

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

MEDIDAS DE DIFUSÃO EM SISTEMAS DE CLORETO DE DECILAMÔNIO, CLORETO DE AMÔNIO E ÁGUA, NAS FASES LÍQUIDO-CRISTALINAS E ISOTRÓPICA PARA VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE SAL.

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE **MESTRE EM CIÊNCIAS**

EDWARD KAVANAGH

DEZEMBRO - 1984

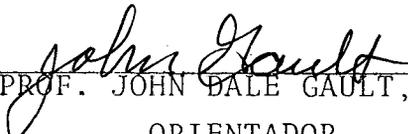
MEDIDAS DE DIFUSÃO EM SISTEMAS DE CLORETO DE DECILAMÔNIO, CLORETO DE AMÔNIO E ÁGUA, NAS FASES LÍQUIDO-CRISTALINAS E ISOTRÓPICA PARA VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE SAL.

EDWARD KAVANAGH

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

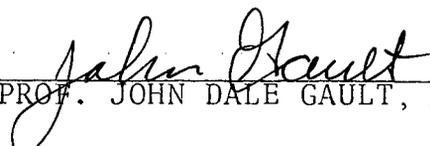
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

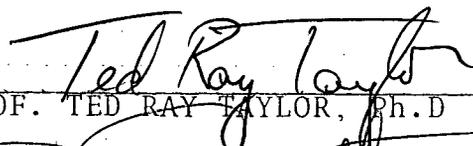
ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO:

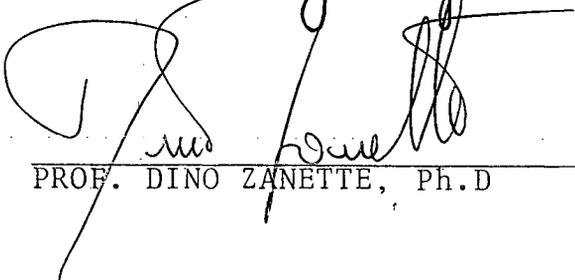

 PROF. JOHN DALE GAULT, Ph.D
 ORIENTADOR


 PROF. ROSENDO A. YUNES, Ph.D
 COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:


 PROF. JOHN DALE GAULT, Ph.D


 PROF. TED RAY TAYLOR, Ph.D


 PROF. DINO ZANETTE, Ph.D

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Pesquisa - CNPq,
À Coord. de Aperf. de Pessoal de Ensino Superior - CAPES,
Ao Deptº de Física da Universidade Federal de Santa Catarina,
À Faculdade de Educação, Ciências e Letras de Cascavel - FECIVEL,
Ao Professor John Dale Gault,
Ao Professor Ted Ray Taylor,
Ao Professor Dino Zanette,
A Celia Rupp,
A Pedro Rodrigues Junior e Família e
Aos colegas da pós-graduação.

Dedico este trabalho a todos
que doam um pouco ou toda a
vida à ciência.

RESUMO

Neste trabalho foi determinado o coeficiente de difusão em sistemas liotrôpicos compostos por cloreto de decilamônio (CDA), água e cloreto de amônio, nas fases lamelar, nemática e isotrópica, para várias concentrações de sal. As medidas foram feitas perpendicularmente ao eixo ótico em amostras alinhadas. A difusão das micelas foi acompanhada através de um corante adsorvido na micela.

Cinco diferentes razões (em peso) de anfifílico/sal foram estudadas, enquanto a razão anfifílico/água foi mantida constante para todos os sistemas. A fração molar variou entre $X_{\text{CDA}} = 0,0735$; $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9159$; $X_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,0106$ e $X_{\text{CDA}} = 0,0719$; $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,8969$; $X_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,0312$. Para estes sistemas o coeficiente de difusão variou de 4 a $11 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ na mesofase lamelar; de 5 a $14 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ na mesofase nemática; e de 5 a $15 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ na fase isotrópica.

Para estes valores do coeficiente de difusão, a relação de Stokes-Einstein leva a raios hidrodinâmicos de 37 a 54 \AA na mesofase nemática e de 57 a 75 \AA na isotrópica. Embora a assimetria e a alta concentração micelar limitem a aplicabilidade desta relação em nosso sistema, podemos concluir que nossos dados são consistentes com micelas discóticas com diâmetros da ordem de 100 \AA , e cuja difusão depende fortemente da interação entre as micelas.

ABSTRACT

In this work the diffusion constant was determined in lyotropic systems consisting of decylammonium chloride (DACl), water and ammonium chloride in the lamellar, nematic and isotropic phases, for several salt concentrations. Measurements were made perpendicular to the optic axis in aligned samples. Diffusion was accompanied by a dye which was adsorbed in the micelle.

Five different salt/surfactant ratios were studied while maintaining the surfactant/water weight ratio constant for all systems. The molar fraction of the components used varied from $X_{\text{DACl}} = 0.0735$, $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9159$, $X_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0.0106$ to $X_{\text{DACl}} = 0.0719$, $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8969$, $X_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0.0312$. For these systems the diffusion constant varied from 4 to $11 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ in the lamellar phase, from 5 to $14 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ in the nematic and from 5 to $15 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ in the isotropic.

For these values of the diffusion, the Stokes-Einstein Equation gives hydrodynamic radii of 37 to 54 Å in the nematic phase and from 57 to 75 Å in the isotropic. While the asymmetrical nature of the micelles and high concentration limit the applicability of this equation for our systems, we can conclude that our data are consistent with discotic micelles whose diameters are of the order of 100 Å and whose diffusion depends strongly on micellar interaction.

ÍNDICE

1. Introdução	1
1.1 Cristais Líquidos	1
1.2 Mesofases Termotrópicas	2
1.3 Mesofases Liotrópicas	4
1.4 Aplicações dos Cristais Líquidos	8
1.5 Objetivos deste trabalho	8
2. Micelas	10
2.1 Histórico	10
2.2 Concentração Micelar Crítica	11
2.3 Estrutura das Micelas	12
3. Difusão	15
3.1 O Processo de Difusão	15
3.2 Hipótese Básica da Teoria Matemática	16
3.3 Resolução da Equação da Difusão	17
3.4 Difusão em Soluções Anfifílicas	22
4. Descrição Experimental	27
4.1 Banco ótico	27
4.1.1. Descrição e funcionamento	28
4.2 Componentes da amostra	31
4.3 Preparação das amostras	32
4.4 Medidas	34
5. Resultados e Discussão	38
5.1 Sistemas utilizados	38
5.2 Coeficientes de difusão e raio hidrodinâmico	41
Conclusão	51
Apêndice I	52
Referências	58

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS

Um cristal ideal é constituído pela repetição infinita de uma mesma estrutura elementar. Nos cristais mais simples, tais como os metais, a unidade estrutural é representada por um único átomo. Contudo, na maioria dos cristais, a unidade estrutural é representada por um conjunto de átomos, até cerca de 100 para os cristais inorgânicos e 10.000 para os cristais de certas proteínas. A estrutura de todos os cristais pode ser descrita em termos de uma rede com um grupo de átomos, denominado base, colocados em cada ponto desta rede¹. Deste modo, pode-se dizer que em um sólido cristalino ideal existe um alto grau de ordenamento, tanto na posição do centro de massa como na orientação das unidades estruturais, isto é, existe ordem a longo alcance. Por outro lado, no estado líquido as moléculas se encontram desordenadas, tanto na posição como na orientação; existe ainda, um certo ordenamento entre os vizinhos mais próximos, mas não existe ordem a longo alcance.

A mudança de estado, ou transição de fase, do sólido cristalino para líquido isotrópico, ocorre em uma dada temperatura bem determinada, chamada temperatura de fusão. Contudo, existem certas substâncias que apresentam estados intermediários entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, com a transição ocorrendo gradativamente, ou seja, com uma perda gradual de ordem. A esses estados intermediários foi dado o nome de "cristais líquidos", por apresentarem a baixa rigidez dos líquidos, e um certo ordenamento a longo alcance, como nos cristais.

Dentro do estado líquido-cristalino podem ocorrer ainda

vários outros subestados, que são chamados de "mesofases". Estas mesofases correspondem a situação de equilíbrio termodinâmico em regiões bem definidas de temperatura.

As transições entre mesofase e as fases sólida e líquida são de primeira ordem, ou seja, envolvem calor latente e mudanças abruptas na densidade do material. Por outro lado, as transições entre mesofases podem ser de primeira ou segunda ordem; as de segunda ordem ocorrem sem calor latente nem descontinuidades na densidade do material, mas com mudanças abruptas no calor específico².

Nos compostos que possuem fases líquido-cristalinas e têm a temperatura como variável determinante, as mesofases são ditas "termotrópicas".

Outro modo de ser obtido um cristal líquido é misturando-se determinadas substâncias com um solvente, como será visto mais tarde. Neste caso, é a concentração que determina a fase, e a mesofase é dita "liotrópica", ou apenas "liomesofase"³.

1.2 MESOFASES TERMOTRÓPICAS

Em geral, as mesofases termotrópicas são formadas por moléculas rígidas, normalmente cilíndricas, e com o comprimento muito maior que a largura; são fortemente anisotrópicas e facilmente polarizáveis. Estas moléculas têm a propriedade de se alinharem em uma direção preferencial, conhecida como diretor \hat{n} . Dependendo da distribuição do diretor e da posição das moléculas, pode-se ter mesofases "esméticas", "nemáticas" e "colestéricas". Na figura 1 pode-se observar as estruturas destas mesofases e alguns exemplos de moléculas formadoras de cristal líquido.

A estrutura esmética é a que possui o maior grau de ordem, e ocorre nas temperaturas mais baixas dentro do estado líquido-cristalino. As moléculas são arranjadas em camadas com alta ordem orientada.

tacional. Existem vários tipos de esméticos, quando o diretor é per

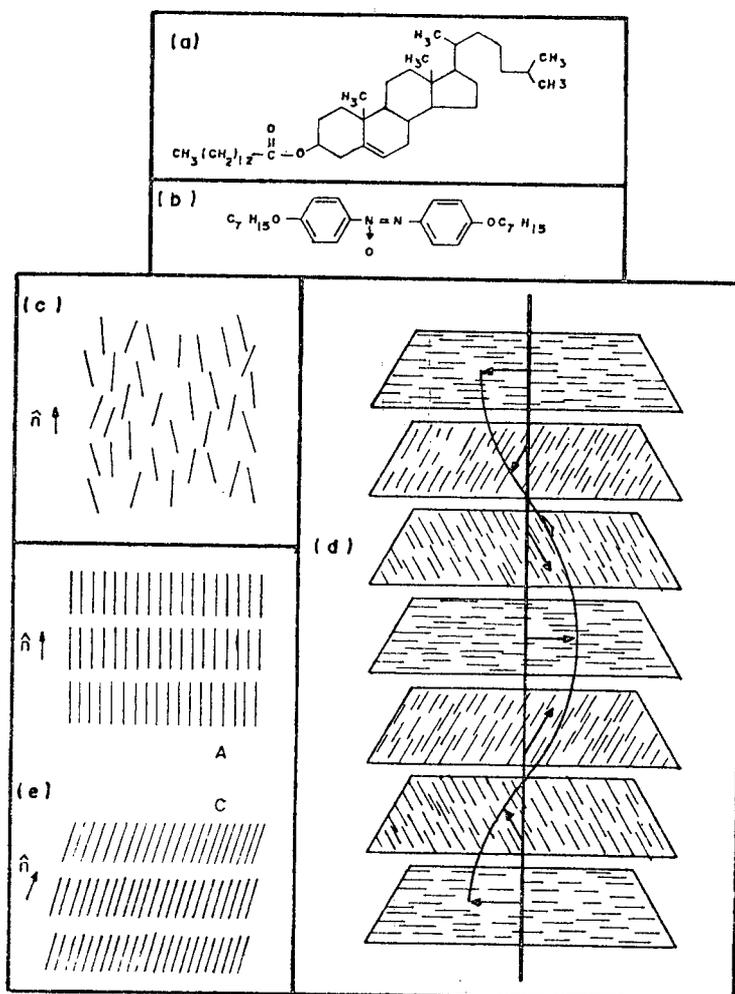


FIGURA 1. (a) Estrutura do miristato de colesterila, com mesofases esmético-A e colestérica; (b) estrutura do heptil-p-azobenzol; (c) estrutura nemática; (d) estrutura colestérica; e (e) estruturas esmético-A e C.

pendicular ao plano das camadas tem-se o esmético-A e quando é inclinado o esmético-C, por exemplo.

A estrutura nemática não apresenta ordem posicional, apenas orientacional; é a que ocorre em temperaturas mais altas antes da transição para líquido-isotrópico.

Devido à forte anisotropia destas estruturas, tanto os es

méticos como os nemáticos apresentam birrefringência, isto é, existem dois índices principais de refração e duas ondas com polarização diferentes, uma paralela e outra perpendicular ao eixo ótico.

A estrutura colestérica é localmente nemática. Nesta estrutura a orientação do diretor varia lentamente e forma uma hélice com passo de milhares de ângstroms. Devido à este giro do diretor, os colestéricos são às vezes chamados de nemáticos torcidos.

1.3 MESOFASES LIOTRÓPICAS

Uma classe especial de compostos são os "surfactantes" (do inglês: surface-active agents, em português usa-se normalmente o termo anfifílico ou mesmo surfactante), pois além de produzirem mesofases termotrópicas, são a base para a formação dos cristais líquidos liotrópicos.

Os anfifílicos são compostos cujas moléculas são formadas, normalmente, por um grupo polar hidrofílico e uma cadeia parafínica apolar hidrofóbica. Um exemplo de anfifílico, e que foi utilizado na parte experimental deste trabalho, é o cloreto de decilamônio, CDA, que tem sua estrutura representada na figura 2.

Os cristais líquidos liotrópicos são facilmente obtidos misturando-se um composto anfifílico com um solvente, polar ou apolar. Os solventes mais comuns são a água ou um hidrocarboneto como o hexano. Com baixas concentrações de anfifílico, a solução é dita monomérica, ou seja, as moléculas encontram-se dispersas no solvente. Aumentando-se a concentração de anfifílico e acima de uma certa concentração micelar crítica (como será visto no capítulo 2), as moléculas começam a se agrupar formando micelas.

As soluções micelares são isotrópicas quando a concentração é um pouco maior do que esta concentração micelar crítica, mas o aumento da concentração de anfifílico pode levar a um estado lí

quido-cristalino¹⁴, onde as micelas se orientam e se ordenam na matriz solvente.

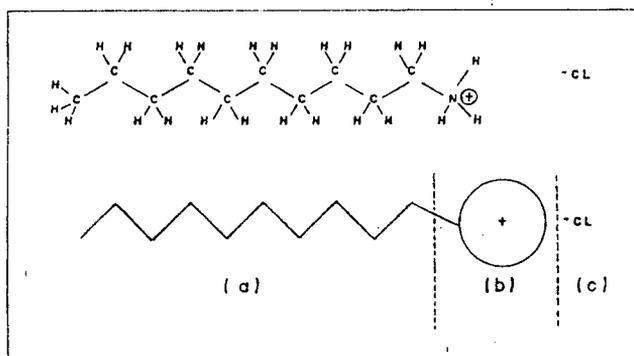


FIGURA 2. Representações estruturais da molécula de cloreto de decilamônio. Com (a) cadeia parafínica; (b) grupo polar; e (c) contraion.

Em sistemas binários de anfifílico/água, as mesofases comumente encontradas são a lamelar ("neat soap") e a hexagonal ("middle soap")⁴. Na primeira, as moléculas anfifílicas se estruturam em bicamadas intercaladas por água; a espessura de uma bicamada anfifílica é em torno de dois comprimentos moleculares. Na segunda, as moléculas se agrupam formando cilindros que se alinham em uma rede hexagonal bidimensional; os cilindros têm um comprimento indefinido e um diâmetro em torno de dois comprimentos de uma molécula anfifílica. Na figura 3 podem ser vistas as estruturas lamelar e hexagonal.

Quando se adiciona outra substância, geralmente um sal, a um sistema binário, tem-se então, sistemas ternários. Nos sistemas ternários compostos por anfifílico/água/sal, existe também a mesofase lamelar, mas a mesofase hexagonal só aparece para muito baixas concentrações de sal, geralmente abaixo de 1% em peso^{5,6}; acima desta concentração a fase hexagonal desaparece e prevalece a mesofase lamelar, e em certos casos pode aparecer uma mesofase micelar nemática. Para exemplificar, é citado o sistema composto por CDA/ NH_4Cl /água⁵, onde tem-se: (A) as mesofases lamelar e hexagonal, quando a proporção $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{CDA}$ é menor que 1/1600; (B) as mesofases lamelar e micelar nemática para proporções maiores de sal. Para este sistema,

a mesofase lamelar é composta por bicamadas com aproximadamente 25Å

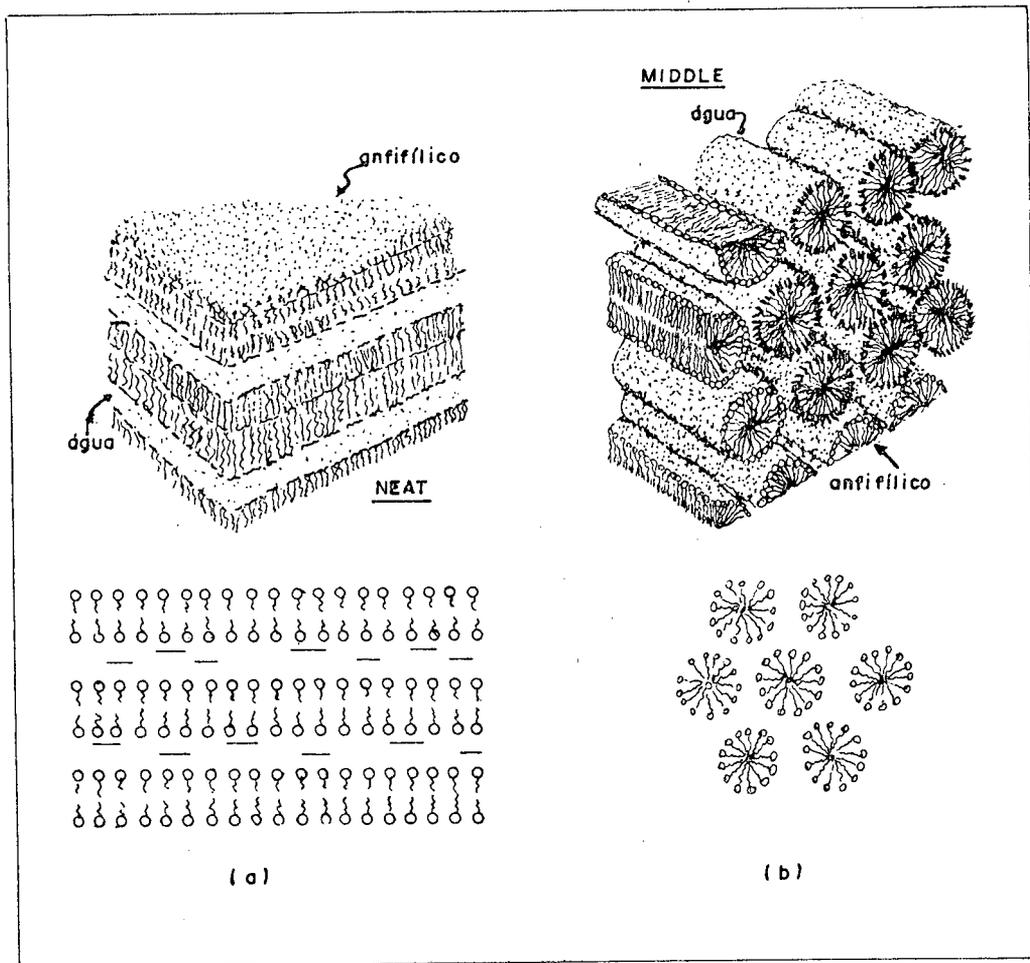


FIGURA 3. Estruturas de mesofases líquido-cristalinas, em (a) lamelar ou "neat soap" e em (b) hexagonal ou "middle-soap".

de espessura (considerando que a molécula de CDA tenha $12,5\text{Å}$ de comprimento); a hexagonal por cilindros de comprimento indefinido e diâmetro também em torno de 25Å ; e a micelar nemática por micelas aproximadamente discóticas. Esta estrutura micelar nemática pode ser vista na figura 4. Saupe⁸, em pesquisa recente e com este mesmo sistema, apresentou a hipótese da existência de uma mesofase micelar esmética, onde tem-se micelas discóticas arranjadas em camadas. A espessura destas micelas é em torno de 25Å , porém o raio da micela é ainda uma incógnita; encontram-se na literatura valores que

vão de algumas dezenas de ângstroms¹³ até cerca de 1000 \AA ⁷.

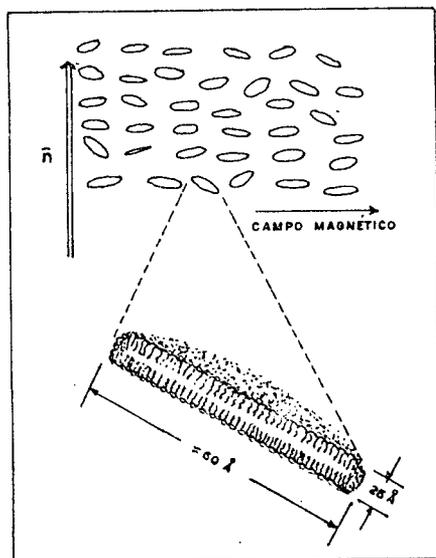


FIGURA 4. Estrutura líquido-cristalina micelar nemática, com micelas aproximadamente discóticas.

Uma característica dos cristais líquidos nemáticos é o alinhamento espontâneo no campo magnético. Porém, o tempo de resposta dos liotrópicos é muito maior (horas) do que o dos termotrópicos (0,1 s). Reeves et al⁹ estudaram sistematicamente as liomesofases nemáticas e classificaram-se em dois tipos: uma que se orientava com o eixo de simetria (ou diretor) paralelo ao campo (anisotropia diamagnética positiva), denominada tipo I; e outra com o diretor perpendicular ao campo (anisotropia diamagnética negativa), denominada tipo II. As do tipo I são mais lentas para responder ao campo que as do tipo II, mas ambas apresentam efeitos de orientação residual, permanecendo orientadas por vários dias após cessada a ação do campo.

De acordo com Charvolin¹⁰, que estudou as mesofases de de cilsulfato de sódio/decanol/água, as do tipo I (que para este sistema são cilindros) se transformam em tipo II (que para este sistema são discos) com a adição de sulfato de sódio. Porém, esta mudança de tipo I para tipo II com a adição de sal, talvez não se verifique para todos os sistemas.

1.4 APLICAÇÕES DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos nemáticos termotrópicos são muito utilizados em "displays" de relógios, calculadoras, painéis e visores industriais. Suas vantagens são a baixa potência dissipada, baixa voltagem requerida e o fato da iluminação do ambiente não diminuir a visibilidade do visor.

Outra utilização importante é a de filmes finos colestéricos como sensores de temperatura. Estes filmes, de maneira rápida e direta, indicam a temperatura por sua cor. Os colestéricos podem ser usados também, para medidas de energia de microondas, luz infravermelha, visível e de laser.

Os componentes anfifílicos, com sua propriedade de formar micelas, têm ampla aplicação em várias áreas tecnologicamente importantes. Um exemplo é o da retirada de petróleo das pedras porosas que restam nos poços já esgotados, com a injeção de uma mistura anfifílica/água, onde o petróleo é extraído pelas micelas¹¹.

Na área médica, uma aplicação importante envolve o uso de materiais líquido-cristalinos para encapsular drogas. As drogas encapsuladas são administradas oralmente e fazem seu caminho através do organismo até o local onde o cristal líquido é dissolvido, liberando a droga^{11,12}.

1.5 OBJETIVOS DESTE TRABALHO

O objetivo primordial deste trabalho é a determinação do coeficiente de difusão em sistemas compostos por cloreto de decilamônio, cloreto de amônio e água, para as fases líquido-cristalinas e isotrópica, estudar sua variação com a concentração de sal e com a temperatura. Para as mesofases lamelar e nemática, o coeficiente de difusão a ser medido é o perpendicular ao eixo ótico da amostra.

Para a obtenção dos valores do coeficiente de difusão, é utilizada uma nova técnica, que envolve a adsorção de um feixe luminoso monocromático por moléculas de corante solubilizadas no interior das micelas, para a mesofase nemática e para a fase isotrópica; e no interior das bicamadas, para mesofase lamelar. Como esta técnica não tinha sido utilizada até então, estas medidas do coeficiente de difusão servem também como um teste para a técnica.

Através dos valores obtidos para o coeficiente de difusão espera-se chegar a algumas conclusões importantes quanto às interações entre as micelas e tentar obter um valor aproximado para o tamanho da micela, que é um assunto que causa atualmente ainda, muita polêmica. Espera-se também, chegar a conclusões quanto a estrutura da fase lamelar, que não se sabe ao certo se é contínua, se existem buracos dentro das camadas ou se a estrutura é formada por micelas arranjadas em camadas.

CAPÍTULO 2

MICELAS

2.1 HISTÓRICO

No início deste século, McBain verificou que os anfifílicos comportavam-se estranhamente na água. Embora um anfifílico iônico atue como um eletrólito normal abaixo de uma certa concentração bem definida, acima desta ocorrem mudanças abruptas em muitas propriedades da solução, como condutividade, atividade osmótica, tensão superficial, etc. McBain assinalou que este comportamento poderia ser explicado por uma agregação de anfifílico, o que na época não foi muito bem aceito. Mas de qualquer forma, todos hoje aceitam a idéia de que as moléculas anfifílicas se reúnem em pequenos agregados, chamados micelas, de modo que as cadeias carbônicas se aproximam e se isolam da água.

McBain propôs, para a micela, uma estrutura formada por moléculas anfifílicas colocadas lado a lado e extremidade a extremidade (figura 5a), muitas vezes chamada micela "hairbrush" de McBain. Mas devido aos trabalhos de Hartley e outros, esta representação foi abandonada em favor de uma micela aproximadamente esférica (fi

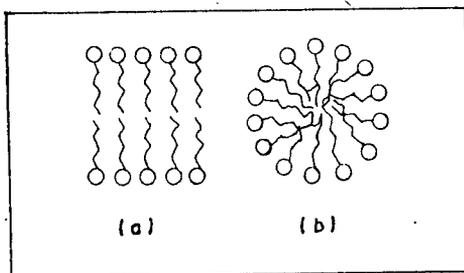


FIGURA 5. Modelos para a micela, em (a) modelo de McBain e em (b) modelo de Hartley.

gura 5b), na qual uma "casca" de íons hidratados, chamada Stern, en

cobre um núcleo hidrocarbônico.

2.2 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

A concentração micelar crítica, CMC, é de grande importância nas soluções anfifílicas. Nestas soluções existe um intervalo relativamente pequeno de concentração limitado por um ponto abaixo do qual não são detetadas micelas, e um ponto acima do qual todo o anfifílico forma micelas. Se for graficada alguma propriedade físico-química da solução, como pressão osmótica, solubilização, tensão superficial, condutividade, etc, contra a concentração de anfifílico (figura 6), pode ser notado que em um determinado ponto estas propriedades sofrem uma mudança no comportamento. Este ponto é chamado de concentração micelar crítica¹⁵.

Na tabela 1 estão selecionados alguns valores da CMC com os respectivos anfifílicos a 25°C¹⁵.

TABELA 1

Anfifílico	CMC *
Tetradecilsulfato de sódio	$2,10 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
Dodecilsulfato de sódio	$8,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
Decilsulfato de sódio	$3,30 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
Octilsulfato de sódio	$1,33 \cdot 10^{-1} \text{ M}$
Dodecanoato de sódio	$2,78 \cdot 10^{-2} \text{ m}$
Undecanoato de sódio	$1,09 \cdot 10^{-1} \text{ m}$
Nonanoato de sódio	$2,10 \cdot 10^{-1} \text{ m}$
Octanoato de sódio	$4,00 \cdot 10^{-1} \text{ m}$
Cloreto de dodecilamônio	$1,47 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
Cloreto de dodecitrimetilamônio	$2,03 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
Cloreto de decilamônio ^a	$3,40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

* moles/dm³ (M) ou moles/Kg H₂O (m)

a valor retirado da ref. 29

A concentração micelar crítica varia consideravelmente com a temperatura, com a adição eletrólitos e também com a estrutura da molécula anfifílica, ou seja, com o comprimento da cadeia (ver tabela 1), com ramificações e duplas ligações entre os carbonos, com a natureza e com o tamanho do grupo polar¹⁵.

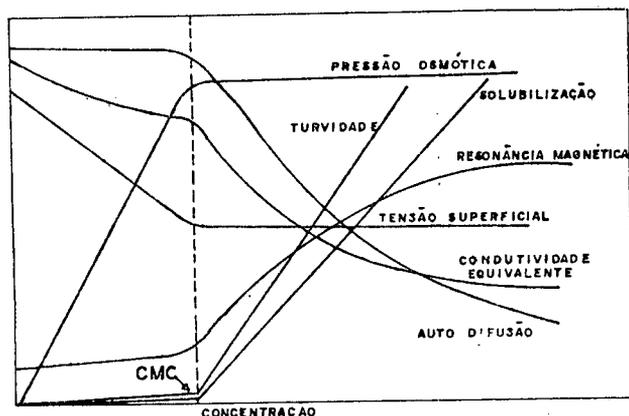


FIGURA 6. Propriedades físico-químicas versus concentração de anfifílico. (v. ref. 15).

2.3 ESTRUTURA DAS MICELAS

Para um bom entendimento dos cristais líquidos liotrópicos e dos agregados anfifílicos, deve-se ter algum conhecimento sobre micelas, como estrutura interna, interação com os contraíons, penetração de água no centro da micela, tamanho, forma, etc.

Em meios aquosos, as micelas iônicas são agregados com um núcleo hidrocarbônico interior, e com uma superfície composta pelos grupos polares. Devido a propriedade de solubilizar compostos orgânicos, as micelas são vistas como possuindo um interior líquido, como um hidrocarboneto, isto é, a flexibilidade das cadeias parafínicas proporciona um caráter líquido ao interior das micelas^{15,16,17}. A superfície de uma micela iônica é fortemente carregada devido à presença dos grupos polares, e portanto, atrai contraíons e moléculas de água, que são vistos como pertencentes à micela, ou seja, se movem junto com ela. A estabilidade da micela está baseada em um equilíbrio de duas componentes: uma atrativa que surge do efeito hi

drofóbico e outra repulsiva devido à carga dos grupos polares¹⁸. Com o aumento da concentração de contraíons, a repulsão eletrostática dos grupos polares diminui e a micela fica mais estável, podendo inclusive diminuir em tamanho.

A interface micela-água é vista como "rugosa"¹⁷, devido ao movimento dos monômeros, à penetração de água e à penetração de contraíons. O tempo de vida de um monômero em uma micela é muito pequeno, da ordem do microsegundo¹⁵, isto é, os monômeros dispersos na solução permutam com os da micela. Aniansson¹⁹ examinou recentemente a "protrusão" dinâmica dos monômeros em uma micela, ou seja, os monômeros saem parcialmente da micela, um ou dois grupos metileno. Esta "protrusão" pode ser vista na figura 7.

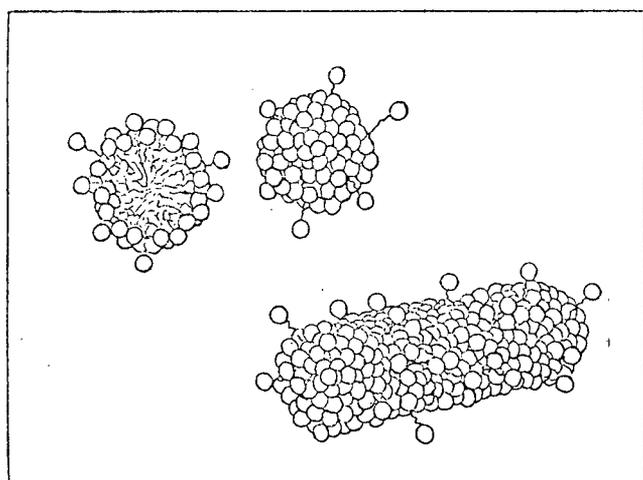


FIGURA 7. Esboço esquemático da protrusão dinâmica dos monômeros em micelas.

Quanto à forma, as micelas normalmente podem ser: esféricas, elipsóides oblatos (discóides), elipsóides prolatos (cilindróides) e cilíndricas. Quando a concentração de anfifílico é pouco maior que a CMC, as micelas são geralmente esféricas¹⁸, e formam uma solução micelar isotrópica. Mas com o aumento da concentração de anfifílico pode-se passar a mesofases líquido-cristalinas, onde as micelas podem ser discóides ou cilindróides²⁰. Na figura 7 são vistas as estruturas esférica e cilíndrica.

O tamanho das micelas, como visto no capítulo 1, é ainda muito discutido. Contudo, analisando vários artigos sobre o assunto, pode-se supor que o tamanho da micela, em sistemas similares ao nos_ so, é algo em torno de 100 Å ou menos, mas varia com a temperatura, com a concentração de anfifílico, com a concentração de sal e com a própria natureza da cadeia anfifílica.

CAPÍTULO 3

DIFUSÃO

3.1 O PROCESSO DE DIFUSÃO

A difusão é o processo pelo qual a matéria é transportada de uma parte de um sistema a outra como resultado de um movimento molecular aleatório²¹. Isto pode ser ilustrado por um exemplo clássico, no qual um tubo cilíndrico tem sua parte mais baixa preenchida com uma solução de corante, e uma coluna clara preenchendo todo o restante do tubo. No início a parte colorida está separada da clara por uma interface nítida e bem definida. Depois nota-se que a parte superior torna-se colorida, com a cor enfraquecendo até o topo, enquanto a parte inferior torna-se menos intensamente colorida. Após um tempo suficiente, toda a solução aparece uniformemente colorida. Existe, portanto, uma transferência de moléculas de corante da parte inferior para a superior e isto ocorre na ausência de correntes de convecção.

Se fosse possível analisar moléculas individuais de corante, seria visto que o movimento de cada molécula é aleatório. Numa solução diluída cada molécula de corante tem um comportamento independente, e cada uma sofre constantes colisões com as moléculas do solvente. Como resultado destas colisões elas se movem ora para um lado ora para outro e não têm uma direção definida. O movimento de uma molécula pode ser escrito em termos do caminho aleatório, e embora seja possível calcular o caminho médio quadrático percorrido em um dado intervalo de tempo, não é possível dizer qual a direção de cada molécula neste intervalo de tempo.

Este esboço de movimento molecular aleatório, no qual as moléculas não têm uma direção definida, deve ser conciliado ao fato

de que se observa uma transferência de moléculas da região de alta para a de baixa concentração.

3.2 HIPÓTESE BÁSICA DA TEORIA MATEMÁTICA

Este processo de movimento molecular aleatório, foi inicialmente analisado por Fick²², que considerou a difusão quantitativamente, considerando a equação matemática da condução de calor derivada alguns anos antes por Fourier. A Teoria matemática da difusão em substâncias isotrópicas está baseada na hipótese de que a taxa de transferência da substância difundida através de uma unidade de área de uma secção, é proporcional ao gradiente da concentração e normal à secção. Isto é conhecido como a lei de Fick:

$$\vec{F} = -D \vec{\nabla} C ; \quad (3.1)$$

onde F é a taxa de transferência por unidade de área da secção, C a concentração da substância difundida e D o coeficiente de difusão. Nos casos em que as soluções são diluídas, D pode ser tomado como constante, porém, em altas concentrações D pode variar. O sinal negativo na Eq.(3.1) aparece porque a difusão ocorre na direção oposta à do aumento da concentração.

Deve ser enfatizado que a afirmação expressa matematicamente pela Eq.(3.1) é consistente, em geral, para um meio isotrópico, cuja estrutura e propriedades de difusão nas vizinhanças de qualquer ponto sejam as mesmas em todas as direções. Devido à esta isotropia, o fluxo da substância difundida em qualquer ponto é normal à superfície de concentração constante que passa pelo ponto. Como será visto, a Eq.(3.1) poderá ser utilizada em meios anisotrópicos desde que sob certas condições especiais de geometria, quando, por exemplo, o sistema puder ser considerado como unidimensional.

Supondo que a substância difundida não é nem absorvida e nem emitida pelo meio, a equação da continuidade²³ (lei de conservação para esta substância)

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{F} = 0, \quad (3.2)$$

deve ser válida. Combinando as Eqs.(3.1) e (3.2) obtém-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D \nabla^2 C = 0. \quad (3.3)$$

Este resultado é conhecido como a equação da difusão.

3.3 RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DA DIFUSÃO

Soluções gerais da equação da difusão podem ser obtidas para uma variedade de condições iniciais e de contorno. Tais soluções têm, usualmente, duas formas padrão. Uma está relacionada às funções Erro ou integrais e a outra tem a forma de séries trigonométricas.

No presente será utilizado um método que envolve transformadas de Fourier e funções Erro, com o intuito de resolver a equação da difusão para um tubo de comprimento infinito, preenchido metade com uma solução com concentração C_0 e metade com concentração nula.

Para facilitar a resolução deve-se considerar que um tubo muito longo e de pequeno espaçamento está cheio de água. No instante $t = 0$, é introduzida no centro do tubo uma certa quantidade de sal (m gramas) como indica a figura 8.

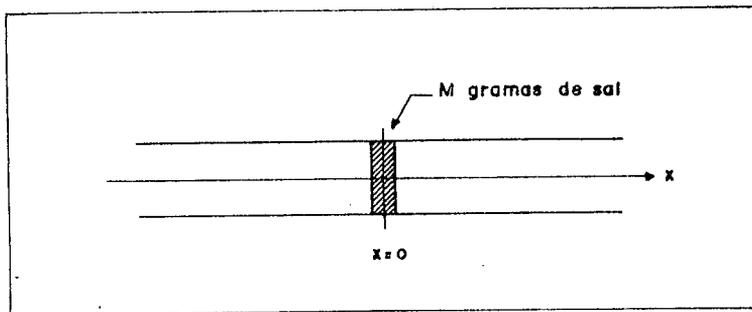


FIGURA 8. Esboço de um tubo contendo água, em que no instante $t=0$ foram colocadas M gramas de sal.

As condições iniciais são idealizadas como

$$C(x,0) = \frac{M}{A} \delta(x) , \quad (3.4)$$

onde A é a área do tubo. As condições de contorno deste problema são

$$C(\pm\infty, t) = 0 \quad (3.5)$$

$$\left. \frac{dC(x,t)}{dx} \right|_{\pm\infty} = 0, \quad (3.5a)$$

para qualquer t . Como $C(x,t)$ é contínua em todo o intervalo pode-se utilizar as transformadas de Fourier

$$R(k,t) = \mathcal{F}\{C(x,t)\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} C(x,t) e^{ikx} dx \quad (3.6)$$

$$C(x,t) = \mathcal{F}^{-1}\{R(k,t)\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} R(k,t) e^{-ikx} dk \quad (3.7)$$

na equação da difusão. Com isso obtém-se:

$$\mathcal{F} \left\{ \frac{dC}{dt} \right\} - \mathcal{F} \left\{ D \frac{d^2C}{dx^2} \right\} = 0$$

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dC}{dt} e^{ikx} dx - D \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^2C}{dx^2} e^{ikx} dx = 0 . \quad (3.8)$$

Como x e t são variáveis independentes, a primeira integral fica:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dC}{dt} e^{ikx} dx = \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} C(x,t) e^{ikx} dx . \quad (3.9)$$

Resolvendo duas vezes por partes a segunda integral na Eq.(3.8) e levando em conta as Eqs.(3.5) e (3.5a) obtém-se que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^2C}{dx^2} e^{ikx} dx = -k^2 \int_{-\infty}^{+\infty} C(x,t) e^{ikx} dx . \quad (3.10)$$

Substituindo-se as Eqs.(3.9) e (3.8) e utilizando a Eq.(3.6):

$$\frac{dR(k,t)}{dt} + Dk^2 R(k,t) = 0 , \quad (3.11)$$

que integrada desde $t = 0$ até um instante t

$$R(k,t) = R(k,0) e^{-Dk^2 t} . \quad (3.12)$$

Como

$$R(k,0) = \mathcal{F}^{-1}\{C(x,0)\}$$

pode-se utilizar as Eqs.(3.4) e (3.6) e escrever

$$R(k,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{M}{A} \delta(x) e^{ikx} dx ,$$

que, quando integrada a função delta de Dirac

$$R(k,0) = \frac{M}{A\sqrt{2\pi}} ;$$

e a Eq.(3.12) toma a forma

$$R(k,t) = \frac{M}{A\sqrt{2\pi}} e^{-Dk^2 t} . \quad (3.13)$$

Aplicando a transformação inversa de Fourier, Eq.(3.7), à Eq.(3.13),

$$\mathcal{F}^{-1}\{R(k,t)\} = \frac{M}{A\sqrt{2\pi}} \mathcal{F}^{-1}\{e^{-Dk^2 t}\}$$

ou

$$C(x,t) = \frac{M}{2\pi A} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Dk^2 t} e^{-ikx} dk .$$

Como

$$Dk^2 t + ikx = \left(k\sqrt{Dt} + \frac{ix}{2\sqrt{Dt}}\right)^2 + \frac{x^2}{4Dt}$$

obtem-se:

$$C(x,t) = \frac{M}{2\pi A} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(k\sqrt{Dt} + \frac{ix}{2\sqrt{Dt}}\right)^2} dk. \quad (3.14)$$

Fazendo a mudança de variável

$$k\sqrt{Dt} + \frac{ix}{2\sqrt{Dt}} = \eta$$

e lembrando que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\eta^2} d\eta = \sqrt{\pi}$$

a Eq.(3.14) toma a seguinte forma:

$$C(x,t) = \frac{M}{A\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad (3.15)$$

que é a solução final para o problema de uma fonte plana colocada na posição $x=0$. Para um tubo semipreenchido, deve-se considerar um pequeno elemento de volume $A\Delta\lambda$ com concentração C_0 , que é similar a uma fonte plana, e portanto, a Eq.(3.15) pode ser utilizada. A figura 9 mostra o tubo semipreenchido com o elemento de volume. Desta forma a Eq.(3.15) pode ser escrita como

$$\Delta C(\lambda,t) = \frac{\Delta M}{A\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{\lambda^2}{4Dt}}; \quad (3.16)$$

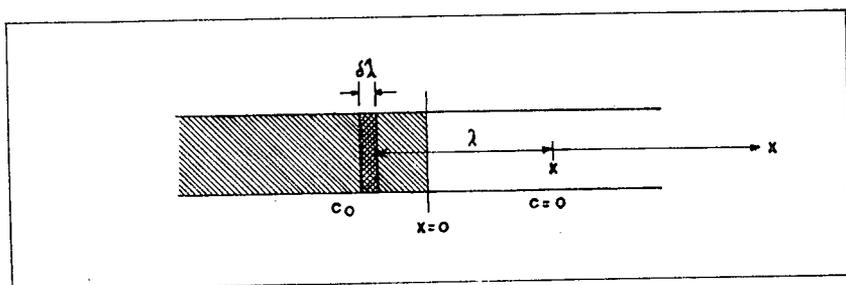


FIGURA 9. Esboço de um tubo semipreenchido com solução com concentração C_0 .

Como

$$C_0 = \frac{\Delta M}{A\Delta\lambda},$$

a Eq.(3.16) fica sendo

$$\Delta C(\lambda,t) = \frac{C_0\Delta\lambda}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{\lambda^2}{4Dt}}.$$

Fazendo $\Delta\lambda$ tender para zero e integrando,

$$C(x,t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_x^{+\infty} e^{-\frac{\lambda^2}{4Dt}} d\lambda.$$

Fazendo nova mudança de variável, vem:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{\sqrt{4Dt}}}^{+\infty} e^{-z^2} dz . \quad (3.17)$$

Esta integral é conhecida como a função Erro Complementar, e é definida como sendo

$$\text{ERFC}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_u^{+\infty} e^{-z^2} dz .$$

Desta forma, a solução final da equação da difusão para um tubo se mipreenchido toma a forma:

$$C(x,t) = \frac{1}{2} C_0 \text{ERFC}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) , \quad (3.18)$$

onde $C(x,t)$ é a concentração no espaço-tempo, C_0 a concentração inicial no semicomprimento do tubo, x é a distância medida a partir da interface em $t=0$, t o tempo e D o coeficiente de difusão. A forma da distribuição da Eq.(3.18) está mostrada na figura 10.

3.4 DIFUSÃO EM SOLUÇÕES ANFIFÍLICAS

Para o estudo da difusão em soluções anfifílicas micelares existem várias técnicas, entre as quais Ressonância Magnética Nuclear, espalhamento de luz²⁵ e de nêutrons, absorção molecular utilizando tinta como traçador para as micelas¹⁷, etc. Na parte experimental deste trabalho será utilizada a técnica de absorção molecular. Quando todas as moléculas de tinta são solubilizadas nas micelas, o coeficiente de difusão da tinta é igual o da micela. Porém, possivelmente exista na parte aquosa do sistema uma concentração muito pequena de tinta, e conseqüentemente sua difusão, relativamente

grande, modifica os resultados obtidos do coeficiente de difusão mi celar. Porém, quando são utilizadas pequenas concentrações de tinta e se for suposto que as moléculas, sendo orgânicas (como a utiliza da neste trabalho), aproximam as cadeias carbônicas do anfifílico dando maior estabilidade à micela, pode-se considerar este efeito desprezível.

A determinação do tamanho das micelas é um tópico de con

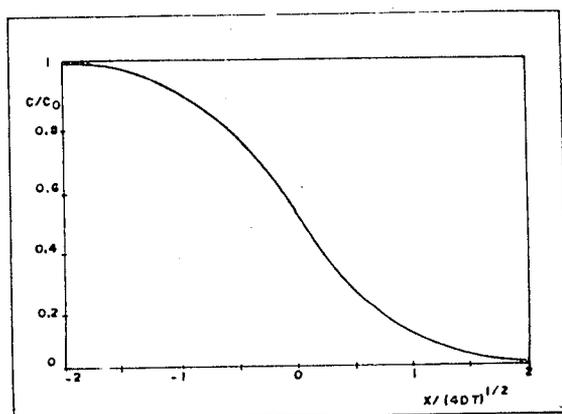


FIGURA 10. Curva da concentração relativa com a distância para um determinado tempo e para um tubo de comprimento infinito semipreenchido. Esta curva é uma representação da Eq.(3.18) para $t \neq 0$.

siderável interesse e controvérsia. Com a obtenção do coeficiente de difusão, pode-se fazer uma estimativa sobre o tamanho da micela, através do seu raio hidrodinâmico, R_h , utilizando para isto a bem conhecida relação de Stokes-Einstein²⁷

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (3.19)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, D o coeficiente de difusão e η a viscosidade do solvente. Esta aproximação é um pouco grosseira, pois em sua dedução foi considerada apenas uma partícula isolada esférica se movendo em um solvente, e para um sistema liotrópico existem muitas micelas, que podem não ser esféricas, todas com a superfície carregada e interagindo. Para altas concentrações de sal, onde as interações eletrostáticas devem ser

menores, a relação de Stokes-Einstein é mais confiável, mas ainda assim, existe a fricção entre as micelas.

Weinheimer et al²⁶, através de estudos em sistemas de dodecilsulfato de sódio, cloreto de sódio e água, utilizando uma técnica com micelas contendo corante, concluíram que o coeficiente de difusão aumenta de $1,76 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ em 0,01M para $4,53 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ em 0,125M de dodecilsulfato de sódio. O aumento é menor quando 0,1M de cloreto de sódio é adicionado.

Corti e Degiorgio²⁵, estudando também sistemas de dodecilsulfato de sódio, através de técnica de espalhamento de luz de laser, concluíram que o coeficiente de difusão aumenta com a temperatura e diminui quando a concentração de NaCl aumenta. Seus resultados estão ilustrados na figura 11.

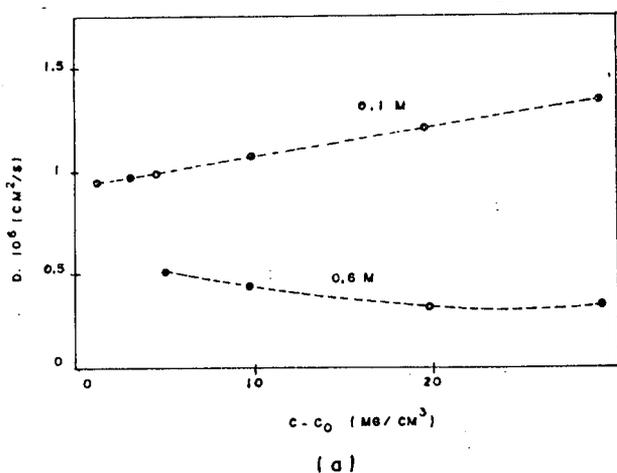
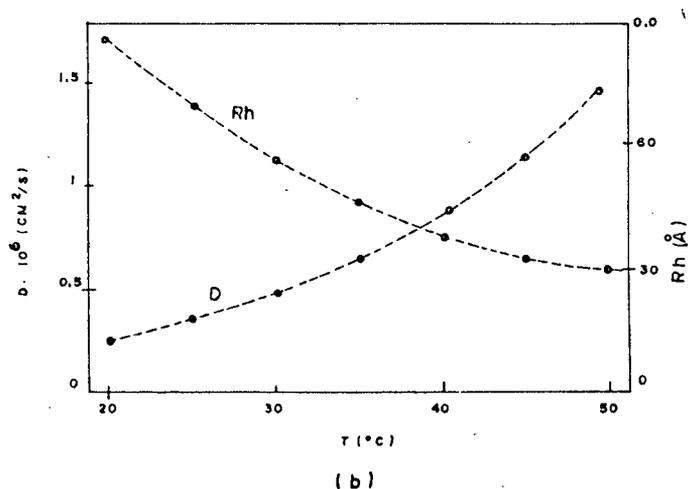


FIGURA 11. Em (a) coeficiente de difusão versus concentração reduzida de anfifílico C-C₀ para 0,1M e 0,6M de NaCl, em solução aquosa de dodecilsulfato de sódio a 25°C; e em (b) coeficiente de difusão e raio hidrodinâmico versus temperatura para 0,6M de NaCl em solução aquosa de 20mg/cm³ de anfifílico. (v. ref. 25).



Dorshow et al²⁸, utilizando técnica de espalhamento quase elástico de luz, estudaram sistema de brometo de cetiltrimetilamônio -

nio, brometo de amônio e água, e obtiveram os seguintes resultados: D aumenta quando a concentração de NaBr diminui; D aumenta quando a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio aumenta, para baixas concentrações de sal, e diminui para altas concentrações de sal. Seus resultados podem ser vistos na figura 12.

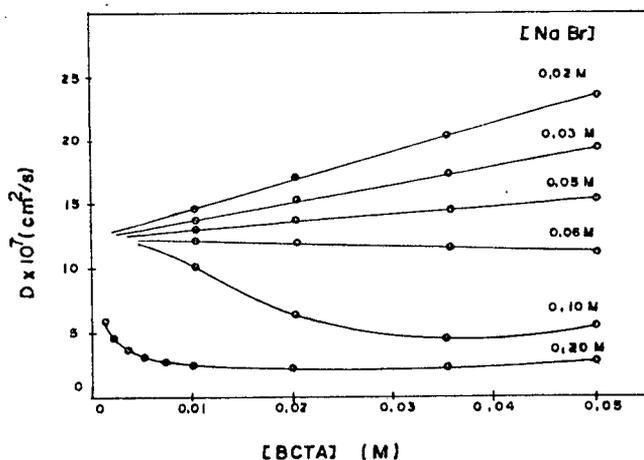


FIGURA 12. Coeficiente de difusão medido para o brometo de cetiltrimetilamônio em função da concentração de sal, a 40°C. (v. ref. 28).

Stigter et al²⁴, em sistemas de laurilsulfato de sódio, cloreto de sódio e água, utilizando o corante "Orange OT" como traçador para as micelas, obtiveram os seguintes resultados: D diminui quando a concentração de laurilsulfato de sódio aumenta; D aumenta quando a concentração de cloreto de sódio aumenta, para altas concentrações de laurilsulfato de sódio e diminui para baixas concentrações. Estes resultados podem ser vistos na figura 13.

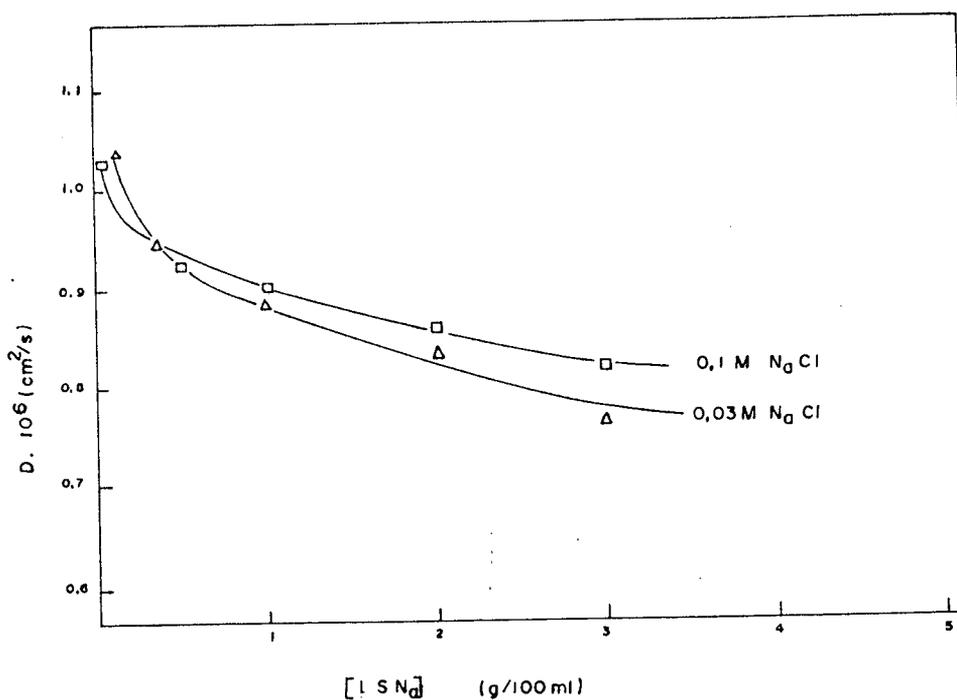


FIGURA 13. Coeficiente de difusão micelar para o sistema laurilsulfato de sódio, cloreto de sódio e água em função da concentração de laurilsulfato de sódio e para duas concentrações de cloreto de sódio. (v. ref. 24).

Uma rápida análise destes resultados mostra que o sal tem uma influência considerável no coeficiente de difusão, tanto pode diminuí-lo como aumentá-lo, e isto depende de uma série de fatores, entre os quais a natureza da cadeia carbônica anfifílica, dos grupos polares e dos contraíons.

CAPÍTULO 4

DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

4.1 BANCO ÓTICO

O banco ótico é composto por dois trilhos de 1 metro de comprimento, dispostos em linha e separados por uma distância de 5 centímetros. Em um dos segmentos tem-se a fonte de luz, diafragma, filtro monocromador, dois polarizadores e uma lente; no outro, uma lente e o fotodetector. Entre os trilhos tem-se um parafuso elevador no qual está fixo o forno com a amostra em estudo. O esquema do banco ótico está representado na figura 14.

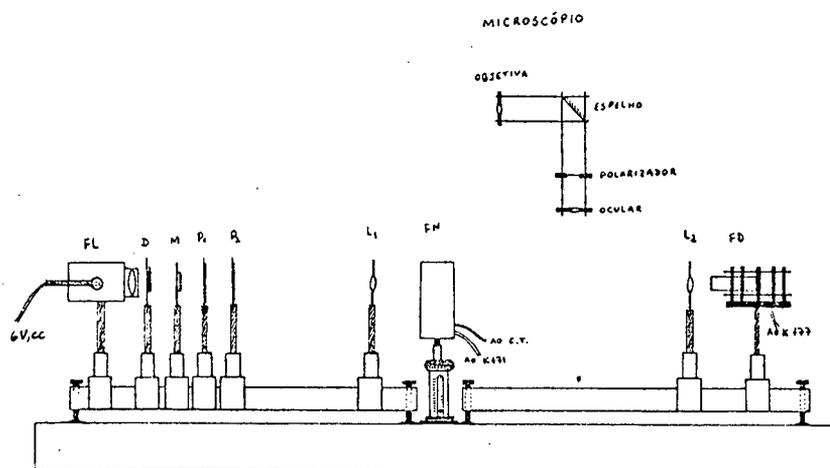


FIGURA 14. Esquema do banco ótico. FL-fonte de luz; D-diafragma; M-filtro monocromador; P₁ e P₂-polarizadores; L₁ e L₂-lentes; FN-forno; FD-fotodetector; C.T.-controlador de temperatura; K171-multímetro; e K177-multímetro.

4.1.1 DESCRIÇÃO E FUNCIONAMENTO

A fonte de luz consta de uma lâmpada e uma lente, acopladas formando um canhão. A lâmpada, alimentada por uma fonte de 6 volts com potência de 50 watts, é móvel, e foi ajustada de modo que o feixe luminoso saísse paralelo ao eixo ótico da lente. Este feixe passa por um obturador (diafragma) onde tem seu diâmetro reduzido, mantido em torno de 1,5 milímetros.

O feixe colimado incide sobre o filtro que permite somente a passagem de luz com comprimento de onda 6200Å . Foi utilizado este comprimento de onda por ser o de absorção máxima pelo corante. O feixe passa agora através de dois polarizadores, que têm como finalidade diminuir a intensidade luminosa e tornar a luz polarizada. O feixe incide então, em uma lente convergente com distância focal +80 milímetros de modo a ser obtido um ponto luminoso sobre a amostra, isto é, o foco da lente coincide com a posição da amostra no interior do forno.

O feixe emergente da amostra incide sobre a segunda lente, idêntica à primeira, que o focaliza sobre o fotodetector. A luz que passa através da amostra deve ser polarizada a fim de que se possa observar, com um microscópio móvel, se o alinhamento da amostra está perfeito, e se o ponto luminoso está exatamente no centro da amostra.

O fotodetector utilizado foi um fotodiodo PIN Série HP 5082-4200, da Hewlett-Packard. Este fotodiodo tem um tempo de resposta de 1 nanosegundo e é muito sensível na região do visível na região do visível próximo ao infravermelho. A linearidade do fotodiodo foi analisada³⁰. O esquema do fotodetector está representado na figura 15.

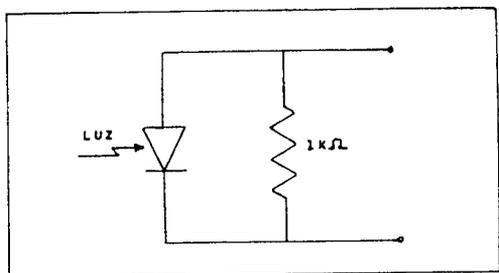


FIGURA 15. Esquema eletrônico do fotodetector.

A saída do fotodetector é dada em volts e tinha como limites os valores 0,0200 volts (parte da amostra com o corante) e 0,1300 volts (parte da amostra sem o corante); o limite superior foi escolhido como este porque acima de 0,1500 volts este fotodiodo perde sua linearidade. Os cabos terminais do fotodetector foram conectados a um multímetro digital Keithley 177.

Entre os dois trilhos está o parafuso elevador, com um curso de 7 centímetros e com passo de 0,5 milímetros de elevação por volta. Fixo no parafuso elevador tem-se o forno, feito de latão, com dimensões 3,4x7x14 centímetros. As faces anterior e posterior do forno foram feitas com duas lâminas de vidro formando uma parede dupla, e a parte externa metálica foi revestida com uma camada de isopor. Entre o forno e seu suporte foram colocadas duas camadas isolantes, uma de amianto e outra de baquelite, para evitar a fuga do calor e assim, um gradiente térmico no interior do forno. A peça central do forno é atravessada por um buraco cilíndrico, de alto a baixo, onde é acoplada outra peça que se ajusta perfeitamente ao buraco. Esta tem como finalidade suportar a amostra.

O forno tem como sistema de aquecimento resistências de nicromo, que foram conectados ao controlador de temperatura. A temperatura no interior do forno é tomada através de um termistor, de 10kΩ a 25°C, previamente calibrado³⁰ e com seus terminais conectados

dos a um multímetro digital Keithley 171. A figura 16 mostra alguns detalhes do forno.

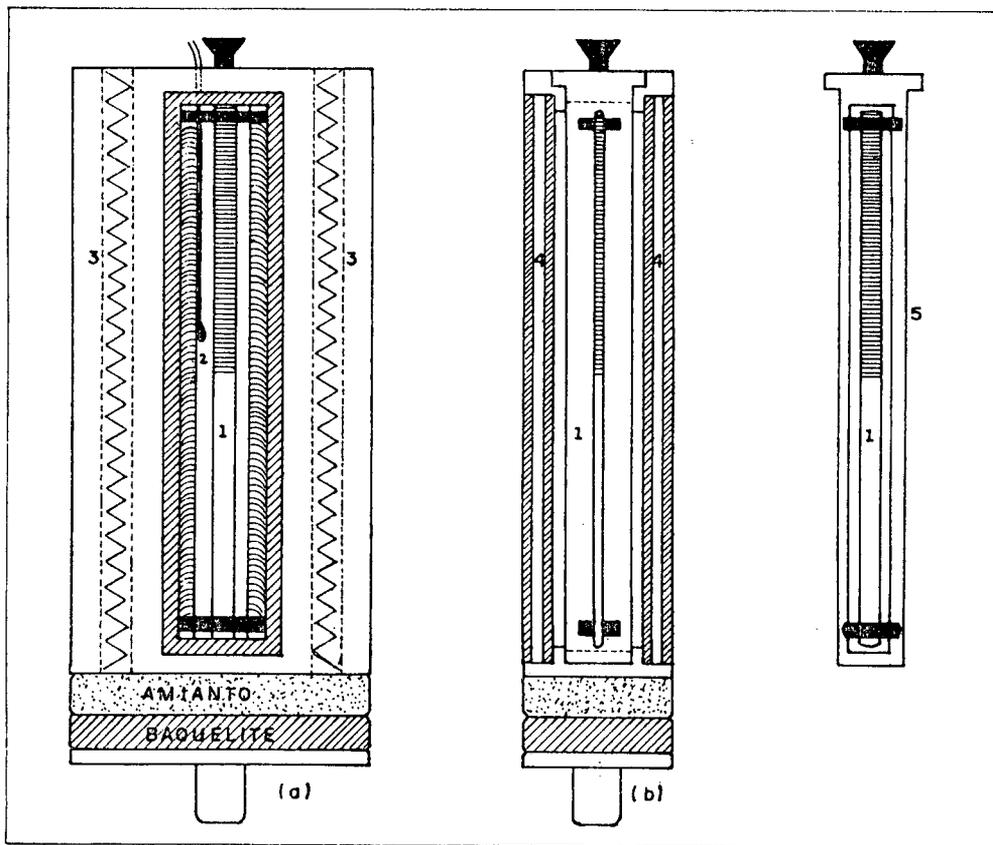


FIGURA 16. Detalhes do forno, com (a) vista frontal e (b) vista lateral. 1-amostra; 2-termistor; 3-resistências de nicromo para o aquecimento; 4-parede dupla de vidro; e 5-peça cilíndrica para encaixar a amostra.

O controlador de temperatura é do tipo proporcional e em torno de um ponto fixo admite uma variação de até $0,5^{\circ}\text{C}$. Na figura 17 pode-se observar o esquema eletrônico do controlador de temperatura.

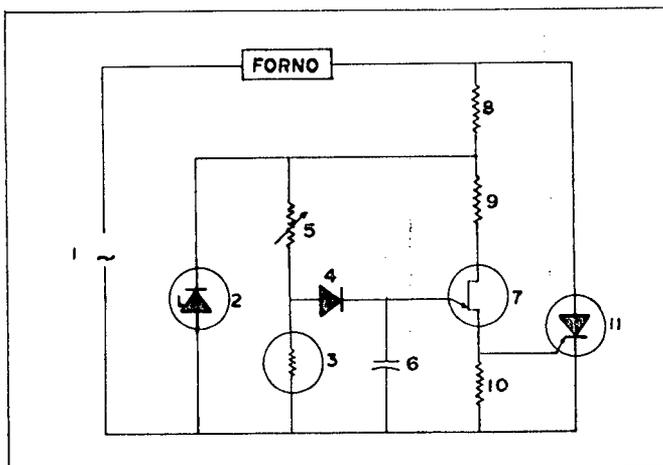


FIGURA 17. Esquema eletrônico do controlador de temperatura, com 1-120V/AC 60Hz; 2-diodo zener 12V 1W; 1N4742A; 3-termistor $5k\Omega$ a 25°C ; 4-diodo de sinal 1N4148; 5-potenciômetro $5k\Omega$; 6-capacitor $0,02\mu\text{F}$; 7-transistor unijunção 2N2646; 8-resistor $6,8k\Omega$ 2W; 9-resistor $1k\Omega$ 1/2W; 10-resistor 47Ω 1/2W; 11-SCR 35A 2N3897.

4.2 COMPONENTES DA AMOSTRA

As amostras são compostas por cloreto de decilamônio, água, cloreto de amônio e corante. O cloreto de decilamônio (CDA) foi preparado a partir da decilamina (do SIGMA LABORATORY) em reação a frio com ácido clorídrico (do MERCK). O produto foi recristalizado três vezes, utilizando uma mistura de éter de petróleo e metanol (ambos do MERCK). A pureza do composto foi analisada determinando as temperaturas de transição com o calorímetro de varredura DSC-2. O cloreto de amônio (da CETUS) utilizado foi também recristalizado, e a água foi tridestilada e deionizada.

O corante, "OIL BLUE A", é um composto orgânico e insolúvel em água. Foi produzido pelo laboratório "E.I. du Pont de Nemour & Co", e foi também recristalizado. Foi utilizado este corante por ter sido testado anteriormente por Gault e Saupe, em pesquisas

semelhantes. A fórmula estrutural do corante é vista na figura 18.

Depois de misturados os componentes, como será visto mais tarde, e obtendo-se uma mistura homogênea, são enchidos os microslides, que são as amostras propriamente ditas. O microslide é um tubo

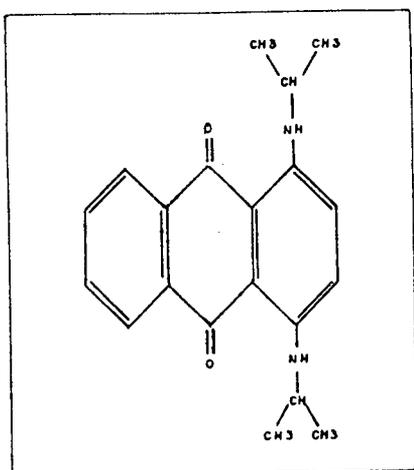


FIGURA 18. Fórmula estrutural do corante "OIL BLUE A", produzido pelo laboratório "E.I. du Pont de Nemours & Co".

capilar retangular com dimensões 0,3x3x100 milímetros, produzido pela "Vitro Dynamics Inc."

4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Em um tubo de ensaio com tampa (tubo de cultura), são pesados os componentes: CDA, NH_4Cl e água. Em seguida adiciona-se um peixinho, que é um pequeno imã revestido com plástico, à amostra. Veda-se o tubo com fita de teflon e rosqueia-se a tampa para que a água não evapore durante todo o processo de homogenização. Centrifuga-se a mistura um tempo suficiente para que o CDA e o NH_4Cl se dissolvam totalmente (em torno de 5 horas). Em seguida, o tubo é levado a um agitador magnético, com o objetivo de completar a homogenização. O tubo é, então, colocado novamente na centrífuga, para centrar todo o material que fica espalhado pelas laterais. Leva-se o tubo para um banho de ultrassom.

Feito isto, o tubo é posto em um banho de água e aquecido. Este banho de água deve estar entre polarizadores cruzados para que se possa analisar a mudança de estado, anotando a temperatura de transição nemático-isotrópico. A mistura é considerada totalmente homogênea quando a transição de fase se dá em uma única temperatura. Caso isto não ocorra deve-se repetir o procedimento agitador magnético-centrífuga-ultrassom mais algumas vezes até que seja conseguida uma transição de fase uniforme em toda a mistura.

Num outro tubo idêntico pesa-se 1 miligrama de corante, coloca-se outro peixinho e adiciona-se metade da mistura já preparada. O processo de dissolução do corante é demorado e além disso as duas amostras devem ter a mesma temperatura de transição de fase; é aceitável uma diferença de no máximo 2°C . Para isto os dois tubos devem receber sempre o mesmo tratamento. Assim, devem ser agitados e centrifugados periodicamente, até que toda a tinta se dissolva. Estas operações demoram em torno de dois dias, dependendo das concentrações dos componentes. Para acelerar a dissolução da tinta pode-se elevar a temperatura das misturas até a fase isotrópica, mas isto não é aconselhável pois pode ser perdida água por evaporação, alterando a concentração desejada. Após a dissolução total da tinta, as texturas foram analisadas com o microscópio e platina de aquecimento (METTLER). Esta análise tem como objetivo medir as temperaturas de transição de fase de ambas as misturas para saber se houve perda de água.

Antes de se encher os microslides, eles devem ser tratados para garantir que estejam totalmente isentos de impurezas, permitindo, assim, um perfeito alinhamento do cristal líquido. Usualmente os microslides foram tratados com solução de etóxido de sódio, lavados com água destilada e secos na estufa. Como tratamento final deve-se passar os microslides em uma chama de álcool até torná-lo rubro, mas cuidado deve ser tomado para não deformar as paredes.

Primeiramente, enche-se metade do microslide com cristal líquido sem corante, introduzindo-o no tubo contendo a mistura e sugando com uma seringa previamente adaptada no outro lado. Retira-se a seringa e sela-se a extremidade vazia com o maçarico, deixa-se esfriar e leva-se o microslide para a centrífuga para passar o cristal líquido à extremidade selada. Por meio de uma seringa adiciona-se o cristal líquido contendo corante tomando o cuidado de deixar um espaço vazio de 1 centímetro para selar, novamente utilizando o maçarico. Tem-se então, a amostra pronta para ser levada ao forno, onde será analisada.

4.4 MEDIDAS

Leva-se a amostra ao forno, regula-se a temperatura até um ponto da fase nemática e espera-se o alinhamento, que demora em torno de duas horas. Este alinhamento é analisado com um microscópio móvel que é colocado sobre o trilho quando desejado (figura 14). Isto para medidas nas fases lamelar e nemática. Para fazer medidas na fase isotrópica não há a necessidade de esperar, podendo-se iniciá-las imediatamente após colocar a amostra no forno.

Depois de alinhada a amostra e quando na fase lamelar, a temperatura deve ser variada muito lentamente, tanto para cima como para baixo, até o ponto desejado. Variações bruscas nesta fase provocam imperfeições no alinhamento, com o aparecimento de regiões onde a textura fica como mosaicos ou "olho de mosca".

A técnica de medida é a de varreduras periódicas, isto é, eleva-se o forno de baixo para cima com passos de 0,5 milímetros, anotando a cada passo a intensidade luminosa que atravessa a amostra. Uma varredura completa demora cerca de 15 minutos e eram feitas varreduras de três em três horas sem interrupção, pois o tempo é um fator importante para a amostra. Normalmente, o tempo de vida ú

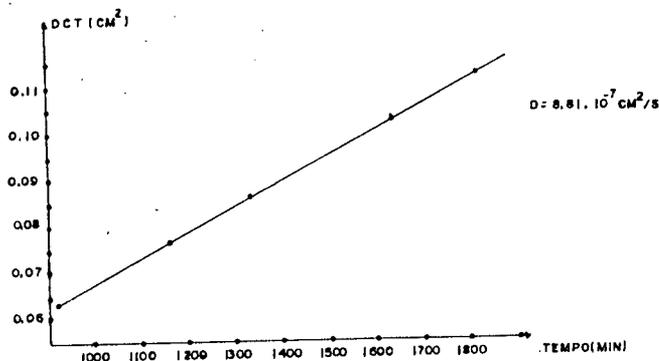
til de uma amostra não ultrapassa 100 horas. Após este tempo a amostra está difundida o suficiente, de modo que a inclinação da curva de concentração não varia muito. O que se faz normalmente é preparar uma amostra para cada fase a ser estudada. Na tabela 2 estão relacionados os dados de uma varredura tomada como exemplo.

Estes dados eram então, passados ao computador, e através de um programa eram ajustados, pelo método dos mínimos quadrados, à Eq.(3.18). A relação $C(x,t)/C_0$ era obtida através da equação de Lambert-Beer:

$$C/C_0 = \log(I/I_0) \quad .$$

O t da Eq.(3.18) é o mesmo da tabela 2. Entrando com estes dados, o resultado obtido é o valor de $D \cdot t$ (cm^2). Os programas utilizados podem ser vistos no apêndice I.

Para cada temperatura eram feitas cinco varreduras, e eram obtidos, então, cinco valores de $D \cdot t$ que graficados em função do tempo, obtinha-se uma reta cujo coeficiente angular era o valor do coeficiente de difusão (em cm^2/min) para a referida temperatura. Na figura 19 está representado um exemplo deste gráfico juntamente com os valores correspondentes.



Var.	Tempo (min)	DCT
E6R6	913	0,0628
E6R7	1139	0,0762
E6R8	1320	0,0871
E6R9	1633	0,1022
E6R10	1820	0,1118

(a)

(b)

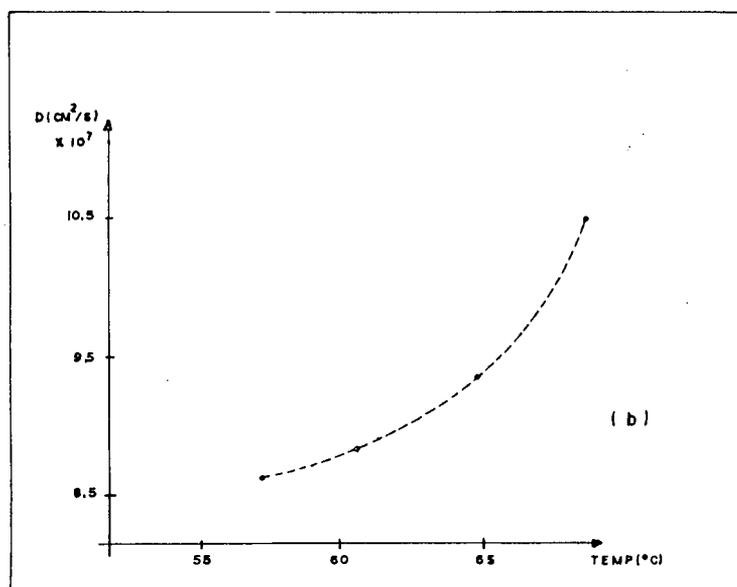
FIGURA 19. (a) valores obtidos para cinco varreduras consecutivas; (b) gráfico correspondente. Estes valores foram obtidos para uma amostra com 1,00g de CDA, 1,16g de água e 0,08g de NH_4Cl , para 60,7°C.

TABELA 2 - Representação dos dados obtidos na varredura nº 9 da a mostra nº 2, onde estão representados a distância ($\times 10\text{mm}$) e a intensidade luminosa ($\times 10^4$ volts). T_I e T_f , $TEMP_I$ e $TEMP_f$, $ZERO_I$ e $ZERO_f$ são respectivamente os horários, temperaturas e "background" do fotodetector no início e no final da varredura.

MEDIDA E2R9		$TEMP_I = 4889\Omega$					$ZERO_I = 11$
$T_I = 18:10\text{hs}$		DATA = 05/02/84					
	0	1	2	3	4	5	6
00	310	306	313	482	1043	1158	1185
05	310	305	314	507	1057	1158	1190
10	309	304	316	528	1074	1158	1190
15	310	306	319	550	1108	1158	1191
20	309	306	320	574	1113	1159	1194
25	308	307	324	604	1114	1163	1192
30	308	306	329	628	1125	1172	
35	310	306	336	670	1134	1175	
40	308	305	339	700	1141	1176	
45	310	305	342	733	1151	1186	
50	308	305	351	761	1146	1192	
55	307	305	360	790	1151	1187	
60	307	306	366	829	1156	1173	
65	307	307	372	853	1154	1169	
70	305	307	388	881	1155	1179	
75	306	307	398	923	1156	1186	
80	306	309	415	938	1156	1171	
85	306	311	428	954	1156	1169	
90	306	312	441	995	1157	1189	
95	307	311	462	1030	1157	1182	
$T_f = 18:30\text{hs}$				$TEMP_f = 4891\Omega$		$ZERO_f = 12$	
$T = 3050 \text{ min}$				NEMático			

Esta operação também era feita no computador, utilizando para isto um outro programa de ajuste, também pelo método dos mínimos quadrados, e o valor do coeficiente de difusão (cm^2/s) era obtido.

Finalmente os resultados de D eram graficados em função da temperatura (figura 20).



TEMP (°C)	D (cm ² /s)
57,3	8,64 · 10 ⁻⁷
60,7	8,81 · 10 ⁻⁷
64,8	9,35 · 10 ⁻⁷
68,9	10,60 · 10 ⁻⁷

(a)

FIGURA 20. (a) valores obtidos para o coeficiente de difusão em várias temperaturas da fase isotrópica; (b) gráfico correspondente. Para uma amostra com 1,00g de CDA, 1,16g de água e 0,08g de NH_4Cl .

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SISTEMAS UTILIZADOS

As medidas dos coeficientes de difusão foram feitas em sistemas compostos por CDA, NH_4Cl e água; mantendo-se fixa a razão em peso de CDA e água, mas variando a quantidade de Sal. Os sistemas utilizados continham 1,00 grama de CDA, 1,16 gramas de água e 0,06; 0,08; 0,10 e 0,12 gramas de NH_4Cl .

Em todos os sistemas a mesofase nemática estava presente, porém, para 0,16 gramas de NH_4Cl , esta não mais existia, ocorrendo transição de lamelar para líquido isotrópico diretamente. Este fato foi comprovado através da análise da textura com microscopia ótica com luz polarizada. Quando ocorre este tipo de transição (isotrópico-lamelar) aparecem bastonetes, que podem ser facilmente observados.

A figura 21 ilustra um diagrama de fase que mostra a variação das temperaturas de transição, lamelar-nemático $T_{l/n}$, nemático-duas fases $T_{n/n+i}$ e duas fases-isotrópico $T_{n+i/i}$, com a concentração de NH_4Cl , para os sistemas utilizados. Tem-se, a seguir, os valores das temperaturas para eles. Para o cálculo da molaridade, a densidade da solução foi considerada como igual a $1,00 \text{ g/cm}^3$.

SISTEMA 1

	massa	% peso	% molar	
CDA	1,00	45,45	7,35	$T_{l/n} = 14,6^\circ\text{C}$
NH_4Cl	0,04	1,82	1,06	$T_{n/n+i} = 29,7^\circ\text{C}$
água	1,16	52,73	91,59	$T_{n+i/i} = 30,3^\circ\text{C}$

SISTEMA 2

	massa	% peso	% molar	
CDA	1,00	45,45	7,30	$T_{1/n} = 27,3^{\circ}\text{C}$
NH_4Cl	0,06	2,70	1,59	$T_{n/n+i} = 44,1^{\circ}\text{C}$
ÁGUA	1,16	52,25	91,11	$T_{n+i/i} = 45,5^{\circ}\text{C}$

SISTEMA 3

	massa	% peso	% molar	
CDA	1,00	44,64	7,27	$T_{1/n} = 33,0^{\circ}\text{C}$
NH_4Cl	0,08	3,57	2,10	$T_{n/n+i} = 51,0^{\circ}\text{C}$
ÁGUA	1,16	51,79	90,63	$T_{n+i/i} = 52,9^{\circ}\text{C}$

SISTEMA 4

	massa	% peso	% molar	
CDA	1,00	44,25	7,23	$T_{1/n} = 40,8^{\circ}\text{C}$
NH_4Cl	0,10	4,42	2,61	$T_{n/n+i} = 59,7^{\circ}\text{C}$
ÁGUA	1,16	51,33	90,16	$T_{n+i/i} = 61,7^{\circ}\text{C}$

SISTEMA 5

	massa	% peso	% molar	
CDA	1,00	43,86	7,19	$T_{1/n} = 46,2^{\circ}\text{C}$
NH_4Cl	0,12	5,26	3,12	$T_{n/n+i} = 64,6^{\circ}\text{C}$
ÁGUA	1,16	50,88	89,69	$T_{n+i/i} = 67,6^{\circ}\text{C}$

Através deste diagrama de fase simplificado, pode-se notar que o cloreto de amônio desempenha um papel importante no comportamento do sistema. Algumas observações podem ser feitas:

- A temperatura de transição lamelar-nemático aumenta em média 8°C para cada aumento de 0,02 gramas de sal;
- A temperatura de transição nemático-duas fases aumenta em média $8,7^{\circ}\text{C}$ para cada aumento de 0,02 gramas de sal;

c) A temperatura de transição duas fases-isotrópico aumenta em $9,3^{\circ}\text{C}$ para cada aumento de $0,02$ gramas de sal.

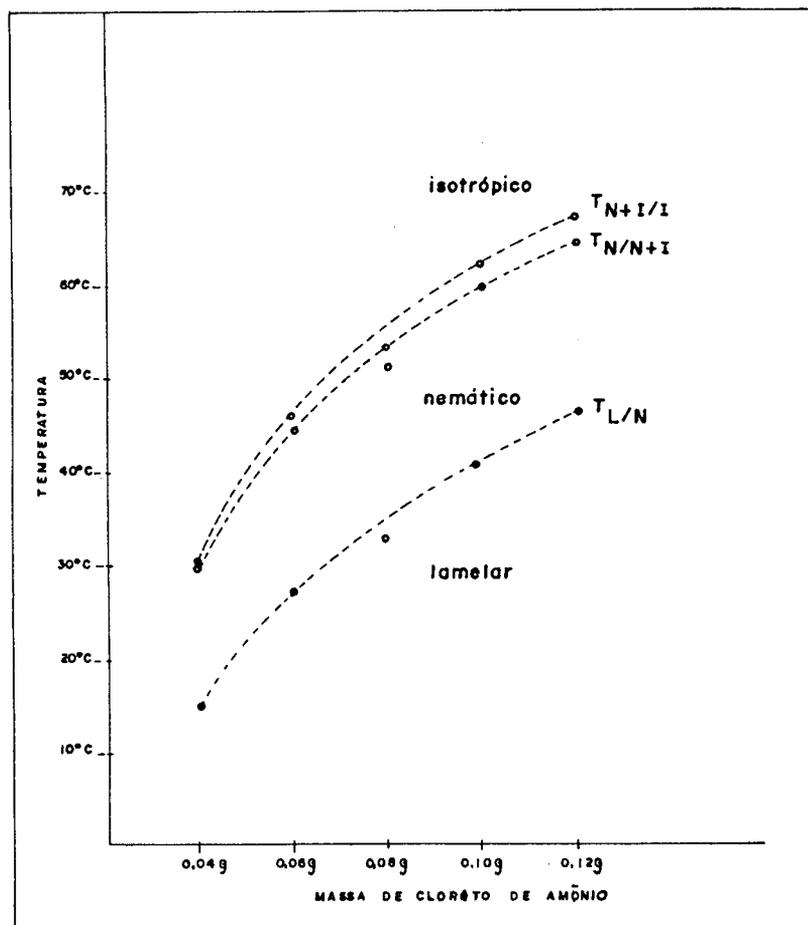


FIGURA 21. Diagrama de fases dos sistemas utilizados. A linha tracejada serve apenas para conectar os pontos.

Estes aumentos nas temperaturas de transição podem, talvez, ser explicados notando que, quando se aumenta a quantidade de sal, aumenta-se a concentração de contraíons; com isso as repulsões eletrostáticas entre os grupos polares diminuem e as estruturas (lamelas e micelas) ficam mais estáveis, necessitando uma maior quantidade de energia para que ocorram transições.

Pode-se notar, também, que os intervalos de temperatura tanto para a região de duas fases como para a fase nemática aumentam, mas se mantêm em torno de $2,5^{\circ}\text{C}$ e $19,5^{\circ}\text{C}$ para estas duas regiões respectivamente.

5.2 COEFICIENTES DE DIFUSÃO E RAIOS HIDRODINÂMICOS

As medidas dos coeficientes de difusão, nas mesofases lamelar e nemática, foram feitas sempre com as amostras alinhadas com os planos dos discos e com as lamelas paralelas à superfície do microslide, ou seja, o coeficiente de difusão foi sempre o perpendicular ao eixo ótico do cristal líquido. O eixo ótico das micelas discóticas coincide com o eixo de simetria; perpendicular ao plano do disco, e o das bicamadas é perpendicular a estas.

Os valores obtidos para os coeficientes de difusão, em todos os sistemas, estão listados nas páginas seguintes. Para se ter uma idéia do tamanho da micela, foi feita uma estimativa através do raio hidrodinâmico. Para isto foi utilizada a relação de Stokes-Einstein, Eq.(3.19). Nas tabelas, também foram feitas correções dos coeficientes de difusão para a viscosidade da água, exceto para a fase lamelar. As variações de D , ηD e R_h em função da temperatura são vistos nas figuras 22,23 e 24 respectivamente.

Através destes gráficos pode ser notado que:

- a) na transição nemático-isotrópico D sofre uma descontinuidade para todos os sistemas; nota-se também que esta descontinuidade aumenta com o aumento da concentração de NH_4Cl ;
- b) para a fase lamelar D aumenta rapidamente com a temperatura; e que na transição lamelar-nemático D sofre também uma descontinuidade, mas menor que na transição nemático-isotrópico;
- c) para todas as fases e concentrações D aumenta com a temperatura;
- d) para as fases lamelar e nemática as curvas de D aumentam, até certo ponto, com o aumento da concentração de NH_4Cl ; após certa concentração (0,12 g de NH_4Cl), ao que tudo indica, passa a diminuir. Para a fase isotrópica isto não ocorreu nos sistemas estudados;
- e) para baixas concentrações de NH_4Cl (0,04 e 0,06 g), D varia con

sideravelmente com esta, mas para altas (0,10 e 0,12 g) varia muito pouco; e

f) tanto a temperatura quanto a concentração de NH_4Cl fazem variar o raio hidrodinâmico, isto é, o tamanho das micelas; porém pode ser notado que a influência da temperatura é bem menor do que a da concentração de sal.

Na fase lamelar as moléculas de tinta se movem no interior das bicamadas, que é aproximadamente equivalente ao movimento no interior de um líquido hidrocarbônico. Isto talvez possa explicar o rápido aumento de D com a temperatura.

Na transição nemático-isotrópico a secção de choque das micelas aumenta bruscamente, e isto pode, talvez, explicar a descontinuidade no valor de D .

O coeficiente de difusão aumenta com a temperatura para todos os sistemas estudados. A viscosidade da água diminui e as micelas deslizam mais facilmente através do meio. Porém, o aumento em D não é somente devido a este fato, pois os valores corrigidos não são lineares.

O que se supõe é que o sal, neste caso o NH_4Cl , atue como um lubrificante, isto é, os íons Cl^- devem isolar as micelas, diminuindo assim, as interações eletrostáticas entre elas.

TABELA 3 - Valores obtidos dos coeficientes de difusão e raios hidrodinâmicos para o sistema composto por:

1,00g de CDA

1,16g de água

0,04g de NH_4Cl

$$T_i = 30,3$$

ESTRUTURA	T(°C)	$D \times 10^7$ cm ² /s	η	$\eta \cdot D \times 10^7$ cm ² /s	R_h (Å)
NEMÁTICA	25,9 -5,1	4,69	0,8725	4,09	53,6
NEMÁTICA	28,0 -3	4,74	0,8327	3,95	55,8
NEMÁTICA	30,4 -0,6	5,21	0,7908	4,12	54,0
ISOTRÓPICA	33,6 2,6	4,48	0,7400	3,32	67,7
ISOTRÓPICA	40,0 9	4,62	0,6529	3,02	76,0
ISOTRÓPICA	45,2 14,2	5,02	0,5939	2,98	78,3
ISOTRÓPICA	50,0 19	5,78	0,5468	3,16	74,9

TABELA 4 - Valores obtidos dos coeficientes de difusão e raios hidrodinâmicos para o sistema composto por:

1,00g de CDA

1,16g de água

0,06g de NH_4Cl

ESTRUTURA	T(°C)	$D \times 10^7$ cm^2/s	η	$\eta \cdot D \times 10^7$ cm^2/s	R_h (Å)
NEMÁTICA	30,2	6,90	0,7942	5,48	40,6
NEMÁTICA	34,1	6,91	0,7325	5,06	44,5
NEMÁTICA	38,1	7,29	0,6770	4,94	46,2
NEMÁTICA	42,0	8,06	0,6291	5,07	45,5
ISOTRÓPICA	49,1	6,50	0,5552	3,61	65,4
ISOTRÓPICA	52,2	6,59	0,5273	3,47	68,7
ISOTRÓPICA	55,8	6,74	0,4977	3,35	71,9
ISOTRÓPICA	60,9	7,60	0,4603	3,50	69,9

TABELA 5 - Valores obtidos dos coeficientes de difusão e raios hidrodinâmicos para o sistema composto por:

1,00g de CDA

1,16g de água

0,08g de NH_4Cl

Obs. Os valores marcados com * não têm um significado, pois a estrutura é lamelar e não micelar.

$t_i = 52.9$

ESTRUTURA	T(°C)	$D \times 10^7$ cm ² /s	η	$\eta \cdot D \times 10^7$ cm ² /s	R_h (Å)
LAMELAR	21,8	4,15	0,9594	3,98*	54,3*
LAMELAR	28,0	5,48	0,8327	4,56*	48,4*
LAMELAR	31,3	6,79	0,7760	5,27*	42,3*
LAMELAR	33,0	9,93	0,7491	7,44*	30,1*
NEMÁTICA	38,0 -14,9	8,10	0,6783	5,49	41,5
NEMÁTICA	42,9 -10,9	8,54	0,6189	5,29	43,8
NEMÁTICA	49,0 -3,9	9,31	0,5561	5,18	45,6
NEMÁTICA	52,9 0	10,64	0,5213	5,55	43,0
ISOTRÓPICA	57,3 4,4	8,64	0,4862	4,20	57,6
ISOTRÓPICA	60,7 7,7	8,81	0,4617	4,07	60,1
ISOTRÓPICA	64,8 11,9	9,35	0,4348	4,07	60,8
ISOTRÓPICA	68,9 16	10,60	0,4104	4,35	57,6

TABELA 6 - Valores obtidos dos coeficientes de difusão e raios hidrodinâmicos para o sistema composto por:

1,00g de CDA

1,16g de água

0,10g de NH_4Cl

Obs. Os valores marcados com * não têm um significado, pois a estrutura é lamelar e não micelar.

ESTRUTURA	T(°C)	$D \times 10^7$ cm^2/s	η	$\eta \cdot D \times 10^7$ cm^2/s	R_h (Å)
LAMELAR	27,8	8,00	0,8364	6,69*	33,0*
LAMELAR	31,0	8,19	0,7808	6,39*	34,9*
LAMELAR	34,5	9,96	0,7267	7,24*	31,1*
LAMELAR	37,8	10,33	0,6809	7,03*	32,4*
NEMÁTICA	48,0	11,31	0,5656	6,40	36,8
NEMÁTICA	51,5	11,37	0,5334	6,06	39,2
NEMÁTICA	54,6	11,81	0,5072	6,00	40,0
NEMÁTICA	57,2	12,25	0,4869	5,96	40,6
NEMÁTICA	60,2	12,19	0,4651	6,13	39,8
ISOTRÓPICA	67,5	10,02	0,4148	4,19	59,6
ISOTRÓPICA	70,8	10,12	0,3998	4,05	62,2
ISOTRÓPICA	76,3	11,00	0,3718	4,09	62,6
ISOTRÓPICA	81,2	12,35	0,3494	4,32	60,1

TABELA 7 - Valores obtidos dos coeficientes de difusão e raios hidrodinâmicos para o sistema composto por:

1,00g de CDA

1,16g de água

0,12g de NH_4Cl

Obs. Os valores marcados com * não têm um significado, pois a estrutura é lamelar e não micelar.

$$T_i = 67,6$$

ESTRUTURA	T(°C)	$D \times 10^7$ cm^2/s	η	$\eta \cdot D \times 10^7$ cm^2/s	R_h (Å)
LAMELAR	28,8	7,10	0,8184	5,81*	38,1*
LAMELAR	33,8	8,58	0,7370	6,32*	35,6*
LAMELAR	37,2	9,52	0,6889	6,56*	34,7*
LAMELAR	41,9	10,63	0,6303	6,70*	34,4*
NEMÁTICA	46,1 - 21,5	10,52	0,5846	6,15	38,0
NEMÁTICA	50,2 - 19,4	10,93	0,5450	5,96	39,7
NEMÁTICA	54,3 - 13,3	11,54	0,5097	5,88	40,8
NEMÁTICA	58,8 - 8,8	12,14	0,4751	5,77	42,1
NEMÁTICA	63,2 - 4,4	13,90	0,4449	6,18	39,9
ISOTRÓPICA	70,6 3	10,46	0,4009	4,19	60,1
ISOTRÓPICA	74,6 7	11,42	0,3801	4,23	60,2
ISOTRÓPICA	78,8 11,2	12,44	0,3601	4,12	62,6
ISOTRÓPICA	83,2 15,6	14,54	0,3410	4,96	52,6

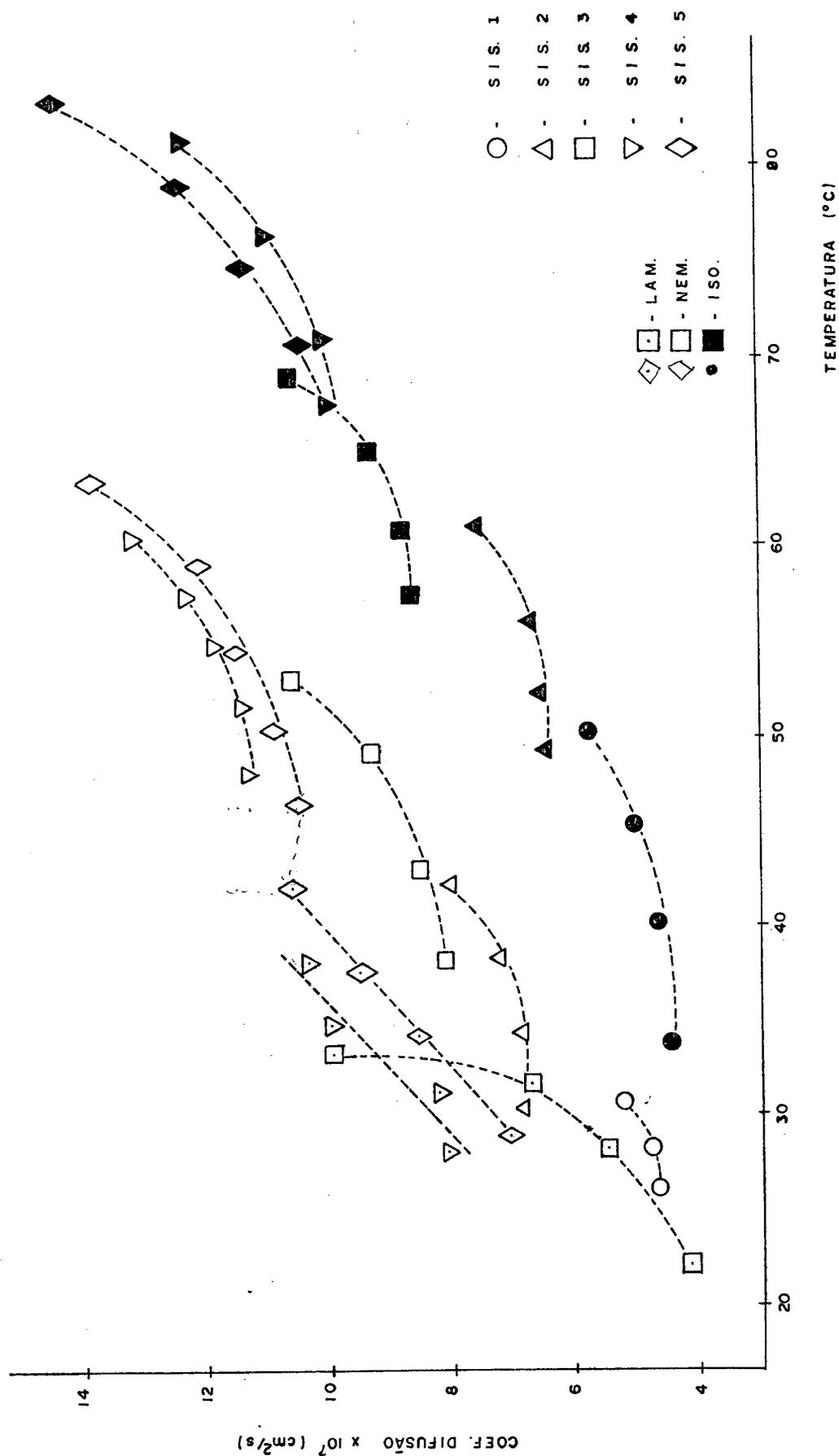


FIGURA 22 - Gráfico do coeficiente de difusão contra a temperatura para todos os sistemas estudados.

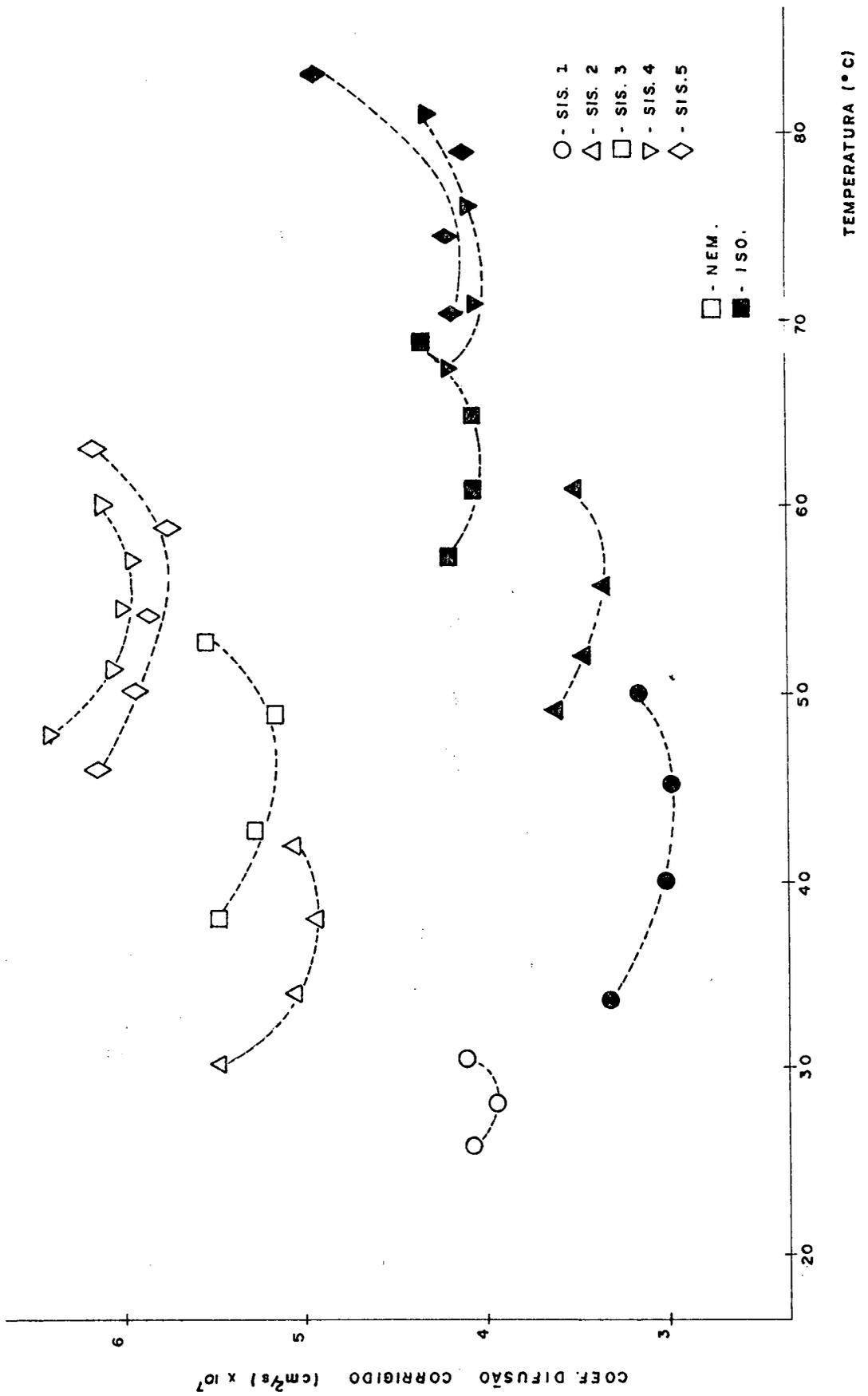


FIGURA 23 - Gráfico do coeficiente de difusão corrigido, para mudança na viscosidade da água, contra a temperatura para todos os sistemas estudados.

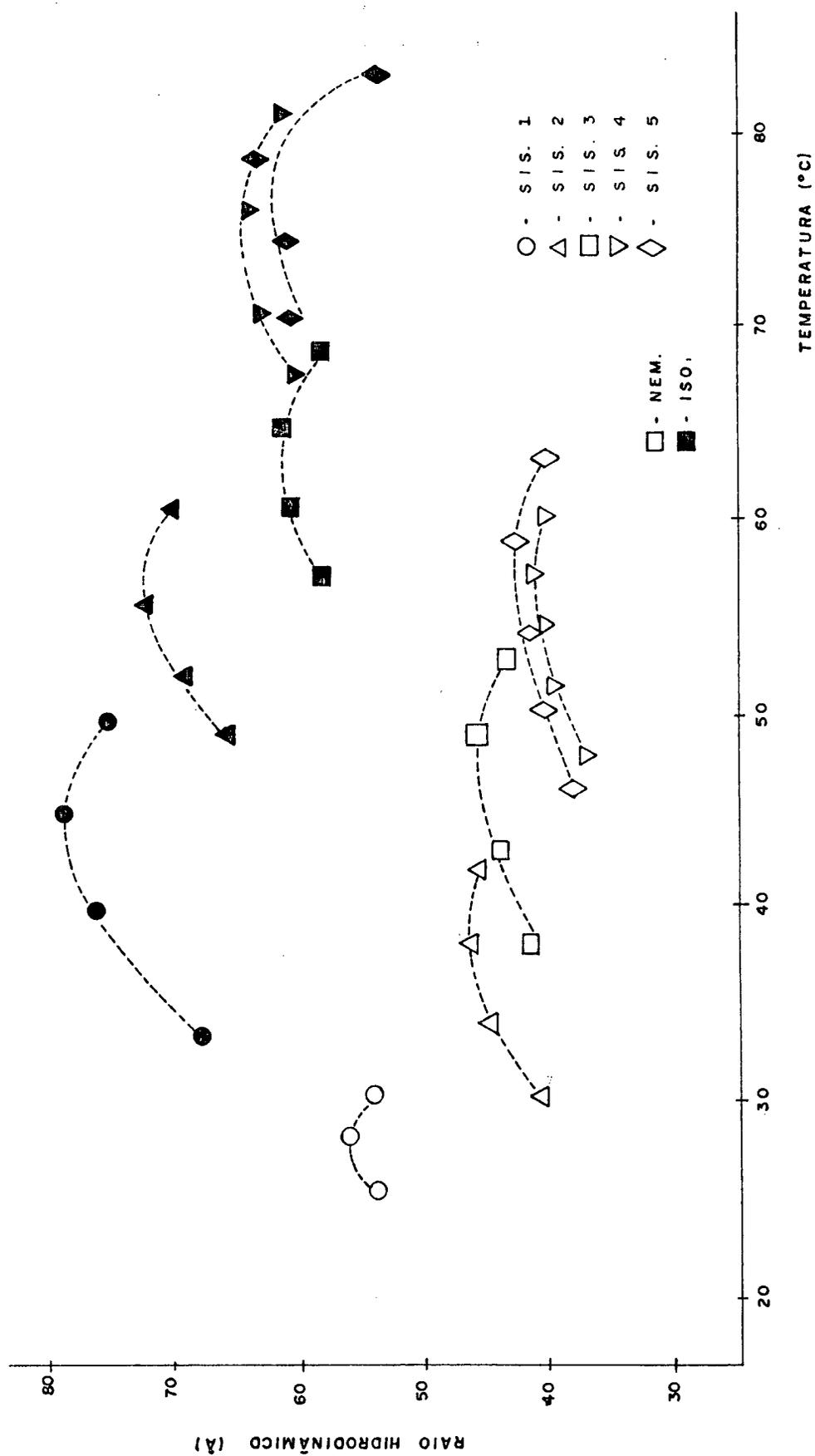


FIGURA 24 - Gráfico do raio hidrodinâmico contra a temperatura para todos os sistemas estudados, e para as fases nemática e isotrópica.

CONCLUSÃO

Através de uma análise dos dados obtidos pode-se notar que o coeficiente de difusão aumenta com a concentração de cloreto de amônio. O sal tem um efeito de blindagem, fazendo com que diminua a repulsão eletrostática entre os grupos polares; com isso, as micelas ficam mais estáveis, possibilitando a formação de micelas menores.

Para a fase lamelar o coeficiente de difusão aumenta rapidamente com a temperatura. Conciliando isto ao fato de ocorrer uma descontinuidade na transição lamelar-nemático, podemos, talvez, afirmar que a camada de anfifílico na mesofase lamelar é contínua.

O tamanho da micela, encontrado através do raio hidrodinâmico, variou entre 30 e 70Å. Mesmo sendo grosseira esta aproximação, os valores reais não podem ser muito diferentes destes, talvez não maiores que 150Å.

A variação do coeficiente de difusão com a temperatura nas fases nemática e isotrópica, é em grande parte devido à viscosidade da água, mas como os valores do raio hidrodinâmico foram muito próximos, não podemos afirmar que o tamanho da micela varie.

A técnica utilizada mostrou-se eficiente: além de ser sensível a pequenas variações das concentrações, os resultados obtidos concordam, em ordem de grandeza, com os comumente encontrados na literatura.

APÊNDICE I

Programas de entrada, processamento e saída,
utilizados para o ajuste dos pontos obtidos em
cada varredura.

FILIO DEFI DADOS A1 NUCLEU DE PROCESSAMENTO DE DADOS - UFSC

PAGE 001

ESM 21 DE MAR 11.30 TEMP. 1812. ISOTOPICO
 126 122.0 5.0
 0.1E-06 1230. 130 250 300 625 350.10 260 490

75 0
 76 5
 77 10
 78 15
 79 20
 80 25
 81 30
 82 35
 83 40
 84 45
 85 50
 86 55
 87 60
 88 65
 89 70
 90 75
 91 80
 92 85
 93 90
 94 95
 95 100
 96 105
 97 110
 98 115
 99 120
 00 125
 01 130
 02 135
 03 140
 04 145
 05 150
 06 155
 07 160
 08 165
 09 170
 10 175
 11 180
 12 185
 13 190
 14 195
 15 200
 16 205
 17 210
 18 215
 19 220
 20 225
 21 230
 22 235
 23 240
 24 245
 25 250
 26 255
 27 260
 28 265
 29 270
 30 275
 31 280
 32 285
 33 290
 34 295
 35 300
 36 305
 37 310
 38 315
 39 320
 40 325
 41 330
 42 335
 43 340
 44 345
 45 350
 46 355
 47 360
 48 365
 49 370
 50 375
 51 380
 52 385
 53 390
 54 395
 55 400
 56 405
 57 410
 58 415
 59 420
 60 425
 61 430
 62 435
 63 440
 64 445
 65 450
 66 455
 67 460
 68 465
 69 470
 70 475
 71 480
 72 485
 73 490
 74 495
 75 500
 76 505
 77 510
 78 515
 79 520
 80 525
 81 530
 82 535
 83 540
 84 545
 85 550
 86 555
 87 560
 88 565
 89 570
 90 575
 91 580
 92 585
 93 590
 94 595
 95 600
 96 605
 97 610
 98 615
 99 620
 00 625

RELATORIO 1 MA

RELATORIO 3 MA

RELATORIO 1 VIA

```

DUBLE PRECISION D(200),XMAX,XO
DIMENSION A(20),JC(200),DI(200),XI(200),CC(200),CC(200),CON(200),
RD(200),IO(200),IDD(200)
S0=1.
CELO=2
NCGUNT=0
ZERN=0.
FT=0.
NTENT=0
DCTO=0.
Z1=0.
SQN=0.
SQC=0.
FL=0.
F2=0.
A1=0.
A2=0.
READ(5,100) (A(I),I=1,20)
100 FORMAT(20A4)
READ(5,101) NP,XMAX,XO
WRITE(6,103) (A(I),I=1,20)
WRITE(6,104) NP,XMAX,XO
104 FORMAT(16H NP. OF POINTS = ,13,12H MAX. INT. = ,F7.2,6H BC = ,G10.4)
101 FORMAT(13,2F7.3)
READ(5,111) DC,T,RL1,RL2,RL3,RL4,ZERO,RNA1,RNA2
111 FORMAT(E10.3,F6.0,4F5.0,F7.2,2F5.0)
L1=(RL1+5.)/5.
L2=(RL2+5.)/5.
L3=(RL3+5.)/5.
L4=(RL4+5.)/5.
NA1=(RNA1+5.)/5.
NA2=(RNA2+5.)/5.
WRITE(6,66) FL1,RL2,RL3,RL4,ZERO,RNA1,RNA2,L1,L2,L3,L4,NA1,NA2
66 FORMAT(7F10.3,015)
READ(5,102) (ID(I),IDD(I),I=1,NP)
DO 55 I=1,NP
55 DI(I)=ID(I)
102 FORMAT(14,16)
B=0.
XMAX=0.
DO 20 I=L3,L4
20 XMAX=XMAX+DI(I)
XMAX=XMAX/(L4-L3+1)
WRITE(6,57) XMAX
57 FORMAT(13H XMAX CAL. = ,F15.7)
DO 1 I=1,NP
RD(I)=0
CC(I)=1.0
DI(I)=B
B=B+5.
1 X(I)=DLOG10(XMAX/(DI(I)-X0))
WRITE(6,56) (X(I),I=1,NP)
56 FORMAT(5F15.6)
DO 10 I=L1,L2
10 A1=A1+X(I)
A1=A1/(L2-L1+1)
DO 2 I=L3,L4
2 A2=A2+X(I)
A2=A2/(L4-L3+1)
WRITE(6,113) A1,A2,T,DC
113 FORMAT(5H A1 = ,F6.3,5H A2 = ,F6.3,8H TIME = ,F6.0,6H DC = ,G10.3)
DCT=DCT+50
CELO=DCT*0.10
WRITE(6,110) DCT,ZERO,L1,L2,L3,L4,NA1,NA2
110 FORMAT(6H DCT = ,G12.4,6H ZERO = ,F9.3,5H L = ,4I4)
4 SQO=SQN
DO 3 I=1,NP
CCO(I)=CC(I)
CON(I)=(X(I)-A2)/(A1-A2)
335 FORMAT(3H OK,8(2X,G10.4))
RD(I)=DI(I)-ZERO
CY=(RD(I))/(200.*SQRT(DCT))
IF(CY.GT.12.) GO TO 15
CC(I)=.5*ERFC(CY)
GO TO 3
15 CC(I)=0.
3 WRITE(6,335)CCO(I),X(I),DI(I),DCT,RD(I),CON(I),CC(I),CY
3 CONTINUE
SQN=0.
DO 5 I=NA1,NA2
CQ=ABS(CON(I)-CC(I))
IF(CQ.LE.1.E-10) GO TO 5
SQN=SQN+CQ*2
5 CONTINUE
C
WRITE(6,105) SQN,SQO,DCT,DCTO,FL,F2,ZERO,ZO,NTENT,NCGUNT
105 FORMAT(7H SQN = ,G10.4,7H SQO = ,G10.4,7H DCT = ,G10.4,8H DCTO =
,G10.4,7,6H FL = ,F3.0,6H F2 = ,F3.0,8H ZERO = ,F7.3,
26H ZO = ,F7.3,4H NI=,13,4H NC=,13)
NTENT=NTENT+1
IF(NTENT.GE.800) GO TO 12
Z1=ZSRJ
DCTO=DCT
21 IF(FL.CQ.1.) GO TO 6
IF(SQ.N.CT.SQO.ANO.SQO.NE.0.) GO TO 6
DCT=DCT+OELD*SG
GO TO 4
DIF0010
DIF0020
DIF0030
DIF0040
DIF0050
DIF0060
DIF0070
DIF0080
DIF0090
DIF0100
DIF0110
DIF0120
DIF0130
DIF0140
DIF0150
DIF0160
DIF0170
DIF0180
DIF0190
DIF0200
DIF0210
DIF0220
DIF0230
DIF0240
DIF0250
DIF0260
DIF0270
DIF0280
DIF0290
DIF0300
DIF0310
DIF0320
DIF0330
DIF0340
DIF0350
DIF0360
DIF0370
DIF0380
DIF0390
DIF0400
DIF0410
DIF0420
DIF0430
DIF0440
DIF0450
DIF0460
DIF0470
DIF0480
DIF0490
DIF0500
DIF0510
DIF0520
DIF0530
DIF0540
DIF0550
DIF0560
DIF0570
DIF0580
DIF0590
DIF0600
DIF0610
DIF0620
DIF0630
DIF0640
DIF0650
DIF0660
DIF0670
DIF0680
DIF0690
DIF0700
DIF0710
DIF0720
DIF0730
DIF0740
DIF0750
DIF0760
DIF0770
DIF0780
DIF0790
DIF0800
DIF0810
DIF0820
DIF0830
DIF0840
DIF0850
DIF0860
DIF0870
DIF0880
DIF0890
DIF0900
DIF0910
DIF0920
DIF0930
DIF0940
DIF0950
DIF0960
DIF0970

```

RELATORIO 1 VIA

```

6 FL=1.
  IF (FZ.EQ.1.) GO TO 7
  SQO=SQ/(NA2-NA1+1)
  WRITE(6,105) SQN,SQO,DCT,UCTO,FL,FZ,ZERO,ZO,NTENT,NCCUNT
  FZ=1
  SQN=0.
  ZFR0=ZO-B.*DELO*SG
  DCT=DCTO
  GO TO 4
7 IF (SQN.GT.SQO.AND.SQO.NE.0.) GO TO 8
  ZFR0=ZERO+DELO*SQ
  GO TO 4
8 SQO=SQO/(NA2-NA1+1)
  WRITE(6,105) SQN,SQO,DCT,UCTO,FL,FZ,ZERO,ZO,NTENT
  ZERO=ZO
  SQN=0.
  FL=0
  FZ=0
  NCCUNT=NCCUNT+1
  IF (NCCUNT.EQ.1) GO TO 11
  IF (NCCUNT.EQ.2) GO TO 888
  IF (NCCUNT.EQ.7) GO TO 888
  IF (NCCUNT.EQ.13) GO TO 13
  DCT=DCT-S.*DELO*SG
  DELO=DELO*.3
  GO TO 4
11 DCT=DCT/1.5
  GO TO 4
12 WRITE(6,105) SQN,SQO,DCT,UCTO,FL,FZ,ZERO,ZO,NTENT,NCCUNT
  GO TO 13
888 DCT=DCT-10*DELO
  GO TO 4
888 SQ=-1.
  ZFR0=ZERO+5.0
  DCT=DCT+DCT*.1
  DELO=.1
  DELO=DCT*.05
  GO TO 4
13 DCT=DCT/(1+SQ.)
  WRITE(6,105) DCT
106 FORMAT(10H DIFF. CONST. = ,G12.6,10H CM*CM/SEC)
  CALL GRAFIC(CCO,DI,CON,NP,L1,L2,L3,L4,NA1,NA2)
  WRITE(6,100) (A(I),I=1,20)
  STOP
  END
C.....DIF01440
C      SUBROTINA PARA TRACACO DE GRAFICOS
C      PARAMETROS O X - CONJUNTO DOS PONTOS (X)
C      Y - CONJUNTO DOS PONTOS (Y)
C      IX - NUMERO DE PONTOS
C.....DIF01450
C
C      SUBROUTINE GRAFIC(CCO,X,Y,IX,L1,L2,L3,L4,NA1,NA2)
C      DIMENSION XLIN(105),X(IX),Y(IX),CCO(IX)
C      DATA BRANCO,PONTO,AXISX,COORDO,BOTH,THEO,B,S/1H ,LH+,LdI,LH-,LHO,
C      *LHX,LHY,LHS/
C      CO 1 N=1,105
C      1 XLIN(N)=BRANCO
C      YMIN=Y(1)
C      YMAX=Y(1)
C      CO 2 J=2,IX
C      IF (Y(J).LT.YMIN)YMIN=Y(J)
C      IF (Y(J).GT.YMAX)YMAX=Y(J)
C      2 CONTINUE
C      WRITE(6,100)
C      100 FORMAT(43H * ARE EXPIMENTAL X ARE THEORY O ARE BOTH)
C      WRITE(6,5)YMAX,YMIN
C      8  FORMAT(5X,13HVALOR MAXIMO=,F7.5,5X,13HVALOR MINIMO=
C      *,F7.5,/,4X,LHX,8X,4HF(A))
C      F=104./(YMAX-YMIN)
C      DO 3 M=1,IX
C      K=(Y(M)-YMIN)*F+1.5
C      J=(CCO(M)-YMIN)*F+1.5
C      IF (M.F2.1) HA=J/2
C      DO 4 IL=1,K
C      4  XLIN(IL)=COORD
C      L=(O.-YMIN)*F+1.5
C      IF (YMIN.GE.O..OR.YMAX.LE.O.)GO TO 5
C      XLIN(HA)=AXISX
C      XLIN(IL)=AXISX
C      5  XLIN(K)=PONTO
C      IF (J.EQ.K) XLIN(J)=BOTH
C      IF (J.NE.K) XLIN(J)=THEO
C      IF (M.EQ.L1.OR.M.EQ.L2.OR.M.EQ.L3.OR.M.EQ.L4) XLIN(J)=B
C      IF (M.EQ.NA1.OR.M.EQ.NA2) XLIN(J)=S
C      WRITE(6,5)X(M),Y(M),(XLIN(N),N=1,105),X(M)
C      9  FORMAT(1X,F4.0,1X,F7.4,1X,105A1,3X,F4.0)
C      CO 6 IT=1,105
C      6  XLIN(IT)=BRANCO
C      IF (K.EQ.L)XLIN(K)=AXISX
C      3  CONTINUE
C      RETURN
C      END
DIF01450
DIF01450
DIF01460
DIF01470
DIF01480
DIF01490
DIF01500
DIF01510
DIF01520
DIF01530
DIF01540
DIF01550
DIF01560
DIF01570
DIF01580
DIF01590
DIF01600
DIF01610
DIF01620
DIF01630
DIF01640
DIF01650
DIF01660
DIF01670
DIF01680
DIF01690
DIF01700
DIF01710
DIF01720
DIF01730
DIF01740
DIF01750
DIF01760
DIF01770
DIF01780
DIF01790
DIF01800
DIF01810
DIF01820
DIF01830
DIF01840
DIF01850
DIF01860
DIF01870
DIF01880
DIF01890
DIF01900
DIF01910
DIF01920
DIF01930
DIF01940
DIF01950

```


REFERÊNCIAS

01. KITTEL, C. Introdução à física do estado sólido. 5. Ed. Guanabara Dois, 1978. Cap. 1.
02. AMARAL, L. Q. Estudo de cristais líquidos liotrópico nemático (tipo II à temperatura e da fase à baixa temperatura. São Paulo, USP, 1982. Caps. 1 e 2 "Tese de Livre-Docência em Física".
03. EKWALL, P. Advances in liquid crystals. New York, Academic Press, 1975. V. 1.
04. TIDY, B. J. Surfactant-water liquid crystal phases. Phys. Rep., 57(1): 1-20, 1980.
05. RIZZATTI, M. R. Diagramas de fase na região micelar nemática. Florianópolis, UFSC, 1984. "Tese de Mestrado em Físico-Química".
06. ROSEVEAR, F. B. Liquid crystals: the mesomorphic phases of surfactant compositions. J. Soc. Cosm. Chem., 19:581-94, 1968.
07. FORREST, B. J. & REEVES, L. W. New lyotropic liquid crystals composed of finite nonspherical micelles. Chem. Rev., 81(1):1-14, 1981.
08. SAUPE, A. On the structure and physical properties of micellar nematics. Nuovo Cimento, 3(1): 16-29, 1984, série D,
09. FORREST, B. J. et alii. Transitions in the sign of the diamagnetic anisotropy of a lyotropic mesophases without a phase change. Type O disk micelle systems. J. Phys. Chem., 85: 3244-47, 1981.

10. CHARVOLIN, J. et alii. Lyotropic nematics: molecular aggregation and susceptibilities. J. Phys. Lett., 40(22):L587-91, 1979.
11. PERSHAN, P. S. Lyotropic liquid crystals. Phys. Today, 35(5):34-9, 1982.
12. BROWN, G.H. & WOLKEN, J. J. Liquid crystals and biological Structure. New York, Academic Press, 1979.
13. HOLMES, M. C. & CHARVOLIN, J. Smectic-nematic transition in a lyotropic liquid crystal. J. Phys. Chem., 88:810-18, 1984.
14. MENGER, F. M. On the structure of micelles. Acc. Chem. Res., 12: 111-17, 1979.
15. LINDMAN, B. & WENNERSTROM, H. Micelles, Topics in Curr. Chem. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 87:1-83, 1980.
16. MITTAL, K. L. & MUKERJEE, P. The wide world of micelles, In: Micellization, solubilization and microemulsions, New York, Plenum, 1977. v. 1.
17. STIGTER, D. & MYSELS, K. J. Tracer electrophoresis. II, The mobility of the micelle of sodium lauryl sulfate and its interpretation in terms of zeta potential and charge, J. Phys. Chem., 59:45-51, 1955.
18. RUCKENSTEIN, E. & NAGARAJAN, R. Thermotropic of amphiphilar aggregation into micelles and vesicles, In: Micellization, solubilization and microemulsions, New York, Plenum, 1977. v. 1.

19. ANIANSSON, E. A. Dynamics and structure and other amphiphile structure. J. Phys. Chem., 82:2805-08, 1978.
20. HENDRIKX, Y. et alii. Anisotropic aggregations of amphiphilic molecules in lyotropic nematics phases. J. Phys. Chem., 87: 3991-99, 1983.
21. CRANK, J. The mathematics of diffusion. Oxford, Clarendon Press, 1975.
22. CARSLAW, H. S. & JAEGER, J. C. Conduction of heat in solids. Oxford, Clarendon Press, 1965.
23. BUTKOV, E. Física-matemática. Guanabara Dois, 1978. Cap. 8.
24. STIGTER, D. et alii. Micellar self diffusion of sodium lauryl sulfate. J. Phys. Chem., 59:330-35, 1955.
25. CORTI, M. & DEGIORGIO, V. Laser-light-scattering investigation on the size, shape and polydispersity of ionic micelles. Ann. Phys., 3:303-08, 1978.
26. WEINHEIMER, R. M. et alii. Diffusion in surfactant solutions. J. Coll. & Interf. Sci., 80(2):357-68, 1981.
27. EYRING, H. et alii. Statistical mechanics and dynamics. New York, J. Wiley, 1964. Cap. 16.

28. DORSHOW, R. et alii. Dynamics light scattering from cetyltrimethylammonium bromide micelles: intermicellar interactions at low ionic strengths. J. Phys. Chem., 86:2388-95, 1982.
29. GEER, R. D. et alii. Dependence of micelle aggregation number on polar head structure. J. Phys. Chem., 75:369-74, 1971.
30. RODRIGUES, L. A. Determinação do coeficiente de difusão em sistemas de cloreto de decilamônio, cloreto de amônio em função da quantidade de água. Florianópolis, UFSC, 1984. "Tese de Mestra em Físico-Química".