

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

"PONTO TRICRÍTICO NA TRANSIÇÃO DE FASE COLESTÉRICO-ESMÉTICO-A"

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

PEDRO RODRIGUES JUNIOR

DEZEMBRO - 1984

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título

de "MESTRE EM CIÊNCIAS"

Especialidade em Físico-Química, opção Física Molecular e aprova
da em sua forma final pelo programa de Pós-Graduação.

S. Jayaraman

Prof^o Subramania Jayaraman, Ph.D.

Orientador

MA Yunes

Prof^o Rosendo Augusto Yunes, Ph.D.

Coordenador

BANCA EXAMINADORA

S. Jayaraman

Prof^o Subramania Jayaraman, Ph.D.

Ted Ray Taylor

Prof^o Ted Ray Taylor, Ph.D.

Hedio J. Müller

Prof^o Hédio José Müller, Ph.D.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico,

CNPq.

À Universidade Federal de Santa Catarina.

À Fundação Faculdade de Educação Ciências e Letras de Cascavel.

Ao Prof^o Subramania Jayaraman.

Ao Prof^o Ted Ray Taylor.

Ao Prof. Hugo Alejandro Gallardo.

Aos colegas de Curso.

Aos Funcionários do Curso de Pós-Graduação em Físico-Química.

ÍNDICE

	PAG.
CAPÍTULO 1	
1.1 - Cristais Líquidos	01
1.2 - Objetivo do Trabalho	04
CAPÍTULO 2	
2.1 - Parâmetro de Ordem	10
2.2 - Transição de Fase	11
2.3 - Parâmetro de Ordem da Mesofase Esmético-A	12
2.4 - Resultados Numéricos da Teoria de Mcmillan	17
CAPÍTULO 3	
3.1 - Parte Experimental	23
3.2 - Processos de Purificação e Preparo das Amostras	23
3.3 - Processos de Medidas	24
CAPÍTULO 4	
4.1 - Análise e Discussão dos Resultados	41
CAPÍTULO 5	
5.1 - Conclusão	51
Bibliografia	53

R E S U M O

No presente trabalho foi investigado o comportamento da transição de fase Colestérico-Esmético-A para a mistura binária de cristais líquidos nonanoato de colesterila - caproato de colesterila.

Foi observado que quando a concentração de caproato de colesterila é maior que 35% em peso na mistura, o calor latente de transição desaparece, indicando ser este um ponto tricrítico.

Os resultados aqui obtidos são comparados com a Teoria de Mcmillan e com outros trabalhos publicados.

A B S T R A C T

In the present work, the behavior of the cholesteric - Smectic-A phase transition was investigated for a binary mixture of liquid crystals cholesteric nanoanete and cholesteric caproate.

It was observed that, when the concentration of the cholesteric caproate was greater than 35% by weight in the mixture, the latent heat of the transition disappeared, indicating a possible tricritical point.

The results obtained in this study are compared with Mcmillan's molecular theory of smectic-A and other experimental works published in the literature.

CAPÍTULO 1

1.1 - CRISTAIS LÍQUIDOS

No estado sólido cristalino, os átomos e moléculas apresentam alto grau de ordenamento na posição do centro de massa das unidades constituintes, bem como na orientação das moléculas, existindo assim ordem a longo alcance. No estado líquido isotrópico, as moléculas apresentam alto grau de desordem, tanto na posição dos centros de massa como na orientação, não existindo nenhuma ordem a longo alcance. As transições de fase entre estes dois estados ocorrem em temperaturas bem definidas e são de primeira ordem, isto é, envolvem calor latente de fusão e mudanças bruscas na densidade do material.

Em fins do século passado¹, foi descoberto que várias substâncias e compostos apresentam estados intermediários entre os estados sólidos e líquido ocorrendo uma perda gradual de ordem. Chamou-se a este estado intermediário de "cristal líquido". Os cristais líquidos apresentam fases intermediárias denominadas mesofases. Estas mesofases apresentam um parcial ordenamento das moléculas, esse ordenamento pode ser translacional, orientacional ou ambos.

As mesofases correspondem a situação de equilíbrio termodinâmico em regiões bem definidas de temperatura. As transições entre uma mesofase e as fases sólida e líquida são de primeira ordem, porém as transições entre mesofases podem ser de segunda ordem, isto é, não envolvendo calor latente nem variações de densidade, mas com variações bruscas no calor específico.

Dois tipos de cristais líquidos podem ser diferenciados

dos², os termotrópicos e os liotrópicos. Os cristais líquidos termotrópicos apresentam como principal parâmetro a temperatura, isto é, a temperatura é um parâmetro decisivo no processo. Estima-se³ que 10% dos compostos orgânicos formem cristais líquidos termotrópicos. Os cristais líquidos liotrópicos tem como parâmetro principal a concentração, isto é, são cristais líquidos obtidos através da mistura de uma substância com um solvente. Exemplos típicos são sais de ácidos graxos em água e fosfolípidos em água.

A geometria das moléculas nos cristais líquidos foi estudada por Gray⁴. As características estruturais mais comuns encontradas nos cristais líquidos são:

- as moléculas alongadas
- a parte rígida central que contém uma ligação dupla ou tripla define o eixo maior da molécula
- a existência de fortes dipolos
- os grupos ligados às extremidades da parte central da molécula são flexíveis.

Com a distinção entre cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos, pode-se proceder a classificação das suas mesofases usando um esquema baseado principalmente na simetria. Esta classificação foi primeiramente proposta por Friedel⁵ em 1922, onde são identificadas três mesofases: mesofase nemática, mesofase colestérica e mesofase esmética.

MESOFASE NEMÁTICA - é caracterizada por uma ordem orientacional de longo alcance, isto é, os eixos longos das moléculas tendem a se alinhar em uma direção preferencial. Os centros de massa das moléculas estão distribuídos ao acaso no espaço. Esta mesofase é opticamente uniaxial, geralmente apresenta baixa visco

sidade e flue como um líquido.

MESOFASE COLESTÉRICA - esta mesofase é assim denominada porque é observada nos derivados de colesteróis. É considerada como uma mesofase nemática especial na qual a estrutura se encontra torcida em relação a um eixo perpendicular à direção preferencial. A mesofase colestérica é termodinamicamente semelhante a mesofase nemática. De acordo com Mcmillan⁸, seu modelo teórico pode ser tanto aplicado para a transição esmético A-nemático (sc).

MESOFASE ESMÉTICA - nesta mesofase as moléculas estão dispostas em camadas e apresentam correlações nas posições de seus centros de massa, além da ordem orientacional. Foram identifica - dos um certo número (~9) de esméticos através de estudos óticos, de raio-X e de miscibilidade⁶. Na mesofase esmético-A as moléculas estão alinhadas paralelas à direção preferencial e seus cen - tros de massa estão situados em camadas perpendiculares à direção preferencial, não possuem ordem de longo alcance dentro das cama - das e estas podem deslizar umas sobre as outras, a viscosidade é geralmente baixa e a distância entre as camadas é da ordem de com - primento das moléculas. Esta mesofase é opticamente uniaxial.

Na mesofase esmético-C as camadas não são perpendicula - res ao eixo preferencial, as moléculas estão inclinadas em rela - ção ao eixo preferencial.

A mesofase esmético-B apresenta uma correlação entre os centros de massa das moléculas no plano das camadas.

ÉSTERES DE COLESTEROL - os compostos derivados do coles - terol que apresentam propriedades colestéricas são: haletos e és

teres de colesterila que subdividem-se em n-alcanoatos, ω -fenil alcanoatos, O-alkil carbonatos de colesterila e α , ω -polimetileno carbonato di-colesterila. No presente trabalho serão utilizados dois compostos da série homóloga dos n-alcanoatos de colesterila; caproato de colesterila e nonanoato de colesterila.

O caproato apresenta apenas a mesofase colestérica, ao passo que o nonanoato apresenta enantiotropia na mesofase colestérica e monotropia na mesofase esmético-A. Na figura 1 estão representadas de forma esquemática as mesofases acima discutidas, e na figura 2 estão representadas as estruturas dos compostos caproato e nonanoato de colesterila.

1.2 - OBJETIVO DO TRABALHO

Recentemente muitos pesquisadores vem demonstrando interesse em estudar o ponto tricrítico. O ponto tricrítico segundo Alben⁷, é um ponto no diagrama de fases onde uma linha de transição de fase muda seu comportamento de primeira para segunda ordem, quando se faz variar alguma grandeza termodinâmica relevante a concentração em mistura binárias de cristais líquidos. Na figura 3 é mostrado o ponto tricrítico em um diagrama de fases.

Em analogia com misturas de He³ e He⁴, Alben⁷ sugeriu ser possível encontrar um ponto tricrítico pela variação de concentração das misturas binárias em cristais líquidos na transição esmético-A nemático. Segundo a teoria de Mcmillan⁸, é possível encontrar uma transição de fase de segunda ordem esmético A-nemático em uma série homóloga, quando o comprimento da cadeia alkil é reduzido, de modo que a temperatura reduzida de transição T_{sn}/T_{ni}

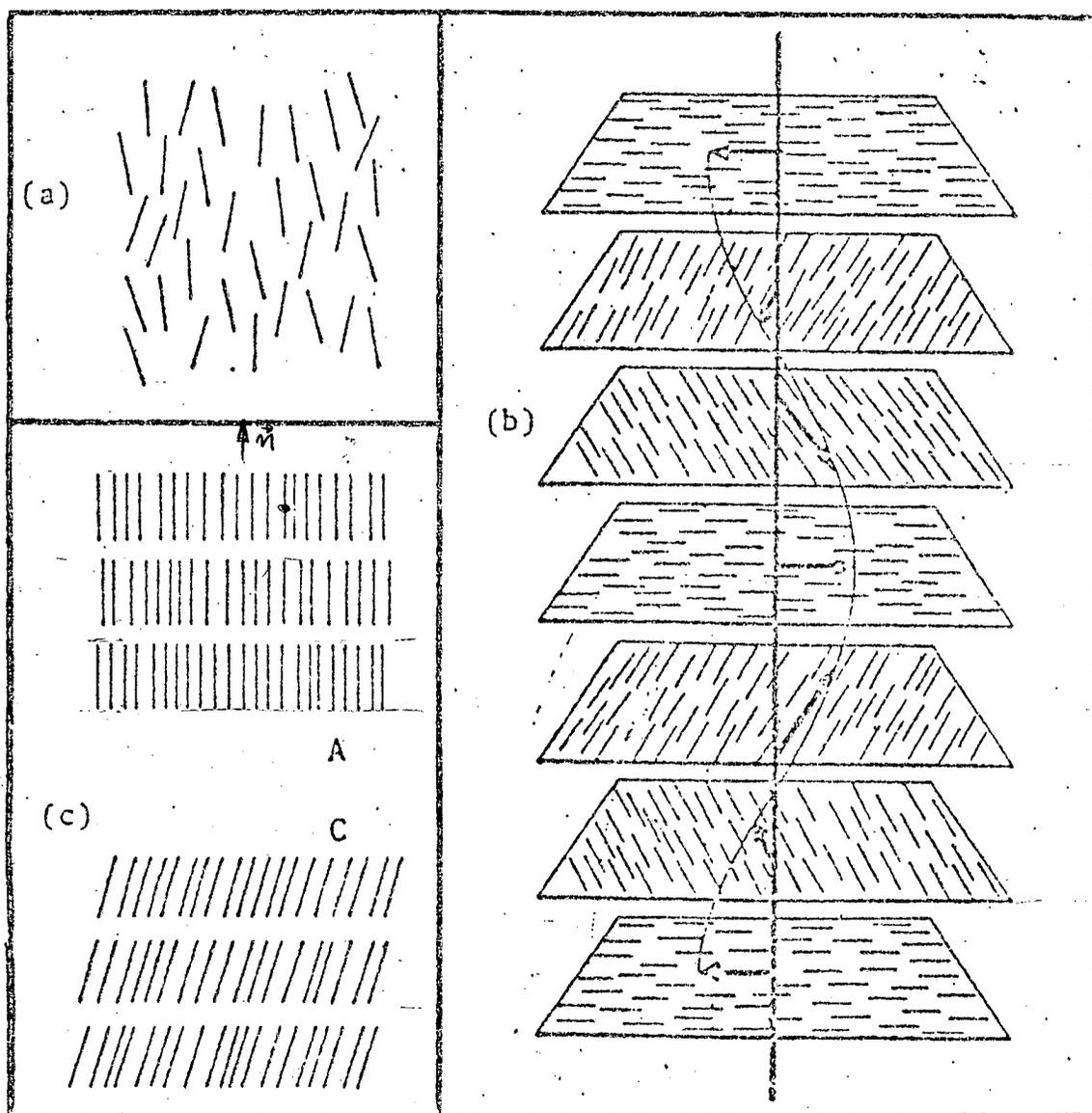


FIGURA 1 - ESTRUTURAS DE MESOFASES TERMOTRÓPICAS

(a) Mesofase nemática

(b) mesofase colestérica

(c) mesofases esmética A e C

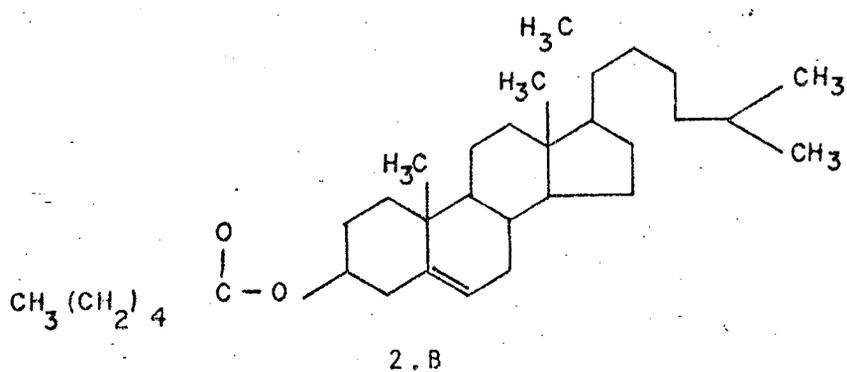
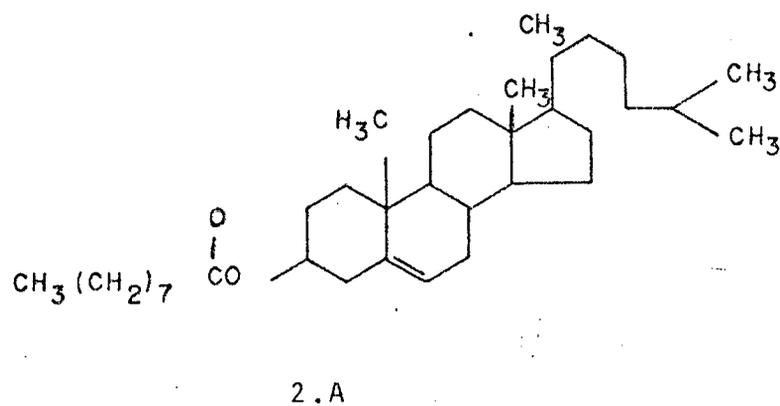


FIGURA 2 - ESTRUTURA MOLECULAR DOS COMPOSTOS

2.a - estrutura molecular do nonanoato de colessterila

2.b - estrutura molecular do caproato de colessterila

é menor que 0.87, onde T_{ni} e T_{sn} são respectivamente as temperaturas de transição nemática-isotrópico e esmético A-nemático. Não é possível variar continuamente o comprimento da cadeia alquil em uma série homóloga, mas o comprimento médio da cadeia alquil pode ser variada continuamente, variando a concentração nas misturas binárias, D.L. Johnson⁹ observou um ponto tricrítico na transição esmético A-nemático nas misturas $C_{24}H_{33}NO$ (4,n-octiloxi 4' n-propil anilina OBPA) e $C_{18}H_{21}NO$ (4-etiloxi benzilideno 4 n-propil anilina-EBPA) em aproximadamente 70 moles % do composto $C_{24}H_{33}NO$, fazendo medidas de calor latente da transição esmético A-nemático com um calorímetro diferencial de varredura (DSC). Mais recentemente, J.R. Fernandes¹⁰ e outros determinaram um ponto tricrítico na transição esmético A-nemático em mistura da série homóloga n-OMPC(trans-p-n-alquoxi - α -metil-p'-cianofenil cinanto) quando a temperatura reduzida $T_{sn}/T_{ni} = 0.94 \pm 0.005$.

Neste estudo, será investigado o ponto tricrítico na transição esmético-A colestérico em misturas binárias de cristais líquidos colestéricos da série homóloga dos n-alcanoatos de colesterila. Palangana¹¹ estudou misturas de nonanoato de colesterila com outros compostos de sua série homóloga com comprimento da cadeia alquil mais curto, e observou que a transição esmético A-colestérico torna-se de segunda ordem quando se aumenta a concentração de caproato de colesterila na mistura.

Neste trabalho, será estudado experimentalmente a mistura nonanoato de colesterila com caproato de colesterila a fim de se encontrar o ponto tricrítico na transição monotrópica de colestérico-esmético A, usando um calorímetro diferencial de varredura (DSC-2). Nestas misturas foram variadas as concentrações dos compostos e, observou-se que, quando a concentração de caproato é

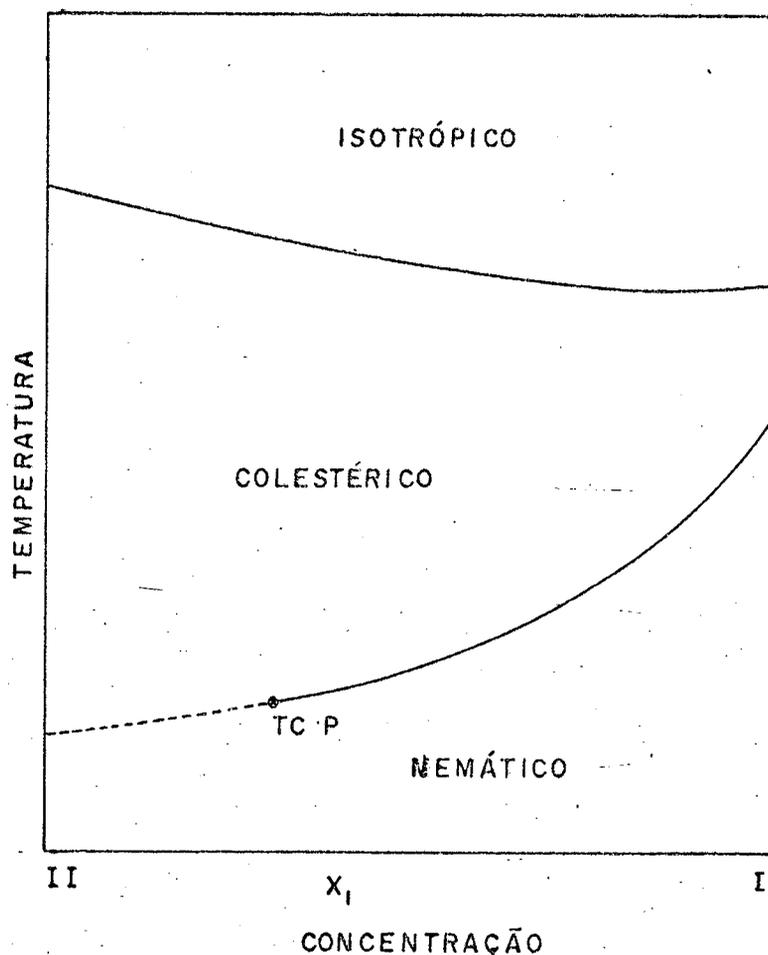


FIGURA 3 - DIAGRAMA DE FASE DE UMA MISTURA DE CRISTAL LÍQUIDO

x_1 é a concentração da substância 1

A linha de transição de fase de segunda ordem é representada pela linha tracejada e a linha de transição de fase de primeira ordem pela linha contínua.

TCP representa o ponto tricrítico.

maior que 35% em peso o calor latente de transição colestérico-esmético A desaparece. A transição que foi de primeira ordem torna-se de segunda ordem, o que indica ser este um ponto tricrítico na transição colestérico-esmético A. Os resultados obtidos são comparados com os resultados da teoria de Mcmillan⁸ e com outros trabalhos publicados.

CAPÍTULO 2

2.1 - PARÂMETRO DE ORDEM

Foi visto que um cristal líquido apresenta mesofases (nemática, esmética e colestérica) e que estas mesofases diferem entre si pelo arranjo molecular, isto é, pela correlação entre elas, foi observado também, que num líquido isotrópico a distribuição das moléculas é aleatória, ou seja, estão distribuídas ao acaso.

A partir destas diferenças entre mesofases, torna-se necessário definir um "parâmetro de ordem"¹², que na fase líquido isotrópico seja zero (desordem total) e que nas mesofases seja diferente de zero.

Particularizando para a mesofase nemática, considerando as moléculas como barras rígidas e cilíndricas, sabe-se que elas tenham a se alinhar em uma direção preferencial (diretor \hat{n}) e desta forma um único parâmetro de ordem é necessário para descrever a estrutura da mesofase nemática. Fixando-se um sistema retangular de coordenadas X,Y,Z com o diretor \hat{n} ao longo do eixo Z, a orientação de uma molécula poderá ser descrita com auxílio dos ângulos de Euler e devido a simetria cilíndrica, todos os valores dos ângulos, rotação em torno do eixo molecular e rotação na direção azimutal são igualmente prováveis.

O parâmetro de ordem para a mesofase nemática foi proposto por Tsvetkov¹³ e é dado por;

$$\langle P_2 (\cos \theta) \rangle_f$$

onde: $P_2 = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$ é o polinômio de Legendre de ordem 2

θ é o ângulo que a molécula forma com o diretor \hat{n}
 $\langle \rangle_f$ representa uma média estatística feita sobre a função distribuição das moléculas

Será visto adiante que $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$ recebe o símbolo η . Os valores de η variam entre 0 e 1, descrevendo graus de ordem intermediários, entre o líquido isotrópico (desordem total) e o estado completamente ordenado. Assim para a mesofase nemática $0 < \eta < 1$.

No caso da mesofase esméctica A, devido a sua estrutura é necessário, introduzir um parâmetro de ordem adicional.

2.2 - TRANSIÇÕES DE FASE

As transições de fase de um sistema podem ser classificadas com auxílio de uma função termodinâmica de estado do sistema. Será usada a energia livre de Helmholtz F

$$F = U - TS$$

onde; U = energia interna

T = temperatura

S = entropia

As transições de fase que podem ocorrer são de primeira

ou de segunda ordem, esta classificação pode ser feita sabendo-se que, na temperatura de transição, a função energia livre F é contínua com a temperatura.

Transições de 1ª Ordem

Sendo uma transição de fase de primeira ordem, a função F é contínua na temperatura de transição T_c , porém sua derivada primeira em relação à temperatura a volume constante é descontínua na temperatura de transição T_c , isto é, $(\partial F/\partial T)_V = \bar{S}$. Nesta transição, o parâmetro de ordem apresenta uma descontinuidade na temperatura de transição T_c .

Transições de 2ª Ordem

Quando a transição de fase é de segunda ordem a função F e sua derivada primeira $(\partial F/\partial T)_V$ são contínuas na temperatura T_c mas, a sua derivada segunda a volume constante $(\partial^2 F/\partial T^2)_V$, que é proporcional ao calor específico do material a volume constante, é descontínua na temperatura de transição T_c . O parâmetro de ordem neste tipo de transição diminui continuamente até zero quando se aproxima da temperatura de transição T_c . Na figura 4 está representado o comportamento do parâmetro de ordem em função da temperatura para as transições de primeira e segunda ordem.

2.3 - PARÂMETRO DE ORDEM DA MESOFASE ESMÉTICO - A

Foi visto que, na mesofase esmético A, as moléculas ten

dem a se alinhar segundo uma direção preferencial (diretor \hat{n}) e os centros de massa das moléculas tendem a se localizar em camadas perpendiculares à direção preferencial. A mesofase esmético A apresenta simetria uniaxial e uma periodicidade unidimensional na direção preferencial.

Maier e Saupe¹⁴ partindo do hamiltoniano que descreve a interação dipolo induzido - dipolo induzido entre moléculas, deduziram o parâmetro de ordem orientacional da mesofase nemática.

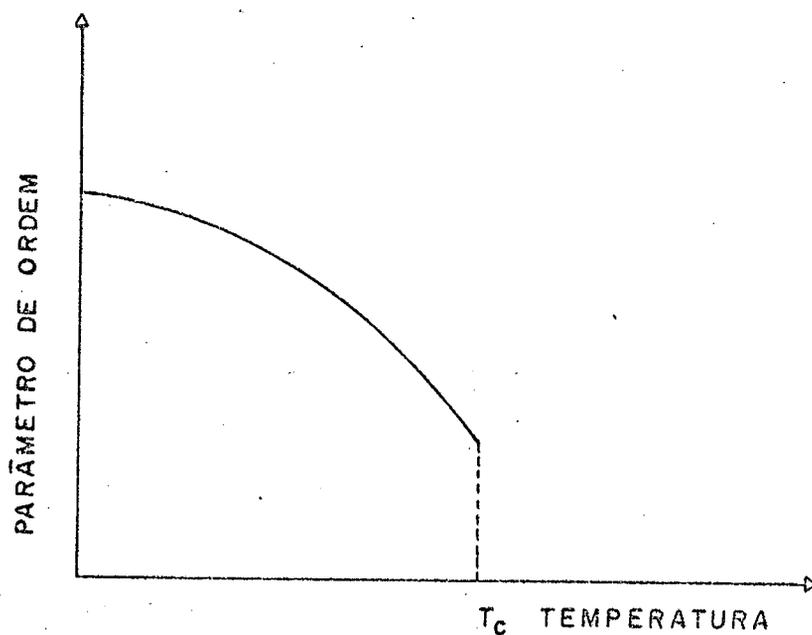
A função distribuição orientacional das moléculas na mesofase nemática, foi descrita por Priestley¹⁵ em termos de uma expansão em série de polinômios de Legendre e é dada por:

$$f(\cos \theta) = \sum_{l=\text{par}} \frac{2L+1}{2} \langle P_l(\cos \theta) \rangle P_l(\cos \theta) \quad (1)$$

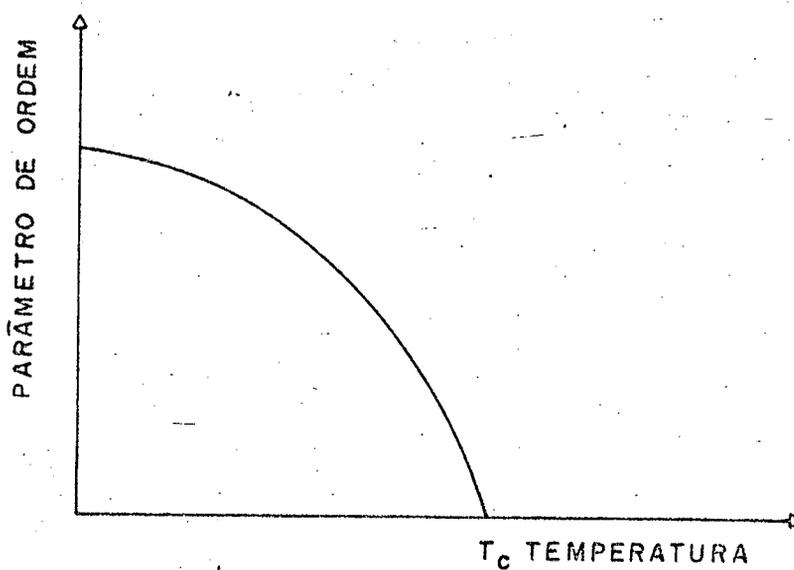
O parâmetro de ordem da mesofase nemática aparece no primeiro termo não trivial da expansão. Os termos sucessivos $P_l(\cos \theta)$ contêm valores médios dos polinômios de Legendre de maior ordem e podem ser pensados como parâmetros de ordem mais elevada.

No caso da mesofase esmético A, deve-se propor um parâmetro de ordem que descreve a tendência das moléculas em se orientar na direção preferencial e que também descreve a tendência dos centros de massa das moléculas estarem dispostos em camadas perpendiculares à direção preferencial. Wojtowicz¹⁶ desenvolveu um trabalho para escrever a função distribuição da mesofase esmético A.

Pelo exposto acima, conclue-se que esta função distribuição para a mesofase esmético A deve ser uma função de $\cos \theta$



4.A



4.B

FIGURA 4. - COMPORTAMENTO DO PARÂMETRO DE ORDEM

- (a) parâmetro de ordem em função da temperatura para uma transição de fase de primeira ordem.
- (b) parâmetro de ordem em função da temperatura para uma transição de fase de segunda ordem.

(orientacional) e de Z (translacional). Esta função distribuição pode ser expandida em uma série dupla de cosenos, devido a simetria que apresenta a mesofase esmétrico A.

$$f(\cos \theta, Z) = \sum_{\substack{L=0 \\ \text{par}}} \sum_{N=0} A_{LN} P_L(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi NZ}{d}\right) \quad (2)$$

onde: d = distância entre as camadas

A dependência angular de f em (θ) descreve a tendência das moléculas alinharem-se na direção preferencial.

A dependência de f em (Z) descreve a tendência dos centros de massa das moléculas formarem camadas perpendiculares à direção preferencial.

A função distribuição deve satisfazer a condição de normalização.

$$\int_{-1}^1 \int_0^d f(\cos \theta, Z) dZ d(\cos \theta) = 1 \quad (3)$$

Os coeficientes A_{LN} são obtidos quando multiplicamos ambos os lados da equação (2) por $P_k(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi MZ}{d}\right)$ e integramos empregando a ortogonalidade dos polinômios de Legendre.

$$A_{LN} = \frac{2L+1}{2d} \int_{-1}^1 \int_0^d P_L(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi NZ}{d}\right) f(\cos \theta, Z) dZ d(\cos \theta)$$

ou usa-se a definição do valor médio de uma função em relação a uma certa função distribuição:

$$\langle b \rangle = \int b(x) p(x) dx$$

que pode ser reconhecida na integral, fazendo;

$$b(x) = P_L(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi NZ}{d}\right)$$

$$p(x)dx = f(\cos \theta, Z) dZ d(\cos \theta)$$

Assim temos;

$$A_{OO} = \frac{1}{2d}$$

$$A_{ON} = \frac{1}{d} \langle \cos\left(\frac{2\pi NZ}{d}\right) \rangle \quad N \neq 0$$

$$A_{LO} = \frac{2L+1}{2d} \langle P_L(\cos \theta) \rangle \quad L \neq 0$$

$$A_{LN} = \frac{2L+1}{2d} \langle P_L(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi NZ}{d}\right) \rangle \quad L \neq 0 \quad N \neq 0$$

(4)

Nas equações acima pode se fazer as identificações

$\langle P_L(\cos \theta) \rangle$ parâmetro de ordem orientacional

$\langle \cos\left(\frac{2\pi NZ}{d}\right) \rangle$ parâmetro de ordem translacional

$\langle P_L(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi NZ}{d}\right) \rangle$ parâmetro de ordem misto, que descreve a correlação ou acoplamento entre os graus de ordem orientacional e translacional.

Estes três parâmetros de ordem, aparecem em todas as teorias publicadas sobre a mesofase esmétrico A, e por este motivo

são dados por símbolos particulares.

$$\eta = \langle P_2(\cos \theta) \rangle$$

$$\tau = \langle \cos\left(\frac{2\pi NZ}{d}\right) \rangle \quad (5)$$

$$\sigma = \langle P_2(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi NZ}{d}\right) \rangle$$

Assim temos que;

- no líquido isotrópico, $\eta = \tau = \sigma = 0$ ou desordem total.
- na mesofase nemático, $\eta \neq \tau = \sigma = 0$ ou ordem orientacional
- na mesofase esmético A, $\eta \neq 0 \tau \neq 0 \sigma \neq 0$ ou ordem orientacional e translacional

Para uma ordem perfeita todos os parâmetros tendem à unidade.

2.4 - RESULTADOS TEÓRICOS DA TEORIA DE McMILLAN

Em seu modelo teórico, Mcmillan obteve a equação (6) para o potencial médio de cada molécula, dentro da aproximação do campo médio. A equação é dada por:

$$V_1(\cos \theta) = -V_0 \left\{ \left[\alpha \tau \cos\left(\frac{2\pi Z}{d}\right) \right] + \left[(\eta + \alpha \sigma \cos\left(\frac{2\pi Z}{d}\right)) P_2 \cos \theta \right] \right\} \quad (6)$$

$$\text{onde: } \alpha = 2 \exp - \left(\frac{\pi r_0}{d} \right)^2 \quad (7)$$

r_0 é da ordem do comprimento da seção rígida central da molécula e determina o alcance da interação

V_0 e δ são constantes que caracterizam as intensidades das partes da interação.

Empregando este potencial pode-se calcular as propriedades termodinâmicas da função potencial de uma única molécula.

Os parâmetros de ordem η , τ e σ que aparecem na equação (6) são indeterminados. Pode-se realizar a determinação autoconsistente dos parâmetros de ordem e suas dependências com a temperatura, obtendo-se:

$$\eta = \int_0^1 \int_0^d P_2(\cos \theta) f_1(\cos \theta, Z) dZ d(\cos \theta)$$

$$\tau = \int_0^1 \int_0^d \cos\left(\frac{2\pi Z}{d}\right) f_1(\cos \theta, Z) dZ d(\cos \theta) \quad (8)$$

$$\sigma = \int_0^1 \int_0^d P_2(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi Z}{d}\right) f_1(\cos \theta, Z) dZ d(\cos \theta)$$

Partindo dos resultados obtidos em seu modelo teórico, Mcmillan calculou os parâmetros de ordem orientacional (η) e misto (σ) dados pela equação (8), assim como a entropia como função da temperatura para diversos valores de α (equação 7). Estes resultados são apresentados nos diagramas de fase da figura 5, extraído do trabalho de Mcmillan⁸. Observa-se que a temperatura de transição esmético A-nemático (ou colestérico) é uma função crescente de α e a curva T_{sn} (temperatura de transição esmética A-nemático) tende à curva T_{ni} (temperatura de transição nemático-isotrópico) em $\alpha = 0,98$.

A transição de fase emético A-nemático é de segunda ordem para $0.70 < \alpha < 0.98$ e de primeira ordem para $0.70 < \alpha < 0.98$. Na figura 6, igualmente extraída do trabalho de Wojtowicz¹⁷ está mostrado os parâmetros de ordem orientacional e misto em função da temperatura para três valores de α . Para $\alpha = 1.1$ (comprimento da cadeia alquil longo) η e σ variam descontinuamente na mesma temperatura, desaparecendo simultaneamente as ordens orientacional e translacional. Há então uma transição de fase de primeira ordem da mesofase esmética A diretamente para o líquido isotrópico. Para $\alpha = 0.85$ os parâmetros de ordem orientacional e misto apresentam uma descontinuidade na temperatura de transição emético A-nemático (T_{sn}) mas somente σ desaparece, η desaparece descontinuamente na temperatura de transição nemático-isotrópico (T_{ni}). O sistema apresenta uma transição de fase de primeira ordem emético A-nemático, seguida de outra transição de fase de primeira ordem nemático-isotrópico. Para $\alpha = 0.60$ (pequeno comprimento da cadeia alquil), σ desaparece continuamente na temperatura de transição emético A-nemático (T_{sn}). O parâmetro de ordem orientacional (η) mostra uma descontinuidade em inclinação nesta temperatura e em seguida desaparece continuamente em uma temperatura maior. Há então uma transição de fase de segunda ordem emético A-nemático, seguida pela transição de fase de primeira ordem nemático-isotrópico.

O modelo teórico prevê uma transição de fase de segunda ordem emético A-nemático para o quociente $T_{sn}/T_{ni} \leq 0.87$, onde a entropia de transição da fase (ΔS_n) é igual a zero e prevê uma transição de fase de primeira ordem, onde a entropia de transição não é zero, para valores de $T_{sn}/T_{ni} > 0.87$.

Baseados nos resultados de Mcmillan, diversos trabalhos⁹ 10,17 vêm sendo publicados com o objetivo de medir os parâmetros

de ordem do modelo teórico para as diversas séries homólogas. No presente trabalho está sendo medido o calor latente da transição colestérico-esmético A, para a mistura nonanoato-caproato de colestonerila com o objetivo de determinar o ponto tricrítico, fazendo variar a concentração dos compostos, pois segundo Alben⁷, a concentração das misturas binárias é uma relevante variável termodinâmica no estudo da transição em questão.

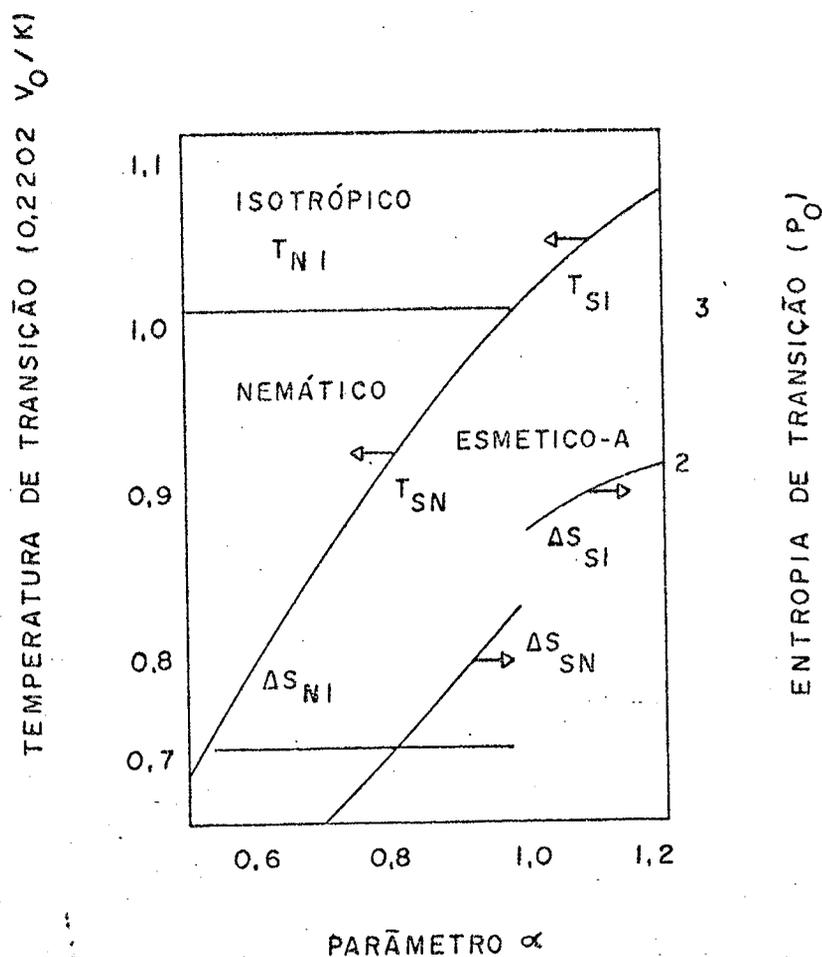


FIGURA 5 - Temperatura de Transição em unidades de $0,220V_0/K$ em função de parâmetro α e também a entropia de transição ΔS em unidades de $R_0 = 1,986 \text{ cal/Kmol}$ em função de α , onde R_0 é a constante dos gases ideais. T_{ni} , T_{sn} e T_{si} são as temperaturas da transição nemático-isotrópico, esmético A-nemático e esmético A-isotrópico respectivamente.

ΔS_{ni} , ΔS_{sn} e ΔS_{si} são as entropias de transição nemático-isotrópico, esmético A-nemático e esmético A-isotrópico, sendo que ΔS_{sn} se anula para $\alpha = 0,7$.

PARÂMETROS DE ORDEM ORIENTACIONAL E MISTO

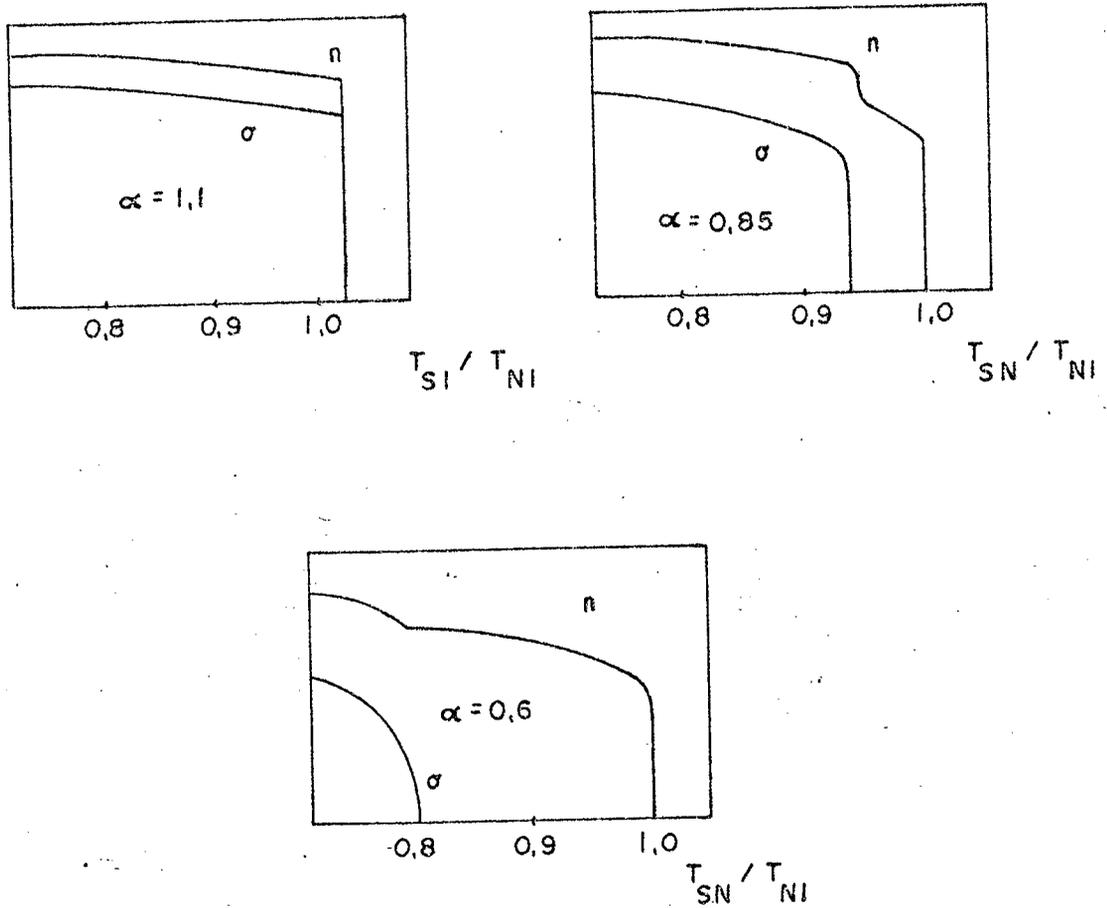


FIGURA 6 - Variação dos parâmetros de ordem orientacional (η) e misto (σ) com a temperatura reduzida $KT/0.2202$

$V_0 = T_{sn}/T_{ni}$ para três valores de α do modelo teórico de Mcmillan.

CAPÍTULO 3

3.1 - PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental do presente trabalho, foi realizada em duas etapas; na primeira etapa os compostos foram submetidos a processos de purificação seguidos do processo de preparo das amostras, e, em seguida, uma segunda etapa, foram efetuadas medidas de calor latente e temperatura de transição das amostras preparadas. Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos que são objetos de posterior discussão.

3.2 - PROCESSO DE PURIFICAÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS

Os compostos utilizados neste trabalho (nonanoato e caproato de colesterila) foram sintetizados pelo laboratório Aldrich.

O processo de purificação dos compostos consiste em dissolvê-los em um solvente adequado mediante aquecimento, filtrar a solução, deixá-la em repouso em média 8 horas para a recristalização. Recristalizada a solução, é filtrada a vácuo e os cristais são colocados em um recipiente contendo sílica-gel onde se faz vácuo durante um período de aproximadamente 12 horas, afim de que toda a unidade retida pelos cristais seja eliminada. Este processo teve ser repetido tantas vezes quantas se fizerem necessárias, até que seja obtida estabilidade na temperatura de fusão. O solvente utilizado neste processo foi o acetato de etila produzido pelo laboratório Merck; repetiu-se o processo de purificação três vezes pra cada composto, obtendo-se assim estabilidade nas temperaturas

de fusão dos compostos.

Foram preparadas 18 amostras de misturas binárias de nonanoato com caproato de colesterila, nas quais a proporção em peso dos compostos foi variada desde 100% de nonanoato (composto puro) até 55% de nonanoato + 45% de caproato em peso. Os pesos nas devidas proporções para as diversas amostras foram calculados e posteriormente pesados em uma balança analítica Mettler H51.

Para conseguir-se a homogeneidade nas misturas binárias, elas devem ser aquecidas lentamente até atingir a fase de líquido isotrópico, durante este procedimento, as amostras são agitadas afim de uniformizar a homogeneidade das misturas e então são deixadas à temperatura ambiente para a recristalização.

3.3 - PROCESSO DE MEDIDAS

Neste trabalho foram medidos calor latente das transições de fase isotrópico-colestérico e colestérico-emético A, bem como as temperaturas destas transições.

As temperaturas das transições foram obtidas com auxílio de um sistema constituído por um microscópio de polarização ao qual é acoplado um controlador de temperatura, o qual possibilita a variação e o controle da temperatura. Um esquema deste sistema é apresentado na figura 7.a. As medidas foram feitas preparando-se uma lâmina com amostras que é introduzida no forno, onde através do controlador de temperatura se faz variar a temperatura, e através do microscópio é possível observar as transições de fase, que são identificadas pela mudança de textura do cristal, registrando-se assim a temperatura de transição no controlador.

Estas medidas foram feitas em média cinco vezes para cada transição, com isto obtendo-se maior confiabilidade nos dados.

As medidas de calor latente das transições foram feitas utilizando-se um calorímetro diferencial de varredura (DSC 2) . Primeiramente o calorímetro foi calibrado. A calibração do aparelho¹⁸, consiste em determinar a correção que deve ser feita afim de se obter a real temperatura de transição e a determinação da constante do aparelho. Na correção da temperatura, foram medidas as temperaturas de fusão do índio e do estanho, com uma velocidade de aquecimento igual a 10°C/min, registrou-se uma diferença da ordem de 0.005°C na temperatura observada em relação aos valores da literatura.

A equação de correção para as medidas de temperaturas de transição é dada por:

$$T_v = T_o + C \frac{dT}{dt} + D \quad (9)$$

onde: T_v = temperatura real da transição

T_o = temperatura observada

$\frac{dT}{dt}$ = velocidade de aquecimento ou resfriamento

C e D constantes a serem determinadas em função de $\frac{dT}{dt}$

para $\frac{dT}{dt} = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ tem-se; $C = 0.13$ e $D = 2.4$.

Para a determinação da constante do aparelho, foram usadas duas amostras padrão, o índio e o estanho. Com a primeira amostra é determinada a constante do aparelho, usando-se para isso o valor teórico do calor latente de fusão do composto. Com a segunda amostra calcula-se o calor latente de fusão através da equação

10 e verifica-se o erro existente entre os dados teóricos sobre a amostra e os obtidos experimentalmente. O valor determinado para a constante do aparelho foi $K = 25.17$ e o erro relativo foi da ordem de 1.2%.

Calibrando o instrumento, foram feitas as medidas das amostras. Este processo consiste em preparar uma amostra de massa conhecida que é fechada dentro de uma capsula de alumínio e depositada no forno do calorímetro. A amostra é aquecida até atingir o estado de líquido isotrópico, em seguida inicia-se o processo de varredura resfriando-se a amostra até uma temperatura abaixo da temperatura de transição de fase colestérico-esmético A. Este processo de varredura é registrado em um termograma através de um registrador acoplado ao calorímetro (figura 7.b). As transições de fase registradas no termograma tem a forma de um pico, isto é, são variações na linha base. As áreas medidas sob estes picos são proporcionais ao calor latente das transições de fase, podendo-se observar pelas figuras 8 e 9 as variações destas áreas para as amostras utilizadas. As áreas correspondentes as transições de fase foram medidas com auxílio de um planímetro. A determinação dos valores do calor latente das transições são obtidos através da equação abaixo¹⁸:

$$H = \frac{K \times A \times R}{W \times S} \quad (10)$$

onde: K = constante do aparelho

A = área sob o pico de transição (unidade arbitraria)

R = sensibilidade do aparelho (mcal/seg)

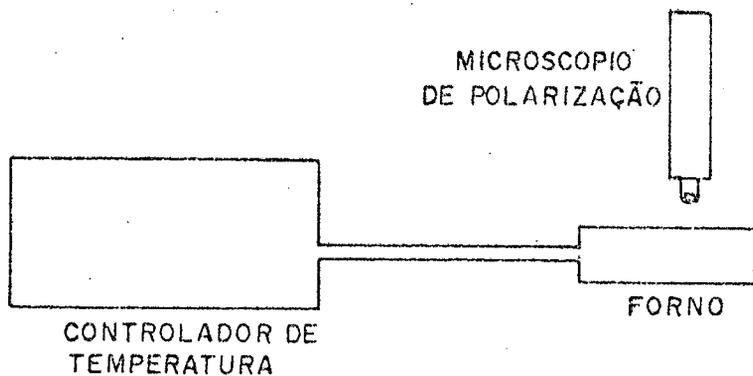
W = massa da amostra (mg)

S = velocidade do papel no registrador (nm/min)

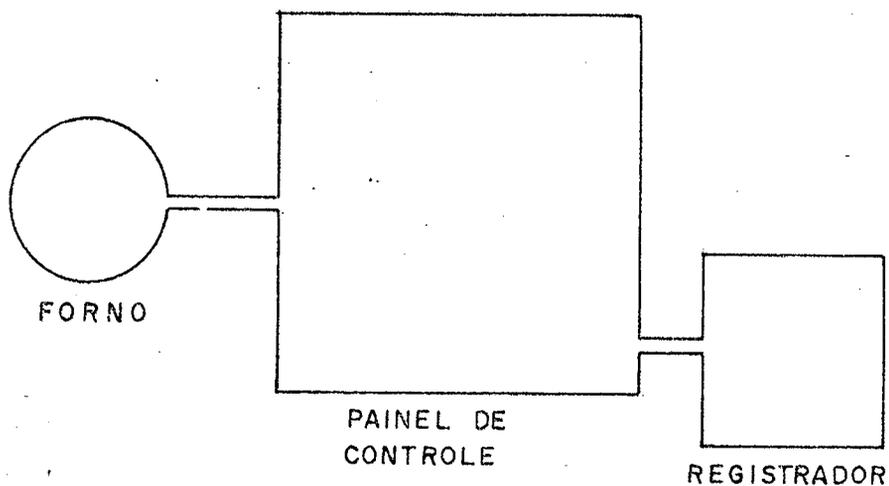
H = calor latente da transição (cal/g)

Medidas do calor latente da transição colestérico-esmé-tico A, foram feitas usando o calorímetro, resfriando-se e aquecendo-se as amostras. Quando comparadas, estas medidas apresentam sensíveis diferenças. O calor latente de transição, calculado quando a amostra é aquecida, registra valores ligeiramente superiores que o calculo quando a amostra é resfriada. O comprimento da variação da linha base é diferente nos dois casos.

Comparadas estas medidas, constata-se que esta diferença de comportamento torna-se mais evidente a medida em que aumenta a concentração de caproato na mistura. Quando a concentração de caproato é de 35% na amostra, a linha base varia continuamente sem nenhum pico durante a transição sendo a amostra resfriada, porém, quando a amostra é aquecida, a linha base apresenta uma descontinuidade acompanhada de um pico. O intervalo de tempo e de temperatura gasto na transição é diferente nos dois casos. Quando resfriando-se a amostra, a transição ocorre em um intervalo de tempo maior que quando a amostra é resfriada, e, conseqüentemente o intervalo de temperatura também é maior. Esta diferença torna-se maior a medida em que aumenta a concentração de caproato na mistura. Observações feitas com o microscópio, afim de determinar a temperatura da transição de fase apresentaram discordâncias. Quando para o composto puro ou para concentrações de caproato até de ordem de 25%, as temperaturas medidas com auxílio do microscópio coincidem com as temperaturas medidas com auxílio do calorímetro. Observa-se que a medida em que aumenta a concentração de caproato na mistura, estas medidas diferem entre si de maneira cada vez mais significativas. As temperaturas observadas com auxílio do microscópio são maiores que as registradas no calorímetro,



7.A



7.B

FIGURA 7 - DIAGRAMA DOS EQUIPAMENTOS

7.a - Diagrama de funcionamento do sistema do microscópio de polarização com o controlador de temperatura.

7.b - Diagrama de funcionamento do calorímetro diferencial de varredura (DSC 2).

esta diferença varia para as diferentes amostras, para a amostra de 65% de nonanoato + 45% de caproato a diferença observada é da ordem de 4°C.

McMillan¹⁹, fez medidas de intensidade de espalhamento de Bragg que é proporcional a τ^2 em nonanoato de colest^{er}ila e miristato de colest^{er}ila. Ele observou para o nonanoato uma diferença nos valores obtidos no entorno da transição de fase colest^{er}ico-esmético A quando a amostra era aquecida e resfriada. Quando aquecida, os valores obtidos foram maiores que quando resfriada. Ele observou que esta histerese que o composto apresenta, depende da velocidade de resfriamento. Observando as curvas dos termogramas, esta diferença entre o aquecimento e o resfriamento das amostras cresce a medida em que diminui o calor latente de transição. McMillan não observou estas diferenças para o miristato de colest^{er}ila que apresenta um calor latente de transição colest^{er}ico-esmético A maior do que o nonanoato de colest^{er}ila. Esta diferença torna-se mais acentuada quando a transição é de segunda ordem.

É conveniente observar que após terem sido registradas estas diferenças nas medidas, as mesmas foram desprezadas, e os dados aqui apresentados foram todos obtidos quando as amostras eram resfriadas, isto é, após ter atingida a fase de líquido isotrópico, inicia-se o processo de resfriamento das amostras registrando-se as transições de fase. Convencionou-se desta forma, considerando que o composto utilizado (nonanoato de colest^{er}ila) é monotrópico na mesofase esmético A, isto é, esta mesofase só aparece quando o composto é resfriado após haver atingido a fase de líquido isotrópico. O fato de terem sido desprezadas as diferenças observadas, não diminuem seu grau de importância e atenção que elas merecem, fica entendido que, um trabalho futuro para inves

tigar esta histerese que o composto apresenta, é de muita importância para a compreensão destas diferenças.

TABELA I

AMOSTRA	W (mg)	R (mcal/s)	S (mm/min)	Ve (°C/min)	A (unid. arbitrária)
100% NT	3,76 40,24	0,5	80	2,5	6,0 38,60
90%NT + 10%CT	4,23 37,49	0,5	80	2,5	6,90 26,60
80%NT + 20%CT	5,34 39,99	0,5	80	2,5	8,80 20,90
78%NT + 22%CT	4,88 32,89	0,5	80	2,5	7,30 15,70
76%NT + 24%CT	4,67 36,01	0,5	80	2,5	7,40 16,30
75%NT + 25%CT	3,85 37,94	0,5	80	2,5	5,40 17,60
74%NT + 26%CT	7,29 38,31	0,5	80	2,5	10,35 14,80
73%NT + 27%CT	5,36 25,26	0,5	80	2,5	7,85 9,60
72%NT + 28%CT	7,22 32,87	0,5	80	2,5	11,60 12,50
71%NT + 29%CT	9,04 31,32	0,5	80	2,5	13,50 10,50
70%NT + 30%CT	9,93 25,40	0,5	80	2,5	15,57 7,70
69%NT + 31%CT	8,12 28,15	0,5	80	2,5	12,97 8,90
68%NT + 32%CT	6,55 30,25	0,5	80	2,5	9,57 7,50
67%NT + 33%CT	3,82 29,33	0,5	80	2,5	5,00 6,80
66%NT + 34%CT	3,80 22,18	0,5	80	2,5	5,20 4,20
65%NT + 35%CT	4,36 32,20	0,5	80	2,5	6,06 -0-
60%NT + 40%CT	6,08 28,16	0,5	80	2,5	9,00 -0-
55%NT + 45%CT	8,66 26,83	0,5	80	2,5	14,22 -0-

obs. Nas colunas W (mg) e A, o valor acima corresponde a transição colestérico-co-isotrópico e o valor abaixo a transição esméctico-A- colest.

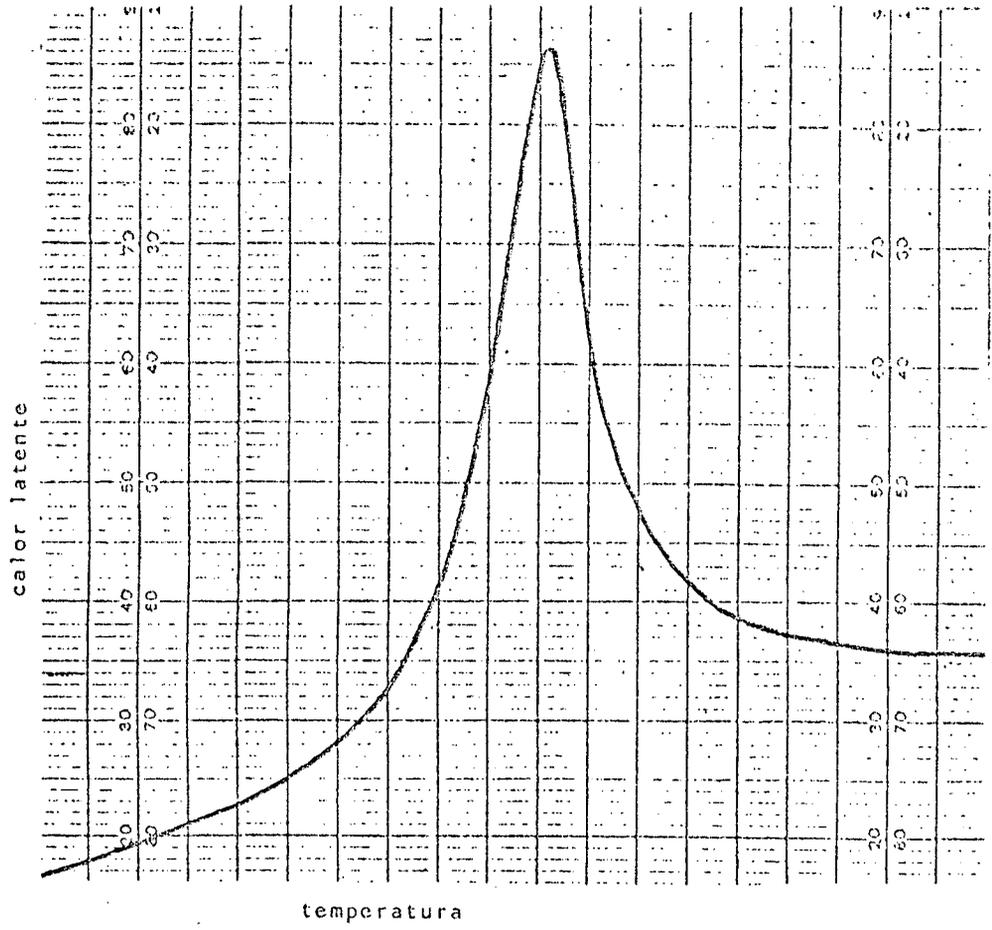
TABELA II

AMOSTRA	$H_{T_{ci}}$ (cal/g)	$H_{T_{sc}}$ (cal/g)	T_{cl} (K)	T_{sc} (K)	T_{sc} / T_{ci}
100% NT	0.25	0.15	364,0	345,9	0.950
90% NT + 10% CT	0.26	0.11	365,0	342,0	0.939
80% NT + 20% CT	0.26	0.08	365,0	340,1	0.932
78% NT + 22% CT	0.23	0.07	365,0	338,0	0.926
76% NT + 24% CT	0.25	0.07	365,3	337,4	0.924
75% NT + 25% CT	0.22	0.07	366,0	336,8	0.920
74% NT + 26% CT	0.22	0.06	366,0	335,8	0.917
73% NT + 27% CT	0.23	0.05	366,0	336,0	0.918
72% NT + 28% CT	0.25	0.05	366,0	335,4	0.916
71% NT + 29% CT	0.23	0.05	366,0	335,9	0.918
70% NT + 30% CT	0.25	0.04	366,2	334,4	0.913
69% NT + 31% CT	0.25	0.04	366,3	334,1	0.912
68% NT + 32% CT	0.23	0.03	366,4	334,1	0.912
67% NT + 33% CT	0.21	0.03	366,5	333,9	0.911
66% NT + 34% CT	0.21	0.02	366,5	332,9	0.908
65% NT + 35% CT	0.22	-0-	366,6	332,9	0.908
60% NT + 40% CT	0.23	-0-	367,0	330,3	0.900
55% NT + 45% CT	0.26	-0-	367,4	329,4	0.897

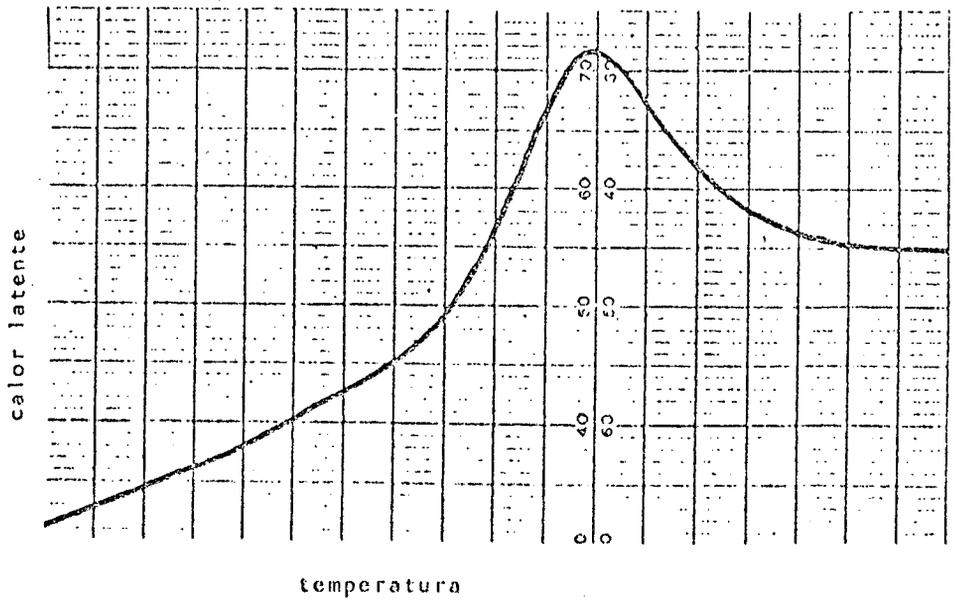
As temperaturas T_{ci} e T_{sc} foram observadas com auxílio do microscópio. Esta tabela contém dados referentes aos gráficos e diagramas de fase apresentados nas figuras, 10, 11, 12, 13 e 14.

FIGURA 8 - TERMOGRAMAS DAS MISTURAS BINÁRIAS EM RESFRIAMENTO

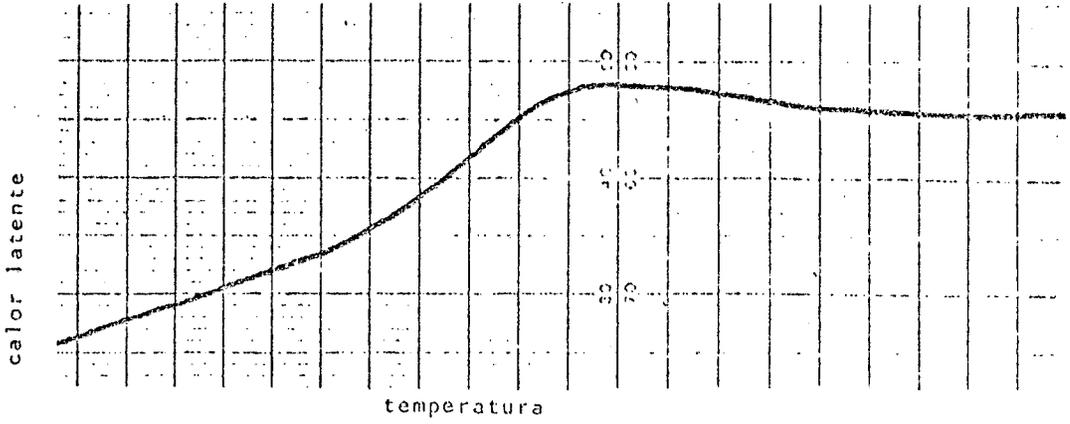
- (a) Termograma da amostra 100% NT
- (b) Termograma da amostra 80% NT + 20% CT
- (c) Termograma da amostra 70% NT + 30% CT
- (d) Termograma da amostra 65% NT + 35% CT
- (e) Termograma da amostra 55% NT + 45% CT



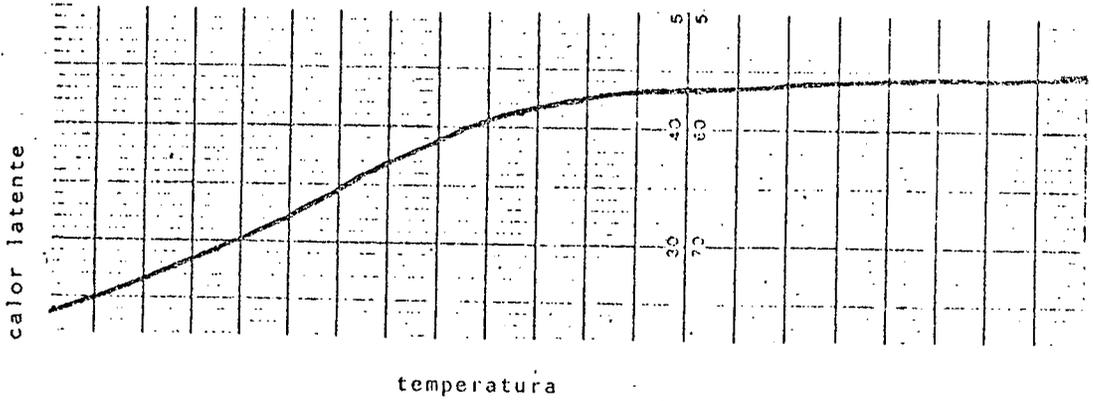
8.A



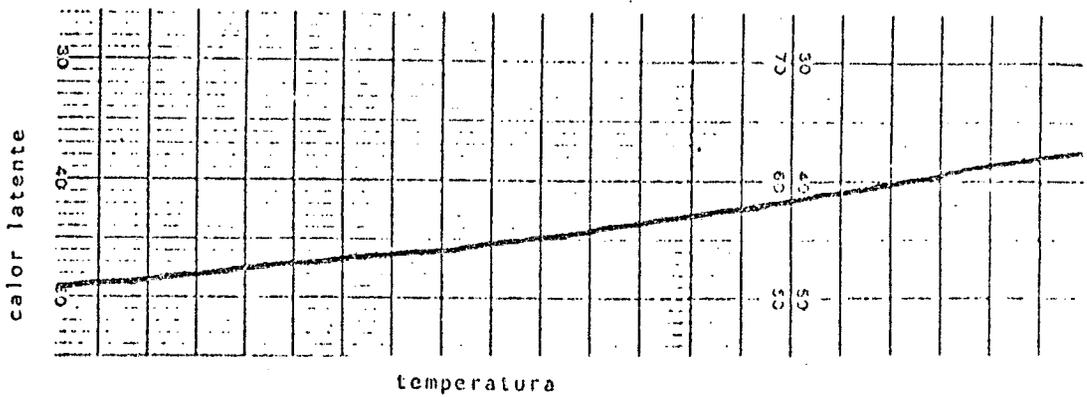
8.B



8.C



8.D



8.E

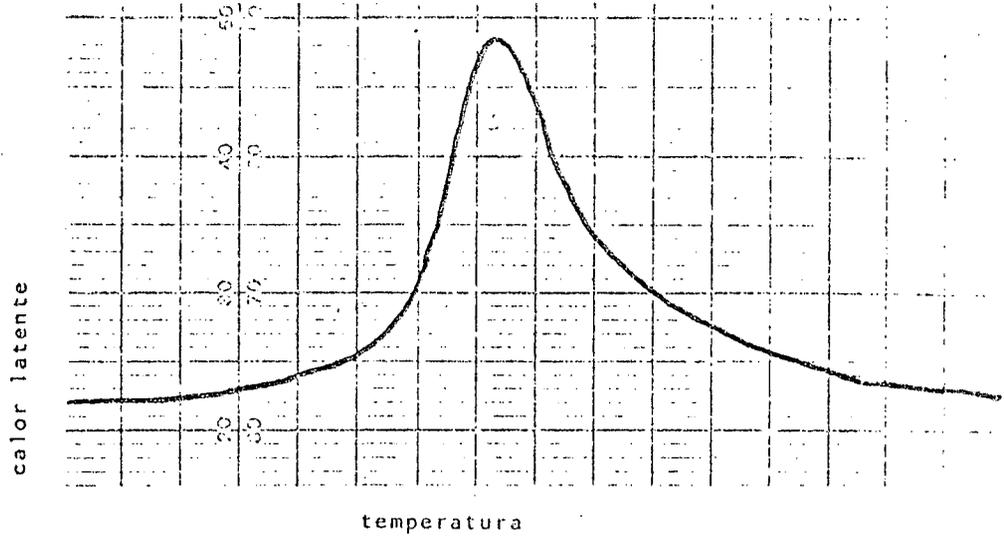
FIGURA 9 - TERMOGRAMAS DAS MISTURAS BINÁRIAS

- a) Termogramas da amostra 100% NT
 - a₁ - amostra sendo resfriada
 - a₂ - amostra sendo aquecida

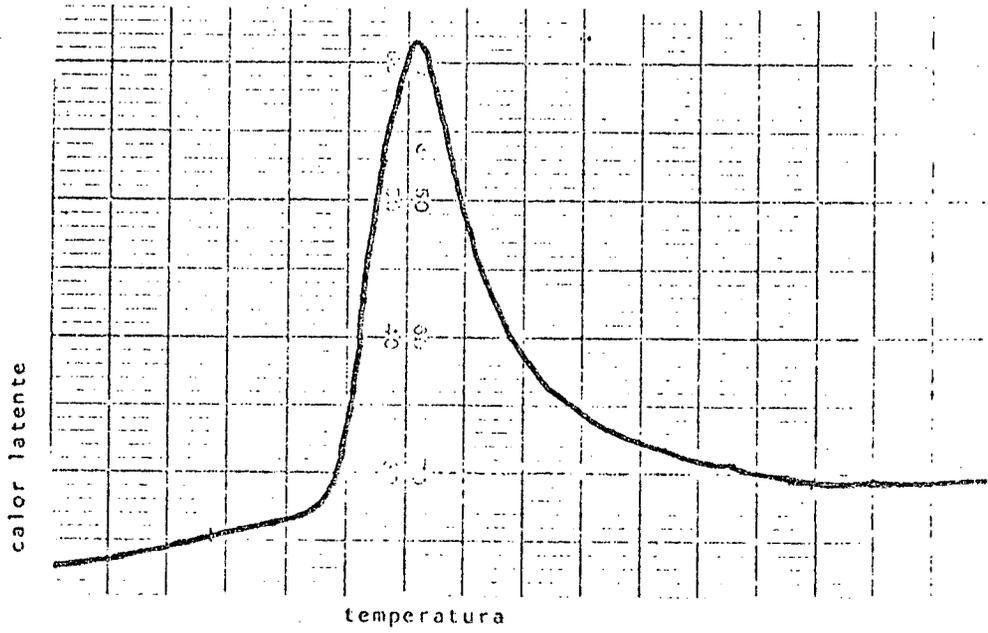
- b) Termogramas da amostra 80% NT + 20% CT
 - b₁ - amostra sendo resfriada
 - b₂ - amostra sendo aquecida

- c) Termogramas da amostra 65% NT + 35% CT
 - c₁ - amostra sendo resfriada
 - c₂ - amostra sendo aquecida

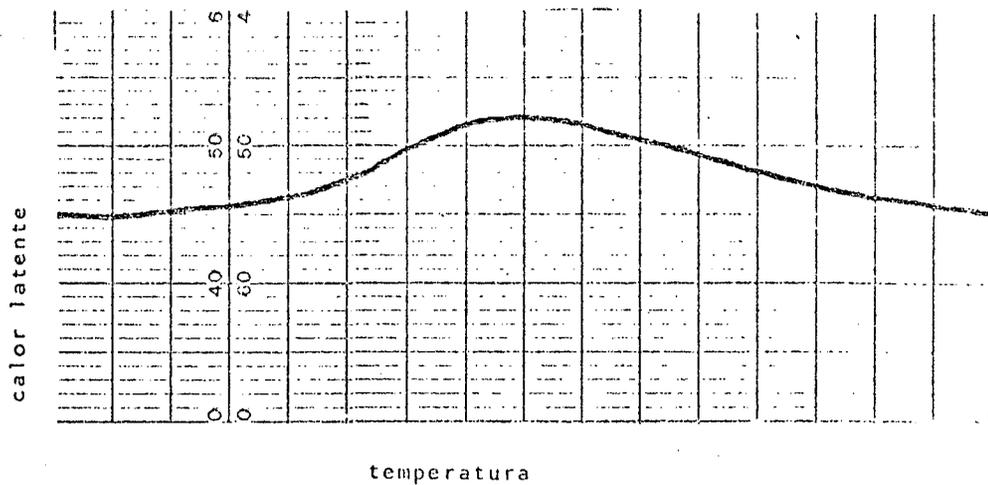
- d) Termogramas da amostra 55% NT + 45% CT
 - d₁ - amostra sendo resfriada
 - d₂ - amostra sendo aquecida



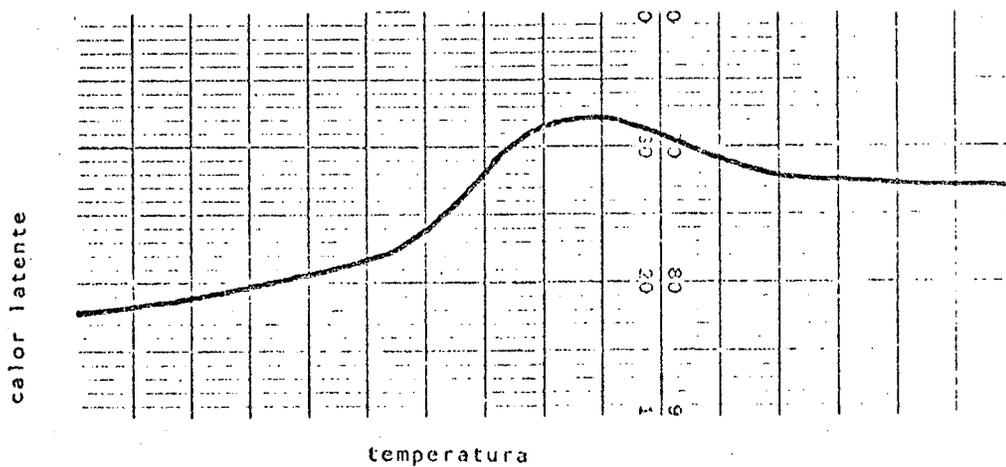
9 A₁



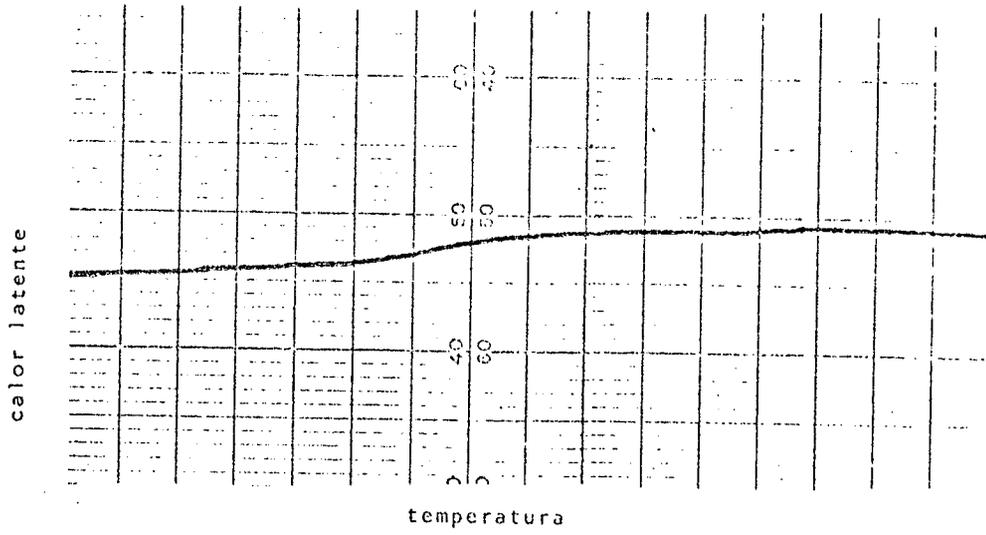
9 A₂



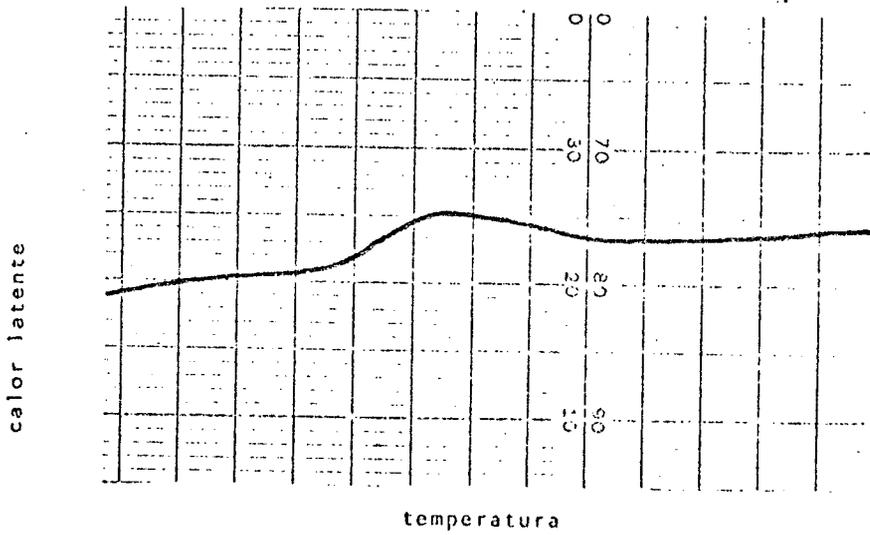
9 B₁



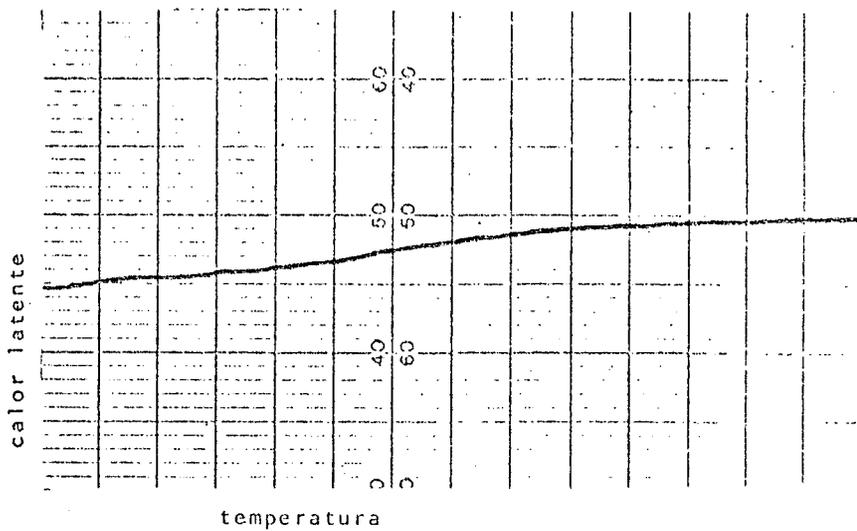
9 B₂



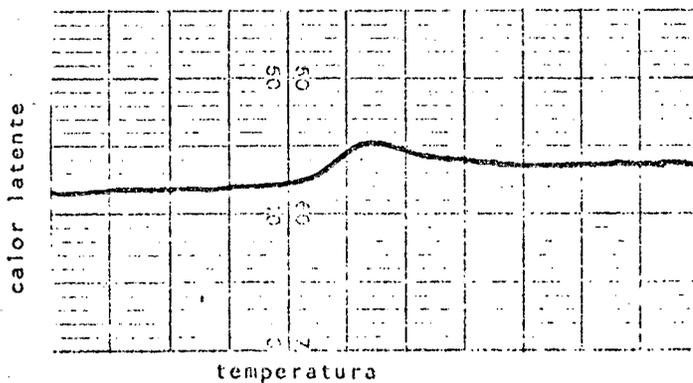
9 c₁



9 c₂



9 D₁



9 D₂

CAPÍTULO 4

4.1 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O diagrama de fases apresentado na figura 10 mostra que, a temperatura de transição colestérico-esmético A descreve a medida em que a concentração de caproato aumenta na mistura, ao passo que na transição isotrópico-colestérico ocorre o inverso, a temperatura aumenta, porém de forma menos acentuada. Este comportamento das temperaturas de transição de fases pode ser explicado considerando que; podemos atribuir ao caproato e característica de impureza agindo sobre o nonanoato, ocasionando variações nas temperaturas de transição para as diferentes proporções das misturas, pode-se ainda considerar que o caproato quanto misturado com o nonanoato provoca uma redução no comprimento do tamanho médio da cadeia alquil, o que ocasiona a elevação da temperatura na transição isotrópico e a diminuição na temperatura de transição colestérico-esmético A. A experiência tem demonstrado que as impurezas influem nas temperaturas de transição, fazendo-as variar ou até mesmo deixando de existir. O comprimento do diagrama de fases aqui apresentado tem boa concordância com outros trabalhos publicados^{19,20}.

A figura 12 mostra que, quando a temperatura reduzida $T_{sc}/T_{ci} = 0.90$, há uma mudança de transição de fase de primeira para segunda ordem, ao passo que o modelo teórico prevê esta mudança para $T_{sc}/T_{ci} = 0.87$. A figura 13 mostra que para $T_{sc}/T_{ci} = 0,90$ a mistura correspondente é 65% NT + 35+ CT, e este é o ponto central das discussões deste trabalho.

Analisando os termogramas das amostras, apresentados na

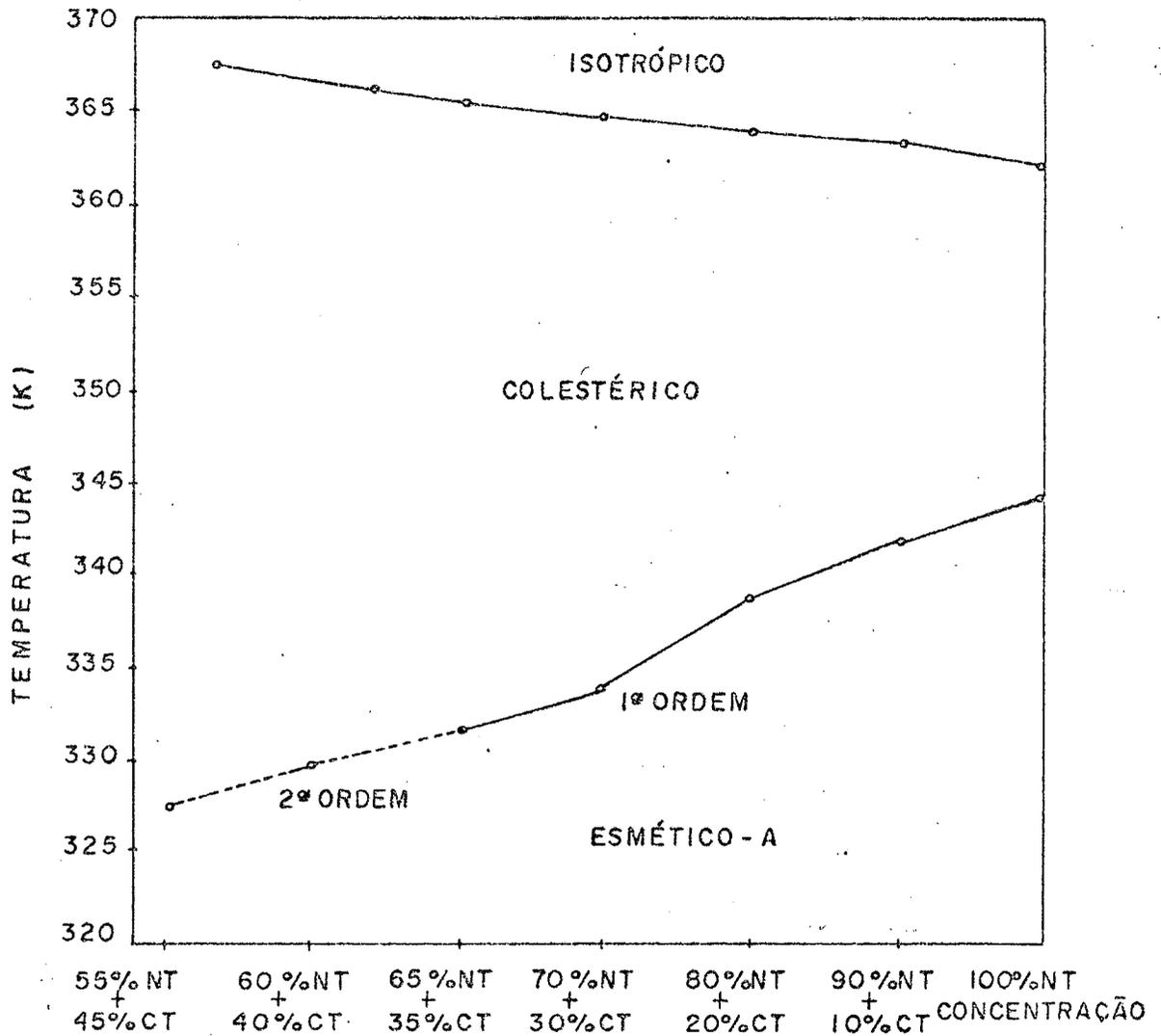


FIGURA 10 - Diagrama de fases da mistura nonanoato de colesteri - la-caproato de colesterila.

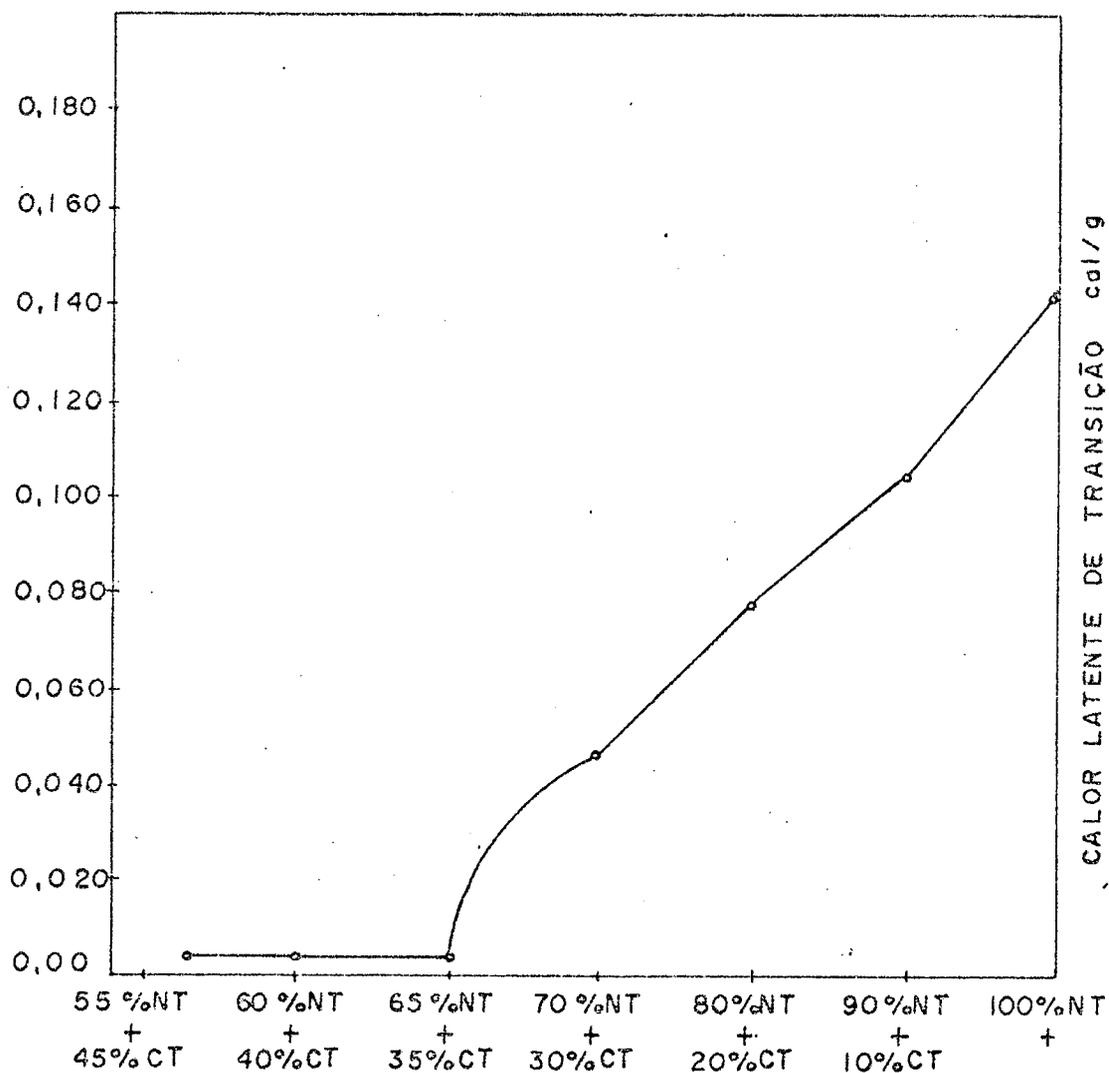


FIGURA 11 - Diagrama representando a concentração das misturas em função do calor latente da transição colestérico-esmé tico A.

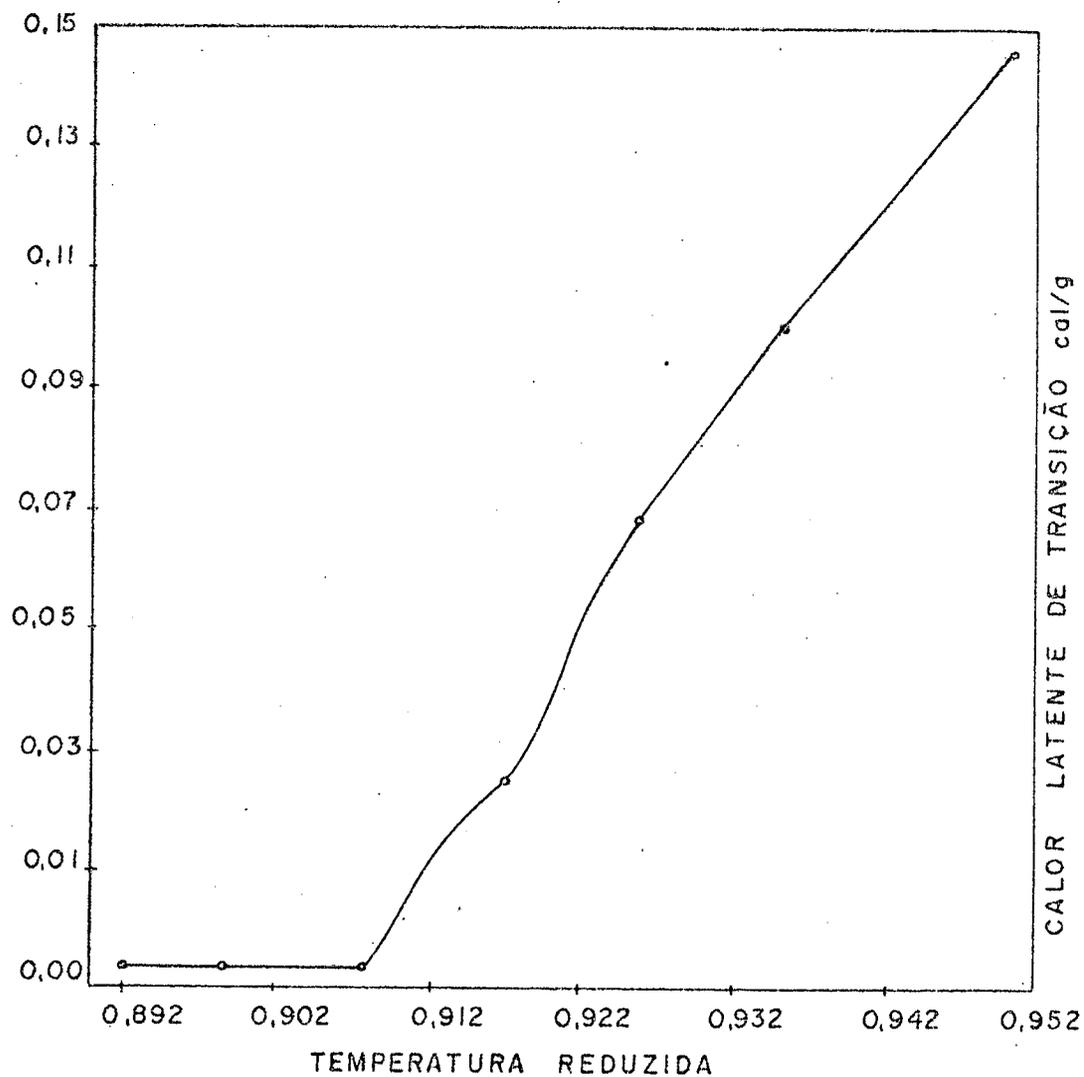


FIGURA 12 - Gráfico da temperatura como função do calor latente da transição de fase colestérico-esmético A.

figura 8, observa-se que; em (a) e (b) apresentam áreas bem definidas abaixo das curvas das transições, o que confirma uma contribuição para o calor latente, indicando serem estas transições de primeira ordem. Em (c) determina-se uma área abaixo da curva de transição, há porém uma fraca descontinuidade na linha base o que revela haver tendência para uma transição de segunda ordem, embora seja uma transição de primeira ordem. Em (d) e (e) são evidenciadas variações nas linhas base, não foi possível obter área alguma nestas transições que contribuíssem com o calor latente. Estas características que são de uma transição de segunda ordem, induz a conclusão de que estas são transições de fase de segunda ordem.

Os resultados obtidos são agora comparados com os resultados teóricos obtidos por Mcmillan⁸ em seu trabalho. Inicialmente foram calculadas as entropias das transições colestérico-esmé-tico A para as misturas.

A figura 15 apresenta uma comparação entre as entropias das transições experimentais e teóricas. A curva (a) representa os resultados obtidos por Mcmillan. A curva (c) refere-se aos dados obtidos para as diversas misturas no presente trabalho. Observa-se que o comportamento da curva experimental corresponde aos resultados do modelo teórico, embora a entropia da transição experimental decresça mais rapidamente com o decréscimo da razão T_{sc}/T_{ci} do que na entropia da transição teórica.

Este trabalho difere do resultado teórico, que é menor que o experimental obtido. Diversos trabalhos, tem apresentado diferenças maiores ou menores que esta aqui observada, citando - se entre trabalhos publicados alguns como; J. R. Fernandes e S. Venugopalan¹⁰ que encontraram $T_{sc}/T_{ci} = 0,94$ para a série homóloga do

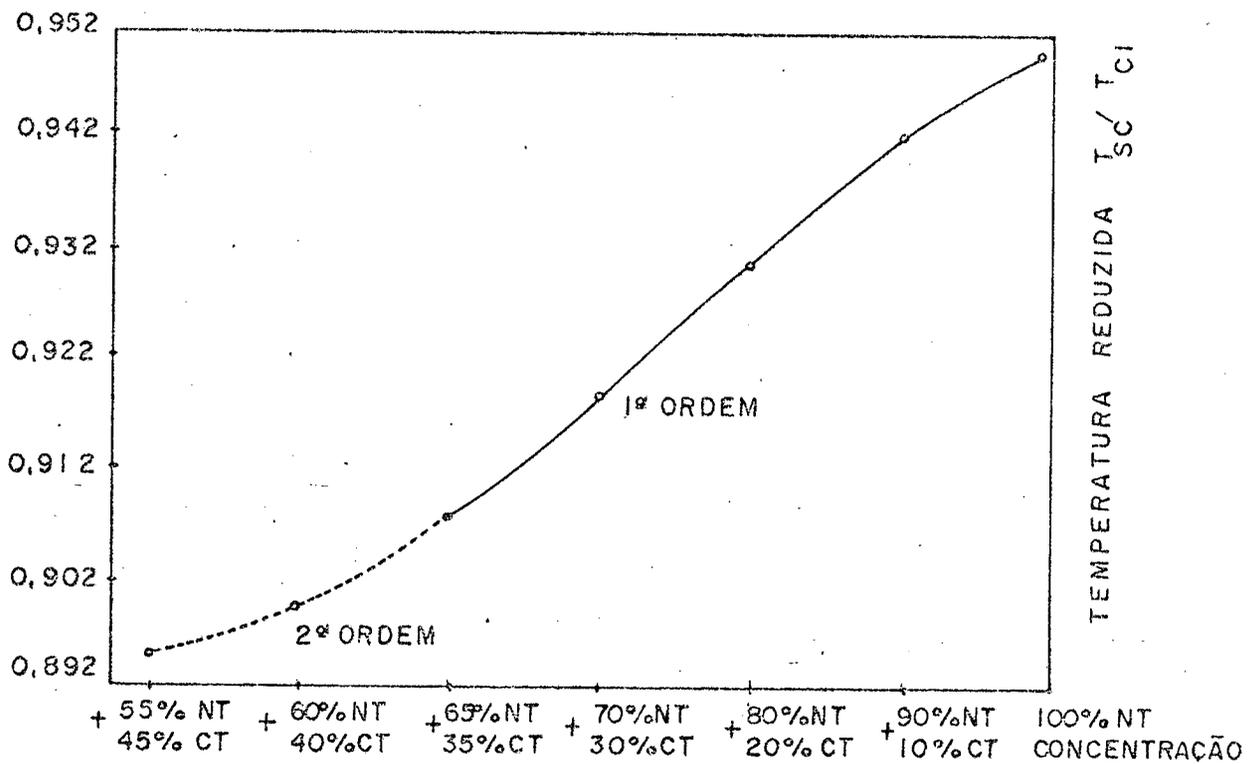


FIGURA 13 - Gráfico da concentração em função da temperatura reduzida T_{sc}/T_{ci} .

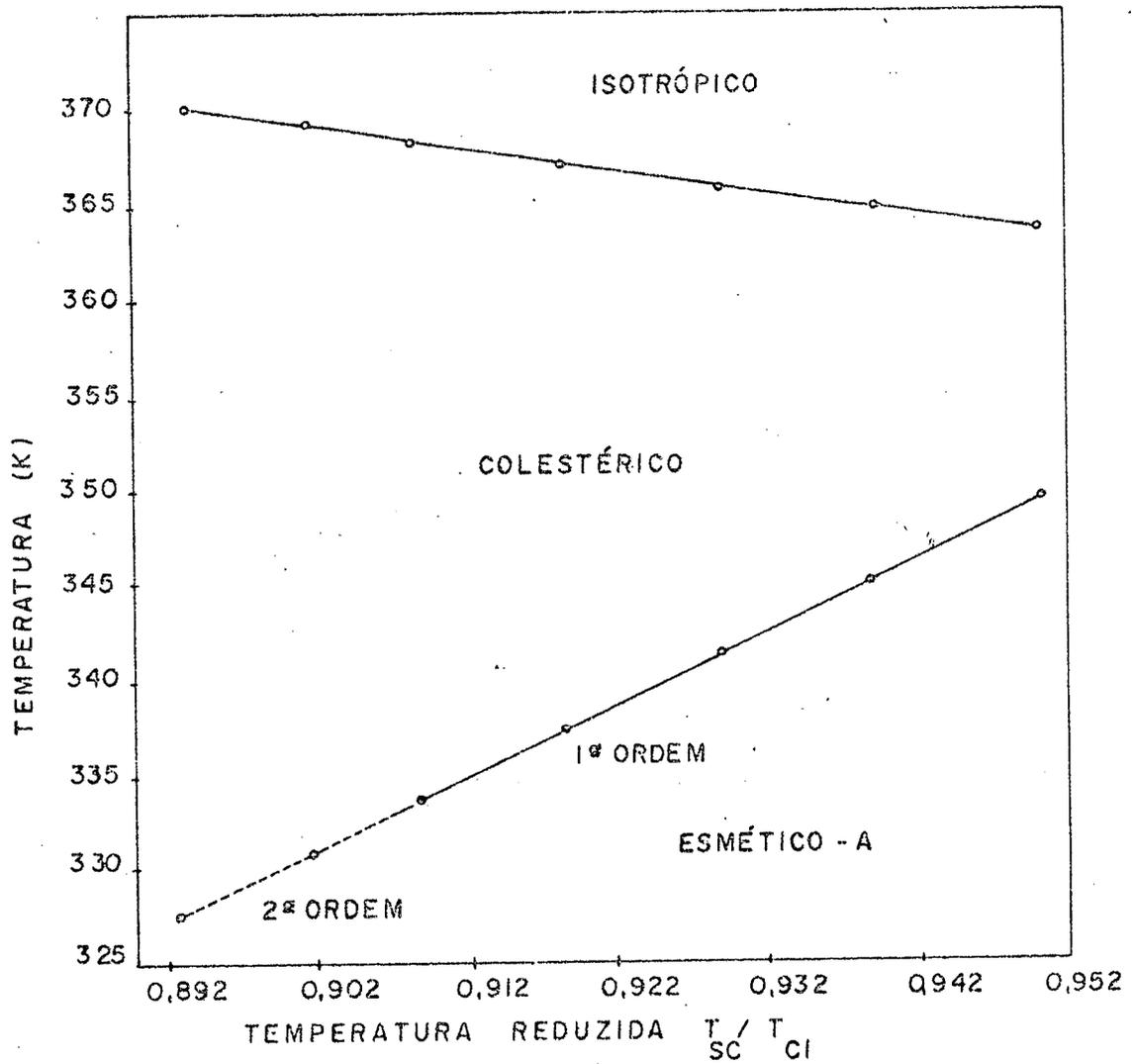


Figura 14 - Diagrama de fases da mistura nonanoato-caproato de co lesterila - Temperatura reduzida T_{sc}/T_{ci} em função da temperatura de transição.

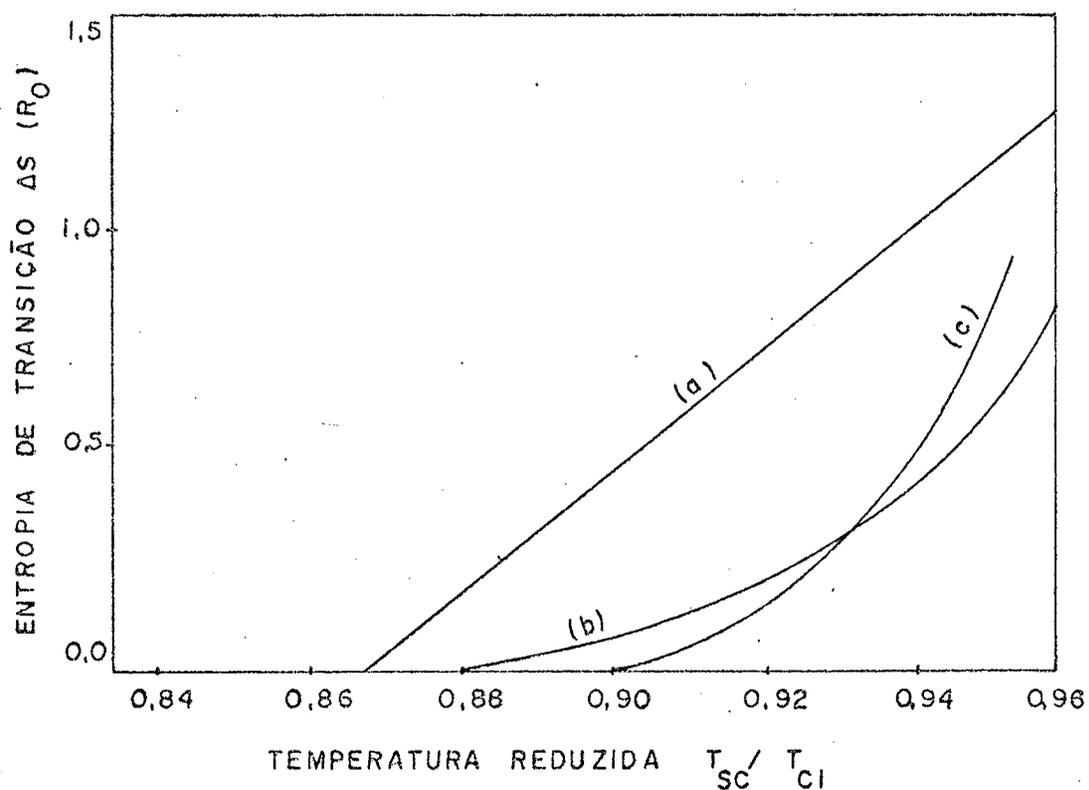


Figura 15 - Gráfico da entropia de transição colestérico-esmético A em função da temperatura reduzida T_{sc}/T_{ci} .
 curva (a) representa o modelo teórico
 curva (b) extraída da teoria de Lee e colaboradores
 curva (c) representa os dados obtidos experimentalmente para as misturas dos compostos colestéricos.

n-OMCPC, Johnson e outros⁹ obtiveram $T_{sc}/T_{ci} = 0.96$ para outra série homóloga, M. F. Achard¹⁷ trabalhando com misturas binárias encontrou $T_{sc}/T_{ci} = 0.90$, Daniels e Keyes²¹ obtiveram $T_{sc}/T_{ci} = 0.88$ correspondente a uma pressão de 2.66 Kbar, em óleo carbonato colesterico e Palangana¹¹ trabalhando com a série dos n-alcanoatos de colesterila obteve $T_{sc}/T_{ci} = 0.91$.

Procurando justificar as diferenças existentes entre os experimentos realizados com as diferentes séries homólogas J. R. Fernandes¹⁰ atribui estas diferenças às variações entre o tamanho da parte central rígida das moléculas mesogênicas que influenciam na determinação do ponto tricrítico observado em cada série. Por outro lado, as diferenças observadas nas curvas experimentais e teóricas representadas na figura 15, podem ser explicadas baseadas nas limitações impostas pelo modelo teórico, bem como pelas aproximações feitas. Ressaltam-se as seguintes considerações feitas por Mcmillan:

a - as moléculas são rígidas, implicando assim que os movimentos internos não afetam a transição de fase.

b - somente as forças anisotrópicas contribuem para a estabilidade da mesofase esmético A.

c - o potencial intermolecular pode ser tratado dentro da aproximação do campo médio não considerando interações de curto alcance e efeitos de flutuações do parâmetro de ordem.

d - o aumento do tamanho da cadeia alquil não interfere na interação usada no modelo mas apenas implica em um maior espaçamento entre as moléculas e conseqüentemente em um aumento no valor do parâmetro α .

Observou-se uma boa concordância entre a curva experimental aqui obtida e a curva teórica proposta na teoria de Lee e

outros²², embora o seu valor obtido $T_{sc}/T_{ci} = 0.88$ está abaixo do resultado deste trabalho, porém bem próximo do valor obtido por Mcmillan. Lee e outros, propuseram uma teoria baseada na teoria do campo médio, sendo que a termodinâmica do problema foi fundamentada no princípio variacional para a transição esmético A-nemático, esta teoria apresenta boa aproximação com os resultados obtidos neste trabalho em termos das curvas experimentais e teórica. Segundo Wojitowicz²³, esta aproximação pode ser válida devida a consideração da constante característica da parte do potencial de curto alcance, introduzido por Mcmillan em seu segundo trabalho¹⁹ para desacoplar parcialmente os parâmetros de ordem orientacional e translacional. Convém registrar que, no referido trabalho, as entropias e as temperaturas de transição de fase não foram registradas por Mcmillan o que impossibilita uma comparação com os resultados obtidos no presente trabalho.

CAPÍTULO 5

5.1 - CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi estudado experimentalmente a mistura binária de nonanoato de colesterila com caproato de colesterila, com o propósito de determinar o ponto tricrítico na transição de fase monotrópica colestérico-esmético A usando um calorímetro diferencial de varredura. Os resultados aqui obtidos das medidas de calor latente da transição colestérico-esmético A, foram discutidos e comparados com a teoria de Mcmillan e com outros trabalhos publicados, e observou-se uma boa concordância entre eles, conforme relatório no capítulo anterior.

Partindo dos dados experimentais, observa-se que, quando a concentração de caproato é maior que 35% na mistura binária, o calor latente da transição colestérico-esmético A desaparece (fig.11), o que indica ser esta uma transição de fase de segunda ordem. Das discussões, análises e comparações feitas, pode-se prever a existência do ponto tricrítico nas vizinhanças do ponto correspondente a temperatura reduzida $T_{sc}/T_{ci} = 0.90$ relativo a concentração de 35% de caproato (figuras 10 e 11).

Deve-se lembrar que os resultados aqui apresentados foram todos obtidos quando a amostra era resfriada. Propõe-se que, um trabalho no qual estas medidas sejam consideradas quando a amostra é aquecida, seja de grande importância para que possam ser compreendidas as diferenças observadas neste trabalho, citadas no capítulo 3.

Embora tenha sido investigado um grande número de amostras, com diferentes concentrações, procurando com isto variar

continuamente o comprimento médio da cadeia alquil, afim de melhor poder determinar o ponto tricrítico, fica entendido que outros estudos acerca de parâmetros físicos, sejam de fundamental importância para que melhor possa ser compreendida a transição de fase em questão. Estudos sobre medidas de calor específico, expoentes críticos, flutuações nas concentrações e no parâmetro de ordem nas vizinhanças do ponto tricrítico, poderão ser de grande interesse.

BIBLIOGRAFIA

01. PRIESTLEY, E. B. and WOJTOWICZ, P. J. An Introduction to the Science and Technology by Liquid Crystals. R.C.A. Rev., 35: 79-80, 1974.
02. PRIESTLEY, E. B. Liquid Crystals Mesophases. R.C.A. Rev., 35: 81-93, 1974.
03. AMARAL, L. Q. Estudo de Cristal Líquido Liotrópico Nemático (tipo II) à Temperatura Ambiente e da Fase à Baixa Temperatura. São Paulo, USP, 1982, Cap. 1/Tese Livre-Docência em Física.
04. GRAY, G. W. Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals. Academic Press, 1962.
05. KELKER, H. History of Liquid Crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 21: 1-48, 1973.
06. SCAKMANN, H. & DEMUS, D. The Problems of Polymorphism in Liquid Crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 21: 239-73, 1973.
07. ALBEN, R. Nematic-Smectic Transitions in Mixtures - A Liquid Crystals Tricritical Point. Sol. S. Com., 3: 1738-85, 1973.
08. McMILLAN, W. L. Simple Molecular Model for the Smectic A Phase of Liquid Crystals. Phys. Rev. A., 4(3): 1238-46, 1971.
09. JOHNSON, D. L. et alii. Evidence for a Smectic A-Nematic Tri

- critical Pont: Binary Mixtures. Phys. Rev. Lett., 34(18): 1143-6, 1975.
10. FERNANDES, J. R. & VENUGOPALAN, S. Orientational Order and Behavior in the trans-alkoxy-p'-hexanophenyl cinnamate (n-OMCPC) Series of Liquid Crystals. J. Chem. Phys., 70(1): 519-24, 1979.
 11. PALANGANA, A. J. Medidas de Calor Latente da Transição de Fase Esmético A-Colestérico e o Modelo Teórico de Mcmillan. Dissertação de Mestrado, PGFQ, UFSC, 1982.
 12. WOJTOWICZ, P. J. Introduction to Molecular Theory of Nematic Liquid Crystals. R.C.A. Rev., 35: 105-17, 1974.
 13. TSVETKOV, V. Acta Physicochim., 16: 132, 1942.
 14. MAIER, W. & SAUPE, A. A Simple Molecular Statical Theory of Nematic Liquid Crystalline Phase. Z. Nat., A 13: 564-72, 1959.
A 14: 882-9 , 1959.
A 15: 287-92, 1960.
 15. PRIESTLEY, E. B. Nematic Order: The Long Range Orientational Distribution Function, R.C.A. Rev., 35: 144-56, 1974.
 16. WOJTOWICZ, P. J. Introduction to the Molecular Theory of Smectic A-Liquid Crystals, R.C.A. Rev., 35: 388-94, 1974.
 17. ACHARD, M. F. et alii. Orientational Order and Enthalpic Measurements on Binary Mixtures at the N-S_g Transition: Comparison with Mcmillan's Models, J. Chem. Phys., 65(4): 1387-91, 1976.
 18. THE PERKIN-ELMER CORPORATION. Model DSC-2. 1978, (manual)
 19. McMILLAN, W. L. X-Ray Scattering from Liquid Crystals. I. Cholesteryl Nonanoate and Myristate. Phys. Rev. A., 6(3): 936-46, 1972.

20. GRAY, G. W. The Mesomorphic Behaviour of the Fatty Acid Esters of Cholesterol, J. Chem. Soc., 3733-9, 1956.
21. KEYES, P. H. et alii. Tricritical Behaviour in a Liquid-Crystal System. Phys. Rev. Lett., 31: 628, 1973.
22. LEE, F. T. et alii. Phase Diagram for Liquid Crystals. Phys. Rev. Lett., 31(18): 1117-20, 1973.