Breach Science Publishers, (1980).
- [33] M. F. Vuks; Opt. Spectroscopy; 20, 361 (1966).
- [34] J. Li, S. T. Wu; J. Appl. Phys.; 96, n°1, 170 (2004).
- [35] T. Beica, R. Moldovan, M. Tintaru, I. Enache, S. Frunza; Crys. Res Technol, 39, N° 2, 151 (2004).
- [36] R. Larson; The Structure and Rheology of Complex Fluids; Oxford Univers. Press, (1999).
- [37] S. Duvoisin, C. A. Kuhnen, G. R. Ouriques; TheoChem (J. Molec. Struc.) 617, 201 (2002).

