

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese e Caracterização do
***n*-Decil-1-oxietilenosulfonato de Sódio e**
Estudo de suas Propriedades em Sistemas
Liomesomórficos

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Cristina Weigert

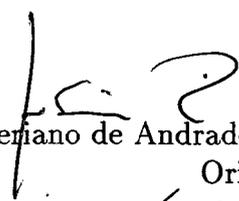
Orientador: Prof. Dr. Abio V. A. Pinto

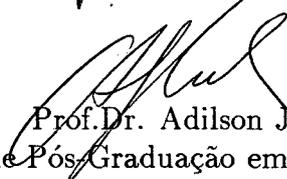
Agosto de 1996

Síntese e Caracterização do n-Decil-1-Oxietilenosulfonato de
Sódio e Estudo de suas Propriedades em Sistemas
Liomesomórficos

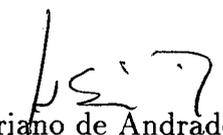
Cristina Weigert

**Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em
Química com especialização em Físico-Química e aprovada na sua forma final
pelo Orientador e membros da Banca Examinadora.**

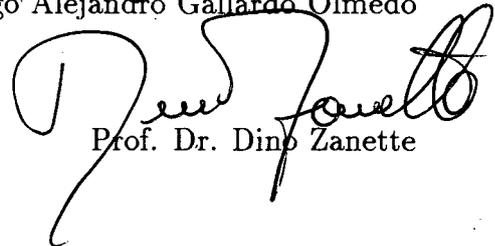

Prof. Dr. Abio Valeriano de Andrades Pinto
Orientador


Prof. Dr. Adilson J. Curtius
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Química

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Abio Valeriano de Andrades Pinto


Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo


Prof. Dr. Dino Zanette

ao César.

ao Leônidas e à Yvonne.

Agradecimentos

Agradeço principalmente à minha família, Leônidas, Yvonne, Letícia, Guilherme e César, pelo apoio, incentivo e compreensão que tiveram ao longo desses anos. Sua participação foi fundamental para que eu tivesse todas as condições para desenvolver minhas potencialidades.

Agradeço ao meu orientador Prof. Abio pelo estímulo, perseverança, apoio, paciência e, principalmente, pela confiança depositada durante o tempo de realização deste trabalho.

Ao Prof. Hugo Gallardo pela orientação e amizade durante todo o período do trabalho.

Este trabalho deve-se também ao meu grande esforço e incansável persistência. Entretanto algumas pessoas tornaram a realização mais fácil e agradável.

Ao colega Alberto um agradecimento especial pelas discussões, e grande amizade. Tenho certeza que sua grande capacidade se reflete na minha formação.

Aos colegas Iêda, Luciano, Rachel, Emerson, Marcelo, Lobo, pelas agradáveis horas de convívio durante estes dois anos.

A todos os que permitiram ao CNPq financiar esta jornada.

Por fim agradeço a várias pessoas que possibilitaram a realização deste trabalho: Linus Torvald pelo sistema operacional Linux, Leslie Lamport pelo \LaTeX , Robert Nation pelo gerenciador de janelas FVWM, X Consortium pelo ambiente de janelas X, Free Software Foundation pelo projeto GNU e outros mais. Estas pessoas tornaram possível a utilização de um ambiente computacional gratuito e de alta qualidade para o PC.

Sumário

Resumo	viii
Abstract	ix
1 Introdução	1
1.1 Cristais Líquidos	1
1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos	2
1.1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos	6
1.2 Objetivos	10
2 Fundamentação Teórica	13
2.1 Microscopia de Luz Polarizada	13
2.1.1 Meios Anisotrópicos	13
2.1.2 Figura de Interferência Uniaxial	14
2.1.3 Texturas	16
2.1.4 Sinal Ótico	17
2.2 Índice de Refração	18
2.3 Raio-X	19
3 Parte Experimental	23
3.1 Síntese e Caracterização do Anfifílico	23
3.1.1 Instrumentação e Reagentes	23
3.2 Preparação das Amostras	28
3.2.1 Substâncias Utilizadas	28
3.3 Texturas	29
3.3.1 Sistemas Estudados	29

3.3.2	Preenchimento dos Porta-Amostras	32
3.4	Sinal Ótico	33
3.5	Índice de Refração	34
3.6	Estudo de Raio-X das Liomesofases	35
3.6.1	Preenchimento do Porta-Amostra	35
3.6.2	Alinhamento das Liomesofases	35
3.6.3	Liomesofases Analisadas	36
4	Resultados e Discussões	39
4.1	Preparação do Anfífilo	39
4.1.1	Caracterização Química	39
4.1.2	Concentração Micelar Crítica	45
4.1.3	Análise Físico-Química	47
4.1.4	Estrutura Molecular do DOSnatoNa	49
4.2	Identificação das Liomesofases	51
4.2.1	Sistema DOSnatoNa-B	51
4.2.2	DOSnatoNa-TA	52
4.2.3	Sistema DOSnatoNa-TS	52
4.2.4	Sistema DOSnatoNa-Q	54
4.3	Índice de Refração e Birrefringência	57
4.4	Raio-X	59
4.5	Análise Geral dos Resultados	62
4.5.1	Modelamento	63
5	Conclusões	71
	Referências Bibliográficas	74

Lista de Figuras

1.1	Ésteres de colesterila	2
1.2	Exemplo de molécula geradora de mesomorfismo termotrópico calamítico. .	3
1.3	Representação esquemática da mesofase nemática calamítica.	4
1.4	Fase nemática quiral: representação esquemática da estrutura helicoidal. .	5
1.5	Representação esquemática para o arranjo molecular esmétrico	6
1.6	Exemplo de molécula geradora de mesomorfismo discótico.	7
1.7	Representação esquemática de uma mesofase colunar	8
1.8	Diagrama de fase para o <i>n</i> -Decilfosfato de Sódio estudado por Barbosa em [4].	9
1.9	Exemplos de compostos formadores de mesofases cromônicas.	10
1.10	Complexo liotrópico de ferro(II).	11
1.11	Modelos esquemáticos representando as formas micelares e suas liomesofases	12
2.1	Indicatrizes uniaxiais e exemplo de figura de interferência uniaxial centrada	15
2.2	Seção transversal em diagrama do refratômetro de Abbe	19
2.3	Difração de raio-X por uma rede cristalina.	20
3.1	Esquema de síntese para a preparação do anfílico DOSnatoNa	24
3.2	Relações angulares para o cálculo do ângulo de Bragg	37
4.1	Espectro de ¹ H RMN para o 2-(<i>n</i> -Deciloxi)etanol	42
4.2	Espectro de ¹ H RMN para o 1-Bromo-2-(<i>n</i> -deciloxi)etano	43
4.3	Espectro de ¹ H RMN para o <i>n</i> -Decil-1-oxietilsulfonato de Sódio	44
4.4	Gráfico da condutividade(mS) versus concentração(mM) de DOSnatoNa a temperatura de 25C.	45
4.5	Análise de DSC para o anfílico DOSnatoNa em sua forma anidra	48

4.6	Análise de TGA para o DOSnatoNa	48
4.7	Difratogramas obtidos para o anfílico em sua forma anidra	50
4.8	Microfotografias de texturas para as liomesofases estudadas	56
4.9	Microfotografias da axialidade do sistema (DOSnatoNa + H ₂ O) + Na ₂ SO ₄ + dodecanol e sinal ótico	57
4.10	Comportamento dos índices de refração em função da temperatura para o sistema quaternário (DOSnatoNa + H ₂ O) + Na ₂ SO ₄ + dodecanol.	58
4.11	Comportamento da birrefringência em função da temperatura para o sis- tema quaternário (DOSnatoNa + H ₂ O) + Na ₂ SO ₄ + dodecanol.	59
4.12	Difratogramas de raio-X em baixo ângulo representativos das liomesofases obtidas	62
4.13	Esquema geométrico para micelas esféricas e cilíndricas	65

Lista de Tabelas

3.1	Dados físico-químicos para o 2-(<i>n</i> -Deciloxi)etanol.	25
3.2	Dados físico-químicos para o 1-Bromo-2-(<i>n</i> -deciloxi)etano.	26
3.3	Dados físico-químicos para o <i>n</i> -Decil-1-oxietilenosulfonato de Sódio.	27
4.1	Valores tabelados de CMC para <i>n</i> -alquilsulfonatos de sódio e <i>n</i> -alquil(mono oxietilenos)sulfatos de sódio, com diferentes comprimento da cadeia hidrofóbica	46
4.2	Ângulos de espalhamento e distâncias entre as unidades de periodicidade representados pelo vetor espalhamento $ s $	61
4.3	Volumes e comprimentos moleculares calculados através do software PCModel	66
4.4	Valores de distâncias entre micelas calculados através dos modelos para micela esférica e cilíndrica, e valores experimentais determinados através de análise de difração de raio-X de baixo-ângulo para o <i>n</i> -Decilsulfonato de Sódio	68
4.5	Distâncias entre micelas calculadas através dos modelos para micela esférica e cilíndrica, e valores experimentais determinados através de análise de difração de raio-X de baixo-ângulo para o DOSnatoNa	68
4.6	Comportamento da distância entre as unidades de repetição com o aumento do número de agregação para micelas cilíndricas.	69

Resumo

Visando aumentar o número de alternativas no uso de anfífilos potencialmente geradores de liomesomorfismos decidimos estudar um alquil éter derivado do sulfonato de sódio. Com este propósito sintetizamos o *n*-Decil-1-oxietilenosulfonato de Sódio (DOSnatoNa).

Objetivou-se produzir sistemas liotrópicos que pudessem ser estudados e comparados a outros sistemas líquido-cristalinos com anfífilos não contendo o grupo oxietileno na cadeia. Além da obtenção de liomesofases, foram procuradas principalmente as liomesofases nemáticas, devido à propriedade de alinhamento por agentes externos (por exemplo, campo magnético ou elétrico).

Após a preparação, purificação e caracterização química do composto, fizeram-se várias tentativas para a obtenção de liomesofases em sistemas binário, ternário e quaternário. Como o sistema binário (DOSnatoNa + H₂O) apresentou apenas uma mistura de fases, foi adicionado independentemente; decanol, dodecanol e *n*-Decil-1-oxietanol e/ou Na₂SO₄ a fim de induzir a formação de liomesofases puras e estáveis termodinamicamente.

As liomesofases nemáticas obtidas foram caracterizadas através da análise de texturas, sinais óticos, espalhamento de raio-X de baixo ângulo e refratometria.

A análise por difração de raio-X foi essencial no entendimento do novo sistema micelar, permitindo o modelamento para uma interpretação coerente deste sistema. Foi através da análise de raio-X que pudemos propor, num modelo simples para micelas esféricas e cilíndricas, uma explicação para a interação da água com o grupo polar oxietileno, fator essencial para um melhor entendimento do sistema micelar estudado neste trabalho.

Abstract

Searching to increase the number of alternatives in the use of potentially lyomesomorphisms generating amphiphilics, a sodium sulfonate derivative alkyl ether was studied. For this study the Sodium *n*-Decyl-1-oxyethylene sulfonate (DOSnatoNa) was synthesised.

Our purpose was to generate lyotropic systems which could be studied and compared to other liquid-crystalline systems obtained by the use of amphiphilics which do not contain an oxyethylene group in their chain. We searched mainly for nematic lyomesophases, because they exhibit the property of alignability by the use of external agents (such as magnetic or electric fields).

After the preparation, purification and chemical characterization, we searched for lyomesophases in binary, ternary and quaternary systems. The binary system (DOSnatoNa + H₂O) showed only a phases mixture. Ternary systems were built by using alternately decanol, dodecanol, and *n*-Decyl-1-oxyethanol. For quaternary systems Na₂SO₄ was added to the solution.

The obtained nematic lyomesophases were characterised by texture analysis, optical signals, low angle X-ray scattering and refractometry.

The X-ray scattering analysis was essential for the understanding of the new micellar system, allowing a coherent interpretation of the system in terms of a proposed model. Based on this model we could propose an explanation for the interaction between the polar group (oxyethylene) and the solution water. This interaction was essential for a better understanding of the micellar system studied in this work.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Cristais Líquidos

Em 1888 Friedrich Reinitzer, um botânico austríaco, descobriu o que atualmente chamamos de estado intermediário da matéria [31]. Ele preparou o benzoato de colesterila (figura 1.1) e observou que a substância possuía dois “pontos de fusão” com diferentes propriedades. No primeiro, em 145 C, a rede cristalina fundia para formar um líquido anisotrópico. Com um aquecimento extra, o líquido anisotrópico desaparecia em 179 C e um líquido isotrópico era formado, sendo o processo reversível. Segundo Reinitzer, a observação mais interessante era que o líquido anisotrópico mudava de coloração com a mudança da temperatura, indo do vermelho para o azul com aumento da temperatura e revertendo o modelo de cores no resfriamento. Este estado intermediário apresenta simultaneamente características óticas semelhantes as de um sólido cristalino anisotrópico e flui como um líquido. Foi baseado na descrição dessas observações que, em 1904, Otton Lehman sugeriu o nome de *cristais líquidos*, identificando assim o estado intermediário da matéria discutido por Reinitzer.

As substâncias líquido cristalinas, respondem a uma variedade de estímulos externos— luz, som, pressão mecânica, temperatura, campos elétricos e magnéticos, bem como mudanças no seu ambiente químico. Modernamente as fases intermediárias são chamadas de *mesofases*, e os compostos capazes de gerar estas mesofases são chamados de *mesogênicos*. Em geral, as propriedades relevantes das mesofases, quer sob o ponto de vista científico, quer sob o ponto de vista das aplicações tecnológicas, estão ligadas a suas anisotropias ótica, elétrica e magnética. Um requerimento necessário, mas não suficiente para que ocorra o mesomorfismo é que a molécula deve ser anisométrica na sua forma, como por exemplo, cilindros ou discos.

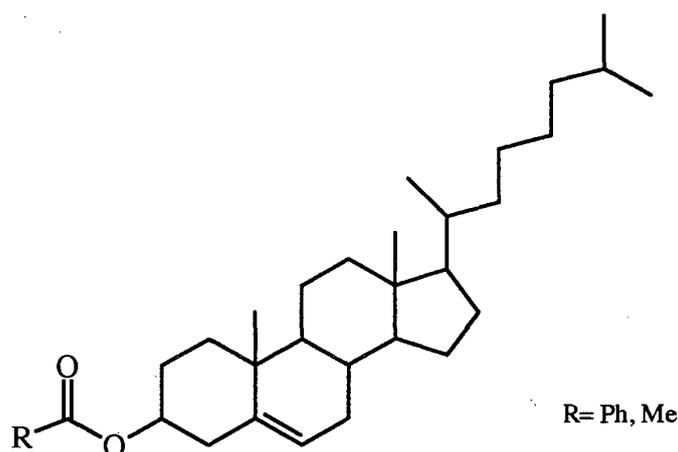


Figura 1.1: Ésteres de colesterila, onde o estado líquido-cristalino foi primeiramente observado por Reinitzer.

Os cristais líquidos estão divididos segundo o parâmetro gerador do mesomorfismo (termotrópicos e liotrópicos), quanto à estrutura formada pelo empacotamento das unidades básicas na mesofase (nemático, esmético, nemático quiral, hexagonal, lamelar, colunar, etc.) e ainda segundo a forma da unidade geradora do mesomorfismo, podendo ser cilíndrica ou discótica.

Uma substância pode ser chamada de cristal líquido termotrópico quando durante a fusão sólido \rightarrow mesofase, a estrutura molecular perde a ordem posicional de longo alcance nas três dimensões e mantém a ordem orientacional de longo alcance na direção do eixo maior das moléculas.

Os cristais líquidos liotrópicos são constituídos por dois, três ou mais componentes onde um deve possuir propriedades anfífilas e um é visto como solvente. Nestes sistemas as moléculas estão dispostas em agregados moleculares, podendo existir uma série de arranjos desses agregados, formando estruturas com propriedades líquido-cristalinas.

1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

Nesta divisão dos cristais líquidos, o termo “termotrópico” aparece para indicar que as transições envolvendo estas mesofases são induzidas majoritariamente pela mudança da

temperatura. São substâncias orgânicas, onde as unidades básicas geradoras de mesomorfismo podem ser tanto uma molécula, como um conjunto de moléculas.

Os cristais líquidos termotrópicos são de grande interesse em suas aplicações tecnológicas, como por exemplo, mostradores alfa-numéricos, telas de monitores, moduladores eletroópticos, processadores óticos paralelos, sensores de temperatura [24]. Para controle e melhoria destes dispositivos, é grande o interesse científico no estudo e síntese de novas unidades mesogênicas, que poderão gerar novas aplicações.

Mesofases Calamíticas

Mesofases derivadas de moléculas alongadas, semelhante a cilindros (figura 1.2), são ditas calamíticas, as quais, são classificadas em três tipos: nemático, colestérico (nemático quiral) e esméctico, que serão vistos em detalhes a seguir.

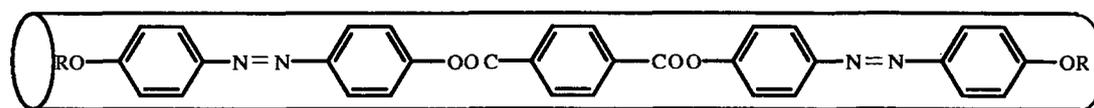


Figura 1.2: Exemplo de molécula geradora de mesomorfismo termotrópico calamítico.

A estrutura molecular da fase nemática é caracterizada por apresentar ordem orientacional de longo alcance, sendo esta estabelecida ao longo do eixo maior de molécula. A direção média de orientação das moléculas é chamada diretor \vec{n} . Por outro lado, este tipo de estrutura não apresenta ordem posicional de longo alcance, os centros de massa das moléculas estão distribuídos aleatoriamente na mesofase, podendo haver um movimento de translação ao longo do diretor \vec{n} . Uma esquematização da estrutura molecular nemática está apresentada na figura 1.3.

Na mesofase colestérica, modernamente chamada de nemática quiral (N^*), as moléculas localmente comportam-se como na fase nemática, apresentando uma direção média definida pelo diretor \vec{n} . É característica essencial desta mesofase a existência de moléculas enantiomericamente puras ou uma mistura contendo excesso de um enantiômero. É

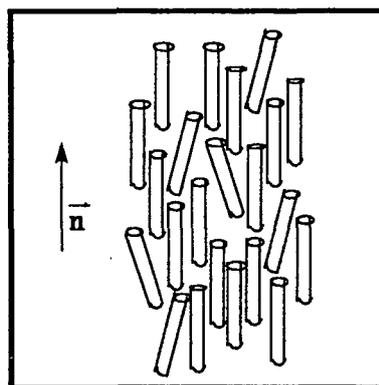


Figura 1.3: Representação esquemática da mesofase nemática calamítica.

possível também a adição de um composto quiral à uma outra substância para a obtenção de mesofases nemáticas quirais. Sendo assim, a direção preferida dos eixos moleculares em uma amostra orientada uniformemente, não será constante sobre a amostra toda, como seria em um nemático convencional, mas exibirá uma torção uniforme na amostra macroscópica. Deste modo na estrutura da fase, o diretor descreve um movimento helicoidal ao longo do eixo z , perpendicular à ordem nemática local. A distância mínima no eixo z necessária para que \vec{n} gire em 180° é chamada passo da hélice, (em inglês, *pitch*). Pelo fato do passo da hélice ser da ordem do comprimento de onda da luz visível e ser muito sensível a temperatura, este tipo de estrutura periódica confere à mesofase propriedades óticas muito importantes [35] [13]. Na figura 1.4 esquematizamos o arranjo da estrutura molecular da mesofase nemática quiral.

As mesofases esmétricas são ditas extratificadas, ou seja, em camadas. Em relação às mesofases esmétricas, existem pelo menos nove tipos diferentes, que são classificadas como $S_A, S_B, S_C, \dots, S_I$ [19]. Esta classificação depende de como as moléculas estão arranjadas dentro das camadas, ou seja, depende do grau de ordem orientacional e posicional do diretor \vec{n} . As mesofases esmétricas mais comuns são as S_A e S_C . Na esmétrica do tipo A (figura 1.5a), o diretor \vec{n} , faz em média, um ângulo de 90° com o plano da camada. Na mesofase S_C (figura 1.5b), as moléculas estão arranjadas também em camadas, e o diretor da fase faz um ângulo médio menor que 90° com o plano da lamela.

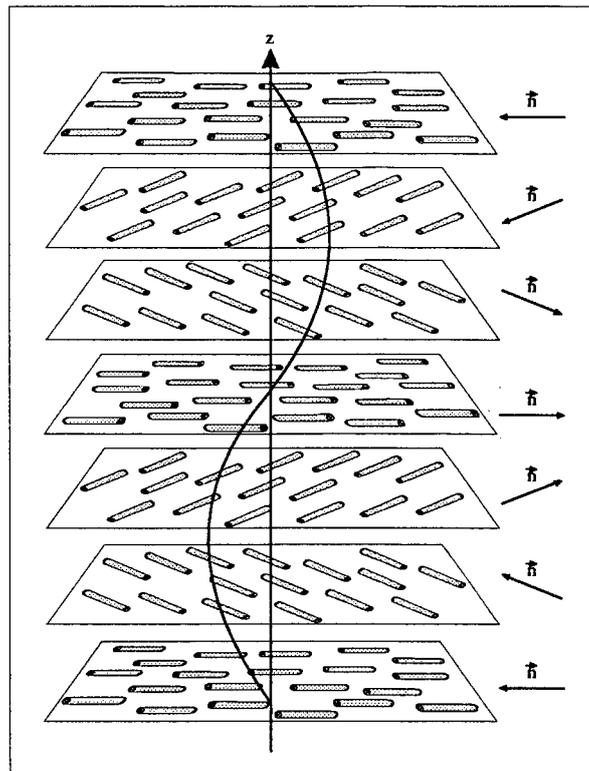


Figura 1.4: Fase nemática quiral: representação esquemática da estrutura helicoidal.

Quando um cristal líquido apresenta várias fases mesomórficas, diz-se que este apresenta polimorfismo. Este polimorfismo pode ser enantiotrópico, quando as transições ocorrem tanto no aquecimento como no resfriamento, ou monotrópico, quando a transição só é observada no resfriamento e abaixo do ponto de fusão [20].

Mesofases Discóticas

Mesofases derivadas de moléculas semelhante a discos (figura 1.6), são ditas discóticas.

As mesofases discóticas mais comuns são as chamadas colunares, que são formadas por um regular empacotamento de paralelas e independentes colunas de moléculas. Na fase colunar retangular ordenada (D_r), as moléculas estão dispostas em colunas organizadas numa figura retangular (figura 1.7a) e na fase colunar hexagonal (D_h), as colunas estão arranjadas segundo um hexágono (figura 1.7b).

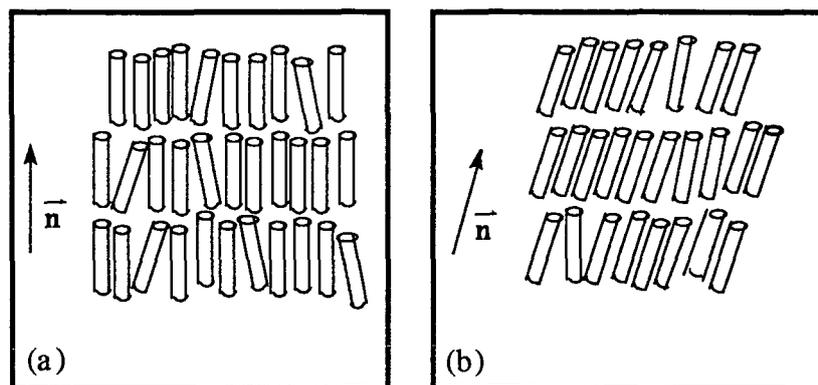


Figura 1.5: Representação esquemática para o arranjo molecular emésmético: (a) emésmético A e (b) emésmético C.

1.1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos

Especificamente, cristais líquidos liotrópicos, são misturas de dois, três ou mais componentes, onde no mínimo um deve possuir propriedades anfífilas. Outro componente deve ser um solvente, por exemplo água ou um líquido orgânico. Estas misturas podem exibir uma variedade de fases ordenadas quando temperatura e/ou concentração dos componentes são variadas [15].

Compostos anfífilicos são caracterizados por terem na mesma molécula, dois grupos que diferem grandemente nas suas propriedades de solubilidade. Uma parte da molécula é hidrofílica, altamente solúvel em água ou outro solvente polar, enquanto que a outra porção é hidrofóbica, altamente solúvel em solventes apolares.

As fases líquido-cristalinas formadas por micelas são chamadas de liomesofases e o principal parâmetro indutor das liomesofases é a concentração do anfífilico, podendo também serem ativadas termicamente.

As unidades estruturais básicas dos sistemas liotrópicos são as micelas, ou seja, agregados moleculares que se formam a partir de uma dada concentração de moléculas de anfífilico em solução. Esta concentração mínima para que ocorra a formação das micelas é chamada de concentração micelar crítica, CMC. As micelas possuem uma estrutura tal que minimiza o contato do solvente polar com a cadeia hidrofóbica das moléculas, dei-

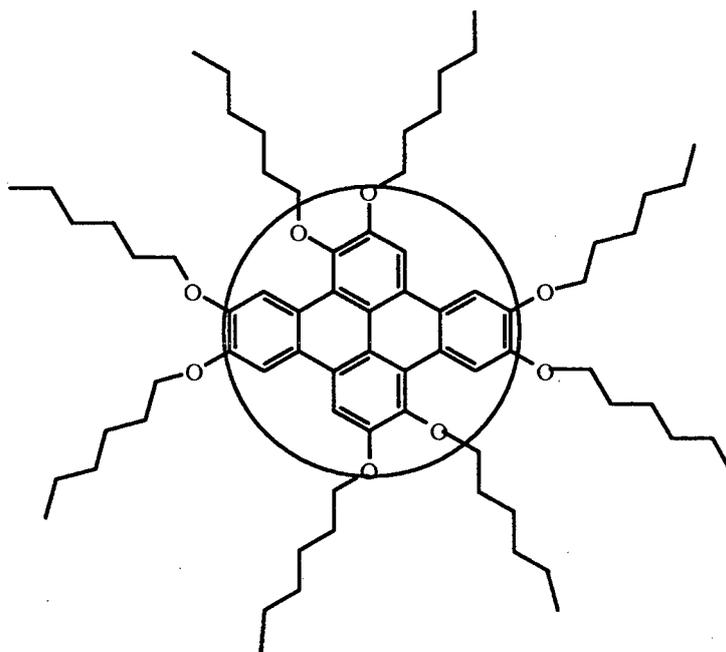


Figura 1.6: Exemplo de molécula geradora de mesomorfismo discótico.

xando a parte hidrofílica em contato com a fase contínua, i.e., a água. O efeito da formação repentina destes agregados, a partir de uma dada concentração, é dirigido principalmente pelo aumento da entropia do sistema. As forças que direcionam este empacotamento molecular são, na parte hidrofóbica da molécula, forças de van der Waals e interações hidrofóbicas e na porção polar da molécula as forças eletrostáticas são dominantes [2].

Quando um anfílico, como por exemplo, o *n*-Decilfosfato de Sódio (DPNa) é dissolvido em água em uma determinada concentração formando um sistema binário, uma série de liomesofases serão encontradas variando-se a concentração de surfactante e a temperatura das amostras [4]. A topologia dessas liomesofases é comumente representada através de um diagrama, chamado diagrama de fase (figura 1.8).

Atualmente as liomesofases de maior interesse são as chamadas liomesofases nemáticas. Descobertas por Lawson e Flaut em 1967 [22], estas liomesofases foram chamadas de nemáticas devido à sua grande semelhança com as mesofases nemáticas termotrópicas, tanto na textura exibida no microscópio de polarização, quanto na propriedade de orien-

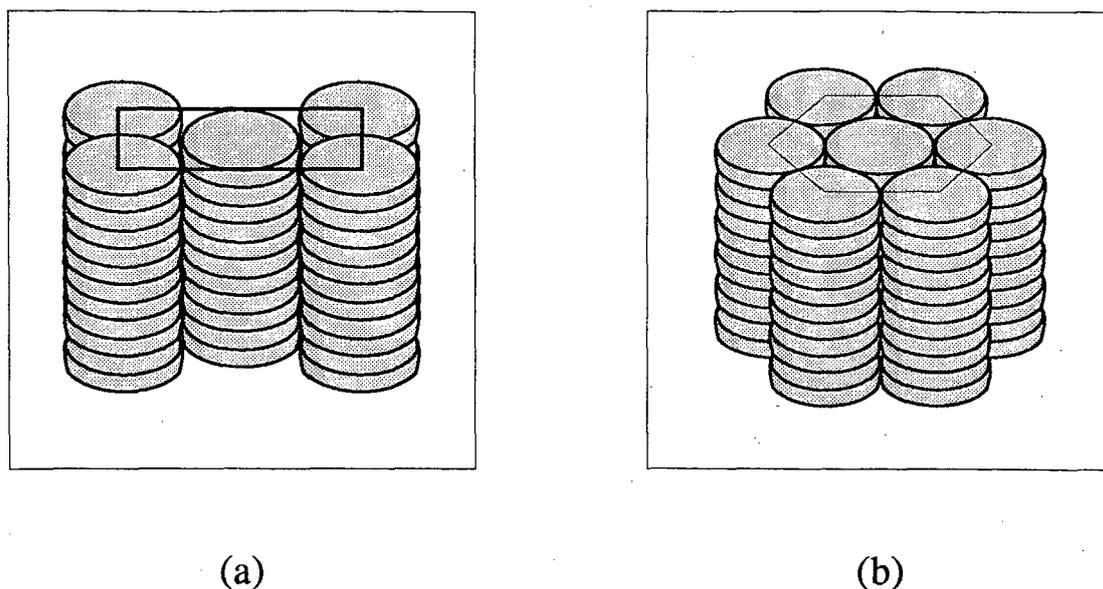


Figura 1.7: Representação esquemática de uma mesofase colunar: a) arranjo retangular e b) arranjo hexagonal

tação em presença de campos magnéticos [22].

Os estudos de Reeves e colaboradores [16], usando a técnica de RMN, resultaram na classificação das liomesofase nemáticas em dois tipos: liomesofase nemática tipo I, cuja característica é orientar-se em presença de campo magnético com o diretor \vec{n} paralelo ao campo magnético (anisotropia diamagnética positiva, $\Delta\chi > 0$), e o segundo tipo chamado liomesofase nemática do tipo II, que na presença de campo magnético orienta-se com o diretor \vec{n} perpendicular ao campo (anisotropia diamagnética negativa, $\Delta\chi < 0$). Em 1979 Charvolin e colaboradores [11] apresentaram o estudo de uma liomesofase formada por um sistema quaternário (Decilsulfato de sódio/água/decanol/ Na_2SO_4), onde seus resultados de RMN e difração de Raio-X de baixo ângulo permitiram a proposição de uma estrutura micelar discótica, confirmada também por espalhamento de raios-X por Amaral e colaboradores [1]. Reeves e colaboradores [17] propuseram para a unidade estrutural das liomesofases nemáticas do tipo I, que as micelas fossem constituídas por cilindros, formando a liomesofase dita cilíndrica. Esta proposição inicial foi confirmada por espalhamento de raios-X para liomesofase nemática tipo I, sendo estudado em dois surfactantes diferentes, o decilsulfato de sódio estudado por Charvolin e colaboradores

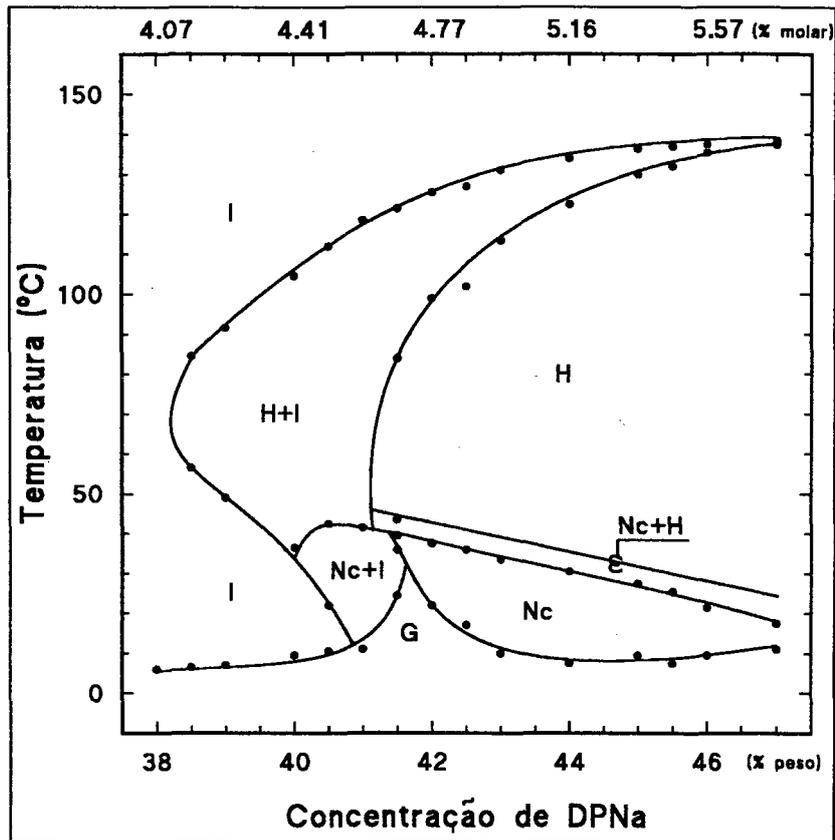


Figura 1.8: Diagrama de fase para o *n*-Decilfosfato de Sódio estudado por Barbosa em [4].

[11] e o laurato de potássio, estudado por Amaral e colaboradores [27].

Na figura 1.11 podemos ver uma representação esquemática das liomesofases. Em 1.11a vemos a estrutura de uma micela discóptica e sua mesofase nemática discóptica. Na figura 1.11b vemos uma micela cilíndrica e uma mesofase nemática cilíndrica. Na figura 1.11c temos um empacotamento lamelar formando bicamadas, em inglês, *neat soap phase*, e na figura 1.11d uma mesofase hexagonal, em inglês, *middle phase*. Em todas as figuras, o círculo representa a parte iônica da molécula anfifílica.

Em adição às liomesofases formadas por surfactantes anfifílicos, dois outros formadores de mesofases liotrópicas são reconhecidos. A primeira é formada por polímeros rígidos os quais podem formar mesofases em solventes aquosos e não-aquosos, e o segundo é formado por agregados de compostos poliaromáticos rígidos polarizáveis que formam as chamadas mesofases cromônicas [8].

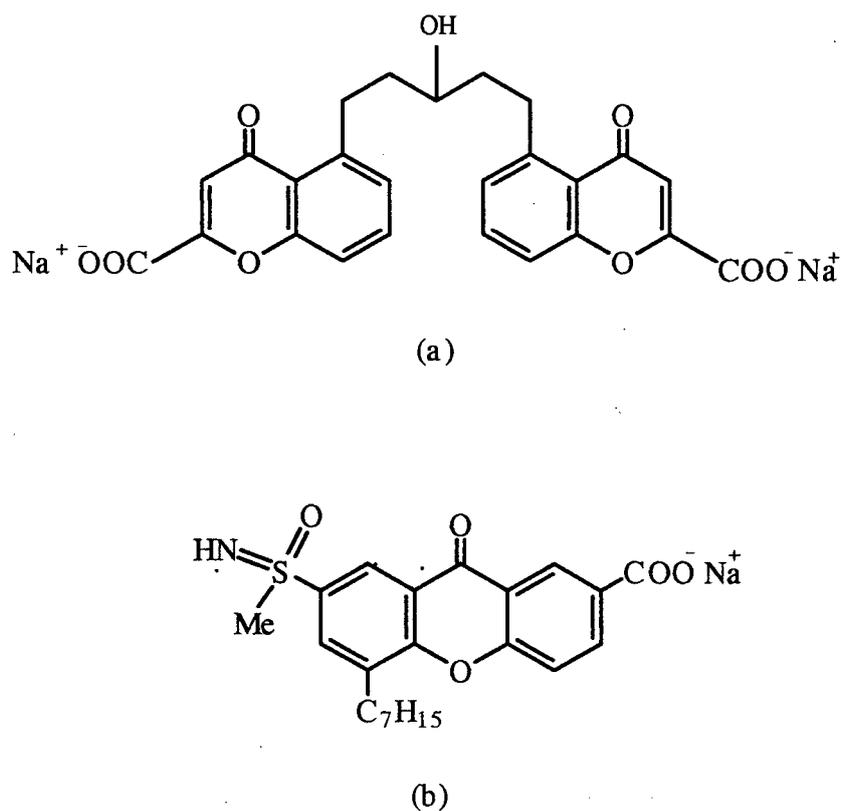


Figura 1.9: Exemplos de compostos formadores de mesofases cromônicas.

O interesse nestas mesofases é muito grande, pois algumas drogas (como por exemplo os anti-asmáticos cromoglicato de dissódio, o 5-heptil-7(-5-metilsulfonioimidoil)xantona-2-carboxilato de sódio (figura 1.9) e algumas tintas mostram este tipo de liomesomorfismo. Em 1979, Gaspard começou a explorar o comportamento liotrópico de surfactantes de complexos metálicos [18]. Citam-se, por exemplo, alguns complexos de ferro(II), os quais mostraram mesomorfismo em água (figura 1.10).

1.2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho de dissertação foi o desenvolvimento de um estudo experimental na área de Cristais Líquidos Liotrópicos, envolvendo conhecimentos da Química e Física. Para alcançar este objetivo foi necessário o cumprimento de várias etapas, que são listadas a seguir:

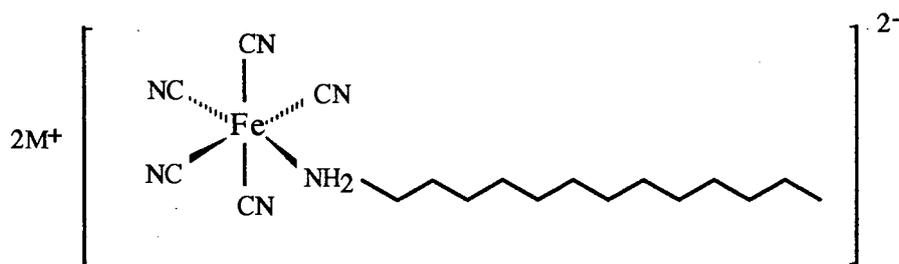


Figura 1.10: Complexo liotrópico de ferro(II).

1. Preparar, purificar e analisar o anfifílico *n*-Decil-1-oxietilenosulfonato de Sódio (DOS-natoNa), examinando suas potencialidades como gerador de mesomorfismos.
2. Preparar amostras e caracterizar liomesofases para os sistemas ternário (surfactante/água/Na₂SO₄) e quaternário (sistema ternário + dodecanol), utilizando o microscópio petrográfico para análise de texturas.
3. Complementar a caracterização das liomesofases de interesse por difratometria de raio-X de baixo ângulo (medidas de parâmetro de periodicidade característico em liomesofases).
4. Medir índices de refração nas liomesofases nemáticas e calcular suas birrefringências em função da temperatura.
5. Relacionar os dados obtidos para o novo sistema estudado neste trabalho, fazendo uma interpretação coerente com dados existentes na literatura para outros anfifílicos.

Este trabalho dá continuidade à uma das linhas de pesquisa orientadas pelo Prof. Dr. Abio V. A. Pinto na investigação de sistemas precursores de liomesofases em especial as liomesofases nemáticas, junto ao laboratório de Cristais Líquidos e o Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

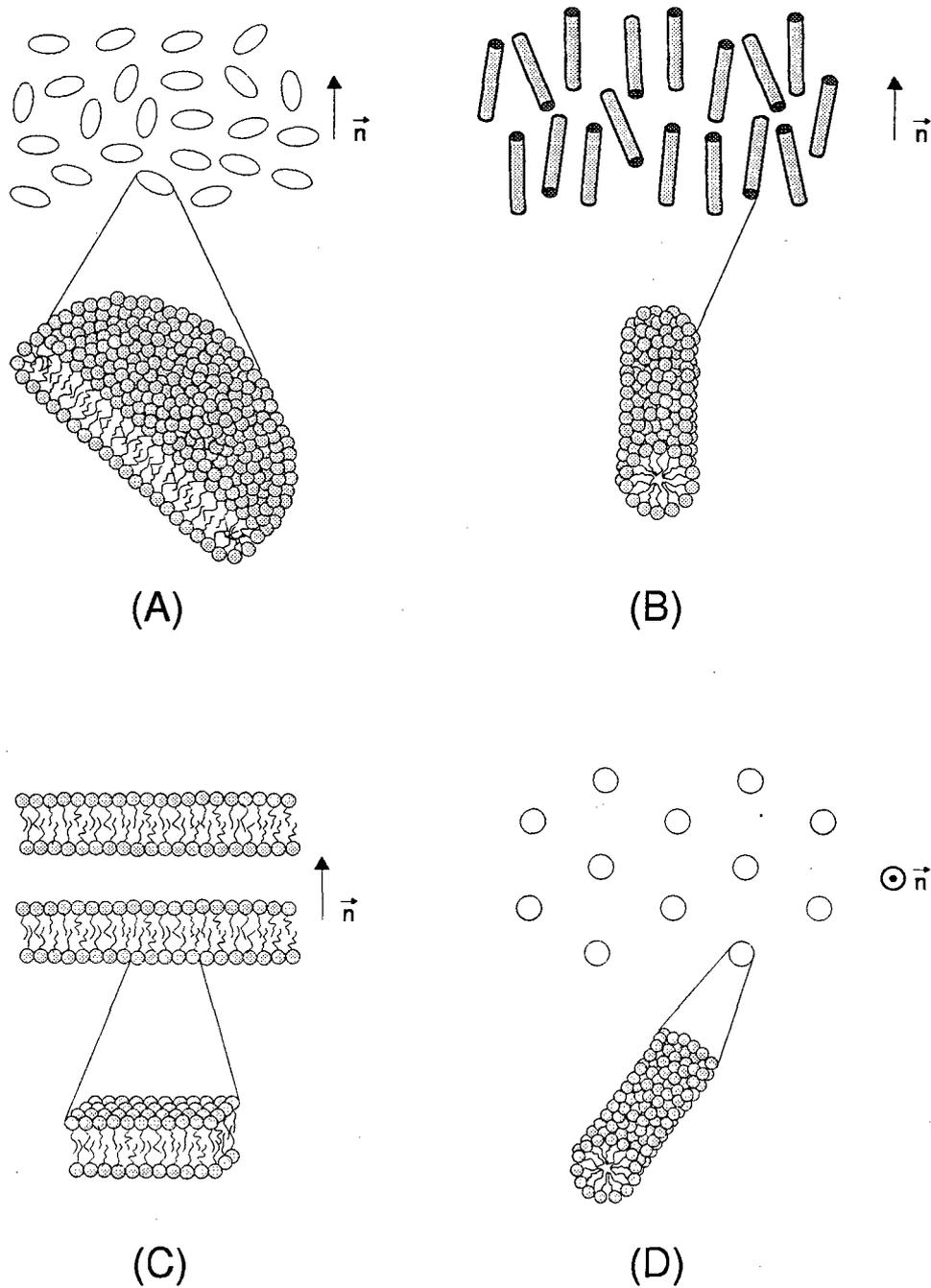


Figura 1.11: Representação de micelas e liomesofases: (a) micela discótica e mesofase nemática discótica (N_d), (b) micela cilíndrica e mesofase nemática cilíndrica (N_c), mesofase lamelar (L) e mesofase hexagonal (H).

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Microscopia de Luz Polarizada

2.1.1 Meios Anisotrópicos

Um meio é dito isotrópico quando a velocidade de propagação de uma onda eletromagnética monocromática, é a mesma em todas as direções. Em outros meios as ondas de luz monocromáticas percorrem as diferentes direções com velocidades diferentes. Estes meios nos quais a velocidade das ondas de luz variam com a direção da transmissão são ditas *oticamente anisotrópicas* [37]. Este fenômeno acontece com cristais dos sistemas tetragonal, hexagonal, ortorrômbico, monoclinico e triclínico, como também para cristais isométricos tensos ou substâncias cristalinas tensas.

Os sistemas cristalinos são classificados de acordo com seu tipo de anisotropia em *uniaxiais* (tetragonal e hexagonal) e *biaxiais* (ortorrômbico, monoclinico e triclínico). Neste trabalho, nos deteremos particularmente nos sistemas uniaxiais, já que as fases nemáticas estudadas se encontram nesta classificação.

Nos cristais uniaxiais existe apenas uma direção em que todas as ondas de luz de uma determinada frequência se propagam com a mesma velocidade. Esta direção é paralela ao eixo cristalográfico c e chama-se **eixo ótico**.

Para cada frequência de luz, os cristais uniaxiais possuem dois índices de refração principais. Isto significa que a luz, se propagando em qualquer direção, exceto a do eixo ótico, consiste em dois conjuntos de ondas principais que vibram em diferentes direções, perpendiculares entre si. Esta mudança do índice de refração com a direção de propagação da luz, pode ser visualizada pelo uso de uma indicatriz uniaxial (figura 2.1), uma figura tridimensional que mostra a variação dos índices de refração em suas direções de vibração.

Esta indicatriz é representada por um elipsóide de revolução onde cada raio vetor do elipsóide representa uma direção de vibração e seus comprimentos representam os índices de refração. As ondas que vibram paralelas à seção circular perpendicular ao eixo ótico são denominadas ondas ordinárias e os índices de refração dessas ondas são chamados índices de refração ordinários (n_o). As ondas que vibram paralelas à seção elíptica que contém o eixo ótico, são denominadas ondas extraordinárias e seus índices de refração de índices de refração extraordinários (n_e).

Na figura 2.1, vemos as representações de indicatrizes uniaxiais, onde n_e é o índice de refração extraordinário, n_o é o índice de refração ordinário, e a figura de interferência obtida quando o eixo ótico do cristal está paralelo ao eixo do microscópio.

Definimos a birrefringência de um cristal uniaxial como sendo a diferença entre seus índices de refração extraordinário e ordinário, sendo $\Delta n = n_e - n_o$. Os cristais uniaxiais positivos são representados por uma indicatriz que possui seu eixo maior associado ao maior índice de refração (índice de refração extraordinário, n_e) e seu eixo menor associado ao menor índice de refração, o índice de refração ordinário, n_o , sendo $n_e - n_o > 0$. Os cristais uniaxiais negativos possuem $n_o > n_e$, sendo n_o representado ao longo do eixo maior e n_e segundo a direção do eixo menor, e portanto $\Delta n < 0$.

2.1.2 Figura de Interferência Uniaxial

Uma amostra de cristal ou liomesofase quando analisado em um microscópio petrográfico com iluminação conoscópica, exhibe uma série de informações importantes através da *figura de interferência uniaxial* [37].

A figura de interferência consiste em uma série de anéis concêntricos simetricamente dispostos ao redor do eixo ótico no caso uniaxial que são chamadas de *isocromáticas*. Juntamente com os anéis, a figura é composta por ramos negros, *isogiras*, cuja forma e posição relativa no campo do microscópio são dependentes da posição do eixo ótico do cristal, em relação ao eixo ótico do instrumento (figura 2.1c). As curvas isocromáticas nem sempre são alcançadas em figuras de interferência formadas por cristais uniaxiais com baixa birrefringência e/ou pouca espessura.

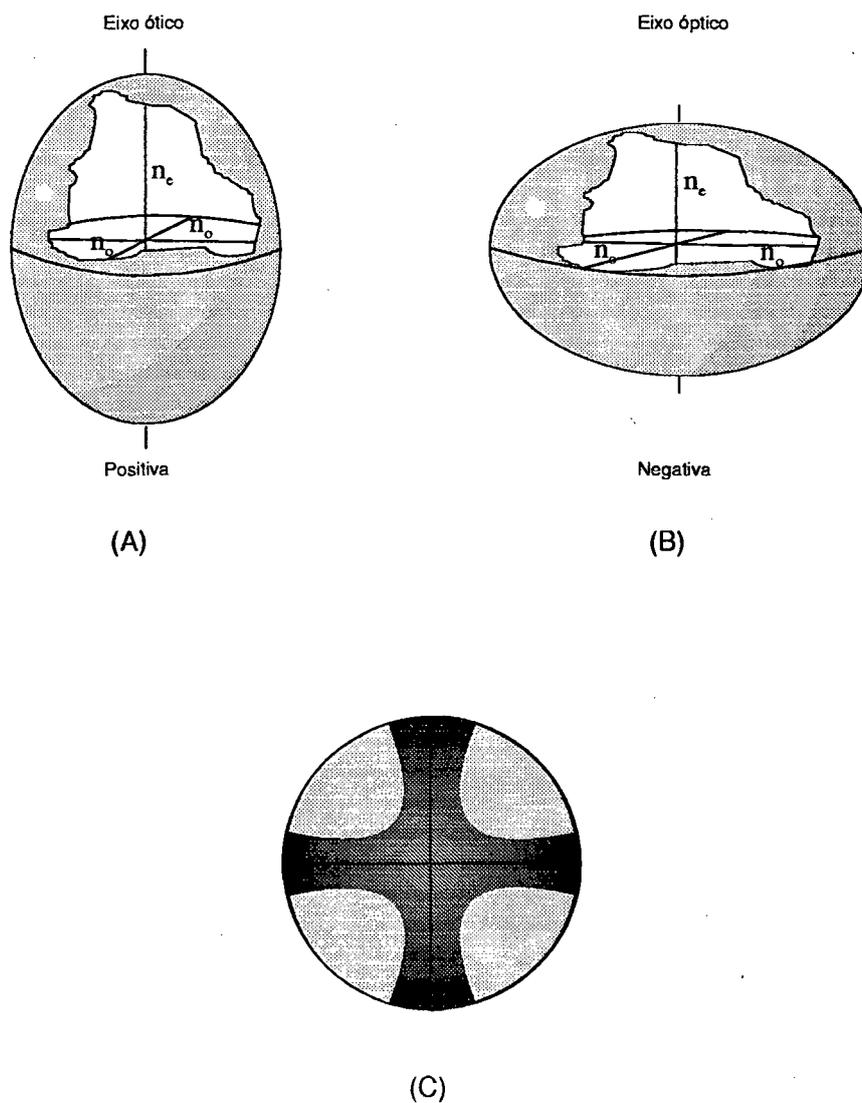


Figura 2.1: Figura das indicatrizes uniaxiais: (a) indicatriz uniaxial positiva; (b) indicatriz uniaxial negativa e (c) figura de interferência uniaxial centrada (isogira) para um cristal com baixa birrefringência e/ou pouca espessura.

A figura de interferência nos permite obter informações importantes como: classificar substâncias anisotrópicas, no caso, liomesofases uniaxiais ou biaxiais, e caracterizar as substâncias birrefringentes em positivas ou negativas, utilizando-se para isso um compensador ótico. Do ponto de vista experimental, se ao girar a platina do microscópio a figura permanecer inalterada evidenciará o caráter uniaxial da liomesofase e também o paralelismo do eixo ótico da mesofase em relação ao eixo ótico do microscópio.

2.1.3 Texturas

Diversas são as técnicas utilizadas na caracterização e determinação de transições de fases em sistemas liotrópicos. Dessas salientamos, difração de raio-X, susceptibilidade magnética [29], microscopia ótica (observação de texturas), calorimetria diferencial de varredura (DSC) [9], entre outras.

A técnica utilizada neste trabalho foi essencialmente a observação microscópica de texturas. Este método baseia-se no reconhecimento dos defeitos característicos de cada mesofase, constituindo-se na técnica preliminar mais adequada de identificação de fases mesomórficas. Uma das grandes vantagens deste método é a rapidez na obtenção dos resultados, podendo-se fazer um estudo preliminar de classificação das mesofases em um curto espaço de tempo e com instrumentação não muito sofisticada.

Sob o ponto de vista operacional, o exame de texturas ao microscópio, está fundamentado no reconhecimento das características particulares de cada textura. Estas características tem suas origens associadas aos diferentes tipos de defeitos presentes em cada fase [33]. A estabilização de um defeito em uma mesofase requer uma pequena quantidade de energia, quando comparada com as energias de estabilização de defeitos em cristais. Deste modo, uma distorção estrutural, causada pelo defeito, cria alterações na textura com dimensões suficientes para serem alcançados em microscópio de polarização. Sob o ponto de vista ótico, os defeitos são vistos como descontinuidades do eixo ótico da mesofase.

Embora a técnica de análise de texturas em microscopia ótica apresente uma série de vantagens, ela em geral não dá a palavra final sobre o assunto, especialmente em regiões de coexistência de fases. A decisão ficará por conta de complementação com técnicas mais refinadas como a de raio-X, geralmente bem mais demoradas e onde é indispensável um conhecimento técnico aprimorado do analista para a interpretação dos resultados obtidos.

Para o sucesso na classificação das texturas é requerido essencialmente, treino e experiência do analista. Uma boa memória visual e prática com observações em mesofases são imprescindíveis, visto que não existe na literatura nenhuma tentativa, até o momento, em sistematizar a observação de texturas em cristais líquidos liotrópicos. Graças à algu-

mas semelhanças dos liotrópicos com os termotrópicos é possível utilizar o texto de Demus [14] na classificação das texturas.

2.1.4 Sinal Ótico

Como foi visto na seção 2.1.1, os cristais ou liomesofases uniaxiais podem ser positivos ou negativos. No presente trabalho, a determinação do sinal ótico foi feita através da análise das cores de interferência da figura de interferência uniaxial formada, com o auxílio de um compensador ótico (placa de gipso), iluminação conoscópica e um condensador auxiliar. Essa determinação foi feita utilizando-se uma amostra de liomesofase nemática devidamente alinhada, com o eixo ótico da amostra paralelo ao eixo ótico do microscópio. No capítulo 3 será fornecida uma explicação mais detalhada de como foram preparadas as amostras, alinhamento, e outras condições experimentais necessárias para a análise do sinal ótico.

O sinal ótico é obtido introduzindo o condensador auxiliar ao longo do eixo ótico do microscópio, previamente adaptado em um conoscópio. A placa de gipso, por sua vez, é introduzida na direção perpendicular ao eixo do microscópio. Existem vários compensadores óticos que são utilizados na determinação do sinal ótico, sendo a cunha de quartzo, a placa de mica e a de gipso os mais utilizados [37]. A escolha da placa de gipso baseou-se no fato de ser o acessório recomendado para análise de cristais de pouca espessura e/ou baixa birrefringência.

A placa de gipso é constituída de cristal birrefringente, que divide a luz incidente em dois conjunto de ondas que vibram em planos perpendiculares entre si. Considerando que os dois conjuntos percorrem a placa com velocidades diferentes, eles são distinguidos como: direção rápida, associada ao menor índice de refração; e direção lenta, associada ao maior índice de refração. Quando a direção rápida de placa de gipso está paralela a direção rápida do cristal (liomesofase) a cor vermelha passa para o azul, e quando a direção rápida de placa coincide com a direção lenta do cristal a cor vermelha passa para o amarelo. Na figura de interferência formada considerando-se que a direção rápida de placa de gipso foi inserida na direção dos quadrantes 2 e 4 obteve-se para o caso de cristais

(liomesofase) com sinal ótico positivo, a cor azul nos quadrantes 1 e 3 e para sinal ótico negativo a cor azul nos quadrantes 2 e 4.

2.2 Índice de Refração

Muitos são os métodos para medir índice de refração. Neste trabalho, será utilizado o refratômetro de Abbe que é baseado na medida do ângulo crítico [37]. O refratômetro segundo Abbe, utiliza dois prismas de índice refrativo elevado, cerca de 1,85. Sobre o prisma inferior, acopla-se a amostra de índice de refração desconhecido, por meio de uma película líquida, chamada de acoplador ótico. Este acoplador ótico deve ter necessariamente o índice de refração maior que o da amostra e tem por finalidade básica remover a película ar que se forma no contato entre as duas superfícies (figura 2.2).

Neste trabalho foi utilizado a técnica de medir índices de refração de sólidos, descrita acima. Para isto as amostras foram acondicionadas em capilares planos, onde foram mantidas até o completo alinhamento. O completo alinhamento da amostra foi acompanhado pelo microscópio de polarização, onde apresentou uma textura característica, chamada pseudo-isotrópica. As amostras alinhadas foram acopladas à superfície do porta-amostra do refratômetro através do acoplador ótico, sendo então feitas as medidas do índice de refração.

O método utilizado pelo refratômetro de Abbe está baseado na medida do ângulo crítico. Coloca-se uma fonte luminosa sobre a amostra (figura 2.2), a luz ao passar de um meio de índice de refração menor (amostra) para um de índice de refração maior (prisma), refrata-se e aproxima-se da normal da face do prisma. Sabendo-se que o ângulo de incidência máxima é de 90° com relação à normal a face do prisma, nenhuma luz passará através do prisma com um ângulo de refração r maior do que o ângulo da luz com um ângulo de incidência de 90° . Este ângulo crítico define uma fronteira nítida claro-escuro, permitindo a leitura direta do índice de refração desconhecido em uma escala.

Para a leitura do índice de refração de líquidos, deve-se utilizar um prisma auxiliar. O líquido fica entre os dois prismas, e o procedimento de medida é o mesmo para as amostras

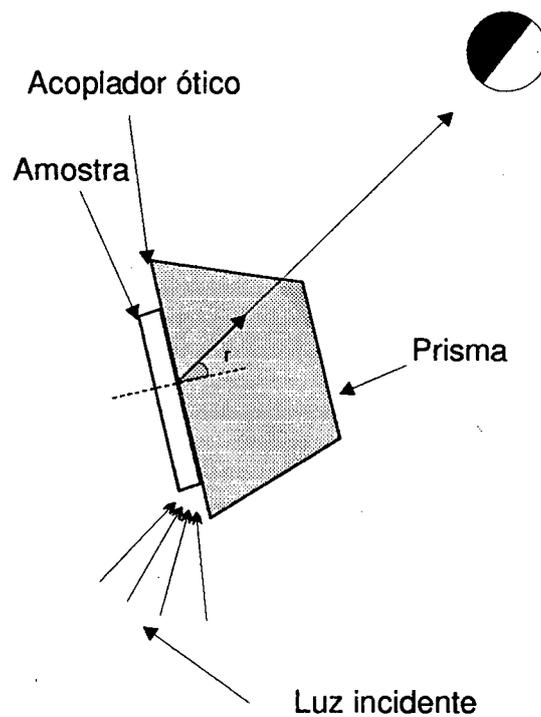


Figura 2.2: Seção transversal em diagrama de um refratômetro de Abbe, onde r é o ângulo de refração máximo, chamado ângulo crítico.

sólidas.

2.3 Raio-X

Raios-X são radiações eletromagnéticas, como a luz visível, mas com comprimento de onda muito menor. Seu comprimento de onda está compreendido entre a radiação ultra-violeta e a radiação gama. A unidade de medida na região do raio-X é o Å ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$), e os raios-X usados em difração vão 0,5 a 2,5 Å , enquanto que o comprimento de onda da luz visível está compreendido entre 3500 a 6500 Å [12].

A análise de uma substância por difração de raio-X resulta da combinação de dois diferentes fenômenos físicos: a) espalhamento do raio-X pelos elétrons de cada átomo da substância individualmente e b) interferência entre as ondas espalhadas por estes átomos, podendo essa ser construtiva ou destrutiva.

Quando um feixe de raio-X monocromático atinge os planos de difração com ângulo θ

e se a distância entre os planos de difração for d , a condição de interferência construtiva é dada pela lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = m \lambda$$

A relação acima, é geometricamente a diferença de comprimento no trajeto percorrido por raios refletidos por átomos em planos adjacentes de uma rede cristalina (figura 2.3). Para que haja um máximo de difração é necessário que os raios refletidos interfiram construtivamente, o que ocorrerá somente se a diferença de percurso dos dois raios que forem refletidos pelos planos adjacentes, for igual a um número inteiro do comprimento de onda de radiação utilizada.

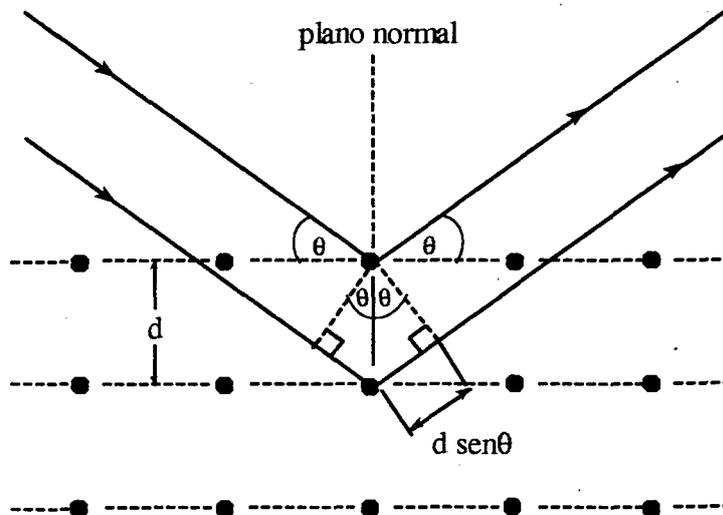


Figura 2.3: Difração de raio-X por uma rede cristalina.

A difração de raio-X nos fornece uma ferramenta adequada ao estudo e caracterização de estruturas cristalinas. Para compostos atômicos ou moleculares, que possuem periodicidade tridimensional, como no caso dos cristais, é possível determinar uma única e exata estrutura. Já no caso dos líquidos, os átomos constituintes estão em constante movimento e somente uma média temporal e distribuição estatística pode ser estabelecida. No caso de materiais intermediários, tais como os cristais líquidos (mesofases) só é possível deduzir uma informação estrutural em proporção ao grau de correlação que existe ao longo

de direções específicas nos arranjos moleculares [3]. O raio-X é considerado um bom método para identificação das mesofases podendo fornecer informações importantes na identificação de fases em regiões de coestência, juntamente com o método de microscopia de luz polarizada, por exemplo.

O cálculo de distâncias características na determinação da periodicidade entre as unidades básicas foi realizado com auxílio da equação de Bragg. Os resultados quantitativos serão apresentados no capítulo 4.

Padrão de Difração para os Cristais Líquidos Nemáticos

Quando uma amostra de liomesofase nemática, é colocada em um campo magnético, as unidades básicas (micelas ou moléculas) tendem a adquirir uma ordem orientacional. Desta maneira a difração de raio-X fornece um padrão característico que pode ser distinguido daquele produzido por um líquido isotrópico ou mesmo uma liomesofase não orientada [3].

Para um nemático termotrópico não alinhado, o padrão de difração de raio-X característico geralmente apresenta dois anéis concêntricos. A distância calculada a partir do ângulo 2θ de espalhamento para o anel externo, está relacionada com a distância entre as moléculas vizinhas, no sentido lateral, e a distância calculada a partir do anel interno está relacionada ao comprimento da molécula e/ou espaçamento entre camadas adjacentes na mesofase esmética. A fase isotrópica apresenta um padrão semelhante a nemática desalinhada, não sendo possível fazer uma distinção entre elas através do método de difração de raio-X. A melhor maneira para se fazer esta distinção é utilizar amostras nemáticas alinhadas. Enquanto o padrão de difração apresenta duas “meias-luas” na região equatorial, uma fase isotrópica verdadeira não pode ser alinhada e sempre apresentará o anel difuso [23].

As diferentes figuras de difração, dependem de alguns fatores como posição de incidência do raio-X (em relação ao eixo ótico do cristal), o grau de alinhamento da amostra e o tipo de mesofase. A literatura mostra algumas das várias formas de figuras de difração, bem como modelos de estruturação de mesofases que podem satisfazer estas figuras de

difração [6] [10] [3].

As liomesofases nemáticas estudadas neste trabalho apresentam modelos de difração semelhante aos nemáticos termotrópicos. Contudo é importante salientar que a unidade básica referida no presente estudo é sempre a micela e não a molécula, como no caso dos termotrópicos. Deste modo, devido às dimensões micelares, a difração se dará em pequenos ângulos, exigindo a utilização da técnica de difração que permite alcançar pequenos ângulos de espalhamento [21]. Esta técnica é indicada no estudo de substâncias que apresentam estruturas com espaçamentos interplanares da ordem de dezenas/centenais de vezes as distâncias interatômicas, tais como na bioquímica (proteínas em solução), colóides e cristais líquidos.

A difração de raio-X foi usada neste trabalho como técnica auxiliar na caracterização, possibilitando um melhor entendimento das liomesofases em regiões de coexistência de fases, juntamente com a microscopia ótica de polarização e refratometria. As técnicas de preenchimento dos porta-amostras, assim como alinhamento das liomesofases nemáticas para análise de raio-X, serão descritas no capítulo a seguir.

Parte Experimental

Este capítulo trata das diferentes técnicas experimentais utilizadas no decorrer deste trabalho. São aqui apresentadas a síntese do anfifílico e análises químicas, acondicionamento de amostras, microscopia ótica para análise de texturas, técnica de refratometria e difração de raio-X de baixo ângulo.

3.1 Síntese e Caracterização do Anfifílico

3.1.1 Instrumentação e Reagentes

1. Espectrofotômetro Perkin-Elmer 781, para análise de infravermelho.
2. Ressonância Magnética Nuclear: aparelho de RMN AC 200 e 60MHz, para análise de RMN ^1H .
3. Analisador de C, H, N Perkin-Elmer 2400 para análise elemental.
4. Os reagentes utilizados são distribuídos pelas empresas Merck, Aldrich, Reagen, Vetec, tendo grau de pureza p.a..

A preparação do anfifílico foi feita seguindo técnicas já descritas na literatura, porém foram necessárias várias modificações nas condições experimentais a fim de termos o produto mais puro possível, com um bom rendimento.

O esquema da síntese do anfifílico é representado na figura 3.1.

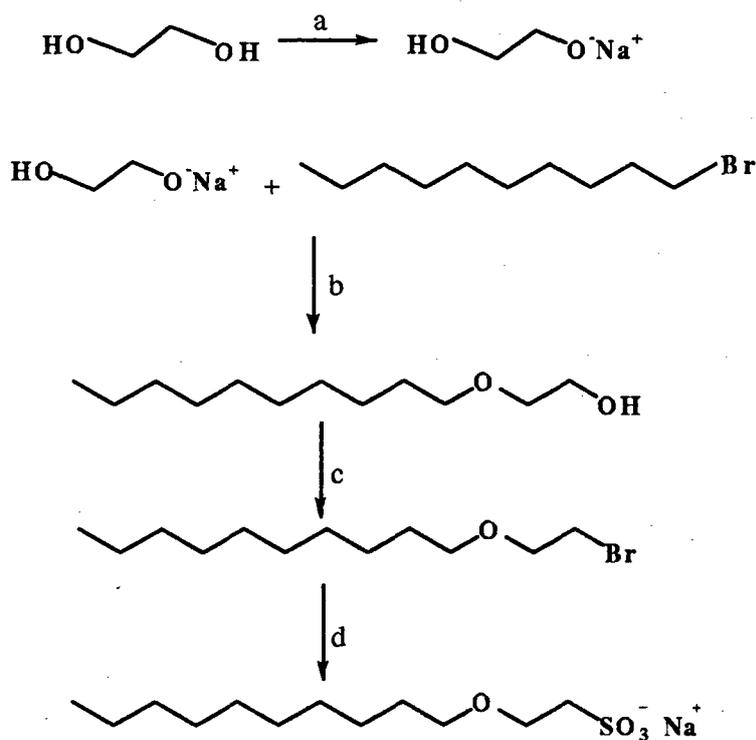


Figura 3.1: Esquema de síntese para a preparação do anfifílico *n*-Decil-1-oxietilenosulfonato de Sódio.

2-(*n*-Deciloxi)etanol

Para as duas primeiras etapas da síntese (figura 3.1 etapas a e b), utilizou-se um balão de três bocas acoplado com um agitador mecânico, um condensador de refluxo e um termômetro digital. O balão, contendo 3 moles (167,3ml) de etileno glicol foi levemente aquecido por meio de banho de óleo. Sódio metálico, 1 mol (23g), cortado em pequenos pedaços foi adicionado lentamente por um período de 1 hora, com vigorosa agitação da solução. O aquecimento externo não foi mais necessário até o final da adição do sódio. Nesse momento, por meio de um funil de adição, 1 mol (221,2g) de *n*-Bromodecano foi vagorosamente adicionado, gota a gota, sobre a solução do derivado sódico aquecida. Nesta etapa a solução é novamente aquecida por banho de óleo (120 C) até a completa precipitação do brometo de sódio, cerca de 1 hora. Depois que todo o bromodecano foi adicionado, a mistura foi agitada vigorosamente por mais uma hora. A solução foi

resfriada, e o composto foi extraído da mistura fazendo-se três extrações com éter etílico. O éter formado foi lavado com água destilada diversas vezes a fim de se retirar o etileno glicol em excesso e o sal inorgânico solúvel em água. Após a completa extração, o composto foi concentrado em um rota-evaporador e secado com sulfato de sódio anidro. O produto formado foi destilado em uma pequena coluna de fracionamento. A fórmula estrutural do produto é



Tabela 3.1: Dados físico-químicos para o 2-(*n*-Deciloxi)etanol.

Fórmula molecular	P.M. (g/mol)	ponto de ebulição (C)	Rend. %	Análise Elemental			
				Calc.		Exp.	
				C%	H%	C%	H%
C ₁₂ H ₂₆ O ₂	202	110 (0,6mmHg)	45	71,28	12,87	70,39	13,03

Dados de ¹H-RMN para o 2-(*n*-Deciloxi)etanol, CDCl₃, 200MHz, deslocamento químico (δ) dado em ppm: 0,879 (t, 3H); 1,155 – 1,400 (m,14H); 1,588 (quin., 2H, J=6,42Hz); 3,210 (s, 1H); 3,535 – 3,426 (m, 4H); 3,724 – 3,677 (t, 2H, J=6,41).

Dados de Infravermelho para o 2-(*n*-Deciloxi)etanol, filme: Em 3428cm⁻¹, deformação axial (O-H); 2924cm⁻¹, deformação axial assimétrica (CH₂); 2854cm⁻¹, deformação axial simétrica (CH₂); 1464cm⁻¹, deformação angular assimétrica (CH₃) e deformação angular (CH₂); 1378cm⁻¹, deformação angular simétrica (CH₃); 1122cm⁻¹, deformação axial (C-O-C) do éter alifático; 1066cm⁻¹, deformação axial (C-O) do álcool; 722cm⁻¹, rock (CH₂)_n para n ≥ 5.

1-Bromo-2-(*n*-deciloxi)etano

Para a segunda etapa da reação (figura 3.1 etapa c), juntou-se um balão de 3 bocas de 500ml contendo o 2-(*n*-Deciloxi)etanol em 50ml de éter etílico equipado com um condensador de refluxo. Tribrometo de fósforo (PBr₃) foi gotejado lentamente (cerca de 1 hora)

sobre a solução em refluxo suave. Ao fim da adição deixou-se em refluxo lento por mais uma hora. A mistura foi vertida lentamente sobre água gelada, e extraiu-se o composto com éter etílico. Lavou-se várias vezes com água destilada. A solução foi secada com sulfato de sódio anidro e o excesso de éter etílico evaporado. Após a completa evaporação o composto foi destilado numa pequena coluna de fracionamento. A fórmula estrutural do composto é:

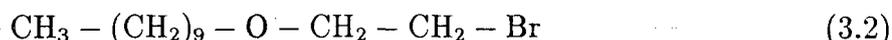


Tabela 3.2: Dados físico-químicos para o 1-Bromo-2-(*n*-deciloxi)etano.

Fórmula molecular	P.M. (g/mol)	ponto de ebulição (C)	Rend. %
C ₁₂ H ₂₅ OBr	265	109 (0,6mmHg)	65

Dados de ¹H-RMN para o 1-Bromo-2-(*n*-deciloxi)etano, CDCl₃, 200MHz, deslocamento químico (δ) dado em ppm: 0,879 (t, 3H); 1,150 – 1,400 (m, 14H); 1,576 (quint., 2H, J=6,46Hz); 3,530 – 3,410 (m, 4H); 3,722 (t, 2H, J=6,45Hz).

Bandas de Infravermelho para o 1-Bromo-2-(*n*-deciloxi)etano, filme:

Em 2926cm⁻¹, deformação axial assimétrica (CH₂); 2854cm⁻¹, deformação axial simétrica (CH₂); 1464cm⁻¹, deformação angular assimétrica (CH₃) e deformação angular (CH₂); 1376cm⁻¹, deformação angular simétrica (CH₃); 1110cm⁻¹, deformação axial (C-O-C) do éter alifático; 722cm⁻¹, rock (CH₂)_n para n ≥ 5.

***n*-Decil-1-oxietilenosulfonato de Sódio**

A última reação (figura 3.1 etapa d) consiste na formação do sulfonato de sódio seguindo o método de Strecker [32] a partir do brometo obtido na etapa anterior. Para um balão acoplado com um agitador magnético e um condensador de refluxo, contendo 0,243 mol do brometo, foi adicionado 250ml de solução saturada de bissulfito de sódio, NaHSO₃. A mistura foi mantida em refluxo por aproximadamente 8 dias, até as duas fases desa-

parecerem. O sal de sódio foi obtido da solução por filtragem à vacuo. O sal foi lavado várias vezes com éter etílico e extraído com etanol em um sistema Soxlet até a completa separação dos sais inorgânicos. A purificação do composto foi feita através de duas recristalizações também em etanol tendo-se um rendimento de 58%. Como última etapa da purificação, o sal foi completamente seco em sistema Soxlet utilizando acetona para secagem. A fórmula estrutural do *n*-Decil-1-oxietilenosulfonato de Sódio é

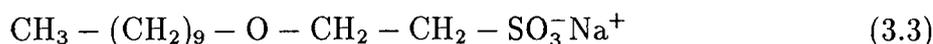


Tabela 3.3: Dados físico-químicos para o *n*-Decil-1-oxietilenosulfonato de Sódio.

			Análise Elemental			
Fórmula	P.M.	Rend.	Calc.		Exp.	
molecular	(g/mol)	%	C%	H%	C%	H%
C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	288	58	50,0	8,86	49,45	8,84

O espectro de infravermelho para o *n*-Decil-1-oxietilenosulfonato de Sódio, em pastilha de KBr, apresentou bandas características:

Em 2922cm⁻¹, deformação axial assimétrica (CH₂); 2852cm⁻¹, deformação axial simétrica (CH₂); 1464cm⁻¹, deformação angular assimétrica (CH₃) e deformação angular (CH₂); 1378cm⁻¹, deformação angular simétrica (CH₃); 1208cm⁻¹, deformação axial assimétrica (S=O, R-SO₃⁻); 1116cm⁻¹, deformação axial (C-O-C) do éter alifático; 1064cm⁻¹, deformação axial simétrica (S=O, R-SO₃⁻); 722cm⁻¹, rock (CH₂)_n para n ≥ 5.

Dados de ¹H-RMN para o *n*-Decil-1-oxietilenosulfonato de Sódio, D₂O, 200MHz, deslocamento químico (δ) dado em ppm: 0,877(t, 3H); 1,157 – 1,380(m, 14H); 1,617(quint., 2H, J=6,8Hz); 3,203(t, 2H, J=7,1Hz); 3,549(t, 2H, J=6,8Hz); 3,861(t, 2H, J=7,1Hz).

No capítulo 4 serão discutidos aspectos referentes à purificação dos compostos. São também apresentados os espectros dos compostos acima descritos onde é feita uma análise mais detalhada do espectro de RMN para o *n*-Decil-1-oxietilenosulfonato de Sódio.

3.2 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas pesando-se todos os componentes em tubos de cultura. Depois de todos os componentes pesados, a abertura do tubo foi vedada com fita Teflon e tampa de baquelite com proteção de borracha a fim de evitar possível perda de água por evaporação.

Para homogeneizar as amostras, os tubos de cultura foram colocados em um aparelho que proporciona movimento de rotação dos tubos [5], tornando assim mais eficiente a homogeneização da mistura. Durante esta etapa, os tubos de amostras foram centrifugados algumas vezes, a fim de garantir que nenhum resíduo ficasse preso às paredes do tubo. Este procedimento foi repetido várias vezes até a completa homogeneização das amostras. Dependendo da concentração da amostra, este tempo de homogeneização variou desde algumas horas até um dia inteiro.

Foram consideradas homogêneas as amostras que apresentaram uma transição de fase uniforme ao longo do tubo de cultura, quando analisadas entre polarizadores cruzados.

Em todos os casos, foi necessário utilizar um aquecimento inicial das amostras, para que ocorresse uma melhor e mais rápida solubilização dos componentes. O homogeneizador rotativo, juntamente com as amostras permaneceram dentro de uma estufa com temperatura controlada, evitando-se assim a cristalização das amostras em temperaturas abaixo das temperaturas de transição coagel \rightarrow liomesofase que ficaram em torno de 39C.

3.2.1 Substâncias Utilizadas

1. *n*-Decil-1-oxietilenosulfonato de Sódio: ver seção 3.1.
2. Sulfato de Sódio (Na_2SO_4): De procedência Merck, p.a.
3. Decanol: De procedência Merck, destilado à pressão normal.
4. 2-(*n*-Deciloxi)etanol: ver seção 3.1.
5. *n*-Dodecanol: De procedência Aldrich, destilado à pressão normal.

6. Água: Tratada inicialmente com permanganato de potássio e tridestilada.

3.3 Texturas

Nesta seção são descritos os equipamentos utilizados para análise de texturas, os sistemas estudados, e os procedimentos referentes à preparação de amostras e classificação de texturas.

Equipamentos

Os equipamentos utilizados para análise das texturas foram:

1. Microscópio petrográfico (Leitz Wetzlar, Ortolux).
2. Controlador de temperatura (Mettler FP80/FP-82, precisão 0,1 C).

3.3.1 Sistemas Estudados

Sistema Binário (DOSnatoNa-B)

A escolha das concentrações dos componentes que deveriam originar a amostra padrão teve como critério a manutenção da razão molar dos componentes da amostra binária utilizada na literatura para o Decilsulfato de Sódio (SDS) [28], ou seja, $\frac{\text{número de moles(SDS)}}{\text{número de moles(H}_2\text{O)}} = 0,051$. Para este sistema, todas as amostras foram feitas considerando-se a percentagem em peso do anfifílico da seguinte maneira:

$$\%_{\text{DOSnatoNa}} = 100 \cdot \frac{m_{\text{DOSnatoNa}}}{m_{\text{total}}}$$

onde m_{total} é a massa total ($\text{H}_2\text{O} + \text{DOSnatoNa}$).

A investigação do sistema binário iniciou-se então a partir de 45% de surfactante e 55% de H_2O , que corresponde à razão molar de 0,051. Essa mistura mostrou alguma birrefringência, alta viscosidade e grande formação de bolhas, não sendo possível uma boa homogeneização do sistema. Como não foi possível aumentar a concentração do anfifílico

devido a alta viscosidade e não homogeneização total do sistema, aumentou-se então a quantidade de H_2O .

Aumentando-se a concentração de água em passos pequenos, cerca de 0,5% em peso, a amostra tornava-se mais fluida apresentando uma mistura bifásica com a maior parte isotrópica. Até a concentração de 38,5% a mistura apresentou diferença de densidades entre as fases, pois em nenhum momento foi possível obter uma completa homogeneização do sistema.

Na concentração 38,5% de anfifílico, única concentração em que o sistema apresentou liomesofase estável e homogênea, a amostra apresentou uma textura isotrópica no intervalo de temperatura de 39 a 47,9C. Com aquecimento extra, parte do isotrópico evoluía para uma mistura bifásica, e em 83,3C esta mistura alcançava novamente o isotrópico.

A amostra de concentração 38,5% de anfifílico, serviu de amostra referência para prosseguirmos na elaboração dos sistemas ternário e quaternário. A razão molar encontrada para este sistema é 0,0391.

Sistema Ternário [DOSnatoNa-TA (Álcool)]

Para este sistema, todas as amostras foram feitas considerando-se a percentagem em peso do respectivo álcool, da seguinte maneira:

$$\%_{\text{Álcool}} = 100 \cdot \frac{m_{\text{Álcool}}}{m_{\text{total}}}$$

onde m_{total} é a massa total ($H_2O + \text{DOSnatoNa} + \text{Álcool}$).

À amostra padrão binária (38,5% em peso de DOSnatoNa) foi adicionado 2-*n*-Oxidecileanol, dodecanol e decanol separadamente. Em todas as tentativas foi possível verificar que, com uma pequena quantidade de álcool, cerca de 0,5% o sistema evoluía de uma solução isotrópica para uma fase hexagonal de altíssima viscosidade, dificultando assim o manuseio deste sistema. No capítulo 4 será feita uma discussão mais detalhada dos resultados obtidos para este sistema.

Sistema Ternário [DOSnatoNa-TS (Sal)]

A partir do sistema binário (DOSnatoNa/H₂O), foi adicionado sulfato de sódio (Na₂SO₄), dando origem então ao sistema ternário composto por ((DOSnatoNa/H₂O) + Na₂SO₄). As amostras foram feitas considerando-se a percentagem em peso de Na₂SO₄, do seguinte modo:

$$\%_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 100 \cdot \frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{total}}}$$

onde m_{total} é a massa total (H₂O + DOSnatoNa + Na₂SO₄).

No sistema ternário várias amostras foram preparadas, mas somente duas apresentaram liomesofases nemáticas. As amostras estudadas foram chamadas de DOSnatoNa-TS(I) e DOSnatoNa-TS(II) que serão descritas a seguir.

A escolha da concentração dos componentes para o sistema DOSnatoNa-TS(I), teve como critério a manutenção da razão molar dos componentes DOSnatoNa/H₂O = 0,0391, baseando-se no ponto encontrado no sistema binário. À amostra referência binária foi sendo adicionado sulfato de sódio até o aparecimento de fases birrefringentes.

Sabe-se que a fase hexagonal (H) aparece em amostras com baixas concentrações de água [7]. Com o objetivo de estudarmos alguns parâmetros estruturais da fase hexagonal em análise de raio-X de baixo ângulo, foi também elaborado um sistema ternário (DOSnatoNa-TS(II)) com maior quantidade de anfífilo, cuja razão molar ficou em DOSnatoNa/H₂O = 0,04 com a concentração de 39,0% em peso de anfífilo. As liomesofases obtidas e suas respectivas temperaturas de transição serão mostradas no capítulo 4. Parâmetros como, limites da concentração de sal utilizada nas amostras, liomesofases obtidas e temperaturas de transição, serão discutidos posteriormente.

Sistema Quaternário [DOSnatoNa-Q]

A partir do sistema ternário DOSnatoNa-TS(I) com 4,5% de Na₂SO₄ em peso, foi adicionado 6% em peso de dodecanol, dando origem ao sistema quaternário formado por [(DOSnatoNa/H₂O) + Na₂SO₄]+dodecanol.

Para este sistema, a amostra foi feita considerando-se a percentagem em peso de dodecanol (DdOH), da seguinte maneira:

$$\%_{\text{DdOH}} = 100 \cdot \frac{m_{\text{DdOH}}}{m_{\text{total}}}$$

onde m_{total} é a massa total ($\text{H}_2\text{O} + \text{DOSnatoNa} + \text{DdOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$).

Aqui verificamos que na concentração de 6% de dodecanol ocorre uma mudança na anisometria das micelas, onde a forma cilíndrica no sistema ternário passou a forma discótica com a adição do álcool. A fase nemática formada apresentou baixa viscosidade, facilitando o preenchimento do porta amostra como também o alinhamento espontâneo necessário para as medidas óticas, embora para medidas de raio-X tenha sido necessário a utilização de campo magnético. As liomesofases obtidas e suas respectivas temperaturas de transição serão mostradas no capítulo 4.

3.3.2 Preenchimento dos Porta-Amostras

Foram utilizados como porta-amostras, capilares planos também chamados de micro-slides (espessura interna 0,3 mm e largura 3 mm). Estes capilares planos de procedência Vitro Dynamics Inc., foram cortados com comprimento de 35mm, a fim de que toda a amostra ficasse dentro do forno controlador de temperatura. Deste modo se tentou evitar um gradiente de temperatura ao longo da amostra. Para cada amostra preparada, foram preenchidos no mínimo três micro-slides, em temperatura ambiente.

Inicialmente foi necessário uma limpeza ao rubro dos micro-slides, em seguida a amostra foi sugada para o interior do capilar com o auxílio de um pequeno duto de plástico. A extremidade livre do capilar foi vedada à chama de $\text{GLP} + \text{O}_2$. O micro-slide é então centrifugado, podendo-se assim vedar o outro lado do capilar. Quando o preenchimento do porta amostra, tinha por objetivo principal medidas no refratômetro de Abbe, este foi então vedado com a resina epóxi Araldite, evitando assim a centrifugação da amostra no sentido contrário ao fluxo do preenchimento, diminuindo significativamente o tempo para o alinhamento espontâneo das liomesofases.

A quantidade de amostra depositada foi sempre $2/3$ do comprimento do capilar, tendo-se a segurança de poder descartar a região do menisco e a região inferior do capilar, que geralmente apresenta texturas diferenciadas. A região do capilar analisada no microscópio de polarização, foi somente a parte central do micro-slide, dando-se uma margem de segurança para as observações.

3.4 Sinal Ótico

Para a determinação do sinal ótico, utilizou-se o microscópio petrográfico e o controlador de temperatura descritos na seção 3.3, além de um condensador auxiliar e uma placa de gipso. Para a determinação do sinal ótico é necessário que as liomesofases uniaxiais estejam alinhadas (seção 2.1.4). Deve-se inserir a placa de gipso no conoscópio, com a direção rápida dos quadrantes 2 e 4, obtendo-se no caso de cristais (liomesofase) com sinal ótico positivo, a cor azul nos quadrantes 1 e 3 e para sinal ótico negativo a cor azul nos quadrantes 2 e 4.

Nesta etapa encontramos a maior dificuldade experimental de todo o trabalho, que foi o alinhamento das liomesofases nemáticas.

Na tentativa de alinhamento da liomesofase tipo I (micelas em forma de cilindros) em campo magnético, foi necessário a montagem de um sistema simples de aquecimento para manter a amostra estabilizada na liomesofase nemática (39-61,4C). Em tais condições, uma amostra nemática tipo I necessitou um intervalo de tempo de 7 dias para produzir apenas uma fraca modificação na textura, não sendo possível um alinhamento conveniente do diretor quando usado um eletro-ímã com $H=6,0$ kG. Com um intervalo de tempo adicional de três dias não houve um aumento significativo no alinhamento da amostra. As dificuldades para o alinhamento da amostra nemática tipo I estiveram também ligadas ao controle de temperatura no espaço do entreferro do eletroímã. As flutuações da temperatura ambiente causavam uma variação na temperatura da amostra, ocasionando com isto transições de fase para a fase coagel a temperaturas abaixo de 39C. Deste modo, as condições experimentais acabaram por inviabilizar o alinhamento necessário para as

medidas óticas de sinal ótico e índices de refração deste sistema.

A forma micelar da liomesofase nemática tipo II é discótica. Para esta liomesofase (sistema DOSnatoNa-Q), o alinhamento ocorreu espontaneamente por ação das paredes de vidro do porta-amostra, não sendo necessário a utilização de campo magnético. Nestas condições, a completa orientação do sistema levou cerca de 3 dias. A amostra permaneceu em uma estufa a temperatura controlada de 42,0 C.

3.5 Índice de Refração

Equipamentos

1. Refratômetro de Abbe (Atago/3T, precisão de 2×10^{-4})
2. Controlador de temperatura (Heto/CB-7, controle de 0,01 C)
3. Placa polarizadora
4. Acoplador Ótico (Bálsamo do Canadá, $n=1,530$)

Inicialmente as medidas dos índices de refração, no refratômetro de Abbe, foram realizadas depositando a amostra diretamente na superfície do porta amostra do refratômetro, com auxílio de uma seringa e agulha de nylon, mas ao invés de serem obtidos dois índices de refração, conforme o esperado, somente um pôde ser medido. Provavelmente devido à falta de alinhamento da amostra. A alternativa encontrada para se alcançar os dois índices de refração, foi utilizar a técnica de medir sólidos no refratômetro de Abbe. As amostras foram acondicionadas em capilares planos, onde foi esperado o tempo necessário até o alinhamento total (cerca de 3 dias). No momento das medidas o capilar foi acoplado à superfície do prisma do refratômetro por meio de um acoplador ótico.

A fim de conseguirmos uma melhor nitidez da frente clara/escuro do campo, foi necessária a utilização de uma lâmpada auxiliar, evitando-se assim a formação de uma “sombra” na região do contraste claro/escuro, melhorando a leitura dos índices de refração na escala e garantindo a reprodutibilidade das medidas. A distinção entre os dois

índices de refração foi feita com o auxílio de um polaróide colocado acima da ocular de leitura, onde um giro de 90° em relação à sua posição inicial possibilitou a leitura do segundo índice de refração.

Como é necessário que a amostra esteja alinhada dentro dos capilares planos para que se possa alcançar os índices de refração, só foi possível tomar medidas no sistema DOSnatoNa-Q.

3.6 Estudo de Raio-X das Liomesofases

Equipamentos

- Gerador de raio-X Siemens/Kristalloflex.
- Câmara de baixo ângulo com temperatura controlada por ar circulante e suporte de porta-amostra com regulagem micrométrica.

3.6.1 Preenchimento do Porta-Amostra

Para a análise de raio-X foram preenchidos capilares cilíndricos (Mark-Rohrchen) com comprimento de 80mm e diâmetro de 1,0mm. A amostra foi depositada na parte superior do capilar cilíndrico (diâmetro de 3mm), vedada com fita teflon e então centrifugada¹. Após a centrifugação, o porta-amostra foi selado a fogo e cola epóxi para se garantir um bom fechamento. A amostra foi observada no microscópio petrográfico, a fim de verificarmos se as texturas e temperaturas de transição de cada sistema estavam coerentes com os valores obtidos anteriormente.

3.6.2 Alinhamento das Liomesofases

Para a análise de liomesofases nemáticas em raio-X de baixo ângulo é necessário que as amostras estejam alinhadas segundo o diretor da fase (seção 2.3).

¹Foi escolhido o capilar com maior diâmetro interno (1,0mm) devido a grande viscosidade das mesofases nemáticas estudadas.

Do ponto de vista experimental, sabia-se de antemão da dificuldade de alinhamento das amostras, devido principalmente à geometria circular do porta-amostra. Para a liomesofase nemática tipo I, onde as micelas são em forma de cilindros, o alinhamento foi obtido exclusivamente pelo fluxo da amostra no interior do capilar no momento do preenchimento do capilar. Pôde-se ver pelos difratogramas obtidos uma razoável orientação da amostra, não necessitando posterior uso de campo magnético.

Para a liomesofase nemática tipo II foi necessário o uso de campo magnético para o completo alinhamento da amostra. Somente o fluxo criado no momento do preenchimento do porta-amostra não produziu um alinhamento suficiente da amostra para a análise da liomesofase em raio-X. Como a forma das micelas para este tipo de mesofase é discótica, foi necessário o conhecimento exato da direção do campo magnético utilizado. A exposição ao raio-X foi feita paralelamente à direção do campo magnético, pois sabe-se que o alinhamento para este tipo de liomesofase ocorre com o diretor perpendicular ao campo (ver seção 1.1.2) obtendo-se assim um difratograma passível de análise. O alinhamento necessário para as medidas de raio-X foi obtido através de um campo magnético permanente de 1kG. A amostra permaneceu sob ação do campo por um período de três dias, à temperatura de 42C.

3.6.3 Liomesofases Analisadas

As liomesofases analisadas por raio-X de baixo ângulo foram:

- Sistema Binário: amostra-referência do sistema binário com DOSnatoNa (38,5%) e H₂O (61,5%).
- Sistema Ternário: DOSnatoNa-TS(II) (ver seção 3.3.1).
- Sistema Quaternário: DOSnatoNa-Q (ver seção 3.3.1).

Os valores dos ângulos θ para uma dada reflexão são calculados através da seguinte relação:

$$\theta = \frac{1}{2} \arctg \left(\frac{D}{2L} \right) \quad (3.4)$$

onde D é o diâmetro do anel de difração (mm); L é a distância amostra-filme (180 mm).

A equação (3.4) descreve as relações angulares referentes à figura 3.2.

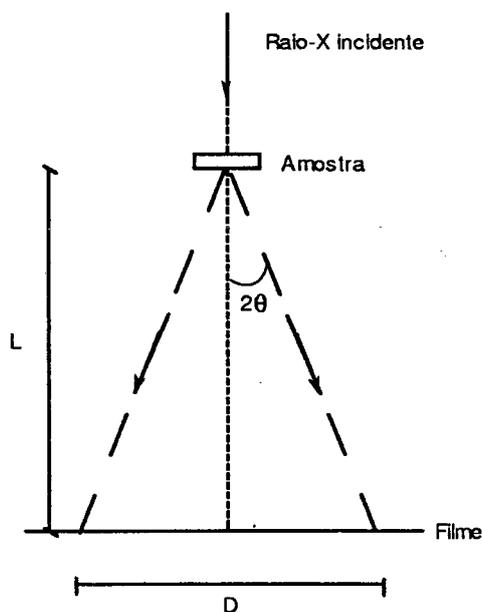


Figura 3.2: Relações angulares para o cálculo do ângulo de Bragg no método de espalhamento de raio-X em baixo ângulo.

Tendo-se em mãos, o valor do ângulo de espalhamento, é possível calcular os valores das distâncias características do sistema, através da equação de Bragg. A principal fonte de erro a ser considerada na determinação do ângulo de Bragg é a medida do diâmetro dos anéis de difração nos difratogramas. Considerando um erro de 0,5mm na medida dos anéis de difração, obtém-se um erro aproximado de $\pm 1\text{Å}$ no valor das distâncias medidas pelo parâmetro d . No capítulo 4 serão mostrados os valores dos ângulos e distâncias características, como também os difratogramas obtidos.

O primeiro sistema a ser analisado foi a amostra-referência do sistema binário. A obtenção de um difratograma de boa intensidade para este sistema foi dependente do tempo de exposição do raio-X, sendo necessário no mínimo uma exposição de 8 horas para que o difratograma apresentasse uma intensidade significativa. Esta amostra foi analisada na temperatura de 40C, temperatura acima da transição de fase coagel \rightarrow isotrópico. O padrão de difração para esta amostra apresentou um anel difuso, característico de um

líquido isotrópico verdadeiro.

A seguir foi analisada a amostra do sistema ternário [DOSnatoNa-TS(II)]. O alinhamento necessário para a obtenção do difratograma característico foi obtido pelo fluxo da amostra no momento do preechimento do porta-amostra. Inicialmente a amostra foi exposta ao raio-X na temperatura de 42C, temperatura que se encontra dentro do intervalo de estabilização da liomesofase nemática. Os difratogramas obtidos para a liomesofase nemática apresentam duas “meias-luas” na região equatorial. Pôde-se desta maneira confirmar a existência da liomesofase nemática sem misturas de fases. Aumentando-se a temperatura para 68C o sistema evolui para uma mistura de fases I+H. Pela caracterização deste sistema por análise de texturas, pôde-se inferir a pequena quantidade da fase hexagonal em relação à isotrópica, fato que é confirmado através dos difratogramas de raio-X. Neste sistema, o tempo em que a amostra ficou em exposição ao raio-X foi de grande importância. Notou-se que depois de mais de 20 horas de exposição, a amostra apresentava características isotrópicas exatamente no ponto de irradiação do raio-X. Este fato revela uma interação do raio-X com a estrutura ordenada das micelas, pois depois de 20 horas de exposição a ordem do sistema era perdida no ponto de irradiação.

A análise de raio-X do sistema quaternário foi também feita com variação da temperatura. Inicialmente a fase nemática discótica foi exposta ao raio-X na temperatura de 46C. Para esta fase o difratograma apresenta duas “meias-luas” na região equatorial interna e também duas “meias-luas” de menor intensidade em uma região mais externa, mostrando uma estrutura bem ordenada com difração de segunda ordem. A fim de verificarmos as liomesofases presentes na região de coexistência de fases, foi feita uma exposição de raio-X para este sistema, a temperatura de 59C. O difratograma obtido para esta análise mostra um anel difuso referente à parte isotrópica, juntamente com uma pequena quantidade de fase lamelar representada por dois pontos de difração na região equatorial. Todos os difratogramas obtidos serão mostrados no capítulo 4.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Os resultados obtidos (identificação de mesofases, temperaturas de transição de fases, análise de sinais óticos, medidas do índice de refração, birrefringências e unidades de periodicidade mesomórficas obtidas dos difratogramas de raio-X em baixo ângulo) serão descritos e comentados neste capítulo.

4.1 Preparação do Anfílico

4.1.1 Caracterização Química

Durante a síntese do anfílico descrita na seção 3.1 teve-se grande preocupação com o grau de pureza dos produtos obtidos. É sabido que pequenas quantidades de impurezas nos surfactantes pode alterar significativamente a topologia de diagramas de fases, e principalmente conduzir a resultados não reprodutíveis. Tendo-se essa preocupação em mente foi necessário um acompanhamento rigoroso durante a purificação dos produtos, tanto nas etapas intermediárias da síntese, quanto na etapa final. A análise da pureza dos compostos foi feita utilizando-se a técnica de espectrometria de ressonância nuclear magnética (^1H RMN).

Nas duas primeiras etapas da síntese, a técnica de separação foi a destilação à pressão reduzida. Foi utilizada uma pequena coluna de fracionamento e as destilações foram conduzidas muito lentamente para que houvesse uma boa separação dos compostos.

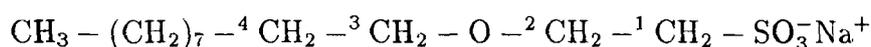
A primeira etapa da síntese do anfílico constituiu-se de uma reação de preparação de éteres, mais conhecida como síntese de Williamson. A reação envolve uma substituição nucleofílica de um íon alcóxido por um íon haleto, formando o respectivo éter e o haleto de sódio.

Analisando o espectro de ^1H RMN do éter formado, podemos ver que (figura 4.1a) na primeira destilação do álcool, ainda temos a presença do *n*-Bromodecano (reagente inicial), caracterizado por um quinteto na região de 1,7 a 1,9 ppm, referente aos dois prótons vizinhos ao bromo. Para um melhor entendimento, o referido espectro pode ser comparado com o espectro do composto já purificado (figura 4.1b).

A segunda etapa da síntese foi uma reação de bromação a partir do álcool formado na etapa anterior. As condições de temperatura e quantidade de solvente nesta etapa devem ser rigorosamente controladas. Ocorre que, em temperatura acima de 40°C há uma quebra da ligação C-O-C do alquil-éter e conseqüentemente a formação do *n*-Bromodecano.

Durante esta etapa, era imprescindível ter o produto o mais puro possível, pois ainda que uma pequena quantidade de *n*-Bromodecano presente nesta etapa formaria o *n*-Decilsulfonato de sódio na etapa final. Como podemos ver no espectro de ^1H RMN para o 1-Bromo-2-(*n*-deciloxi)etano destilado apenas uma vez (figura 4.2a), na região de 1,7 a 1,8 ppm aparece um quinteto referente ao $-\text{CH}_2$ vizinho ao bromo. Este sinal refere-se a pequena quantidade de *n*-Bromodecano que pode ser detectada por ^1H RMN, pois apresenta deslocamento químico diferente do grupo $-\text{CH}_2$ vizinho ao bromo do 1-Bromo-2-(*n*-deciloxi)etano. Calculando esta quantidade, através dos valores das integrais, vemos que nesta mistura inicial tínhamos 18,5% de impureza e ainda 8,35% do álcool da etapa anterior. Assim sendo, foram realizadas diversas destilações fracionadas à baixa pressão, a fim de garantir a pureza do produto final. Na figura 4.2b podemos ver o espectro do 1-Bromo-2-(*n*-deciloxi)etano purificado.

Fazendo uma análise mais detalhada do espectro de ^1H RMN para o anfifílico, temos que:



Em 0,877 ppm aparece um triplete de integração três correspondente aos prótons do grupo metila; em 1,327 ppm um multiplete de integração quatorze referente aos prótons dos grupos metilênicos; em 1,617 ppm um quinteto de integração dois, correspondente aos prótons do grupo metilênico do carbono 4; em 3,203 ppm um triplete de integração dois ($J=7,1\text{Hz}$), referente aos prótons do CH_2 ligado ao grupo sulfonato (SO_3^-); em 3,549 um

triplete de integração dois referente aos prótons do carbono 3 ($J=6,8\text{Hz}$), e em 3.861 ppm outro triplete de integração dois correspondente aos prótons do grupo CH_2 do carbono 2 ($J=7,1\text{Hz}$).

Pelo espectro de ^1H RMN para a primeira síntese do surfactante (figura 4.3a) podemos calcular que cerca de 77% da mistura era de DOSnatoNa. Essa mistura de surfactantes não possibilitou nenhum estudo das liomesofases, pois não houve reprodutibilidade dos resultados depois de uma nova síntese. Na figura 4.3b pode-se ver o espectro de ^1H RMN do composto final. Todos os espectros apresentados tiveram seus valores de deslocamentos químicos corrigidos no decorrer do texto embora tenha-se usado a referência interna TMS somente para o primeiro produto formado (figura 4.1).

Do ponto de vista mesomórfico, o anfifílico considerado com pureza adequada é aquele que além de satisfazer as análises químicas como espectrometria de ^1H RMN e análise elemental, reproduza sistematicamente as liomesofases obtidas, tanto em valores de concentração, como nas temperaturas das transições de fases. Um critério absoluto é que os resultados obtidos das liomesofases devem ser reprodutíveis com anfifílicos provenientes de sínteses consecutivas.

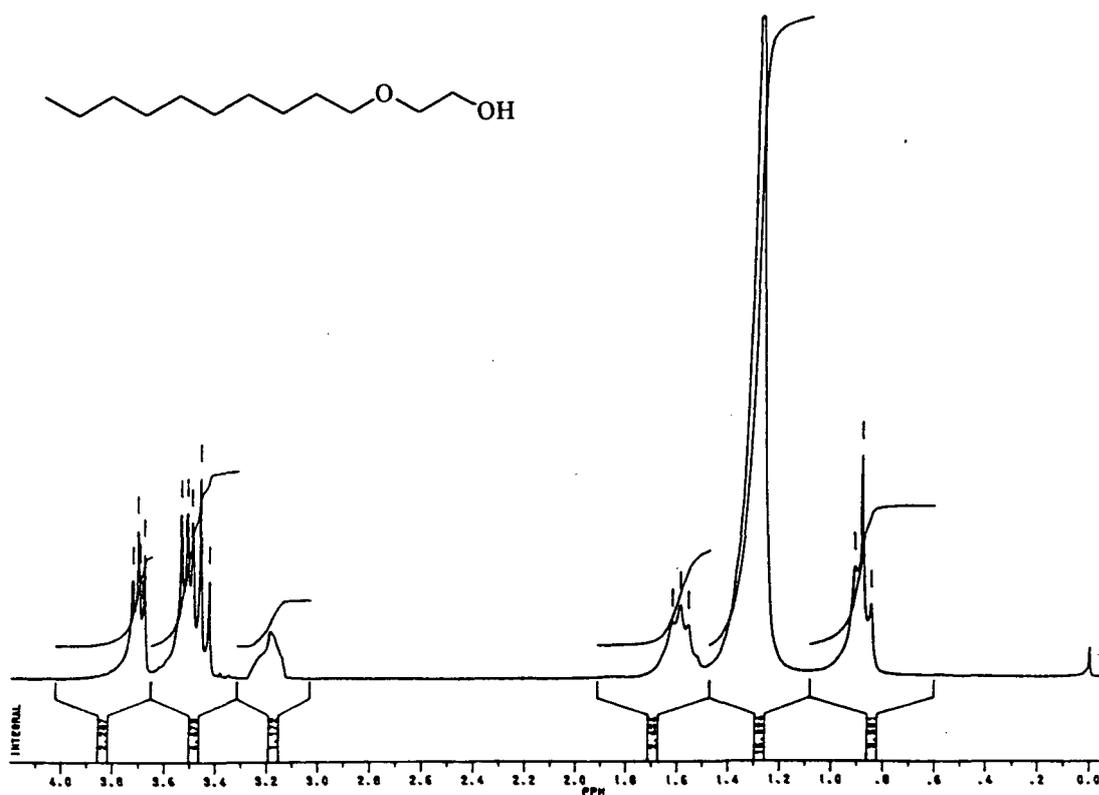
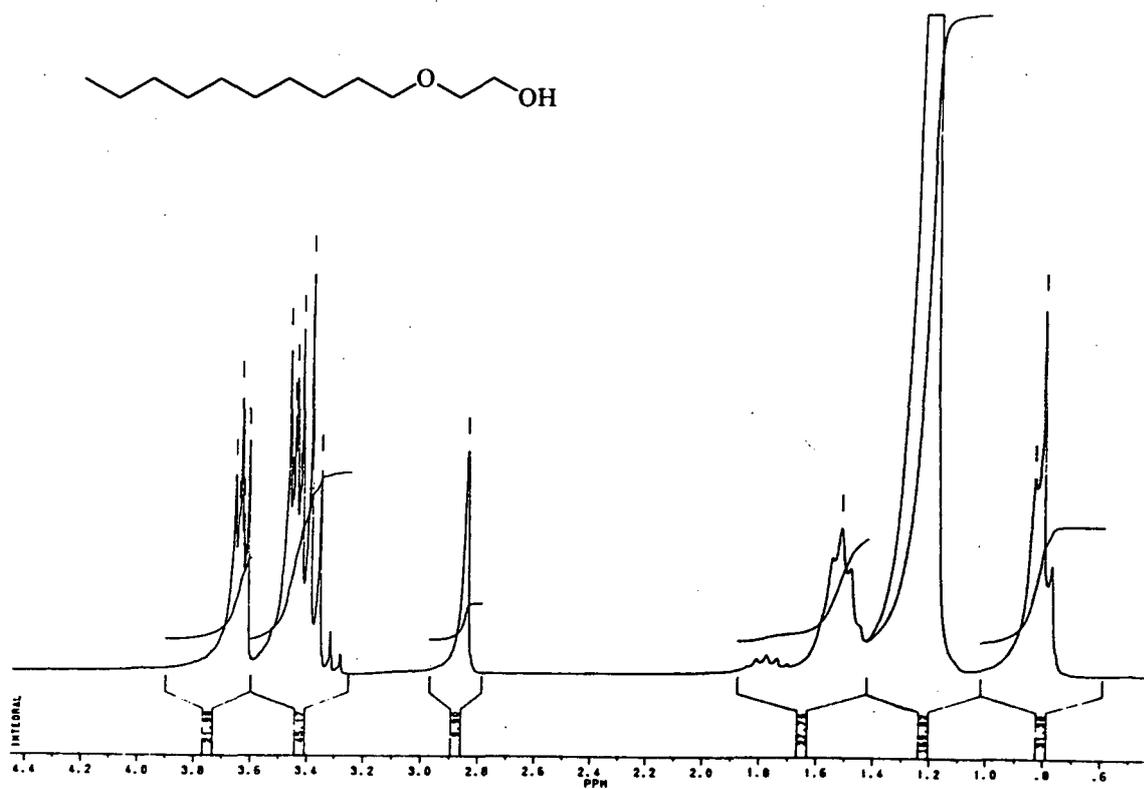


Figura 4.1: Espectro de ¹H RMN para o 2-(*n*-Deciloxi)etanol (CDCl₃, 200 MHz): após a primeira destilação (a) e purificado após três destilações (b).

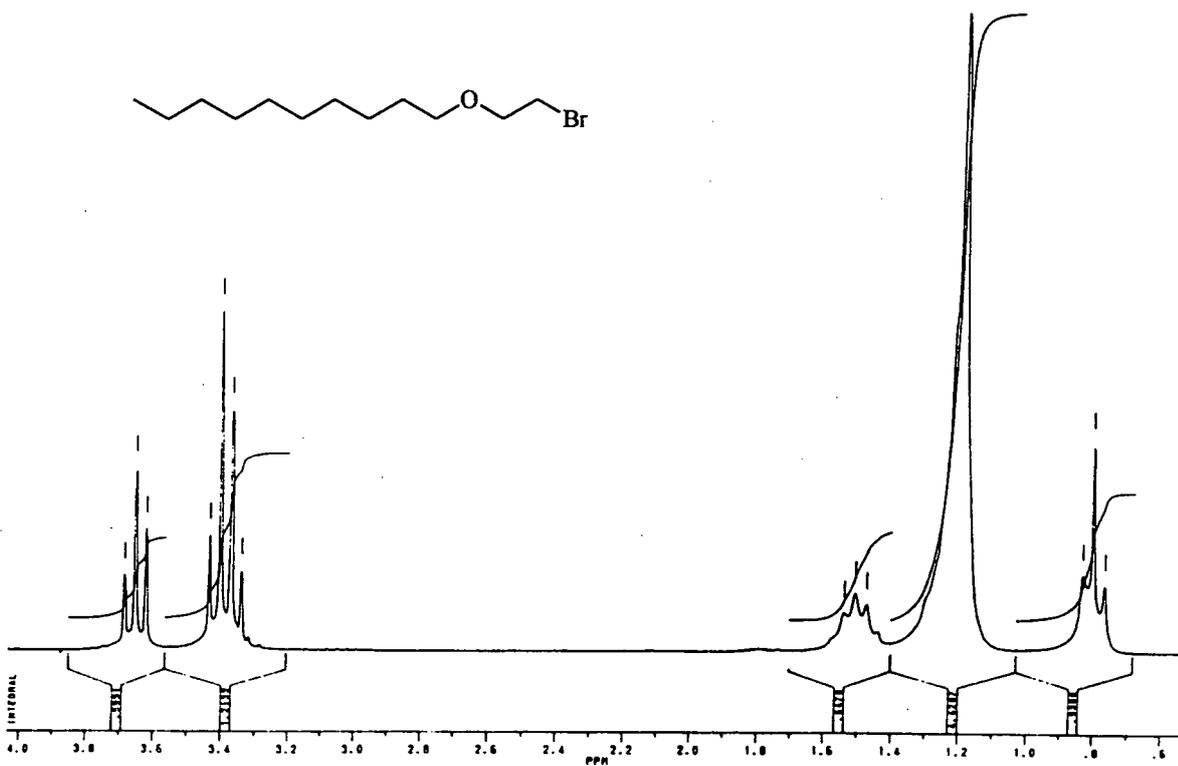
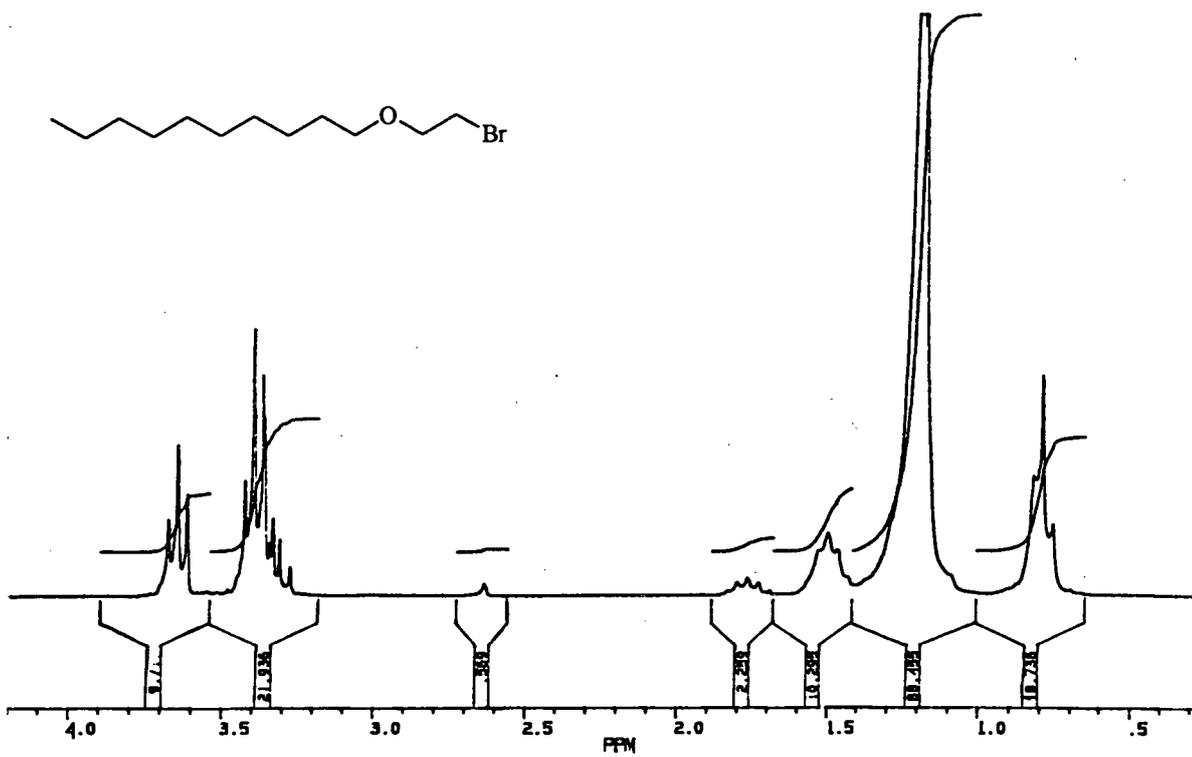


Figura 4.2: Espectro de ^1H RMN para o 1-Bromo-2-(*n*-deciloxi)etano (CDCl_3 , 200 MHz): após a primeira destilação (a) e após quatro destilações (b).

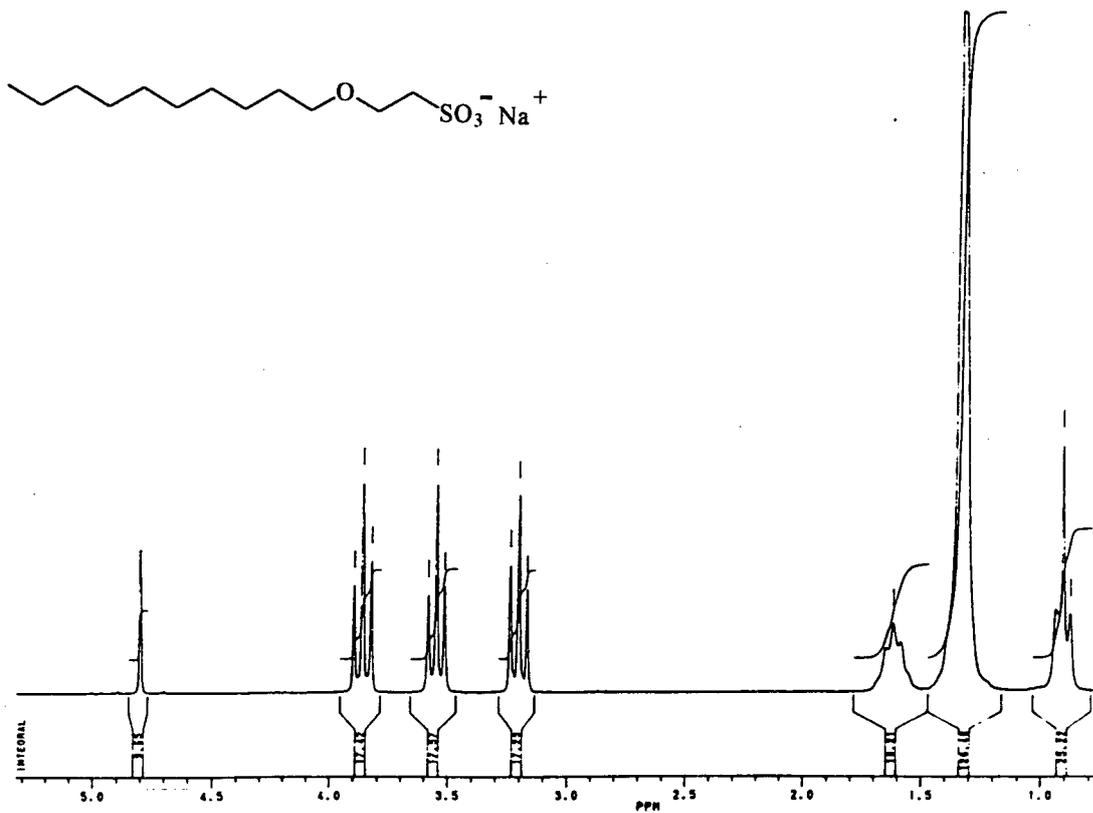
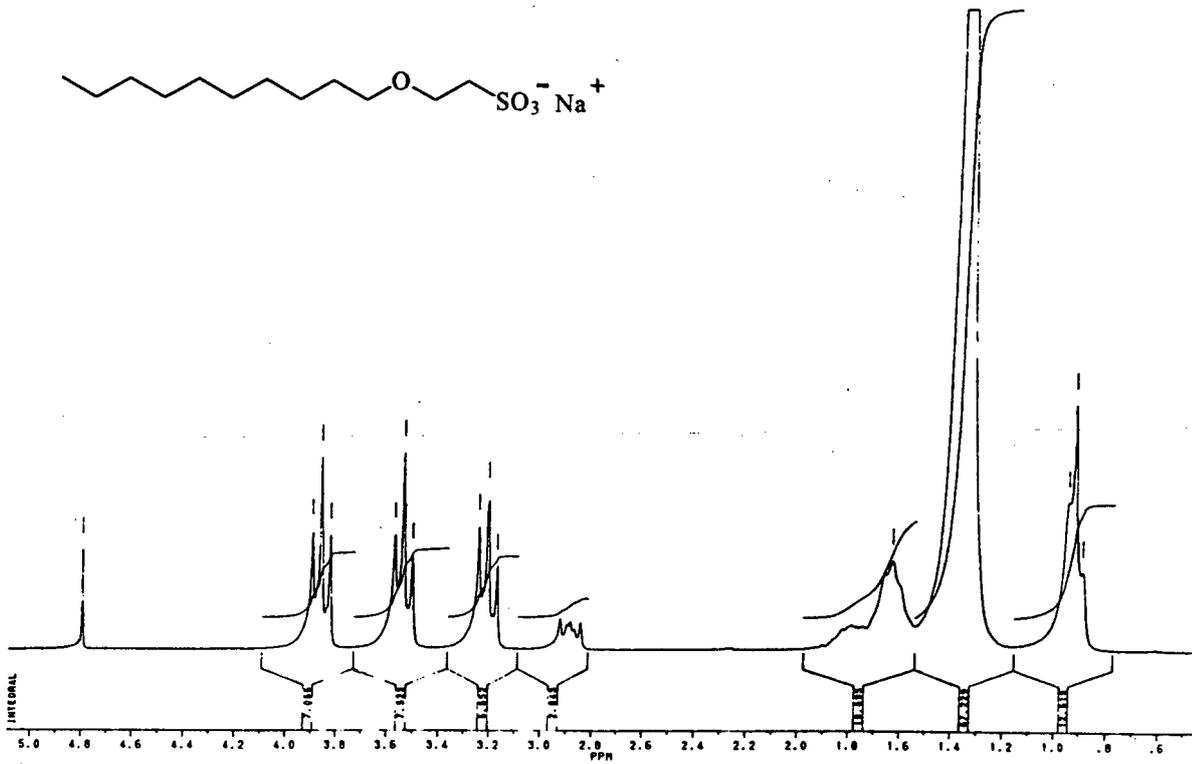


Figura 4.3: Espectro de ^1H RMN para o *n*-Decil-1-oxietilsulfonato de Sódio (D_2O , 200 MHz): em mistura com *n*-Decilsulfonato de Sódio (a) e puro (b).

4.1.2 Concentração Micelar Crítica

A concentração micelar crítica, (figura 4.4), determinada em um condutivímetro automatizado do tipo Analion ¹, tem como valor $18,7 \times 10^{-3} \text{M}$ a 25 C, indicando boa concordância em comparação com outros surfactantes de séries homólogas de sulfonatos.

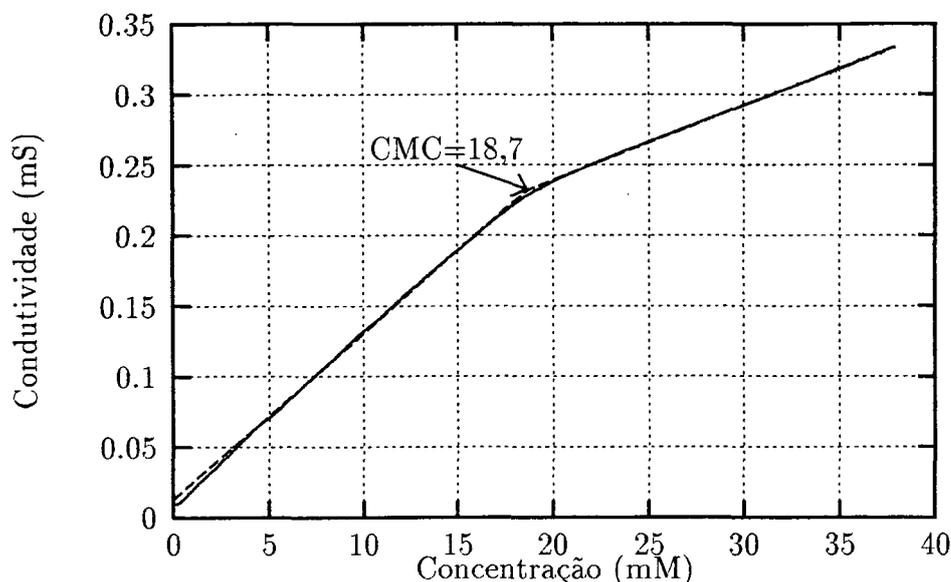


Figura 4.4: Gráfico da condutividade(mS) versus concentração(mM) de DOSnatoNa a temperatura de 25C.

É sabido que para surfactantes iônicos, cada grupo metilênico ($-\text{CH}_2-$) acrescido na cadeia hidrofóbica, o valor da CMC usualmente é reduzido aproximadamente à metade (tabela 4.1.2) [34] [25].

Sabe-se também que a presença de átomos polares tais como oxigênio e nitrogênio na cadeia hidrofóbica (não associada ao grupo cabeça) usualmente resulta em um aumento da CMC [26].

A seguir será feita uma análise do resultado de CMC obtido, baseando-se em valores de CMC tabelados (tabela 4.1.2).

Considerando inicialmente o surfactante $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$, acrescenta-se dois grupos metilênicos na cadeia alquílica. Pode-se assim fazer uma comparação do DOSnatoNa

¹A análise da CMC foi feita no laboratório *Mecanismo e Catálise de Reações*

Tabela 4.1: Valores tabelados de CMC para *n*-alquilsulfonatos de sódio (T=25 C) e *n*-alquil(mono oxietilenos)sulfatos de sódio (T=45 C), com diferentes comprimento da cadeia hidrofóbica.

Surfactante	CMC (10 ⁻³ M)	Surfactante	CMC (10 ⁻³ M)
C ₁₀ H ₂₁ SO ₃ ⁻ Na ⁺	38 – 43	C ₁₀ H ₂₁ (OCH ₂ CH ₂)SO ₃ ⁻ Na ⁺	18,65 (valor não tabelado)
C ₁₁ H ₂₃ SO ₃ ⁻ Na ⁺	14 – 20	—	—
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ ⁻ Na ⁺	9,8	C ₁₂ H ₂₅ (OCH ₂ CH ₂)SO ₄ ⁻ Na ⁺	4,8
C ₁₄ H ₂₉ SO ₃ ⁻ Na ⁺	2,7	C ₁₄ H ₂₉ (OCH ₂ CH ₂)SO ₄ ⁻ Na ⁺	1,4

com outra molécula de surfactante em termos de comprimento da cadeia. Vemos que o aumento na cadeia hidrofóbica em dois grupos (-CH₂-) não provocou o decréscimo esperado no valor da CMC, devendo ficar em torno de (9 – 10)x10⁻³ M. O valor obtido para o DOSnatoNa, 18,7x10⁻³ M, é cerca de duas vezes maior, indicando que o átomo de oxigênio tem um pronunciado efeito na CMC.

Analisando os valores da tabela 4.1.2, podemos observar o efeito na CMC causado pela adição de um grupo oxietileno (OCH₂CH₂) na cadeia hidrofóbica. São comparados, *n*-alquil sulfonatos de sódio e *n*-alquil(mono oxietileno)sulfatos de sódio. Para que a comparação seja viável, se deve considerar que a diferença entre os grupos hidrofílicos (sulfato e sulfonato) não produza significativa diferença nos valores de CMC (conforme se pode comprovar pelo trabalho de Mukerjee e Mysels [25]).

Fazendo as devidas considerações, vemos que a introdução de um grupo oxietileno resulta em um pronunciado efeito na solubilidade do anfifílico. O valor da CMC para os *n*-alquil(mono oxietileno)sulfatos de sódio é cerca de duas vezes maior do que o correspondente *n*-alquil sulfonato de sódio, considerando o comprimento total da cadeia alquílica.

Podemos concluir, então, que a presença do átomo de oxigênio na cadeia hidrofóbica reduz significativamente a interação dos grupos metilênicos que estão entre o substituinte e o grupo cabeça, diminuindo assim o efeito hidrofóbico, aumentando o valor da CMC. Uma explicação possível para o observado é que, o átomo de oxigênio seja responsável

pela maior solubilidade do anfifílico em água, admitindo que o grupo polar possibilite a formação de um maior número pontes de hidrogênio facilitando a interação de uma parte da cadeia hidrofóbica com a água.

4.1.3 Análise Físico-Química

O principal objetivo da análise físico-química do DOSnatoNa, foi investigar a possibilidade de obter informações que poderiam elucidar a estrutura do anfifílico em sua forma anidra.

Os difratogramas de raio-X para análise de compostos em forma de pó podem apresentar diferentes padrões característicos. Quando uma amostra policristalina é analisada em raio-X de baixo-ângulo, o padrão característico para esta difração é um conjunto de anéis uniformes e concêntricos. Quando existe alguma alteração no padrão de difração, como a não uniformidade da geometria dos anéis, é possível considerar a existência de ordem no sistema cristalino do composto.

Analisando cuidadosamente os difratogramas de raio-X do anfifílico em sua forma anidra, que serão mostrados ainda neste capítulo, observa-se uma estrutura ordenada para o anfifílico. A fim de elucidarmos esta estrutura, foi necessário fazer uma análise térmica do composto. Foi feita então uma análise de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) onde pôde-se notar o aparecimento de quatro picos endotérmicos e três picos exotérmicos (figura 4.5). Para a análise de DSC foram utilizadas placas de alumínio seladas, fluxo de nitrogênio (25ml/min) e um detector Shimadzu DSC-50.

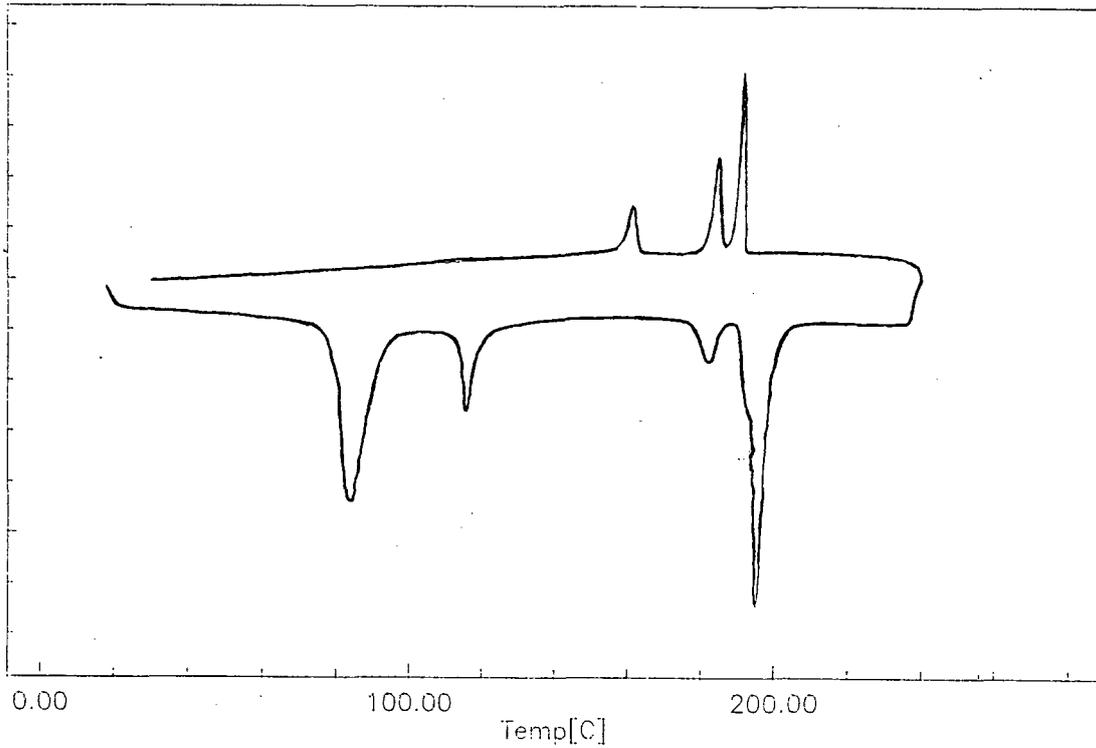


Figura 4.5: Análise de DSC para o anfifílico DOSnatoNa em sua forma anidra, curva de aquecimento (inferior); curva de resfriamento (superior), taxa de aquecimento/resfriamento: 10,0C/min.

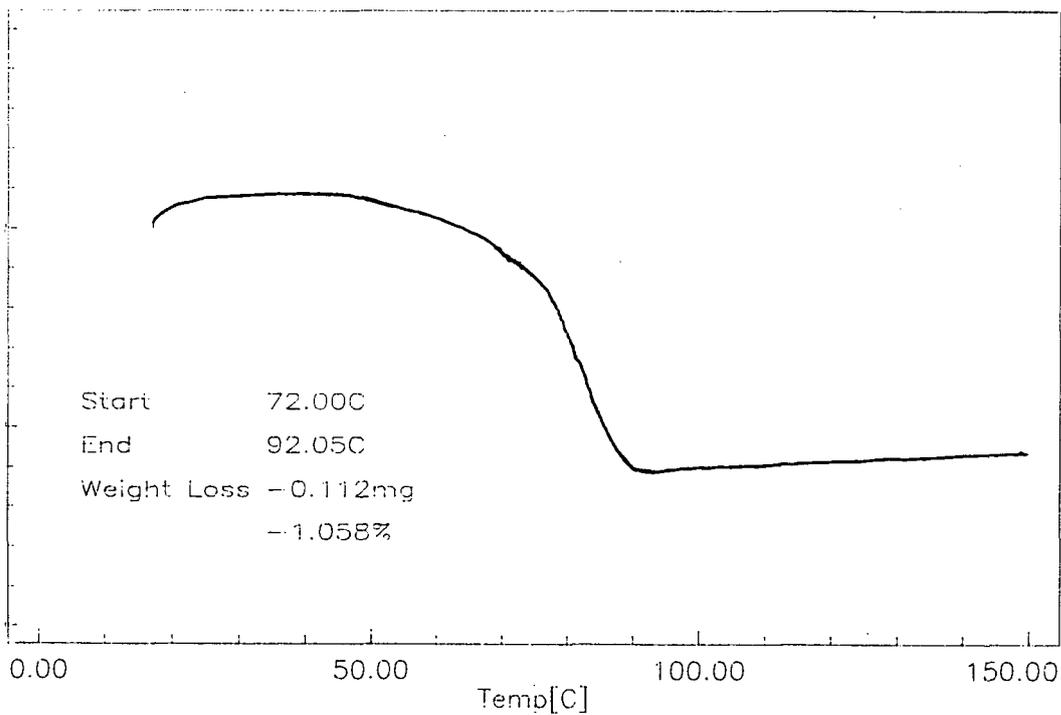


Figura 4.6: Análise de TGA para o anfifílico DOSnatoNa em sua forma anidra, taxa de aquecimento: 5,0C/min.

A análise térmica para o composto apresenta quatro temperaturas de transição: 83,8 C; 115,9 C; 182,1 C e 195,0 C. Em 83,0 C aparece um pico endotérmico com alto valor de calor de transição ($\Delta H_{\text{trans}} = 22,8 \text{ cal/g}$) que pode ser atribuído provavelmente à perda de algum componente volátil adsorvido na superfície do sólido. Esta hipótese foi confirmada pela análise de TGA (Análise Termo Gravimétrica) do composto, onde podemos notar pelo termograma (figura 4.6) uma queda de massa de 1% em peso na região de 72 a 92 C. Na temperatura de 116 C aparece outro pico endotérmico que pode ser atribuído à uma transição cristal-cristal. Nesta temperatura o sólido proveniente da água-mãe adquire outro hábito cristalino. Na temperatura de 182,1 C o cristal entra em uma mesofase termotrópica, não identificada, e em 195,0 C atinge o isotrópico.

Pela curva de resfriamento, podemos observar a reversibilidade dos picos da fase líquido cristalina termotrópica na região de 180C-195C. Na temperatura de 161,2 C o termograma apresenta uma transição exotérmica monotrópica, pois está abaixo da temperatura de fusão.

4.1.4 Estrutura Molecular do DOSnatoNa

Embora de grande interesse intrínscico, apenas uns poucos surfactantes têm suas estruturas moleculares conhecidas [30]. Uma dificuldade geral permeia o propósito de obtenção de estruturas dos surfactantes, a obtenção de monocristais.

Em nossas tentativas de obtenção de monocristais para o DOSnatoNa exploramos diversos solvente e/ou misturas de solventes. Foram feitas várias misturas em diferentes proporções utilizando solventes como: etanol, metanol, tetrahidrofurano (THF), acetona e água.

Em vista do malogro na obtenção do monocristal tentamos fazer a indexação do composto pelo método do pó usando geometria Laue de transmissão e uma versão mais moderna de um software usado para indexação TREOR-5 versão 2.0. Infelizmente, a par das reiteradas tentativas, nenhum resultado positivo de indexação foi alcançado devido principalmente ao grande número de átomos da molécula e portanto ao grande tamanho da cela unitária. Os autores do software recomendam muito cuidado para os casos onde o

tamanho da cela passa de 25 Å pela análise do difratograma de raio-X para o pó vemos que o provável tamanho da cela é da ordem 46 Å.

Embora as tentativas de resolução da estrutura e indexação não tenham alcançado o resultado esperado, esta exploração resultou na evidência de mudanças conformacionais no surfactante, com a temperatura, o que foi posteriormente confirmado pelos resultados de DSC (figura 4.5 página 48). Os difratogramas da figura 4.7 apresentam os resultados obtidos com o pó do DOSnatoNa nas seguintes condições:

1. Retirado da água-mãe e exposto ao raio-X (sem qualquer tratamento térmico);
2. Mantido na temperatura de 98 C por 10 min;
3. Mantido na temperatura de 120 C por 15 min.

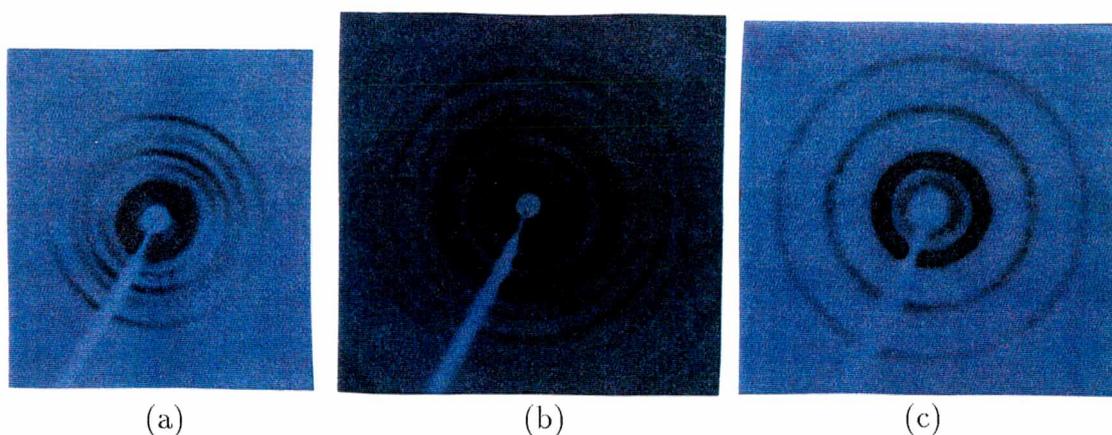


Figura 4.7: Difratogramas obtidos para o anfifílico em sua forma anidra: (a) Composto retirado da água-mãe; (b) amostra mantida a 98 C por 10 min e (c) amostra mantida a 120 C por 15 min.

Claramente se pode inferir que o tratamento térmico alterou o padrão de difração do composto. No presente caso é difícil uma suposição do que está efetivamente acontecendo baseado apenas na observação dos padrões dos difratogramas. Os resultados de raio-X suportam duas possibilidades já mencionadas anteriormente:

- a) perda de massa resultante da volatilização do solvente agregado ao surfactante (resultando daí a dificuldade de obtenção do monocristal);
- b) transições de fases do tipo

cristal-cristal, especialmente para o caso da temperatura de 115 C, explicaria o caráter irreversível destas mudanças apontadas pelo DSC.

4.2 Identificação das Liomesofases

Utilizando os procedimentos já descritos anteriormente (análise de texturas, alinhamento em campo magnético, determinação do sinal ótico, raio-X), identificamos nos sistemas examinados, as seguintes fases: nemática cilíndrica (N_c), nemática discótica (N_d), isotópica (I) e a temperaturas abaixo de 38 C, a fase K (também chamada de coagel), onde há separação dos componentes. Em determinadas concentrações e/ou intervalos de temperatura, algumas fases coexistem como por exemplo hexagonal (H) + isotrópico (I); lamelar (L) + (I), sendo denominados sistemas multifásicos. Microfotografias de texturas características das liomesofases relacionadas poderão ser vistas mais a seguir.

4.2.1 Sistema DOSnatoNa-B

Nossa primeira tentativa foi a elaboração de um diagrama binário DOSnatoNa/H₂O. Tomamos como ponto de partida uma mistura inicial que tinha uma razão molar de 0,051, i.e., número de mols de DOSnatoNa por número de mols de água. Esta escolha foi baseada no trabalho de Pereira [28] onde foi estudado o sistema SDS/H₂O. Esta razão molar também foi utilizada por Barbosa em [5] no estudo de vários sistemas liotrópicos com diferentes surfactantes. Tínhamos em mente poder fazer uma comparação dos nossos resultados diretamente com os dados já existentes na citada literatura.

Segundo o que foi descrito no capítulo 3, não foi possível usar a razão molar de 0,051 como referência para elaboração dos sistemas ternário e quaternário. Foi escolhida então uma concentração de referência para continuar a procura das liomesofases em sistemas ternários e quaternários, havendo assim um parâmetro de comparação entre os sistemas a serem estudados. A amostra de referência binária teve os seguintes percentuais (em peso): DOSnatoNa(38,5%) e H₂O(61,5%);

Cujas temperaturas de transição são:

$$K \quad 38,0C \quad I \quad 47,9C \quad I+H \quad 83,7C \quad I$$

Nesta concentração, a razão molar calculada é de 0,039. Tendo em mente que não foi possível a determinação de um diagrama de fase, este valor serviu para fixar as condições de concentrações para o estudo na adição de Na_2SO_4 e álcoois (dodecanol, decanol e 2-(*n*-Deciloxi)etanol).

4.2.2 DOSnatoNa-TA

Para o sistema ternário o parâmetro de controle foi a concentração dos diferentes álcoois utilizados (dodecanol, decanol e 2-(*n*-Deciloxi)etanol). A partir do sistema binário fizemos o crescimento da concentração dos álcoois em passos de 0,5% (em peso). Já em baixas concentrações, cerca de 0,5%, notou-se a formação de uma mistura de fases não homogênea, muito viscosa e birrefringente. Com o progressivo aumento da quantidade de álcool houve uma rápida evolução da mistura descrita acima para uma fase não fluida e birrefringente. A homogeneização completa da mistura não foi possível devido à alta viscosidade do sistema. Foram feitas amostras de até 20% (em peso) de álcool, não havendo nenhuma modificação na liomesofase formada. A adição dos três álcoois (decanol, dodecanol, e 2-(*n*-Deciloxi)etanol), independentemente, tiveram o mesmo efeito sobre a amostra, todas produzindo uma mistura birrefringente e não homogênea, não permitindo assim um estudo mais aprofundado deste sistema.

4.2.3 Sistema DOSnatoNa-TS

DOSnatoNa-TS(I)

No estudo deste sistema, o parâmetro de controle foi a concentração de Na_2SO_4 . A partir do sistema binário fizemos o crescimento da concentração de Na_2SO_4 em passos de 0,5% (em peso), até o aparecimento de mesofases estáveis.

Os limites de elaboração das fases ficaram entre 0% e 5% (em peso) de Na_2SO_4 e entre

40 C e 120 C, como limites de temperatura. Em 0% de Na_2SO_4 tem-se a amostra padrão binária, apresentando uma fase isotrópica. Acima de 5,0% de Na_2SO_4 a preparação, manuseio e homogeneização das amostras ficou comprometido devido à alta viscosidade e alta temperatura da transição $K \rightarrow N_c$, em torno de 43,0 C.

Como dito anteriormente, em 0% de Na_2SO_4 a mesofase presente é isotrópica, sendo alcançada uma bifase com aumento da temperatura. Com um adicional acréscimo na concentração de Na_2SO_4 observou-se o aparecimento de uma mistura de fases (I + N_c), com grande quantidade de isotrópico. Com a adição de Na_2SO_4 até a concentração de 3,8% (em peso), houve um crescimento da liomesofase nemática em detrimento da isotrópica.

Analisando a textura destas amostras em microscópio petrográfico notou-se uma alternância das fases, N_c+I , durante o aquecimento e resfriamento. Atribui-se este fato à não estabilidade do sistema, pois não há uma homogeneização completa da mistura. Na concentração de 3,8% de Na_2SO_4 (em peso) ocorre uma mudança na textura, os pequenos pontos da estrutura nemática fragmentada se agruparam formando grupos maiores de textura nemática.

A estabilização da mesofase se dá na concentração de 3,8% de Na_2SO_4 , pois a partir daí, aparece uma bifase (nemática + isotrópica) com temperaturas de transição únicas e bem definidas. Na concentração de 4,5% (em peso) de sal, há a estabilização da liomesofase nemática tipo I em um intervalo de temperatura de 21,4 C.

As temperaturas de transição para o sistema $[\text{DOSnatoNa}(38,5\%)/\text{H}_2\text{O}(61,5\%)] + \text{Na}_2\text{SO}_4(4,5\%)$ são:

$$K \quad 40C \quad N_c \quad 61,4C \quad I + N_c \quad 98C \quad I$$

A fase nemática encontrada no sistema ternário é do tipo I. Apesar de não termos conseguido o alinhamento necessário para a determinação do sinal ótico, o tipo da mesofase pôde ser deduzido de resultados como: análise das texturas características, baixa fluidez e grande resistência à orientação em campos magnéticos.

DOSnatoNa-TS(II)

A fim de estudar a liomesofase hexagonal (H), foi feita uma amostra com maior quantidade de anfifílico. Com isto, pretendíamos observar a aparecimento da fase hexagonal pura, onde pudessemos analisar seus parâmetros de periodicidade através de espalhamento de raio-X de baixo-ângulo.

Inicialmente foi preparada uma amostra com 40% de DOSnatoNa para o sistema binário, onde foi adicionado a mesma quantidade em massa de Na_2SO_4 e dodecanol do sistema DOSnatoNa-TS(I). A mistura formada apresentou uma grande viscosidade e muitas bolhas. Outras amostras foram preparadas com maior quantidade de água, e na concentração de 39,0% de DOSnatoNa aparece uma mistura de fase contendo pequena quantidade de hexagonal, detectada por análise de texturas.

Foi estudado então o sistema $[\text{DOSnatoNa}/\text{H}_2\text{O}] + \text{Na}_2\text{SO}_4(4,6\%)$ cujas temperaturas de transição são:

$$K \quad 40C \quad N_c \quad 62,5C \quad I + H \quad 96C \quad I$$

Analisando a textura desta amostra, vimos que a fase hexagonal aparece somente em coexistência com a liomesofase isotrópica, fato que foi confirmado na análise de raio-X. Nota-se também que a proporção da mesofase isotrópica é bem maior em relação à hexagonal.

4.2.4 Sistema DOSnatoNa-Q

O sistema quaternário $[(\text{DOSnatoNa} + \text{H}_2\text{O}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{dodecanol}]$, obtido através da adição de dodecanol ao sistema ternário $[(\text{DOSnatoNa} + \text{H}_2\text{O}) + \text{Na}_2\text{SO}_4]$ com 4,5% de sal é composto por três regiões, sendo duas monofásicas: N_d e I e uma bifásica, L+I. As regiões de coexistência de fases foram definidas com o auxílio da análise de raio-X, pois a análise de texturas não foi suficiente para definir as misturas de fases formadas.

Os limites de estabilidade para cada liomesofase podem ser visualizados nas temperaturas de transição:

K 39C N_d 56,0C L + I 120,0C I

O valor de 6% de álcool foi escolhido, pois pode-se ver no trabalho de Alberto Barbosa [5] que para o sistema quaternário à base de [(DSnaNa/H₂O) + DeOH] + Na₂SO₄ a fase nemática discótica aparece quando é adicionado Na₂SO₄ à um sistema ternário com 7,2% de decanol. Portanto poderíamos esperar a formação da liomesofase discótica em alguma concentração de álcool em torno de 7%.

Aqui observa-se a formação de micelas discóticas pela adição de 6% de dodecanol. Houve uma pequena diminuição na temperatura da transição (cerca de 1 grau) da fase K para a mesofase nemática discótica em relação ao sistema nemático calamítico (seção 4.2.3). Em relação ainda à N_c, a liomesofase N_d é mais fluida e orienta-se mais facilmente por ação das paredes dos capilares que contém a amostra. A orientação espontânea facilitou as medidas do sinal ótico e do índice de refração, tornando desnecessária a utilização do campo magnético. A completa orientação do sistema levou cerca de 3 dias, à temperatura de 42,0 C. Para a análise de raio-X foi necessário a utilização de campo magnético devido à geometria cilíndrica do porta-amostra.

O sinal ótico da fase discótica, alinhada e em repouso, na temperatura de 45C, foi observado com iluminação conoscópica e compensador ótico, verificando-se ser positivo ($\Delta n > 0$), coerentemente com o esperado para mesofases discóticas.

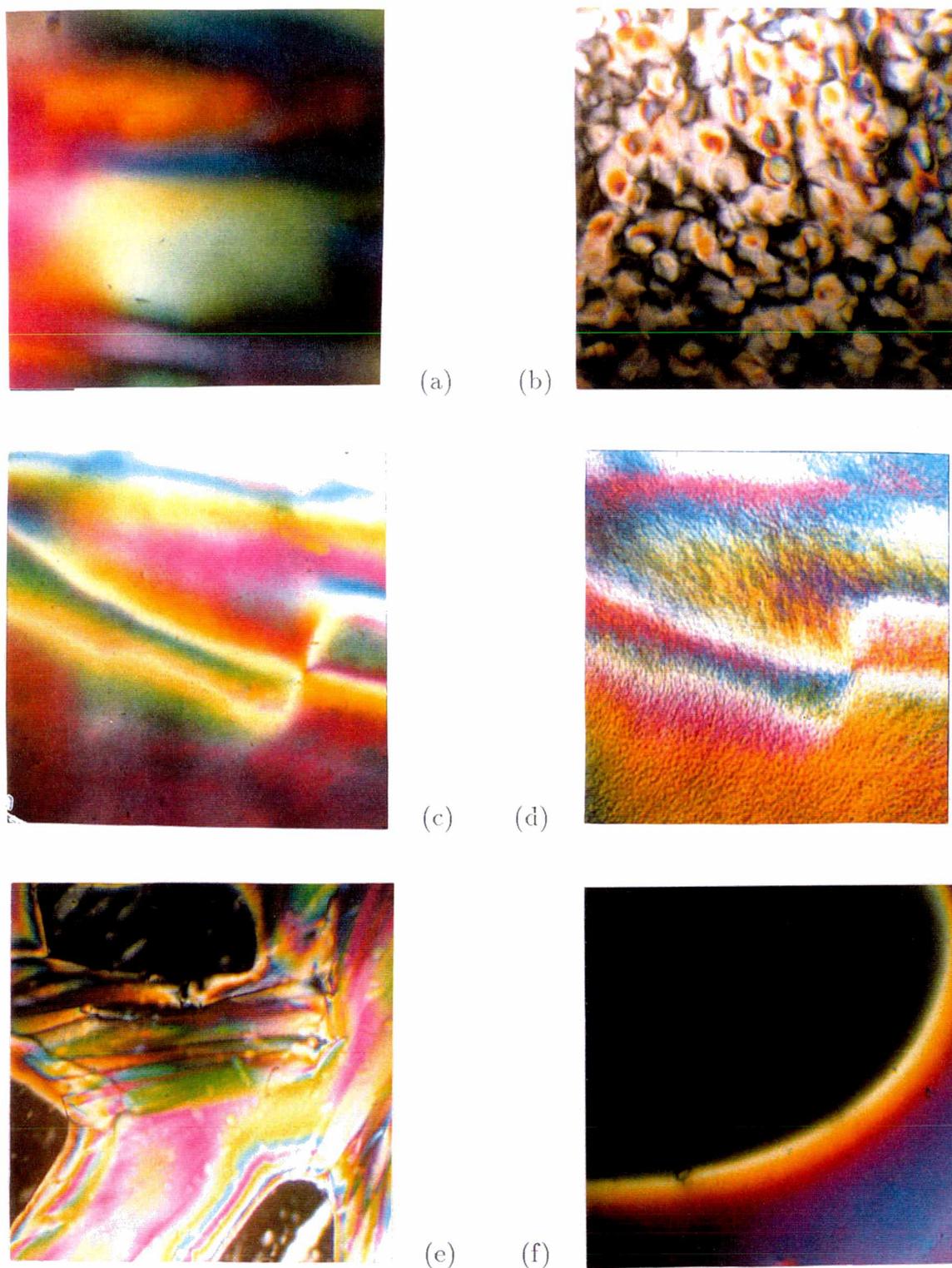


Figura 4.8: Microfotografias de texturas (50x): (a) nemática tipo I (N_c), (b) (N_c) + isotrópico (I), (c) nemática discótica (N_d), (d) lamelar (L) + isotrópico (I) logo após a transição, (e) lamelar (L) + isotrópico (I) após uma hora de repouso, (f) Nemático tipo II parcialmente alinhada (textura pseudo-isotrópica).

Na figura 4.9 podem ser observados a figura de interferência (evidenciando a uniaxialidade), e o sinal óptico positivo (cor amarela no 2º e 4º quadrantes, determinado pelo compensador, no caso, a placa de gipso).

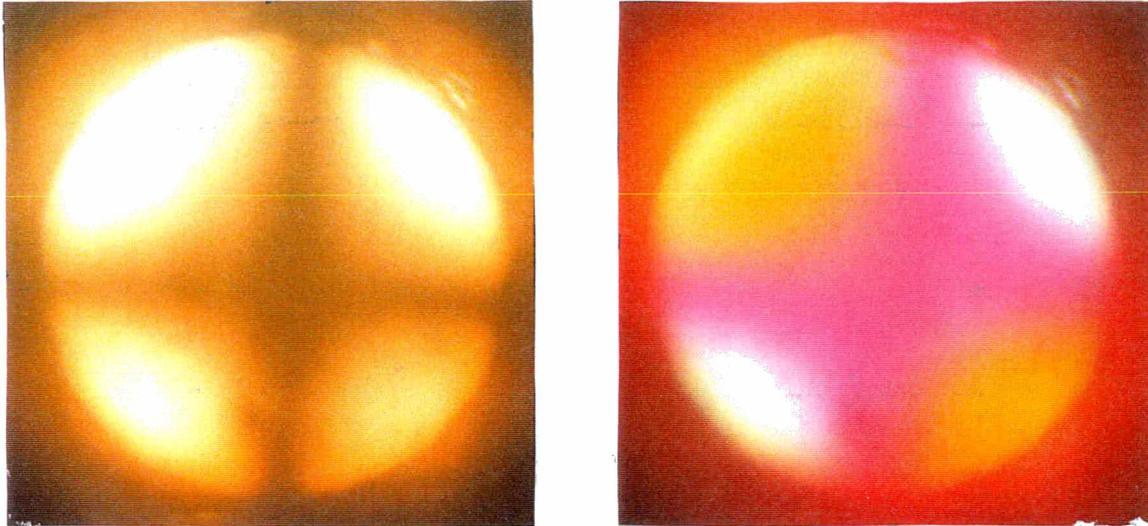


Figura 4.9: Microfotografias da axialidade do sistema (DOSnatoNa + H₂O) + Na₂SO₄+ dodecanol e sinal óptico positivo ($\Delta n > 0$).

4.3 Índice de Refração e Birrefringência

Como visto na seção 3.4, o alinhamento completo das liomesofases nemáticas só foi alcançado no sistema quaternário (liomesofase nemática tipo II) sendo possível obter medidas dos índices de refração e birrefringência em função da temperatura somente para este sistema.

O gráfico da figura 4.10 mostra os valores dos índices de refração, ordinário e extraordinário em função da temperatura. Taxa de aquecimento: 0,8C/min e taxa de aquisição de dados: uma medida a cada 10 min. Para todas as medidas o erro experimental foi estimado em 2×10^{-4} .

Os índices de refração para a fase nemática tipo II foram medidos variando-se a temperatura de 39 a 60 C. De acordo com os resultados que podem ser vistos no gráfico (figura 4.10), notamos que para o sistema quaternário [(DOSnatoNa + H₂O)+Na₂SO₄+

dodecanol], os valores dos índices de refração decrescem a uma taxa de $2,7 \times 10^{-4}$ por grau quando são aquecidos. Nota-se também que na temperatura de $56,0$ C somente um índice de refração pode ser medido. Isto se deve ao fato de que, na região de coexistência de fases L+I é possível medir um índice devido provavelmente à predominância da fase isotrópica. A hipótese de ser a fase isotrópica majoritária está apoiada na análise de texturas e também pelos difratogramas de raio-X para este sistema.

Das medidas, pôde-se constatar que os valores absolutos dos índices de refração diferem entre os vários conjuntos de medidas tomadas. Este fato está ligado a não reprodução do paralelismo absoluto entre a face do micro-slide e a superfície do prisma. Portanto, para uma maior confiabilidade nas medidas, os valores mostrados no gráfico são resultados da média de três conjuntos de dados. Os valores calculados para a birrefringência (Δn) em função da temperatura são mostrados no gráfico 4.11. Como se pode inferir desse gráfico, a birrefringência não depende significativamente da temperatura, possuindo um valor médio de 4×10^{-3} . Uma possível explicação para este fenômeno será analisada mais a frente, juntamente com os resultados das demais técnicas.

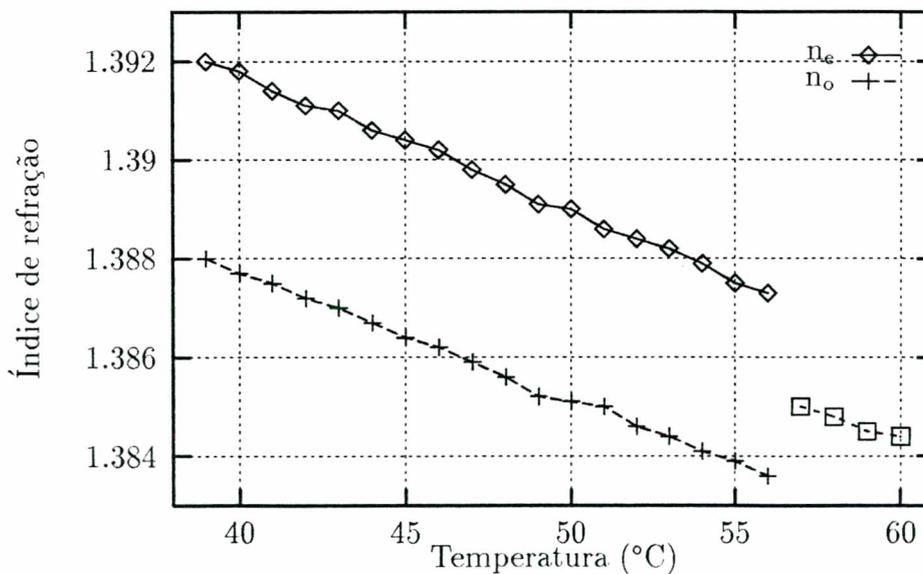


Figura 4.10: Comportamento dos índices de refração em função da temperatura para o sistema quaternário (DOSnatoNa + H₂O) + Na₂SO₄ + dodecanol.

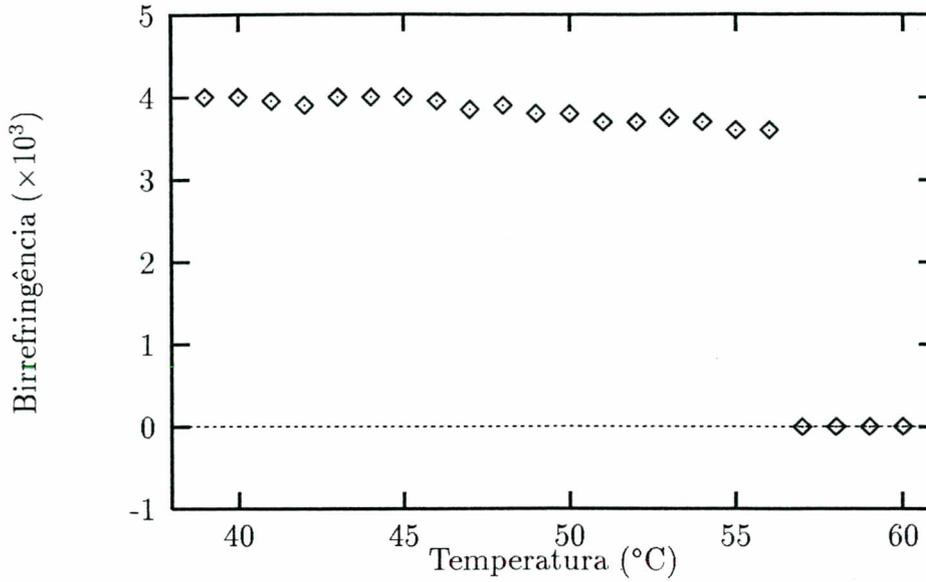


Figura 4.11: Comportamento da birrefringência em função da temperatura para o sistema quaternário (DOSnatoNa + H₂O) + Na₂SO₄+ dodecanol.

4.4 Raio-X

O estudo de difração de raio-X auxiliou na classificação das mesofases, em regiões de coexistência de fases, previamente feita pela análise de texturas. Através dos difratogramas foi possível calcular com auxílio da equação de Bragg, o parâmetro de periodicidade característico de cada liomesofase. Os resultados quantitativos serão apresentados pelo vetor espalhamento $|s|$ sendo definido como,

$$|s| = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{m\lambda} \quad (4.1)$$

Os resultados obtidos estão descritos a seguir, e os valores podem ser visualizados na tabela 4.4.

Liomesofase Isotrópica

A amostra-referência binária mostrou um padrão de difração típico de um líquido isotrópico (figura 4.12a). Este padrão é definido por um anel difuso. A medida do diâmetro

do anel e informações sobre a geometria de espalhamento serão usadas na definição de valores numéricos, que serão cotejados com o modelo a seguir proposto.

Liomesofase Nemática tipo I (Nc)

Para a fase nemática tipo I (figura 4.12b) podemos observar duas manchas simétricas difusas (semi-círculos) na região equatorial típicos da liomesofase nemática alinhada. A distância média entre as “meias-luas” será utilizada para a comparação com os valores calculados através do modelo geométrico para micelas cilíndricas.

Como pode ser observado pelo difratograma, embora a direção do diretor \vec{n} não tivesse sido fixada pela ação de campo magnético, há um razoável alinhamento das micelas, mostrando que a direção média do diretor encontrava-se perpendicular ao feixe de radiação. Com o aumento de temperatura para 68 C (figura 4.12c), vemos que uma pequena parte da amostra apresenta estrutura hexagonal, representada pela dispersão de pontos de Bragg no interior do círculo representativo da fase isotrópica (majoritária).

Liomesofases Nemática tipo II (Nd)

Como pode ser observado pelos difratogramas do sistema quaternário (figura 4.12d), temos uma liomesofase nemática discótica alinhada. Como esta liomesofase foi alinhada por ação do campo magnético, foi essencial o conhecimento da direção do campo utilizado para a interpretação do difratograma. Uma vez que a liomesofase é formada por micelas tipo disco, seu diretor \vec{n} orienta-se perpendicularmente à direção do campo. Analisando o difratograma obtido, pode-se dizer que o diretor desta fase encontrava-se perpendicular ao feixe de radiação utilizado e também à parede do porta-amostra. Na temperatura de 59C para este sistema, a figura de difração confirma a análise feita pela observação de texturas. Pode-se ver na figura (figura 4.12e) dois pontos simétricos na região equatorial indicando a presença da fase lamelar, juntamente com um anel difuso sobreposto, indicando a presença da fase isotrópica.

Tabela 4.2: Valores dos ângulo de espalhamento 2θ e distâncias entre as unidades de periodicidade representadas também pelo vetor espalhamento $|s|$.

Liomesofase	Temp.(C)	Ângulo de Bragg $2\theta(\text{\AA})$	Vetor espalhamento $ s \times 10^{-3}(\text{\AA})^{-1}$	Parâmetro de periodicidade(\AA)
I	42	2,06	$23,5\pm 0,2$	$42,6\pm 0,2$
Nc	46	1,90	$21,6\pm 0,2$	$46,3\pm 0,2$
		3,18 (2 ^a ordem)	$36,0\pm 0,2$	--
I+H	68	1,90	$21,6\pm 0,2$	$46,3\pm 0,2$
Nd	46	1,90	$21,6\pm 0,2$	$46,3\pm 0,2$
		3,18 (2 ^a ordem)	$36,0\pm 0,2$	--
I+L	59	1,90	$21,6\pm 0,2$	$46,3\pm 0,2$
		3,18 (2 ^a ordem)	$36,0\pm 0,2$	--

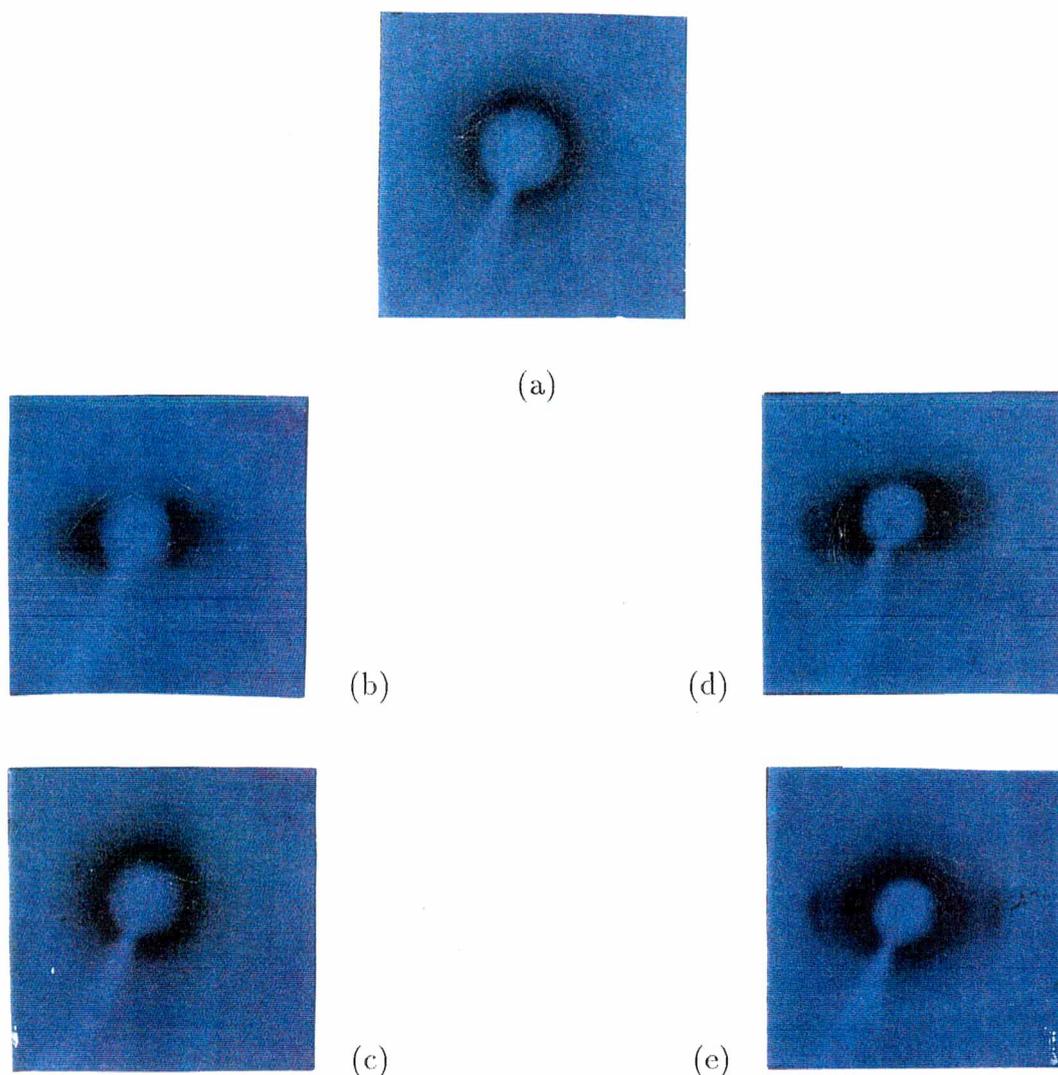


Figura 4.12: Difratoogramas de raio-X em baixo ângulo representativos das liomesofases obtidas: (a) líquido isotrópico (I); (b) nemático tipo I com alinhamento espontâneo (Nc); (c) hexagonal+isotrópico (I+H); (d) nemático tipo II com alinhamento induzido por campo magnético (Nd); (e) lamelar+isotrópico (I+L).

4.5 Análise Geral dos Resultados

Tendo-se em mãos os resultados obtidos através das diferentes técnicas descritas neste trabalho, é possível fazer um análise geral destes resultados.

Para um melhor entendimento do sistema micelar formado pelo anfifílico *n*-Decil-1-oxietileno-sulfonato de Sódio é proposto um modelo geométrico simples para micelas

esféricas e cilíndricas, a fim de explicar algumas diferenças entre os sistemas como o presente anfifílico e os demais sistemas liotrópicos não contendo o grupo oxietileno.

4.5.1 Modelamento

No modelo mais elementar de micelas formadas por anfifílicos simples, estas podem ser vistas como constituídas de um “núcleo” de hidrocarboneto, envolvido por uma camada formada pelos grupos iônicos. Deve ser considerado inicialmente que não existe contato entre moléculas de água e o líquido de hidrocarboneto, pois esta é a base para o processo de auto-associação na formação das micelas. Embora este fato deva ser levado em conta, algumas moléculas de água podem penetrar na camada que envolve o núcleo hidrocarbônico [36]. Para o anfifílico estudado neste trabalho, o DOSnatoNa, este fator deve ser altamente considerado, pois além do grupo iônico sulfonato, há também o grupo polar oxietileno na cadeia alquílica. Este grupo parece apresentar uma grande afinidade por moléculas de água, fato este já visto pelo alto valor da CMC encontrado. A fim de estudarmos a interação dos grupos oxietilenos e a água, foi necessário inicialmente estudarmos um modelo geométrico para um surfactante mais simples. Utilizando o anfifílico *n*-Decilsulfonato de Sódio estudado por Barbosa [5] modelamos as liomesofases isotrópica e nemática cilíndrica, onde as micelas são supostas, respectivamente, na forma esférica e na forma cilíndrica.

No modelo a ser considerado, as unidades básicas são formadas de um núcleo, constituído pelas moléculas de anfifílico, e por uma camada de água que envolve cada núcleo (figura 4.13). Levando em conta que nenhum espaço pode existir no centro da micela, o raio da micela é limitado pela máxima extensão da cadeia carbônica.

Para determinarmos a distribuição de água que envolve cada micela, utilizaremos o seguinte raciocínio: tendo uma amostra com n_{mic} micelas e o volume total do sistema sendo V_{sist}^{tot} , podemos determinar o volume total ocupado por uma unidade básica do modelo $V_{u.b.m.}$ (figura 4.13), definido como a soma do volume ocupado pela micela mais

o volume de água que a circunda. O valor $V_{u.b.m}$ pode ser calculado através da relação

$$V_{u.b.m.} = \frac{V_{sist}^{tot}}{n_{mic}} \quad (4.2)$$

onde V_{sist}^{tot} é dado pela soma do volume total de monômeros e do volume total de água, $V_{sist}^{tot} = V_{mon}^{tot} + V_{água}^{tot}$. O volume V_{mon}^{tot} é calculado multiplicando-se o número de monômeros pelo volume molecular do monômero. O volume $V_{água}^{tot}$ é calculado da mesma maneira multiplicando-se o número de moléculas da água pelo volume molecular da água.

Conhecendo o volume total do sistema V_{sist}^{tot} e a forma geométrica da micela podemos chegar a equações que nos levarão à distância entre micelas. Como trabalhamos apenas com micelas esféricas e cilíndricas, o que vamos realmente calcular é o raio total $R = r_{mic} + r_a$, (raio da micela + espessura da camada de água) dessas micelas, onde o dobro desse valor, d_{mic} , será a distância teórica entre micelas (figura 4.13). Esse valor pode, então, ser comparado com os dados de raio-X para cada sistema. Adotando a nomenclatura da figura 4.13, temos as seguintes relações:

Geometria esférica $V_{u.b.m.} = \frac{4}{3}\pi R^3$.

Geometria cilíndrica $V_{u.b.m.} = \frac{4}{3}\pi R^3 + \pi hR^2$.

Se conhecermos o valor $V_{u.b.m.}$, podemos utilizar as relações acima para calcularmos o valor R e determinarmos a distância teórica entre micelas². Fornecida a idéia geral do método, mostraremos agora como calcular os parâmetros envolvidos.

Através do programa de computador PCModel for Windows-Serena Software 1993 foram calculados, por minimização de energia, os volumes moleculares e o comprimento total das moléculas estudadas. Os dados obtidos através do programa podem ser visualizados na tabela 4.3. Os valores calculados serão utilizados na sequência.

Prosseguimos com o cálculo do número de micelas n_{mic} do sistema. Para o caso da geometria esférica não existem maiores problemas, pois possuímos como dados tanto o raio da micela (comprimento da molécula do anfifílico) quanto o volume molecular do

²Para a geometria cilíndrica foram utilizados métodos numéricos para o cálculo de R .

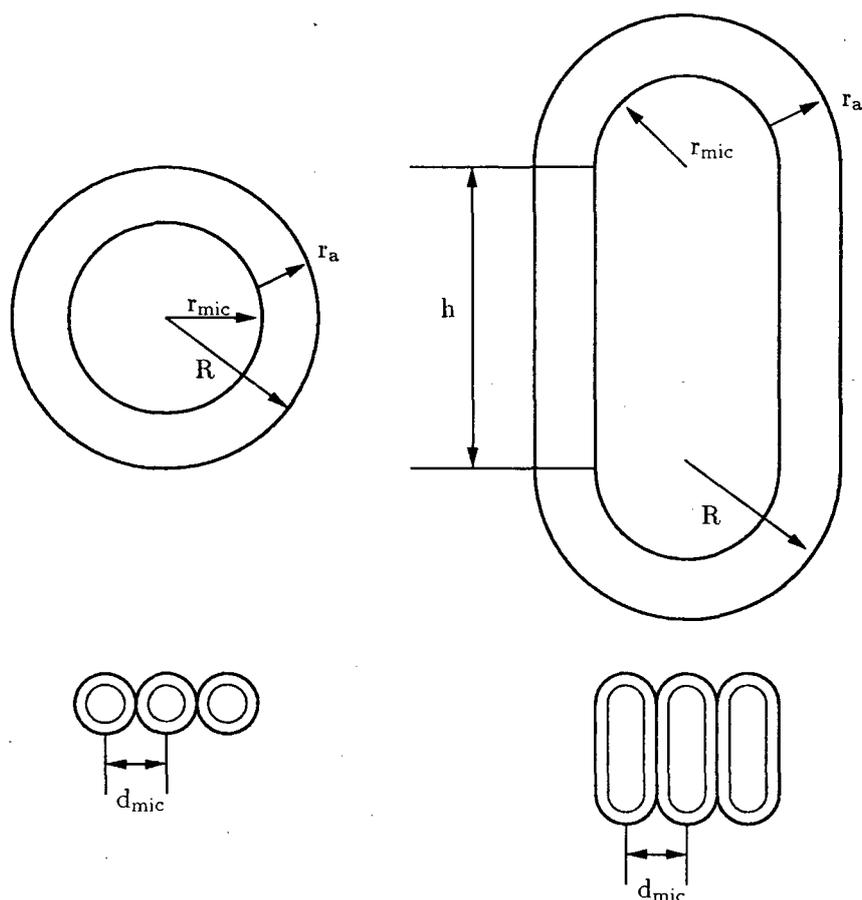


Figura 4.13: Esquema geométrico para as unidades básicas do modelo (u.b.m.), do tipo esféricas e cilíndricas.

anfílico (tabela 4.3). Através da equação que fornece o volume de uma esfera, podemos calcular o volume da micela, V_{mic} .

$$V_{mic} = \frac{4}{3}\pi r_{mic}^3 \quad (4.3)$$

onde r_{mic} é o comprimento da molécula do anfílico, que já foi calculado anteriormente (tabela 4.3).

A divisão do volume da micela, V_{mic} , pelo volume molecular do monômero nos fornece o número de monômeros por micela, isto é, o *número de agregação*.

$$m = \frac{V_{mic}}{V_{mon}} \quad (4.4)$$

Tabela 4.3: Volumes e comprimentos moleculares calculados através do software PCModel.

Molécula	Volume Molecular(\AA^3)	Comprimento Molecular(\AA)
H_2O	23	1,4
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	304	12,8
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	393	16,6

onde m é o número de agregação e V_{mon} é o volume molecular do monômero. Podemos calcular agora o número de micelas n_{mic} , através da seguinte relação:

$$n_{\text{mic}} = \frac{n_{\text{mon}}}{m} \quad (4.5)$$

onde n_{mon} é o número de monômeros e m o número de agregação. O número n_{mon} é calculado da seguinte maneira:

- O primeiro passo é calcular o número de moles de anfifílico presentes na solução. Como conhecemos a massa de anfifílico presente e a massa molar do anfifílico, o número de moles é dado pela massa de anfifílico dividido pela massa molar.
- Possuindo o número de moles de anfifílico, pode-se calcular o número de moléculas de forma trivial: basta multiplicarmos o número de moles pelo número de Avogadro e teremos, finalmente, n_{mon} .

Sabendo o número de micelas e o volume total do sistema, é possível calcular agora o volume total de uma unidade básica, $V_{\text{u.b.m}}$, através da equação (4.2). Utilizando a equação para micela esférica calculamos então o raio total R , e temos que o dobro desse valor nos dá a distância teórica entre micelas d_{mic} .

Para o caso da geometria cilíndrica, porém, temos um parâmetro desconhecido, a altura do cilindro. Para calcularmos essa altura necessitamos conhecer *a priori* o número de monômeros em uma micela cilíndrica. Para alguns compostos esse número é conhecido,

e de acordo com [36] esse valor fica em torno de 120. O cálculo da altura do cilindro é feito da seguinte maneira:

- Analisando a geometria da micela cilíndrica notamos que o seu volume pode ser calculado a partir da soma do volume de uma esfera (constituído pelas extremidades da micela) com o volume de um cilindro reto.
- O volume da esfera pode ser calculado, pois sabemos o seu raio (que é igual ao comprimento molecular do anfifílico). Calculamos o seu volume através da equação (4.3).
- Tendo o volume da esfera podemos calcular o número de monômeros que essa esfera contém: basta dividirmos o volume da esfera pelo volume de um monômero.
- Calculamos agora o número de monômeros contidos no cilindro reto da seguinte maneira: subtraímos, do número de monômeros da micela, o número de monômeros contidos na parcela esférica dessa micela.
- Conhecemos agora o número de monômeros que a parcela cilíndrica contém. Calculamos o volume dessa parcela multiplicando o número de monômeros pelo volume de um monômero (dado esse conhecido).
- O volume V de um cilindro reto cuja altura é h e o raio é r é dado por $V = \pi r^2 \cdot h$. Como conhecemos tanto o raio quanto o volume do cilindro, o cálculo da sua altura é agora trivial.

O número de micelas é calculado como no caso da geometria esférica (pois assumimos conhecido o número de agregação). Com esse dado podemos, finalmente, calcular $V_{u.b.m.}$ a partir da equação (4.2). Como conhecemos agora a altura do cilindro, aplicamos a relação já fornecida para a geometria cilíndrica (página 64) e calculamos o valor R . Esse valor pode ser calculado tanto algebricamente (pois a equação é de terceiro grau em R) quanto através de métodos numéricos. A distância entre micelas é dada, então, por $d_{mic} = 2R$.

Tendo em mãos os valores de R calculados através dos modelos, pode-se fazer então uma comparação, para o anfifílico n -Decilsulfonato de Sódio, entre os valores experimen-

tais com os valores obtidos através de difração de raio-X em [5]. Na tabela 4.4 vemos que a distância entre as micelas, calculada pelo modelo, e a distância entre as unidades de repetição (dado fornecido pela análise de raio-X de baixo-ângulo) são praticamente iguais, indicando uma boa aproximação do modelo com dados experimentais. Infelizmente não pode-se fazer uma correlação com os dados da geometria esférica pela falta de dados de raio-X para a liomesofase isotrópica para esse sistema.

Tabela 4.4: Valores de distâncias entre micelas calculados através dos modelos para micela esférica e cilíndrica, e valores experimentais determinados através de análise de difração de raio-X de baixo-ângulo para o *n*-Decilsulfonato de Sódio.

Modelo	Distância Calculada (Å)	Distância Medida (Å)
Micela Esférica	34	---
Micela Cilíndrica	38	38,5±0,2

Utilizando o mesmo modelo pode-se calcular a distância entre as micelas formadas pelo surfactante estudado neste trabalho, o DOSnatoNa. Os valores são também comparados com dados de difração de raio-X obtidos, e podem ser visualizados na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores de distâncias entre micelas calculados através dos modelos para micela esférica e cilíndrica, e valores experimentais determinados através de análise de difração de raio-X de baixo-ângulo para o *n*-Decil-1-oxietilenosulfonato de Sódio.

Modelo	Distância Calculada (Å)	Distância Medida (Å)
Micela Esférica	45	42,6 ±0,2
Micela Cilíndrica	48	46,3 ±0,2

Analisando os valores obtidos vemos que, ao contrário do sistema estudado em [5], existe uma interação das moléculas de água com o grupo polar oxietileno, evidenciada pela diferença da distância calculada e a medida experimentalmente. A distância calculada pelo modelo de micela esférica e cilíndrica, é maior, cerca de 2,5 Å, que a distância medida experimentalmente por meio de difração de raio-X. Pelos dados da tabela 4.5,

evidenciados pela diferença entre as distâncias calculadas e medidas entre as micelas, vemos que a camada de água que “sobra” no modelo pode ser explicada caso se admita a possibilidade de existir água entre o átomo de oxigênio e a cabeça polar.

Para o caso da geometria cilíndrica, onde não conhecemos ao certo o número de agregação, foi feita uma simulação do comportamento da distância entre as unidades de repetição com a variação do número de agregação. Podemos ver através dos valores da tabela 4.6 que a variação da distância entre as unidades de repetição (distância teórica entre micelas) com a variação do número de agregação é desprezível. Mais ainda, a menor distância entre micelas (que ocorre com o menor número de agregação esperado) supera em cerca de 2Å a distância medida através de raio-X (46,3Å).

Tabela 4.6: Comportamento da distância entre as unidades de repetição com o aumento do número de agregação para micelas cilíndricas.

Número de monômeros	Distância entre as unidades de repetição (Å)
120	48,1
160	48,9
200	49,4
240	49,8

Nosso propósito final é agora apresentar, com base nos dados adquiridos pelas diferentes técnicas abordadas e os modelos propostos, uma argumentação coerente que possa explicar as diferentes observações registradas.

Pela análise da CMC (seção 4.1.2) vemos que o valor da CMC para o DOSnatoNa é cerca de duas vezes maior que o esperado para anfifílicos de mesmo número de carbonos na cadeia alquílica. Os monômeros de DOSnatoNa apresentam uma maior solubilidade em água devido principalmente à forte interação de uma parte da cadeia alquílica com a água, através do grupo oxietileno. Sabendo que as micelas são agregados constituídos por vários monômeros, podemos falar em uma maior “solubilidade” das micelas. As micelas

no sistema $\text{DOSnatoNa}/\text{H}_2\text{O}$, estão “hidratadas” diferindo do modelo convencional onde a água é excluída do núcleo.

Outra forte consequência desta maior “hidratação”, relaxando o processo hidrofóbico das micelas, foi impedir o ordenamento necessário para a formação da liomesofase hexagonal. Para a formação da fase hexagonal as micelas em forma de cilindros, formam um arranjo bidimensional em forma de hexágono. Deve haver portanto uma estruturação da fase, onde as micelas interagem umas com as outras para formar este arranjo. Em todo decorrer do trabalho, várias foram as tentativas para a formação da liomesofase hexagonal pura, embora todas tenham malogrado. Para verificar o aparecimento da fase hexagonal aumentamos a quantidade de anfifílico em relação à mesma quantidade água, a fim de estudarmos os parâmetros de periodicidade para a fase hexagonal. Mesmo utilizando-se este artifício, a liomesofase formada foi sempre uma mistura de fases, onde a maior parte dessa mistura era isotrópico (figura 4.12c). Este fato foi inicialmente detectado por análise de textura e posteriormente por análise de raio-X (seção 4.4). Aqui, mais uma vez, podemos associar esse fato à maior solubilidade das micelas, que preferem permanecer em um estado de maior liberdade, onde as micelas podem deslizar umas sobre as outras e não assumindo a viscosidade característica formadora de liomesofase hexagonal.

Outro fato importante a ser considerado, é a baixa dependência da birrefringência com o aumento da temperatura (seção 4.3). A birrefringência para um sistema líquido cristalino liotrópico é representativo da anisotropia do sistema que está relacionada ao parâmetro de ordem destes sistemas. Pelo gráfico 4.11 vemos que, com o aumento da temperatura não há uma queda acentuada da birrefringência até a temperatura de transição. Uma possível explicação para este fato poderia estar baseada na maior mobilidade micelar diferenciada devido à camada solvatante extra, tornando abrupta a queda da ordem nemática, somente coincidente com a temperatura de transição. Assim, aumentos graduativos da temperatura, frente a fluidez micelar, não marcam fortemente a dependência da birrefringência (Δn) com temperatura mas, na temperatura de transição, a perda da ordem ($\Delta n \rightarrow 0$) ocorre abruptamente.

Capítulo 5

Conclusões

Do conjunto dos resultados obtidos, a partir das diferentes técnicas experimentais utilizadas no decorrer do trabalho, nos permite sintetizar as seguintes conclusões:

Do anfílico DOSnatoNa

- O anfílico estudado neste trabalho apresenta um hábito cristalográfico tal que, com aumento da temperatura ocorrem transições cristal-cristal, e uma transição mesomórfica termotrópica. Pelo resultado de DSC e TGA se infere a possível presença de algum componente volátil agregado ao composto, que poderia ser a causa dos resultados negativos na obtenção de monocristal.
- O grupo oxietileno ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$) introduzido na molécula do anfílico resultou em um aumento no valor da solubilidade dos monômeros e portanto da CMC, sendo cerca de duas vezes maior, quando comparado com outros anfílico mais simples com o mesmo número de átomos de carbono na cadeia alquílica.

Das Liomesofases

- Pela primeira vez em nossos estudos com cristais líquidos liotrópicos a razão molar $\frac{n^\circ \text{ de moles}(\text{surf})}{n^\circ \text{ de moles}(\text{H}_2\text{O})} = 0,051$ foi violada para o estudo do sistema binário. A razão molar estudada neste trabalho teve como valor $\frac{n^\circ \text{ de moles}(\text{surf})}{n^\circ \text{ de moles}(\text{H}_2\text{O})} = 0,039$, indicando que é necessário maior quantidade de água para produzir o mesmo efeito líquido-cristalino dos outros surfactantes mais simples já estudados.
- Uma possível explicação para as dificuldades em se obter as liomesofases hexagonal e lamelar puras podem estar baseadas na maior solubilidade das micelas, pois po-

dendo estas carregar uma certa quantidade de água, não favorecem a formação de estruturas mais viscosas e rígidas como as fases hexagonal e lamelar.

- A baixa dependência da birrefringência com a temperatura indica que a ordem nemática do sistema micelar estudado é pouco afetada por temperaturas abaixo da temperatura de transição. Quando o sistema atinge a temperatura da transição (56 C) a birrefringência cai abruptamente para zero indicando a perda total da ordem nemática. Este fato pode estar baseado na maior mobilidade e fluidez micelar devido à “hidratação” das micelas. As forças intermicelares para este sistema são fracas e somente na temperatura da transição ($N_c \rightarrow I + L$) ocorre a perda da ordem nemática ($\Delta n \rightarrow 0$).

Esta dissertação aponta várias direções para pesquisas futuras. O estudo das propriedades físico-químicas do anfifílico *n*-Decil-1-oxietilenosulfonato de Sódio como gerador de liomesomorfismo, apresentou vários tópicos que podem ser estudados mais profundamente, como por exemplo:

- Continuar a tentativa na obtenção do monocristal para o anfifílico estudado, utilizando outros solventes e/ou misturas deles, a fim de elucidar a estrutura cristalina por análise de raio-X e a interação do grupo oxietileno com as moléculas de água.
- Estudar as densidades das liomesofases obtidas, e com os resultados de densimetria e refratometria calcular o coeficiente de expansão térmica e a refratividade molecular.
- Estudar o comportamento de sistemas líquidos-cristalinos para moléculas anfifílicas contendo um grupo oxietileno, variando o comprimento da cadeia alquílica, por exemplo: $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)SO_3^-Na^+$, $C_8H_{17}(OCH_2CH_2)SO_3^-Na^+$, como também o $C_6H_{13}(OCH_2CH_2)SO_3^-Na^+$.
- Sintetizar moléculas anfifílicas variando o número de grupos oxietilenos da cadeia alquílica. Deste modo, pode-se estudar o efeito causado pelos átomos de oxigênio e a hidratação dos monômeros.

- Estudar comparativamente propriedades físico-químicas de sistemas liotrópicos, elaborados com anfífilos de estruturas similares, fixando-se a cadeia alquílica com o grupo oxietileno e variar a parte iônica da molécula (PO_4^{2-} , PO_3^{2-} , SO_4^{2-}), donde se pode obter subsídios para aclarar a interação da água entre o grupo oxietileno e a cabeça polar.

Referências Bibliográficas

- [1] L. Q. Amaral, C. A. Pimentel, M. R. Tavares, and J. A. Vanin. Study of a magnetically oriented lyotropic mesophase. *J. Chem. Phys.*, 71(7):2940–45, 1979.
- [2] P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [3] L. Azároff. X-ray diffract by liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 60:73–98, 1980.
- [4] A. A. Barbosa. Estudo da influência de solventes (H_2O/D_2O) em sistemas liotrópicos ternários (LK/sal(KCl)/solvente). Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1987.
- [5] A. A. Barbosa. *Preparação de Anfílicos Potencialmente Geradores de Mesomorfismos e Estudo de suas Propriedades Físico-Químicas*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1994.
- [6] G. H. Brown. *Advances in Liquid Crystals*, volume 2. Academic Press, New York, 1976.
- [7] G. H. Brown. Structures and properties of the liquid crystalline state of matter. *J. Colloid Interface Sci.*, 58:534–548, 1977.
- [8] D. W. Bruce and D. O'Hare. *Inorganic Materials*. John Wiley and Sons, 1992.
- [9] J. Buatim. Determinação do calor de transição em mesofases de cristais líquidos liotrópicos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1986.
- [10] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, 1992. 2ª edição.
- [11] J. Charvolin, A. M. Levelut, and E. T. Samulki. Lyotropic nematic: molecular aggregation and susceptibilities. *J. Phys. Lett.*, 40:1587–1592, 1979.

- [12] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison Wesley, 1978. 2ª edição.
- [13] P. G. de Gennes. *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford, 1974.
- [14] D. Demus and L. Richter. *Textures of liquid crystals*. Verlag Chemie, New York, 1978.
- [15] P. Ekwall. *Advances in Liquid Crystals*, chapter Composition Properties and Structures of Liquid Crystalline Phases in Systems of Amphiphilic Compounds, pages 1–142. Academic Press, New York, 1975.
- [16] B. J. Forrest and L. W. Reeves. New lyotropic liquid crystals composed of finite nonspherical micelles. *Chemical Reviews*, 81(1):1–14, 1981.
- [17] F. Fujiwara, L. W. Reeves, and J. A. Vanin. *Solution Chemistry of Surfactants*, volume 1. Plenum, 1979.
- [18] S. Gaspard, A. Hochapfel, and R. Viovy. *C. R. Acad. Sci. Ser. C.*, 11(298), 1980.
- [19] J. W. Gooby. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 92(171), 1983.
- [20] G. W. Gray. *Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals*. Academic Press, London, New York, 1962.
- [21] A. Guinier. *X-Ray Diffraction*. W. H. Freeman and Company, 1963.
- [22] K. D. Lawson and J. J. Flaut. Magnetically oriented lyotropic liquid crystalline phases. *J. Am. Chem. Soc.*, 89:5489, 1967.
- [23] P. R. Machado. Determinação de arranjos moleculares em cristais líquidos nemáticos utilizando difração de raio-X. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1984.
- [24] J. D. Margerum and L. J. Miller. Electro-optical applications of liquid crystals. *J. Colloid Interface Sci.*, 58:559–580, 1977.

- [25] P. Mukerjee and K. J. Mysels. *Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems*. National Bureau of Standards NSRDS-NBS 36, Washington D. C., 1971.
- [26] D. Myers. *Surfaces, Interfaces and Colloids – Principles and Applications*. VCH Publishers, 1991.
- [27] A. M. F. Neto and L. Q. Amaral. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 74(109), 1981.
- [28] C. I. F. Pereira. Elaboração e análise de diagramas de fases dos sistemas SDS + H₂O, (SDS + H₂O)+DeOH e (SDS + H₂O + DeOH)+Na₂SO₄, com auxílio de microscopia petrográfica e refratometria. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Físico-Química - UFSC, Florianópolis, SC, 1991.
- [29] A. V. Pinto. *Propriedades Óticas e Magnéticas em Liomesofases Nemáticas Tipo I e Tipo II*. Tese de doutorado, Instituto de Física da USP, São Paulo, 1984.
- [30] A. V. Pinto, I. Vencato, H. Gallardo, and Y. Mascarenhas. X-ray crystal structures and directional diamagnetic susceptibility calculations of Decyl and Dodecylammonium chlorides. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 149:29–40, 1989.
- [31] F. Reinitzer. Beitrage zur kennntniss der cholesterins. *Monatsh. Chem.*, 9:421, 1888. Carta do Dr. Friedrich Reinitzer endereçada ao Dr. Otto Lehmann em março de 1888.
- [32] S. R. Sandler. *Organic Functional Group Preparation*. Academic Press, 1983. 2ª edição.
- [33] A. Saupe. Textures, deformations, and structural order of liquid crystals. *J. Colloid Interface Sci.*, 58:549–580, 1977.
- [34] D. J. Shaw. *Introdução a química de colóides e de superfícies*. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1975.
- [35] V. P. Shibaev, R. V. Tal'Roze, I. A. Korobeinikova, and N. A. Plate. Cholesteric polymers in electric fields. *Liquid Crystals*, 4(5):467–476, 1989.

- [36] C. Tanford. *The Hidrofobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*. John Wiley & Sons, New York, 1980. 2ª edição.
- [37] E. E. Wahlstrom. *Optical Crystallography*. John Wiley and Sons, 1969. 4ª edição.