

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

DIAGRAMA DE FASES NA REGIÃO MICELAR NEMÁTICA DO SISTEMA LIOTRÓPICO CLORETO DE DECILAMÔNIO (CDA), CLORETO DE AMÔNIA ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) E ÁGUA.

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

MARA REGINA RIZZATTI

FLORIANÓPOLIS  
DEZEMBRO DE 1984

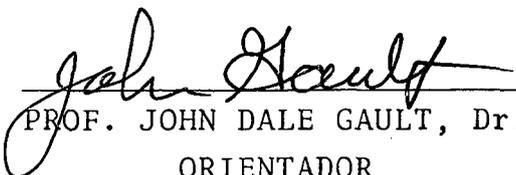
DIAGRAMA DE FASES NA REGIÃO MICELAR NEMÁTICA DO SISTEMA LIOTRÓPI-  
CO CLORETO DE DECILAMÔNIO (CDA), CLORETO DE AMÔNIA ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) E  
ÁGUA.

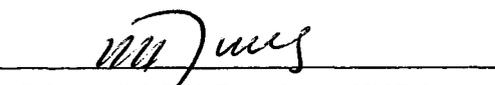
MARA REGINA RIZZATTI

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

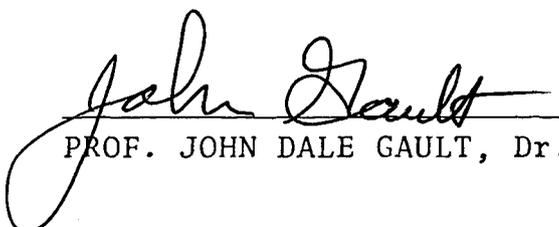
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PE-  
LO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO.

  
\_\_\_\_\_  
PROF. JOHN DALE GAULT, Dr.  
ORIENTADOR

  
\_\_\_\_\_  
PROF. ROSENDO A. YUNES, Dr.  
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:

  
\_\_\_\_\_  
PROF. JOHN DALE GAULT, Dr.

  
\_\_\_\_\_  
PROF. TED RAY TAYLOR, Dr.

  
\_\_\_\_\_  
PROF. IVO VENCATO, Dr.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. John Dale Gault pela constante dedicação na orientação deste trabalho.

Aos professores Ted Ray Taylor e Ivo Vencato pelas oportunas sugestões.

Ao prof. Hugo Olmedo Gallardo pela obtenção do CDA além do incentivo e colaboração.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o bom termo do presente trabalho.

### RESUMO

Diagramas de fases foram obtidos para os sistemas binário de Cloreto de Decilamônio (CDA)/H<sub>2</sub>O e ternários de CDA/NH<sub>4</sub>Cl/H<sub>2</sub>O, como função da concentração de surfactante e da temperatura. Para os sistemas ternários foram usadas as seguintes proporções em peso de NH<sub>4</sub>Cl para CDA: 1/1627, 1/20 e 1/10.

No sistema binário além das fases Lamelar, Hexagonal, Isotrópica e Coagel constatou-se a presença da fase Nemática. Esta fase formada por micelas discóticas não tem sido observada em sistemas binários de surfactante similares.

A adição de NH<sub>4</sub>Cl, inibe grandemente a formação da fase Hexagonal, aumentando o tamanho das regiões Nemática e Lamelar, enquanto desvia as mesmas para regiões de temperaturas superiores. Verificou-se também a diminuição da região de duas fases Nemático e Isotrópica com o aumento da concentração de água.

### ABSTRACT

Phase diagrams were obtained for the binary system decylammonium chloride (DACl)/H<sub>2</sub>O and the ternary system DACl/NH<sub>4</sub>Cl/H<sub>2</sub>O, as a function of surfactant concentration and of temperature. For the ternary systems, the following weight ratios of NH<sub>4</sub>Cl/DACl were maintained; 1/1627, 1/20 and 1/10.

In the binary system, the lamellar, hexagonal, isotropic and coagel phases were noted as was the presence of a nematic phase. This phase was formed by discotic micelles and has not been observed in binary systems of similar surfactants.

The addition of NH<sub>4</sub>Cl greatly inhibits the formation of the hexagonal phase, increases the nematic and lamellar regions while shifting these toward higher temperatures. The diminishing of the nematic-isotropic two phase region as water concentration increases was also noted.

ÍNDICE GERAL

## CAPÍTULO I

1. CRISTAIS LÍQUIDOS .....	1
1.1. Classificação dos Cristais Líquidos (C.L.).	1
1.1.1. C.L. Termotrópicos .....	2
1.1.2. C.L. Liotrópicos .....	2
1.2. Generalidades dos C.L. Liotrópicos .....	4
1.2.1. Surfactantes .....	4
1.2.2. Micelas .....	6
1.2.3. Mesofases .....	8
1.2.3.1. Fase Lamelar .....	9
1.2.3.2. Fase Hexagonal .....	11
1.2.3.3. Fase Nemática .....	13
1.2.3.4. Fase Cúbica .....	15
1.2.4. Fases Vizinhas às Mesofases .....	17
1.2.4.1. Fases "Gel" e "Coagel" .....	17
1.2.4.2. Fase Micelar Isotrópica .....	21
1.2.5. Texturas .....	21
1.2.5.1. Textura da fase Lamelar .....	22
1.2.5.2. Textura da fase Hexagonal .....	24
1.2.5.3. Textura da fase Nemática .....	25
1.2.5.4. Texturas da fase Micelar Isotrópica e da fase Cúbica .....	25
1.2.6. Diagramas de Fases .....	26
1.2.7. Revisão Bibliográfica .....	27
1.2.8. Objetivo .....	36

## CAPÍTULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL .....	37
2.1. Preparação e Recristalização do CDA .....	37
2.2. Tubos de Cultura .....	41
2.3. Tubos Capilares .....	41
2.4. Método Experimental .....	43
2.4.1. Determinação dos Diagramas de Fases.	45

## CAPÍTULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	47
3.1. Fotomicrografias .....	48
3.2. Tabela de Dados .....	54
3.3. Diagramas de Fases .....	61
3.4. Discussão .....	66

## CAPÍTULO IV

4. CONCLUSÃO .....	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	70

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	- Esquema de formação dos C.L. Termotrópicos .....	3
FIGURA 2	- Classificação dos C.L. Termotrópicos .....	3
FIGURA 3	- Representação simbólica de uma molécula surfac - tante .....	5
FIGURA 4	- Representação da Fórmula Estrutural dos Detergen- tes Catiônicos .....	5
FIGURA 5	- Estrutura dos agregados em soluções .....	7
FIGURA 6	- Representação esquemática da estrutura da fase Lamelar .....	10
FIGURA 7	- Representação esquemática da estrutura da fase Hexagonal .....	12
FIGURA 8 e 9	- Representação esquemática do primeiro e segun- do modelos para a estrutura da fase Nemática ....	14
FIGURA 10 e 11	- Representação esquemática do primeiro e se- gundo modelos para a estrutura da fase Cúbica ..	16
FIGURA 12	- Diagrama de fase do sistema binário Laurato de Sódio e Água .....	18
FIGURA 13	- Representação esquemática das estruturas das fa- ses "Gel" e "Coagel" .....	20
FIGURA 14	- Diagrama de fases do sistema ternário Laurato de Potássio, Ácido Láurico e água, à temperatura de 175°C .....	28
FIGURA 15	- Diagrama de fases do Cloreto de Dodecilamônio e água .....	29
FIGURA 16	- Diagrama de fases do Cloreto de Dodecilmonometil- amônio e água .....	29
FIGURA 17	- Diagrama de fases do Cloreto de Dodecildimetila- mônio e água .....	30
FIGURA 18	- Diagrama de fases do Cloreto de Dodeciltrimetila- mônio e água .....	30

FIGURA 19 - Diagrama de fases do Óxido Dimetildodecilamônio e água .....	31
FIGURA 20 - Diagrama de fases do Palmitato de Sódio e água .	32
FIGURA 21 - Diagrama de fases do Sabão de Sebo/NaCl/H <sub>2</sub> O a temperatura de 100°C. ....	32
FIGURA 22 - Diagrama de fases do C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> COOH <sub>4</sub> e D <sub>2</sub> O .....	33
FIGURA 23 - Sistema para preparação do CDA .....	38
FIGURA 24 - Curva obtida pela análise térmica do CDA .....	40
FIGURA 25a- Tubos capilares de secção retangular .....	42
FIGURA 25b e c - Sistema de placas polarizadoras .....	42
FIGURA 26 - Dispositivo para resfriamento .....	44
FIGURA 27 - Fotomicrografia da transição de fase Lamelar para Nemática .....	48
FIGURA 28 - Fotomicrografia da fase Nemática - Textura "Stippled" .....	48
FIGURA 29 - Fotomicrografia da fase Lamelar - Textura filiforme .....	49
FIGURA 30 - Fotomicrografia da fase Lamelar - Textura mosaico .....	49
FIGURA 31 e 32 - Fotomicrografia da fase Nemática - Textura "Schlieren" .....	50
FIGURA 33 - Fotomicrografia da transição de fase Nemática para Isotrópica .....	51
FIGURA 34 - Fotomicrografia da transição de fase Nemática para Lamelar .....	51
FIGURA 35 - Fotomicrografia da fase Hexagonal - Textura estriada tipo leque .....	52
FIGURA 36 - Fotomicrografia da fase Hexagonal - Textura angular estriada .....	52
FIGURA 37 - Fotomicrografia da textura característica da fase "Coagel" .....	53

FIGURA 38 - Fotomicrografia das texturas das fases Hexagonal, Lamelar e Nemática observada sob uma lamínula ..	53
FIGURA 39 - Diagrama de fases do sistema SI .....	62
FIGURA 40 - Diagrama de fases do sistema SII .....	63
FIGURA 41 - Diagrama de fases do sistema SIII .....	64
FIGURA 42 - Diagrama de fases do sistema SIV .....	65

ÍNDICE DOS QUADROS

QUADRO I'	- Molaridade e Fração Molar do sistema binário SI .....	56
QUADRO II''	- Molaridade e Fração Molar do sistema ternário SII, $\text{NH}_4\text{Cl/CDA}$ - 1/1627 e $\text{H}_2\text{O}$ .....	56
QUADRO III''	- Molaridade e Fração Molar do sistema ternário SIII, $\text{NH}_4\text{Cl/CDA}$ - 1/20 e $\text{H}_2\text{O}$ .....	56
QUADRO IV'	- Molaridade e Fração Molar do sistema ternário SIV, $\text{NH}_4\text{Cl/CDA}$ - 1/10 e $\text{H}_2\text{O}$ .....	56
QUADRO I''	- Temperatura de transição das mesofases líquido cristalinas do sistema SI .....	57
QUADRO SII''	- Temperatura de transição das mesofases líquido cristalinas do sistema SII .....	58
QUADRO SIII''	- Temperaturas de transição das mesofases líquido cristalinas do sistema SIII .....	59
QUADRO IV''	- Temperatura de transição das mesofases líquido cristalinas do sistema SIV .....	60

## CAPÍTULO I

### 1. Cristais Líquidos

Cristais Líquidos representam um estado da matéria no qual o grau de ordem molecular é intermediário entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance dos sólidos, e a desordem dos líquidos isotrópicos<sup>(1,2,3)</sup>.

Estes estados intermediários da matéria foram chamados de "Cristais Líquidos" por Lehmann (1889) por possuírem fluidez relativa aos líquidos, em associação com a anisotropia ótica dos sólidos. Posteriormente eles foram chamados por Friedel (1922) de "estados mesomórficos", para indicar explicitamente seu caráter distinto como estados intermediários entre as estruturas periódicas perfeitamente ordenadas dos "sólidos cristalinos" e a estrutura desordenada dos líquidos isotrópicos". Atualmente os termos "mesofase" e estado "líquido-cristalino" são usados para designar estes estados intermediários<sup>(2,4)</sup>.

#### 1.1. Classificação dos Cristais Líquidos

Os Cristais Líquidos (C.L.) podem ser divididos em duas categorias: Termotrópico e Liotrópico. Em ambas categorias os sistemas exibem polimorfismo, isto é, mais do que uma fase líquido-cristalina pode existir para um dado composto (termotrópico) ou misturas de compostos (liotrópico).

### 1.1.1. Cristais Líquidos Termotrópicos

Os Cristais Líquidos Termotrópicos são obtidos pelo aquecimento de um sólido puro, misturas de sólidos ou pelo resfriamento de uma fase líquida. Como o nome indica, a temperatura determina a fase, ou seja é a variável determinante do processo (Fig. 1)<sup>(5,6)</sup>.

Por sua vez podem classificar-se em Enantiotrópicos ou Monotrópicos (Fig. 2)<sup>(1,7)</sup>.

- Cristais Líquidos Enantiotrópicos: São fases cristais líquidos que aparecem acima do ponto de fusão.
- Cristais Líquidos Monotrópicos: São fases cristais líquidos que aparecem abaixo do ponto de fusão, (metastáveis).

### 1.1.2. Cristais Líquidos Liotrópicos

O termo mesomorfismo liotrópico é usado para descrever a formação de sistemas líquido-cristalino, termodinamicamente estáveis, pela penetração de uma solvente entre as moléculas de uma rede cristalina. Em contraste com o mesomorfismo termotrópico mostrado por muitas substâncias puras, o mesomorfismo liotrópico requer a participação de um solvente. A variável determinante do processo é a concentração, no entanto são tão sensitivas às mudanças de temperaturas quanto os sistemas termotrópicos<sup>(3,8)</sup>.

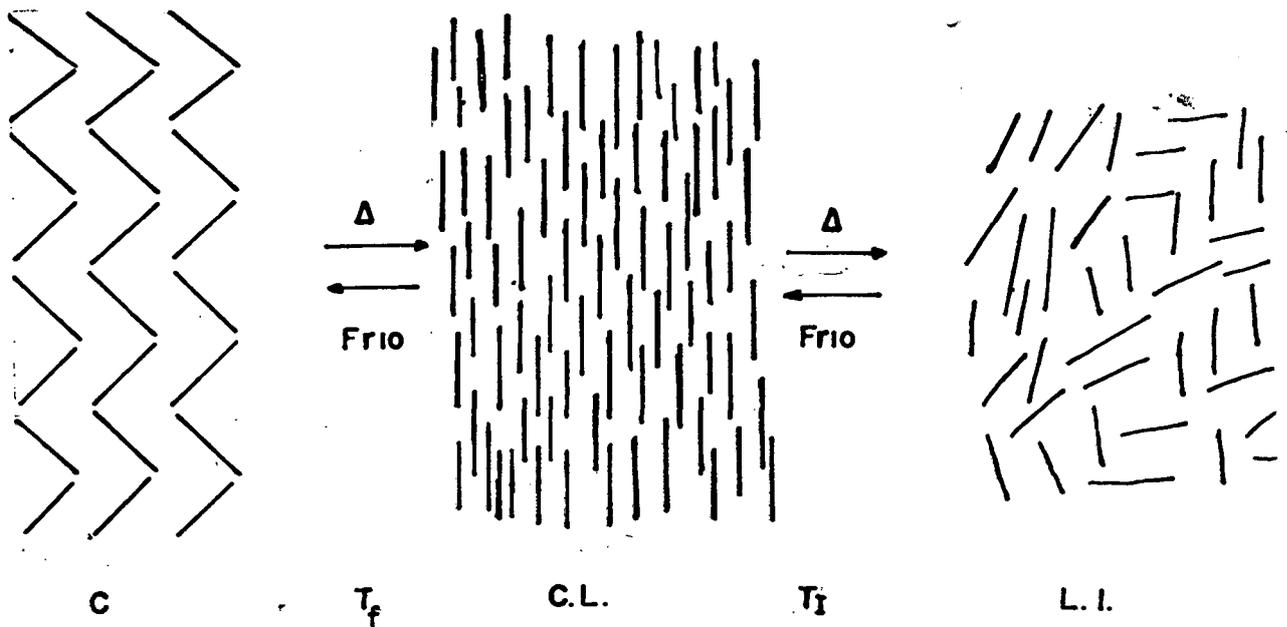


Fig. 1 - Esquema de formação dos C.L. Termotrópicos

C - Cristal

$T_f$  - Temperatura do ponto de fusão

CL- Cristal Líquido

$T_I$  - Temperatura do ponto Isotrópico

LI- Líquido Isotrópico

### Enantiotrópicos



### Monotrópicos

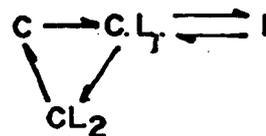
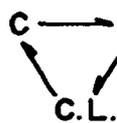


Fig. 2 - Classificação dos C.L. Termotrópicos

C - Cristal

I - Solução Isotrópica

CL, CL<sub>1</sub>, CL<sub>2</sub> - Fases líquido cristalinas.

## 1.2. Generalidades dos Cristais Líquidos Liotrôpicos

Cristais Líquidos Liotrôpicos são obtidos geralmente pela dispersão de um composto (surfactante) num solvente, comumente a água.

### 1.2.1. Surfactantes

Os surfactantes, agentes tenso-ativos, são materiais caracterizados por terem na molécula dois grupos com características de solubilidade muito diferentes: um grupo polar hidrofílico, solúvel em água e insolúvel em hidrocarbonetos (lipofóbico), e um grupo apolar, constituído por cadeias parafínicas hidrofóbicas, insolúvel em água e solúvel em hidrocarbonetos (lipofílico). Eles são também conhecidos como anfifílicos, que significa "amigos de ambos", por possuírem na mesma molécula um grupo polar e outro não polar (Fig. 3)<sup>(9)</sup>.

Os surfactantes classificam-se em sabões e detergentes. O primeiro é originado por saponificação de um ácido graxo de cadeia longa; o exemplo mais comum é o estereato de sódio,  $C_{17}H_{35}COO^-Na^+$ . O segundo tem estrutura similar aos sabões. Os detergentes aniônicos são caracterizados por apresentarem o grupo alquílico sulfonado,  $R-OSO_3^-Na^+$  sendo R o grupo alquílico. Detergentes catiónicos são tipicamente sais de amônia tetrasubstituídos ou monosubstituídos, no qual o grupo alquílico é de cadeia longa, como por exemplo o Brometo de Trimetilcetilamônio  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3 Br$ , e o Cloreto de Decilamônio  $C_{10}H_{21}NH_3Cl$  (Fig. 4)<sup>(10)</sup>.

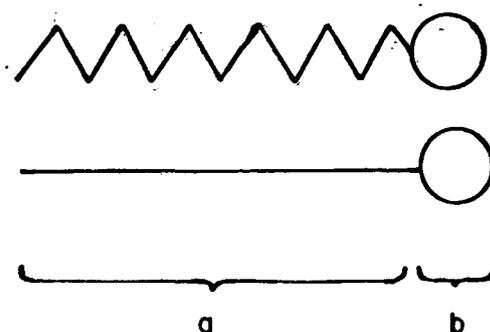


Fig. 3 - Representação simbólica de uma molécula surfactante. A cauda (a) representa o grupo parafínico não polar, e a cabeça (b), o grupo polar.

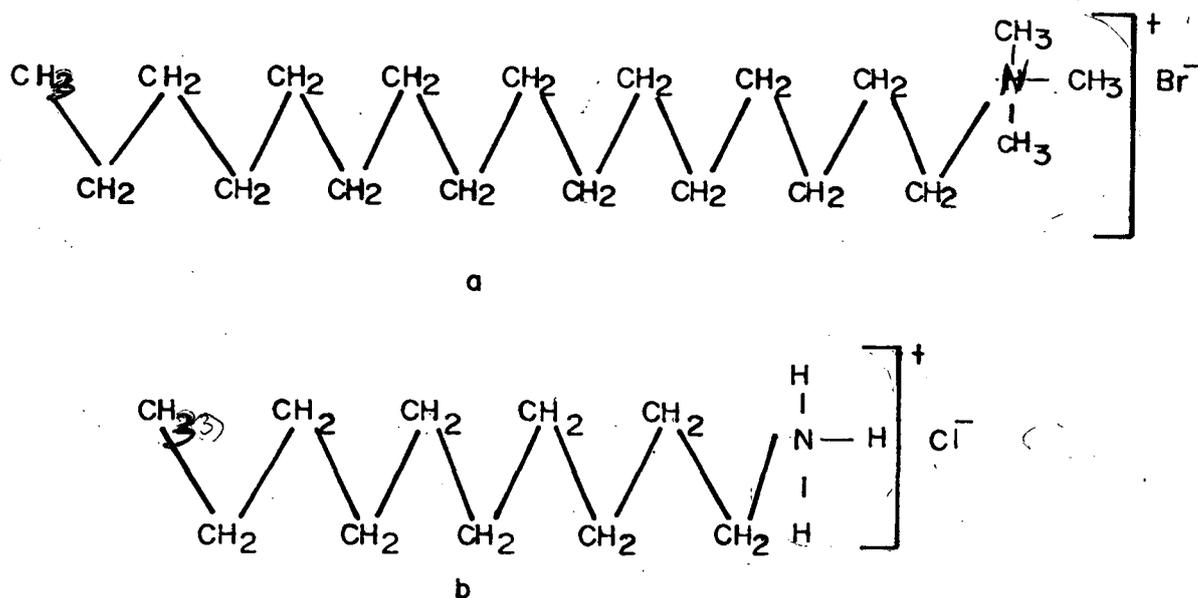


Fig. 4 - Representação da Fórmula Estrutural dos Detergentes Catiônicos.

- a) Brometo de Trimetilcetilamônio:  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$   
 b) Cloreto de Decilamônio (CDA):  $C_{10}H_{21}NH_3^+Cl^-$

### 1.2.2. Micelas

Uma característica dos surfactantes é que, a baixas concentrações, as moléculas no solvente se encontram dispersas. A partir de uma dada concentração as moléculas se agrupam formando micelas (Fig. 5a). Esta concentração chama-se concentração micelar crítica, abreviada para c.m.c.. As micelas podem ser definidas como agregados de moléculas anfifílicas, cujos grupos liofílicos estão em contato com o solvente, enquanto que os grupos liofóbicos formam o centro do agregado. Em soluções aquosas, o centro é constituído da parte lipofílica das moléculas, enquanto os grupos polares estão solvatados na superfície da micela (micela normal), (Fig. 5b). Em solventes orgânicos, o grupo polar forma o centro da micela e os grupos hidrocarbonados estão em contato com o solvente (micela reversa), (Fig. 5c)<sup>(3,11)</sup>.

Em baixas concentrações de surfactante, mas acima da concentração micelar crítica, as micelas parecem ser esféricas. Quando a concentração aumenta, as propriedades das soluções indicam uma mudança na estrutura micelar, provavelmente devido às interações entre as micelas. Em concentrações ainda maiores o apinhamento da solução micelar pode aumentar para um ponto onde as micelas tornam-se cilíndricas ou discóticas (Fig. 5d e 5e) e por fim, quando a disposição aleatória das micelas torna-se impossível, há uma transição da solução micelar para mesofase.

Os agregados na fase líquido cristalina, os quais são frequentemente de extensão indefinida em uma ou duas dimensões, serão chamados de agregados das mesofases; neles as moléculas são arranjadas da mesma maneira como nas micelas<sup>(11)</sup>.

As micelas são capazes de incorporar compostos da mes-

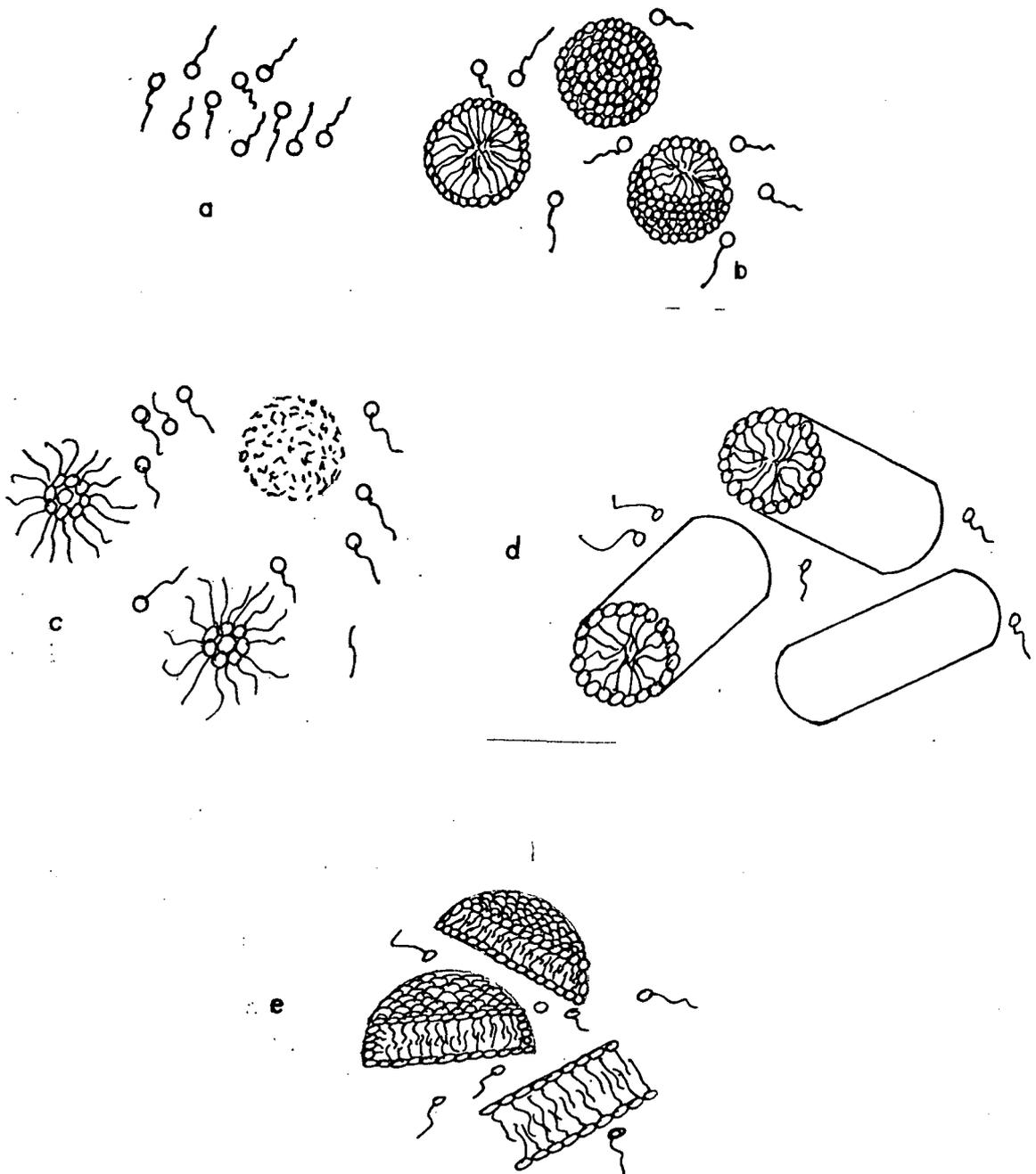


Fig. 5 - Estruturas dos agregados em soluções.

- a) Agregados pré-micelar em solução de água
- b) Micelas esféricas (Normal) em solução de água
- c) Micelas esféricas (Inversas) em solução de óleo
- d) Micelas Cilíndricas (Normal) em solução de água
- e) Micelas Discóticas em solução de água.

ma natureza que o seu interior, esta característica chama-se solubilização. As moléculas lipofílicas são solubilizadas em micelas de soluções aquosas, enquanto que moléculas fortemente polares são solubilizadas nas micelas em solventes orgânicos. Moléculas tenso-ativas, tais como álcoois de cadeia longa e ácidos carboxílicos, têm seu grupo lipofílico em contato com a parte hidrocarbonada da micela e seu grupo hidrofílico orientado na direção dos grupos polares<sup>(3,11,12)</sup>.

Os agregados da mesofase são capazes de solubilizar compostos de uma maneira similar às micelas. A medida que a concentração do soluto aumenta numa solução micelar, a solubilização em muitos sistemas micelares isotrópicos é interrompida pela formação de uma mesofase. Este processo continua nos agregados da mesofase e prossegue através do sistema.

### 1.2.3. Mesofases

Quando uma mesofase é formada por um surfactante e um solvente, chama-se o sistema de binário e, se além destes componentes o sistema é formado por um terceiro elemento, tal como um ácido graxo, álcool, aldeído, sal..., chama-se o sistema de ternário. Em ambos os sistemas o polimorfismo das mesofases depende das concentrações dos componentes do sistema e da temperatura a que estão submetidas<sup>(3)</sup>.

As várias mesofases diferem uma das outras pela qualidade de sua consistência, pela aparência visual e pela aparência microscópica entre polarizadores cruzados. A estrutura interna das fases, isto é, a forma e o arranjo mútuo dos agregados das mesofases variam. Há estruturas com arranjo lamelar, cilíndrico,

tipo rede e possivelmente agregados esféricos.

A maioria das estruturas líquido-cristalinas dos liotrópicos têm sido encontradas como dois tipos complementares<sup>(11)</sup>.

**Tipo Normal** - Agregados das mesofases num meio aquoso contínuo têm o centro hidrocarbonado cercado por uma camada interfacial de grupos polares hidratados.

**Tipo Invertido ou Reverso** - Agregados das mesofases num meio hidrocarbonado contínuo têm o centro contendo água e grupos polares hidratados os quais são cercados por uma camada de cadeia hidrocarbônica.

As mesofases liotrópicas ou liomesofases são classificadas como: Lamelar, Hexagonal, Cúbica e Nemática.

#### 1.2.3.1. Fase Lamelar

Uma característica notável da fase Lamelar é sua fluidibilidade relativa, apesar do seu alto conteúdo de surfactante. Quando um tubo na fase Lamelar é invertido para uma posição inclinada aquela é vista fluir imediatamente sob seu próprio peso. A estrutura mesomórfica Lamelar, responsável pelo fluxo imediato, é similar em alguns aspectos à estrutura termotrópica chamada esméctica (Fig. 6). Numa escala molecular, a estrutura lamelar consiste de camadas de igual espessura. Dentro de cada camada as moléculas estão essencialmente paralelas umas às outras, portanto perpendiculares a superfície da camada, porém espaçadas não regularmente nas direções laterais. O arranjo lateral é portanto tipo líquido, mas o empilhamento das camadas tem uma regularidade manifestada nos espaçamentos definidos pelos raios-X. Mesmo nesta direção, contudo, a estrutura não é completamente cristalina,

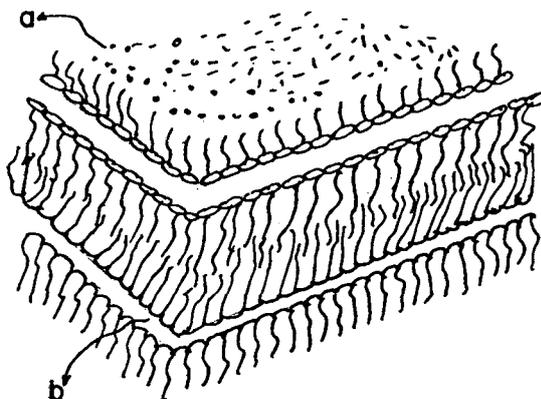


Fig. 6 - Representação esquemática da estrutura da fase Lamelar

a) Grupo lipofílico

b) Meio aquoso

uma vez que as moléculas individuais numa camada não têm uma relação precisa com aquelas na próxima. Isto permite às camadas deslizarem imediatamente umas sobre as outras, enquanto mantêm seu arranjo periódico em uma dimensão<sup>(9,13)</sup>.

Quando os surfactantes estão numa estrutura esmética, como na fase Lamelar, as moléculas das camadas adjacentes alternam-se em sentido. Se o solvente for a água, então a cabeça polar das camadas adjacentes participa da mesma interface aquosa; isto significa que a cauda não polar da molécula nas camadas adjacentes similarmente toma parte de um meio comum não polar.

#### 1.2.3.2. Fase Hexagonal

Uma segunda fase mesomórfica importante em sistemas surfactantes e água é a fase Hexagonal. Apesar de um conteúdo de água substancialmente grande, a fase Hexagonal é mais rígida que a fase Lamelar. A Hexagonal não flui sob influência da gravidade, embora flua plasticamente se sujeita a uma força externa suficiente<sup>(13)</sup>. A rigidez da fase Hexagonal depende da falta de uma camada de estrutura esmética. A unidade básica desta estrutura pode ser pensada como camadas da fase Lamelar enroladas em cilindros (Fig. 7). Estes agregados cilíndricos estão alinhados paralelamente uns aos outros em feixes tendo uma seção de corte hexagonal. Se o meio for aquoso, tem-se a fase Hexagonal Normal, onde as cabeças hidrofílicas localizam-se no exterior dos cilindros e as caudas no interior, sendo o diâmetro destes cilindros de comprimento indefinido, de aproximadamente duas moléculas. A distância entre os cilindros adjacentes é dependente do conteúdo de água, mas pode variar na faixa de 8-50 Å. Se o meio não for

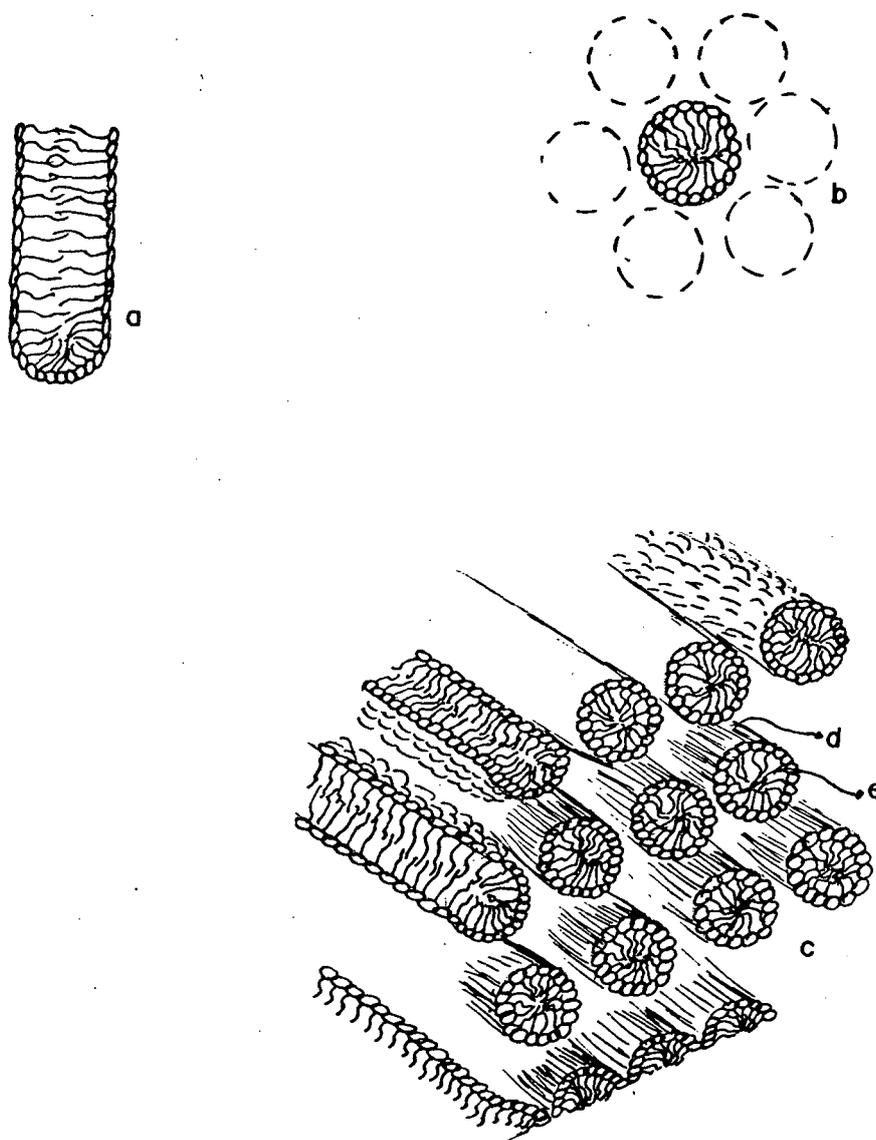


Fig. 7 - Representação esquemática da estrutura da fase Hexagonal.

- a) Um único cilindro surfactante
- b) Corte transversal da estrutura hexagonal
- c) Cilindros surfactantes de comprimento indefinido empacotado hexagonalmente num meio aquoso.
- d) Meio aquoso
- e) Grupo lipofílico

aquoso, mas hidrocarbonado, a estrutura da fase será Hexagonal Reversa. Nesta fase, o diâmetro dos cilindros de água é da ordem de 10 a 20 Å, enquanto que a camada de surfactante separando os cilindros é aproximadamente 1,5 vezes a espessura de uma cadeia cilíndrica normal completamente estendida<sup>(9,14)</sup>.

### 1.2.3.3. Fase Nemática

A estrutura da fase Nemática, formada em soluções aquosas de anfifílicos, não tem sido completamente estabelecida. Sua classificação como Nemático é baseada na textura microscópica, a qual implica numa ausência de correlação de longo alcance na distribuição de densidade; e pelo fato de que esta alinha-se em campos magnéticos. Segue que estas fases são soluções micelares com somente ordem orientacional de longo alcance. A estrutura das micelas em si é incerta. Há dois modelos estruturais que são discutidos<sup>(15)</sup>.

No primeiro modelo, supõe-se micelas de um formato tipo vareta com uma estrutura similar aos agregados cilíndricos dos anfifílicos da fase Hexagonal, mas o comprimento dos agregados é muito mais curto do que na fase Hexagonal. O estado Nemático é devido a uma ordem orientacional de longo alcance das micelas tal que os cilindros estão preferencialmente paralelos ao eixo de simetria principal do cristal líquido (Fig. 8).

No segundo modelo, as micelas são de formato tipo disco e de uma estrutura molecular similar às bicamadas da fase Lamelar. O estado Nemático resulta da ordem orientacional ( $\vec{n}$ ) das micelas tipo disco, tal que as micelas se orientem perpendicularmente ao eixo de simetria principal do cristal líquido (Fig. 9).

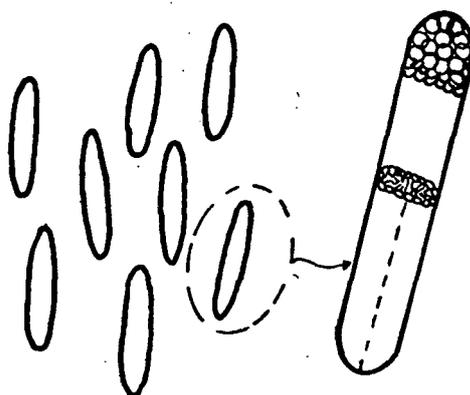


Fig. 8 - Representação esquemática do primeiro modelo ~~para a~~ (estrutura da fase Nemática Cilíndrica).

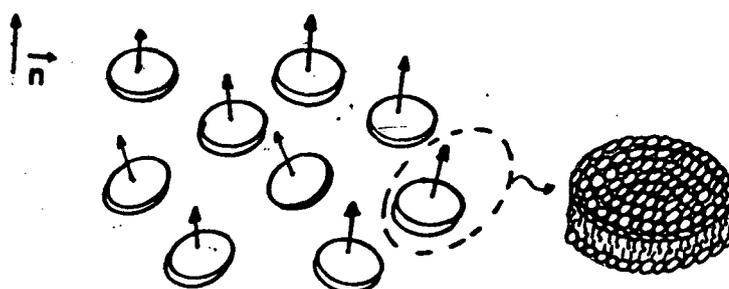


Fig. 9 - Representação esquemática do segundo modelo ~~para a~~ (estrutura da fase Nemática Discótica).

Estes modelos para a mesofase Nemática, cujas unidades estruturais são micelas discóticas ou cilíndricas têm sido recentemente estudados<sup>(16)</sup>. Estas fases são classificadas como Nemático-Discótica,  $N_D$ , ou Nemático-Cilíndrica,  $N_C$  e podem ser pensadas como precursoras no diagrama de fases da fase Lamelar e Hexagonal, respectivamente. A estrutura Nemática pode ser encontrada no sistema ternário: surfactante, água e sal, ao lado da fase Hexagonal<sup>(16)</sup>.

#### 1.2.3.4. Fase Cúbica

Há na literatura dois modelos propostos para a estrutura da fase Cúbica, e estes se situam em regiões diferentes no diagrama de fases.

Se algumas das mesofases são suficientemente diluídas, elas se dissolvem para formar uma solução isotrópica. Geralmente a fase Hexagonal é precursora desta solução, neste caso pode-se pensar nos cilindros de detergente ou sabão, movendo-se suficientemente separados como micelas cilíndricas individuais distribuídas aleatoriamente. Com diluição adicional os cilindros tornam-se mais curtos, e em alguma diluição completamente alta eles se degeneram formando esferas<sup>(13,17)</sup>.

Geralmente em composições entre as fases Hexagonal e Micelar Isotrópica vários sistemas binários exibem esta fase mesomórfica, denominada fase Cúbica, cuja estrutura é interpretada como um arranjo cúbico de micelas esféricas normais. Se o meio for hidrocarbônico têm-se micelas reversas num arranjo cúbico (Fig. 10)<sup>(3,13)</sup>.

O outro modelo para a estrutura das fases Cúbicas, tem

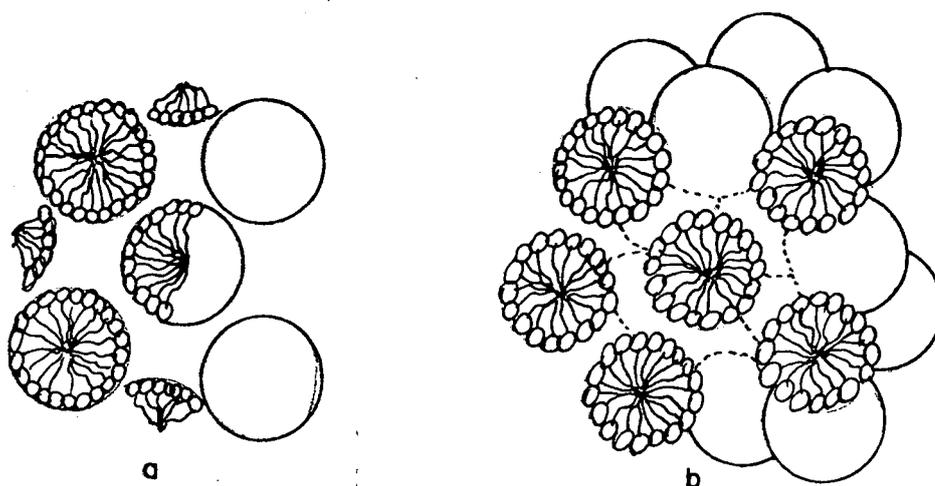


Fig. 10 - Representação esquemática do primeiro modelo da estrutura da fase Cúbica.

a) Corte transversal da estrutura Cúbica.

b) O arranjo Cúbico das micelas esféricas num meio aquoso.

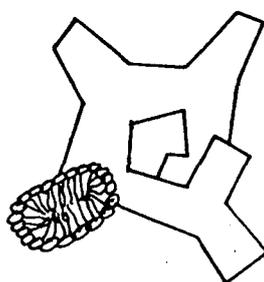


Fig. 11 - Representação esquemática do segundo modelo da estrutura da fase Cúbica com micelas cilíndricas curtas.

cilindros de surfactantes curtos e água ligados para formar uma rede cúbica contínua, e este ocorre entre as fases Hexagonal e Lamelar. A principal evidência para estas estruturas baseiam-se em dados de raios-X ajudados pelas medidas espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

As fases Cúbicas, embora sejam muito viscosas, em contraste com as fases Lamelar e Hexagonal, não são birrefringentes quando observadas sob polarizadores cruzados no microscópio, e por isso são também conhecidas como fases Viscosas Isotrópicas.

#### 1.2.4. Fases Vizinhas às Mesofases.

##### 1.2.4.1. Fases "Gel" e "Coagel".

A ocorrência destas fases está restrita a sistemas nos quais todos os componentes presentes estão na forma de um sistema micelar. A região de ocorrência da "gel" e "coagel" acontece abaixo da linha  $T_C$  na (Fig. 12), a qual indica a depressão do ponto de fusão do surfactante pela água. Abaixo desta linha, a sabão retém, em parte, sua ordem cristalina<sup>(18,19)</sup>. Como exemplo se observa o diagrama de fases do sistema Laurato de Sódio e água na Fig. 12.

X Um sistema de surfactantes e água, quando fortemente aquecido e logo resfriado a uma temperatura abaixo daquela indicada pela linha  $T_C$ , pode mostrar, de acordo com as circunstâncias, duas aparências diferentes. Num caso aparece como uma gela tina transparente, e no outro como uma massa opaca. Por exemplo, a mistura de estereato de potássio e água resfriada de 100°C à temperatura ambiente (se esta contiver menos de 70% de estereato

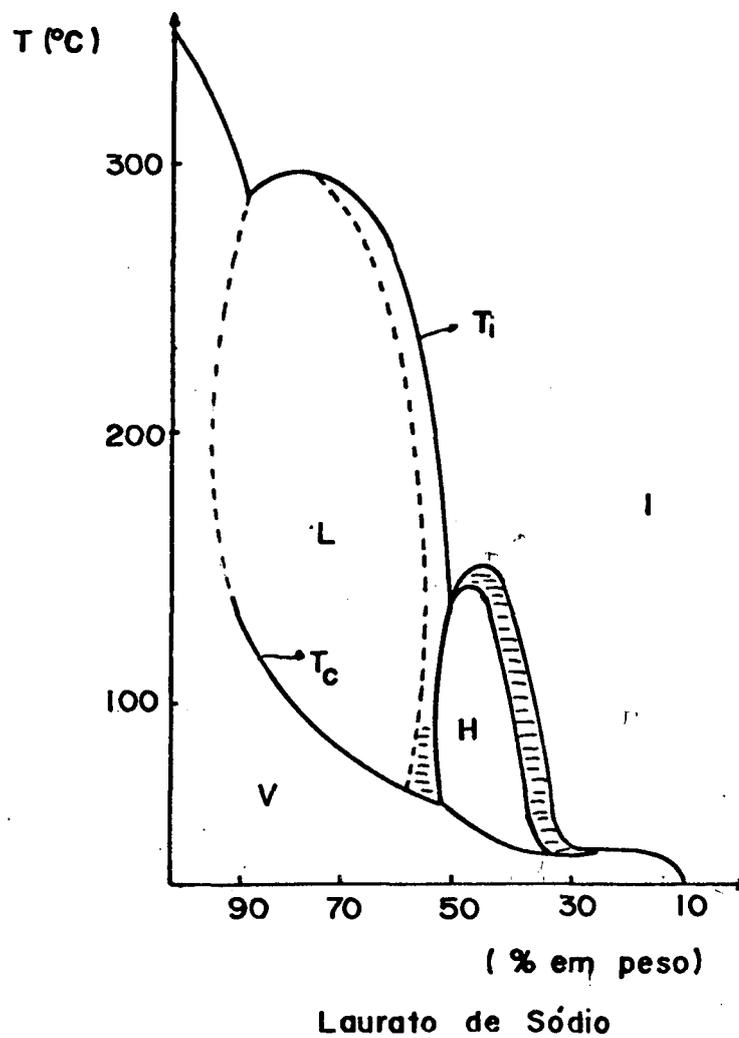


Fig. 12 - Diagrama de fases do sistema binário Laurato de Sódio e água (18).

H - Mesofase Hexagonal

L - Mesofase Lamelar

I - Solução Isotrópica

V - Presença das fases "Gel" ou "Coagel"

de potássio) parece uma gelatina clara e homogênea; e se contiver mais do que 70% de sabão, esta mistura fornece um produto opaco, o qual é microscopicamente heterogêneo. De acordo com a terminologia corrente, no primeiro caso trata-se da fase "gel" e, no segundo, da "coagel"<sup>(18)</sup>.

A formação das fases gel nestes sistemas depende da natureza dos componentes. Surfactantes de sódio e de lítio não fornecem a fase gel mas passam diretamente do estado líquido-cristalino para a fase coagel<sup>(18)</sup>.

A estrutura da fase gel é pensada existir numa forma de bicamadas ou monocamadas<sup>(9)</sup>. A forma de bicamada (Fig. 13a), é encontrada em lecitinas, com menos de 20% de água. Uma forma alternativa da bicamada com cadeias inclinadas (Fig. 13b), tem sido registrado para monoglicerininas. Esta fase pode absorver água e o ângulo de inclinação das camadas aumenta com o acréscimo de água. A terceira estrutura, a monocamada, proposta por Vicent e Skoulios<sup>(20)</sup> é ilustrada na Fig. 13c. A espessura da camada de anfifílico ( $d_s$ ), é da ordem do comprimento de uma molécula de surfactante completamente estendida. As cadeias hidrocarbonadas são perpendiculares ao plano da lamela e arranjadas ora numa forma hexagonal ora numa forma retangular. Com o gel do estereato de potássio somente aparece a forma hexagonal; ambas são encontradas com o estereato de rubídio. A mudança de uma forma para outra com mudança na composição parece ser um processo contínuo.

A área do grupo polar, segundo estudos com raios-X, é independente da concentração, sugerindo que esta estrutura é dominada pelas interações entre as cadeias.

A estrutura proposta por Luzzatti, para a fase coagel, ilustrada na Fig. 13d, é discutida na referência (21).

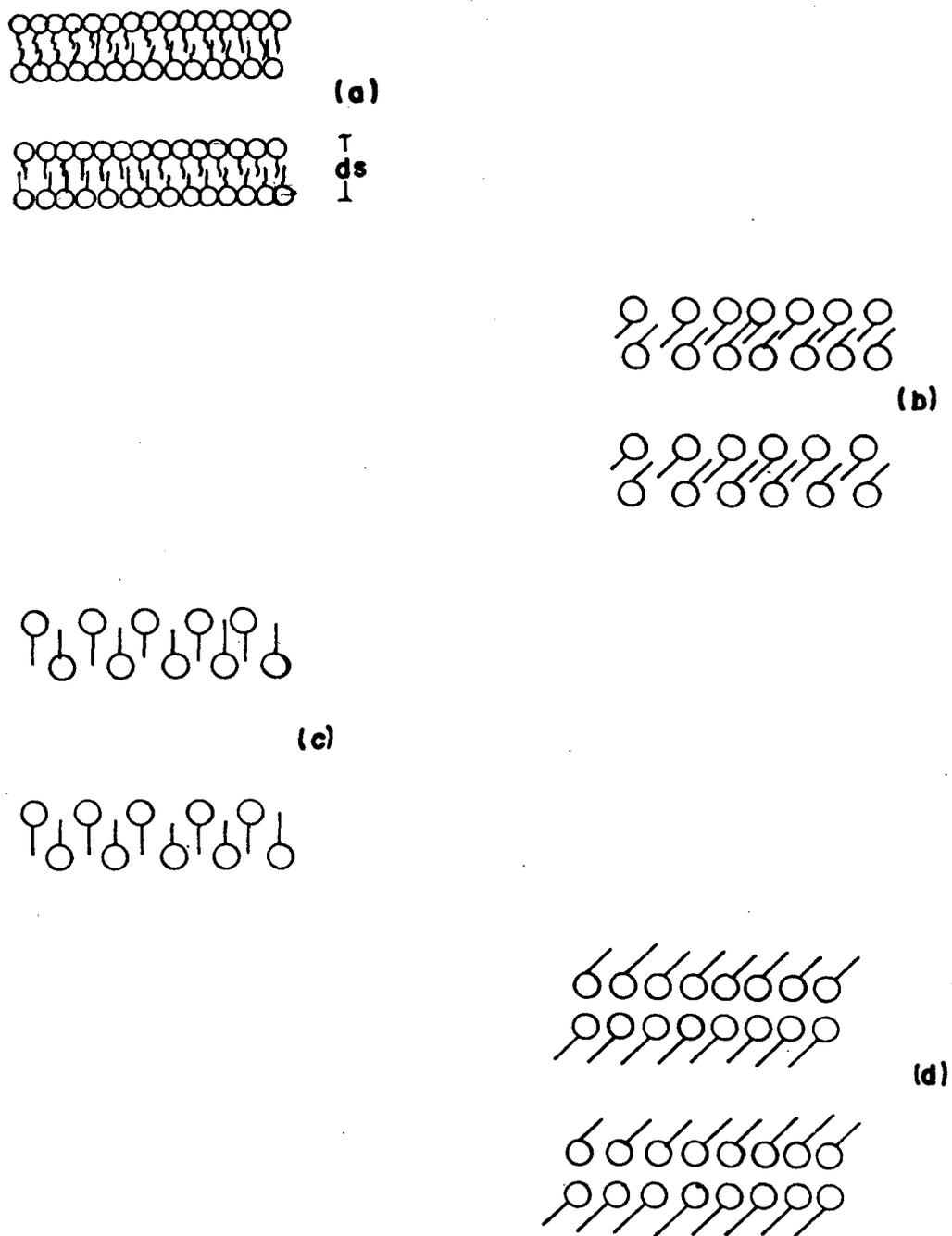


Fig. 13 - Representação esquemática das estruturas das fases:

. GEL

a) Bicamadas

b) Bicamadas com cadeias inclinadas

c) Monocamadas

. COAGEL

d) Bicamadas invertidas com cadeias inclinadas

#### 1.2.4.2. Fase Micelar Isotrópica.

A existência da ordem de longo alcance, entre unidades micelares em soluções líquido-cristalinas, podem ser quebradas por aumento de temperatura ou por diluição. Neste caso passa-se, por exemplo, de pontos abaixo para pontos acima da linha  $T_i$  (Fig. 12). Na região de transição coexistem as soluções micelar e líquido-cristalina, a fase líquido-cristalina sendo mais rica em anfifílico<sup>(1,18)</sup>.

Estudos com raios-X mostram que a forma geométrica das micelas é função da temperatura, da concentração e da natureza do anfifílico. Nos grupos estudados, semelhantes àqueles a direita da fase Hexagonal na Fig. 12, o equilíbrio da forma micelar presente tende a variar da forma esférica monodispersa em alta diluição, aproximando-se da forma cilíndrica quando as composições aproximam-se da fase Hexagonal<sup>(18)</sup>.

Para concentrações mais baixas de anfifílicos, na qual a correlação intermicelar torna-se insignificante, Reiss - Husson e Luzzatti<sup>(22)</sup>, desenvolveram um método para estabelecer se as micelas presentes são monodispersas e também para distinguir entre as formas cilíndricas, esférica e lamelar. Um resumo de suas conclusões é dado na tabela V na referência<sup>(18)</sup>.

#### 1.2.5. Texturas

As fases são identificadas através das texturas mostradas pelas diferentes estruturas de fase, quando observadas num microscópio de polarização.

As fases Lamelar, Hexagonal e Nemática, estão na clas-

se das substâncias "anisotrópicas", que apresentam certas propriedades físicas que variam com a direção. Possivelmente a evidência mais notável deste caráter anisotrópico é a dupla refração ou birrefringência, pelo qual a amostra geralmente aparece brilhante quando vista entre dois polarizadores de luz arranjados na posição "cruzada". Materiais isotrópicos, os quais não possuem anisotropia ótica, sempre aparecem escuros entre polarizadores cruzados<sup>(13)</sup>.

As fotografias típicas das texturas estão no capítulo 3, da página 48 a 53.

#### 1.2.5.1. Texturas da Fase Lamelar.

Textura Uniaxial: A designação uniaxial abrange texturas nas quais as moléculas de detergentes são paralelas a um eixo comum. Quando esta textura uniaxial é uma fase Lamelar, o paralelismo das moléculas é associado com a planaridade das lâminas, portanto o uso do termo planar. O arranjo planar é característica das substâncias esméticas. Na fase Lamelar, as camadas planares têm sido encontradas paralelas à superfície da lâmina ou tubo capilar de seção retangular. Desde que seu eixo ótico seja paralelo ao eixo do microscópio, qualquer área planar da fase Lamelar parece ser isotrópica quando examinada entre polarizadores cruzados em luz axial (não convergente); com luz oblíqua ou convergente há birrefringência. Além disso, uma figura de interferência uniaxial é obtida de uma área planar, evidenciando sua natureza anisotrópica, e justificando a designação desta textura como uniaxial<sup>(23)</sup>.

Textura Focal Cônica: O arranjo focal cônico é a conse-

quência de forças que evitam a aquisição de um arranjo planar. O caráter das texturas aqui classificadas como focal cônica é consistente com a geometria focal cônica<sup>(23)</sup>. Esta se subdivide em:

. **Textura Mosaico:** Caracterizada pela extinção das cruces. Quando a platina do microscópio é girada, os cruzamentos amplos evoluem para cruzamentos delgados, que são característicos da fase Lamelar. Os braços de extinção mantêm-se retos e a extinção das cruces resulta num sinal de adição. O processo de cruzamento é geralmente muito delicado, dando a aparência comum característica na qual a textura "mosaico" é baseada.

A transformação da área planar em textura mosaico fino, quando suficientemente perturbada mecanicamente ou termicamente, é uma propriedade altamente característica da fase Lamelar. A conversão em textura mosaico, mecânica ou termicamente, é um meio importante de distinguir a área planar de um verdadeiro isotrópico. A textura mosaico é realmente o máximo grau de desordem microscópica possível na fase Lamelar, isto é o extremo oposto do arranjo planar.

. **"Oily Streaks":** São ordinariamente encontradas numa amostra da fase Lamelar homogênea recentemente vedada (Fig. 29). Elas evidentemente surgem do movimento da massa ou de outra causa de orientação linear. Por exemplo: uma "oily streak" é observada seguindo uma bolha de ar passando através de uma área planar. As "oily streaks" são mais estáveis do que qualquer textura mosaico a qual pode ser formada pela deformação da amostra.

. **Bastonetes:** São um tipo de gotas pontiagudas, associadas com precipitação rápida e geralmente encontradas na fase Lamelar precipitadas de uma solução isotrópica por resfriamento ou pela evaporação próxima às margens do "capilar". A presença

dos bastonetes na fase Lamelar precipitado de um líquido isotrópico foi uma das propriedades usadas por MacBain e Elford<sup>(24)</sup> em caracterizar Lamelar como esmético.

Um outro critério bastante usado para o reconhecimento da fase Lamelar é que esta quase sempre exhibe um sinal ótico positivo enquanto que a Hexagonal exhibe um sinal ótico negativo<sup>(1)</sup>.

#### 1.2.5.2. Texturas da fase Hexagonal.

A fase Hexagonal não sendo esmética, não pode assumir nem arranjos planares e nem focais cônicos, uma distinção importante da fase Lamelar. A seguir tem-se as texturas que caracterizam a fase Hexagonal.

. **Textura "Fanlike"**: É semelhante a um leque de domínios focais cujas hipérboles são tão alongadas, que elas aparecem com um grupo de linhas retas, tipo friso, convergindo de suas respectivas regiões focais para um ponto comum. A vizinhança entre duas áreas tipo leque é uma descontinuidade distinta, aparentemente consistindo somente de linhas irregulares ao longo da qual duas zonas líquido-cristalinas adjacentes parecem se unir e parar de crescer (Fig. 35).

. **Textura Angular** (Fig. 36), é realmente uma textura "fanlike" subdesenvolvida. Aparentemente, porque há muitos "grãos" na proximidade, o desenvolvimento dos leques é restringido embora no mínimo uns poucos leques são usualmente encontrados; a maioria dos grãos são fragmentos angulares dos leques. Sob digestão muito longa, esta textura frequentemente evolui gradualmente em campos largos quase homogêneos.

. **Textura Não Geométrica**: Se subdividem em Não-Estria-

da e Estriada.

Não-Estriada, simples: é um tipo de textura não geométrica da fase Hexagonal, (Fig. 36). Sinais nebulosos, surgindo da orientação mais ou menos paralela das unidades birrefringentes submicroscópicas, são evidentes, e exibem uma extinção tosca quando a platina do microscópio é girada.

Estriado: As texturas estriadas parecem ter um dos seguintes dois modos de origem:

- 1) Estrias evoluídas como linhas numa fase hexagonal inflexível. Sob repouso nenhuma mudança ocorre na textura.
- 2) As estriações representam evolução incipiente das texturas "fanlike" angular.

#### 1.2.5.3. Textura da Fase Nemática.

. Textura "Schlieren" - Caracteriza-se por apresentar um meio disforme sinuoso, geralmente acompanhadas de áreas pseudo-isotrópicas. Os braços das cruzes encontram-se distorcidos.

. Textura "Stippled" - Surge de uma solução isotrópica como pequenos pingos, (Fig. 28), indicando a formação da textura "Schlieren".

#### 1.2.5.4. Textura da fase Micelar Isotrópica e da fase Cúbica.

. Textura Isotrópica - Tanto a fase Micelar Isotrópica, onde as micelas não têm ordem de longo alcance, como na fase Cúbica apresentam-se negras quando vistas entre polarizadores

cruzados num microscópio ótico. Esta textura negra deve-se ao fato que a luz ao atravessar este meio não encontra anisotropia ótica. A esta estrutura, e conseqüentemente textura, dá-se o nome de isotrópica.

A diferença visual entre as texturas da fase Cúbica e Micelar Isotrópica está na viscosidade aparente, sendo que a fase Cúbica apresenta-se mais viscosa que a fase Micelar Isotrópica. Esta diferença na viscosidade não é decisiva, sendo necessário estudos com raios-X e medidas espectroscópicas de RMN para identificar-se as estruturas<sup>(18)</sup>.

Evidência adicional da estrutura da fase é dada pela viscosidade aparente, desde que a viscosidade da ordem cúbica é maior que a Hexagonal e esta por sua vez é muito maior que a Lamelar. Isto deve ser usado com cautela porque umas poucas fases Lamelar raras têm alta viscosidade, enquanto que algumas possíveis fases Hexagonais com sal presente tem baixa viscosidade<sup>(9)</sup>.

#### 1.2.6. Diagrama de Fases

Desde que algumas das texturas características das mesofases têm sido examinadas, é muito importante considerar como sua existência é controlada pela temperatura, proporção de surfactante, água e componentes adicionais. As variáveis do sistema podem ser graficadas e as mesofases visualizadas no dito sistema. A esta representação denomina-se "diagrama de fases".

A Fig. 12 mostra um diagrama de fases clássico, onde no eixo horizontal tem-se a concentração do surfactante, e no eixo vertical, a temperatura em °C. Para o sistema ternário, costuma-se construir o diagrama de fases triangular na forma proposta

por Gibbs, como está na Fig. 14. À temperatura constante, as concentrações dos três componentes crescem conforme o sentido das setas na figura.

#### 1.2.7. Revisão Bibliográfica.

Consideráveis informações existem sobre o sistema formado pelo detergente catiônico Cloreto de Decilamônio (CDA), Cloreto de Amônia ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e água.

Estudos de ressonância magnética nuclear (RMN) do  $^2\text{H}$  (25,26) têm mostrado que, na ausência de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , há uma transição direta da fase Micelar Isotrópica para a Lamelar via uma região de duas fases (bifásica); enquanto a adição do sal promove a formação de uma fase Nemática-Discótica,  $\text{N}_\text{D}$ . Em baixas concentrações de sal (50:1, peso do anfifílico para peso do sal), a transição Nemática-Discótica para Lamelar realiza-se via uma região bifásica, contudo em altas concentrações de sal (10:1) esta região tende a diminuir.

A mesofase mais extensiva no sistema sem sal é a Lamelar e, a seguir, a Hexagonal (25,27). As figuras de 15 a 20 apresentam os diagramas de fases de alguns sistemas binários, onde nota-se a presença marcante das fases Lamelar e Hexagonal (34,35). A presença do sal estende a região da mesofase Lamelar para concentrações muito superiores de água. Estas mesofases também ocorrem em numerosos sistemas, onde um sabão de ácido graxo é substituído por outra associação coloidal de tipos aniônicos, catiônicos ou não-iônico (28). A mesofase Hexagonal é encontrada num grande número de sistemas ternários que, além do agente tenso-ativo e água, contém um componente lipofílico ou anfifílico, tal como

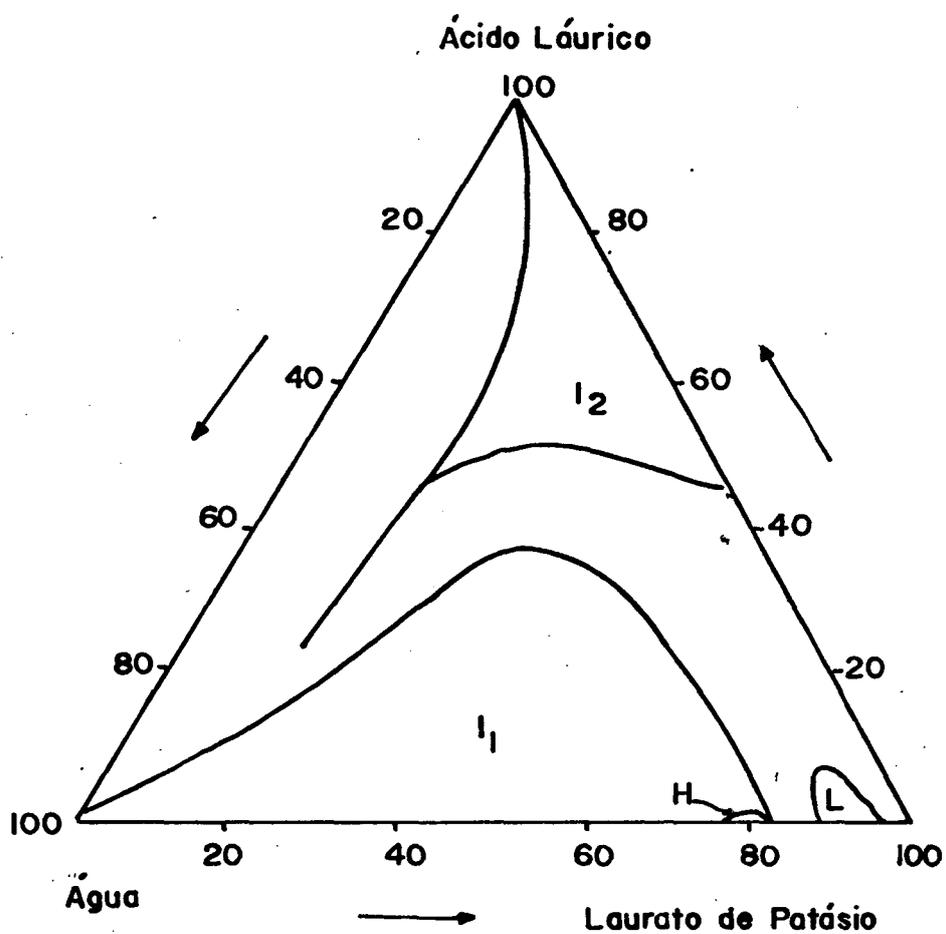


Fig. 14 - Diagrama de fases do sistema ternário: Laurato de Potássio, Ácido Láurico e água, à temperatura de 175°C. As unidades nos eixos de concentração não estão em percentual por peso.

Legenda:

L - Mesofase Lamelar

H - Mesofase Hexagonal

I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> - Fase Micelar Isotrópica

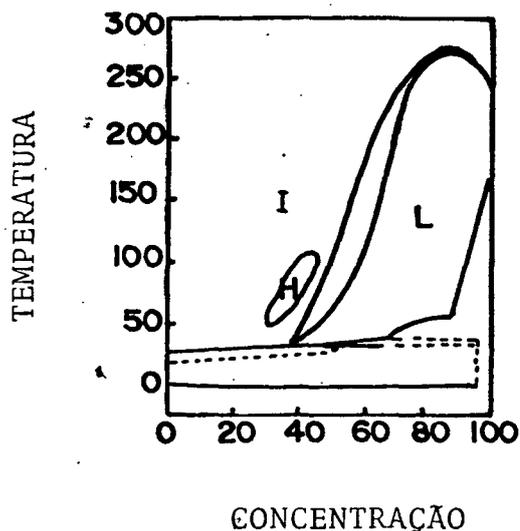


Fig. 15 - Diagrama de fases do Cloreto de Dodecilamônio e água. No eixo horizontal tem-se o surfactante em percentual por peso e, no eixo vertical, a temperatura em  $^{\circ}\text{C}$ . "L" e "H" representam respectivamente as fases Lamelar e Hexagonal.

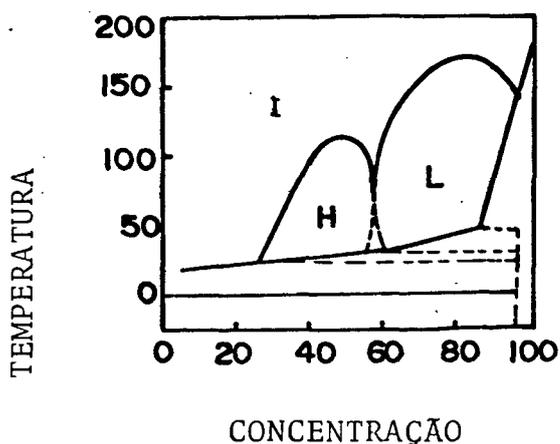


Fig. 16 - Diagrama de fases do sistema binário: Cloreto de Dodecilmonometilamônio e água. No eixo horizontal tem-se o surfactante em percentual por peso e, no eixo vertical, a temperatura em C. "L" e "H" representam respectivamente as fases Lamelar e Hexagonal.

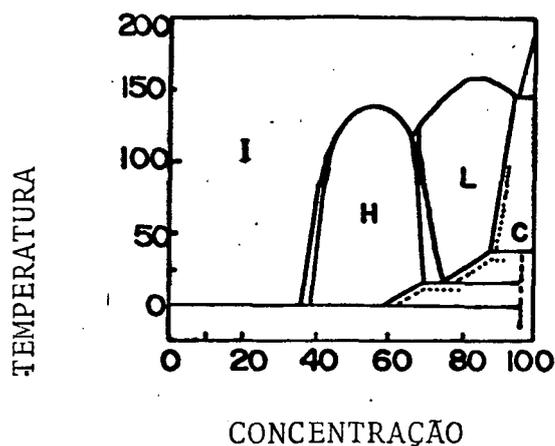


Fig. 17 - Diagrama de fases do sistema binário: Cloreto de Dodecildimetilamônio e água. No eixo horizontal tem-se o surfactante em percentual por peso e, no eixo vertical, a temperatura em  $^{\circ}\text{C}$ . Veja simbologia na pág 31.

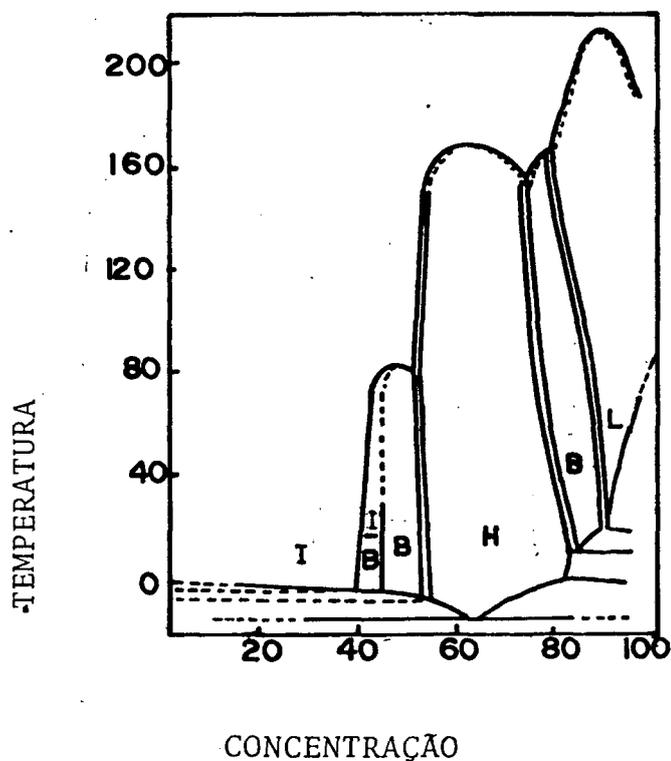


Fig. 18 - Diagrama de fases do sistema Cloreto de Dodeciltrimetilamônio e água. No eixo horizontal tem-se o surfactante em percentual por peso, e no eixo vertical, a temperatura em  $^{\circ}\text{C}$ . Veja simbologia na Fig. 19.

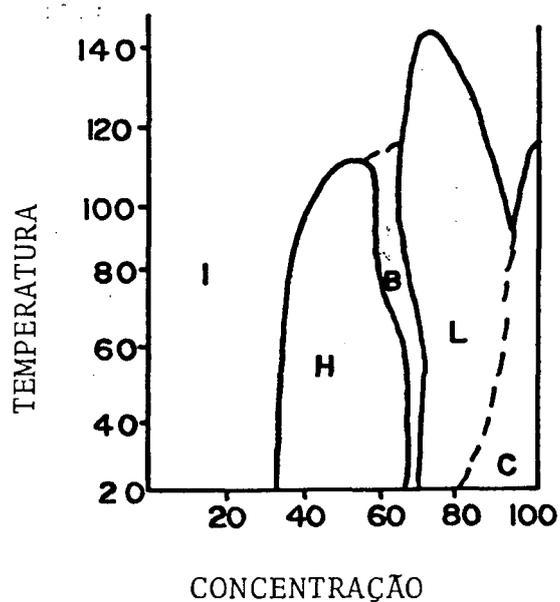


Fig. 19 - Diagrama de fases do sistema binário: Óxido Dimetildodecilamônio e água. No eixo horizontal tem-se o Óxido de Dimetildodecilamônio em percentual por peso e, no eixo vertical, a temperatura em  $^{\circ}\text{C}$ .

Legenda:

H - Mesofase Hexagonal

L - Mesofase Lamelar

B - Mesofase Cúbica

C - Cristal

I - Fase Micelar Isotrópica

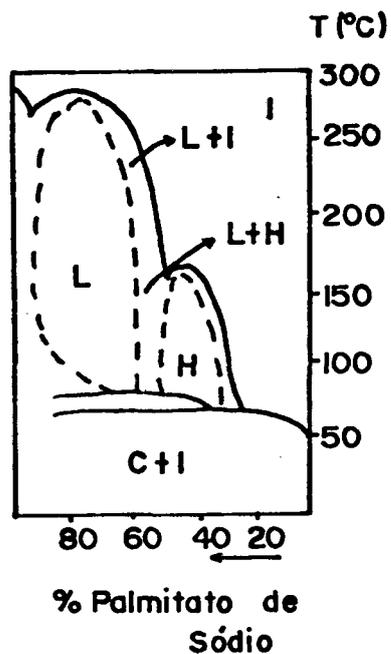


Fig. 20 - Diagrama de fases composto pelo Palmitato de Sódio e água.

Veja simbologia na pág. , (13).

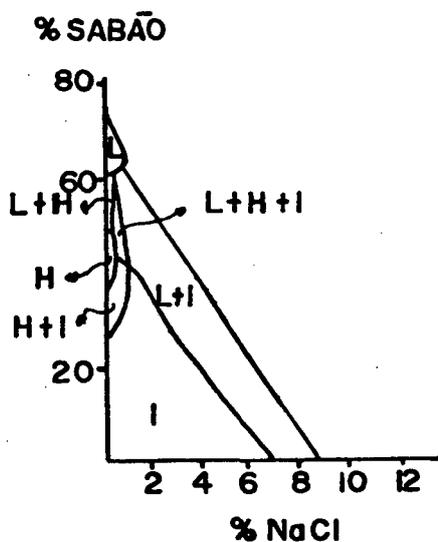


Fig. 21 - Seção do Diagrama de fases do sistema Ternário, (13): Sabão de Sebo/NaCl/H<sub>2</sub>O a temperatura de 100°C.

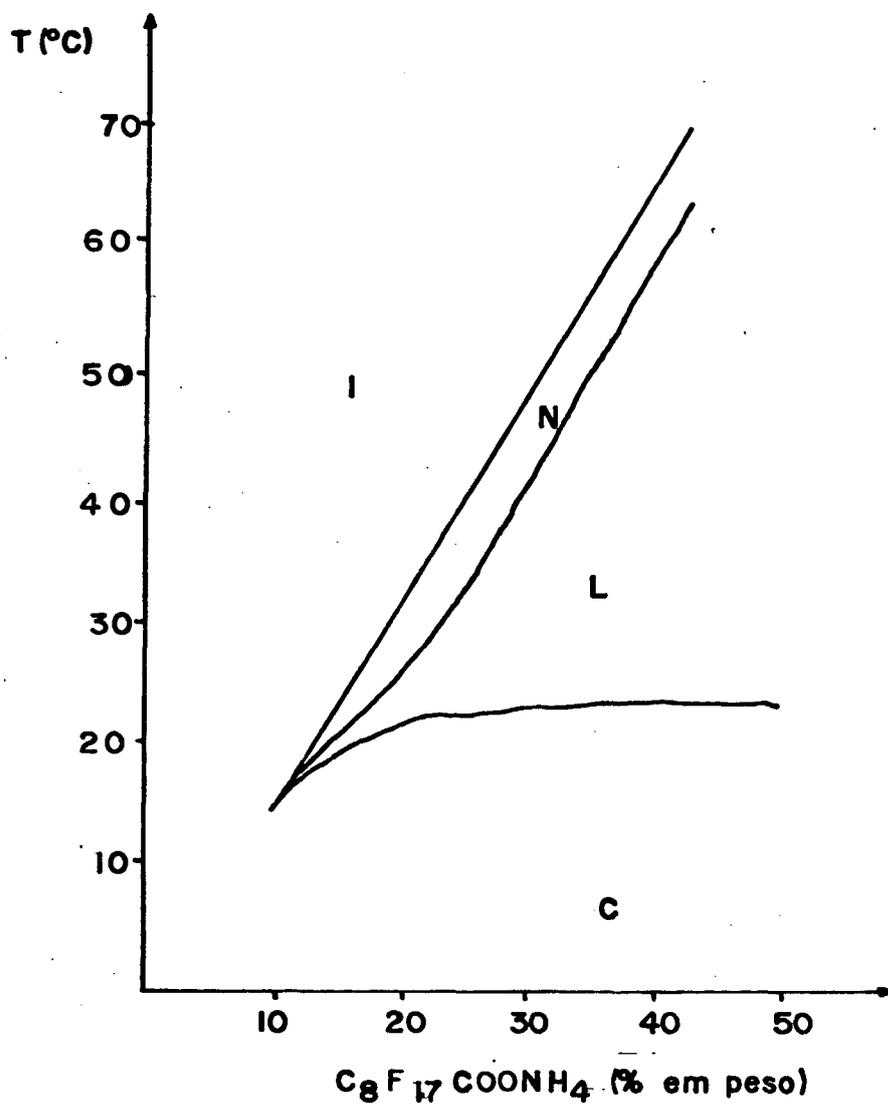


Fig. 22 - Diagrama de fases do sistema binário  $C_8F_{17}COOH_4$  e  $D_2O$ . No eixo horizontal tem-se o  $C_8F_{17}COONH_4$  em percentual por peso e, no eixo vertical, a temperatura em  $^{\circ}C$  (32).

Legenda:

L - Mesofase Lamelar

N - Mesofase Nemática

C - Cristal

I - Fase Micelar Isotrópica.

ácido graxo, álcool, aldeído, éster ou hidrocarboneto<sup>(28)</sup>.

Segundo investigações de Holmes e Charvolin<sup>(16)</sup> com espalhamento de raios-X e espectroscopia de RMN, o sistema binário CDA/H<sub>2</sub>O exhibe uma fase Lamelar muito típica, mas nenhuma fase Nemática. O sistema ternário CDA/NH<sub>4</sub>Cl/H<sub>2</sub>O exhibe um comportamento não convencional, a adição do sal promove descontinuidade nas bicamadas da fase Lamelar e a transição para uma fase Nemática.

Forrest e Reeves<sup>(29)</sup> realizaram estudos por RMN de <sup>2</sup>H com o sistema binário Cloreto de Decilamônio (n - C<sub>10</sub>D<sub>21</sub>NH<sub>4</sub>Cl)/H<sub>2</sub>O e um sistema ternário com uma pequena quantidade de Cloreto de Amônia e diferentes concentrações de água. A fase Lamelar forma-se no sistema binário que, com diluição, torna-se um sistema de duas fases Lamelar e Nemático-Discótica. A adição de uma pequena quantidade de eletrólito (sal) elimina a região de equilíbrio de duas fases, e com o aumento de concentração de água produz uma mudança de fase da Lamelar para a Nemático-Discótica para uma concentração maior de água que a região de duas fases do sistema binário. O sistema ternário então passa diretamente da fase Lamelar para Nemática na transição de fase.

Em recentes estudos sobre sistemas ternários foi notado que o sal tem um efeito significativo na dependência da ordem de grandeza da temperatura no estado Nemático. A ordem orientacional tem sido investigada por RMN, e por medidas de birrefringência<sup>(30)</sup>. Conforme Kuzma e Saupe o sal desvia a transição Lamelar-Nemática e Nemático-Isotrópica para temperaturas superiores e amplia-se a faixa da fase Nemática. Na comparação dos sistemas Cromoglicato Disódico (DSCG)/Cloreto de Sódio (NaCl)/D<sub>2</sub>O e CDA/NH<sub>4</sub>Cl/H<sub>2</sub>O o efeito do sal na dependência em temperatura é muito maior no primeiro sistema. As diferenças do efeito do sal nestes

sistemas em parte será devido ao fato que DSGG forma micelas cilíndricas enquanto que o CDA forma micelas discólicas.

Sabe-se que as temperaturas de transição para amostras de CDA/ $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{D}_2\text{O}$  são aproximadamente  $8^\circ\text{C}$  superior aquelas com CDA/ $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$  na mesma composição molar<sup>(31)</sup>.

A Fig. 21 mostra o efeito combinado das concentrações dos componentes a uma dada temperatura de um diagrama de fase de Gibbs do Sabão de Sebo/ $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ . Com a adição de uma pequena quantidade de  $\text{NaCl}$  em concentrações de surfactante relativamente baixas, não há mudanças no líquido isotrópico homogêneo<sup>(13)</sup>. Aumentando a concentração do  $\text{NaCl}$ , a solução isotrópica se desproporciona em duas camadas, sendo uma mais rica em sabão. Com o aumento da quantidade de  $\text{NaCl}$ , as duas camadas gradualmente separam-se em composições bem definidas, a camada de menos sabão recebe o nome de "lye", e a camada mais rica em sabão de "nigre".

Se for introduzido  $\text{NaCl}$  em altas concentrações de surfactante, em torno de 40%, onde a fase Hexagonal está presente na ausência de  $\text{NaCl}$ , a fase Hexagonal dissolve-se progressivamente com o aumento de concentração de  $\text{NaCl}$ , permanecendo somente uma solução isotrópica ("lye" e "nigre"). Ácidos graxos e álcoois graxos têm efeito similar ao cloreto de sódio nas fases de sabão. Por exemplo, o acréscimo de sal na fase Hexagonal água-sabão, omite a Hexagonal, e em quantidades suficientes leva para a fase Lamelar.

Estudos sistemáticos<sup>(32)</sup> do sistema binário  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COONH}_4/\text{D}_2\text{O}$  revelam uma fase Nemática situada entre a solução isotrópica e a fase Lamelar (Fig. 22).

### 1.2.8. Objetivo

Tendo em vista o grande número de cristais líquidos Liotrôpicos em estudo, é atualmente CDA/ $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$  um dos sistemas que mais tem despertado a atenção dos pesquisadores do ramo. Sómente no grupo de cristais líquidos da UFSC, há em andamento estudos nas seguintes áreas: calorimetria, raios-X, medidas de difusão e do índice de refração. Foi determinada a estrutura cristalina do CDA/ $\text{NH}_4\text{Cl}$  com dados coletados num difratômetro automático<sup>(33)</sup>.

O diagrama de fases é de fundamental importância para qualquer estudo envolvendo mesofases. Como um diagrama deste sistema não foi encontrado na literatura, iniciou-se o presente trabalho. As concentrações de sal foram escolhidas partindo do fato que a concentração em peso mais usada tem sido  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{CDA} \sim 1/10$ . O sistema  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{CDA} \sim 1/1627$  foi uma tentativa de achar uma fase Nemática Cilíndrica.

## CAPÍTULO II

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1. Preparação e Recristalização do CDA

O cloreto de decilamônio (CDA) foi obtido a partir de decilamônia e gás clorídrico. Foi usado éter etílico como solvente, que permite a cristalização do CDA. O precipitado branco e cristalino assim obtido foi filtrado, e recristalizado de <sup>em</sup> éter de petróleo e etanol, e após <sup>1810</sup>secado em vácuo. Todos os reagentes p.A. são procedentes da Merck, com exceção do éter de petróleo (30°C - 65°C) da Reagen. A seqüência deste processo segue nos parágrafos seguintes.

##### 2.1.1. Obtenção do Gás Clorídrico.

O gás é obtido pela adição de ácido clorídrico concentrado no ácido sulfúrico concentrado. Veja Fig. 23. O funil superior com capacidade de 250 ml e o inferior de 500 ml, encontram-se ligados por um tubo capilar. Coloca-se cerca de 150 ml de ácido sulfúrico concentrado no funil maior e 100 ml de ácido clorídrico concentrado no funil menor. Este último é erguido até que o tubo capilar fique acima do ácido sulfúrico. Estando o tubo capilar cheio de ácido clorídrico concentrado, haverá pressão hidrostática suficiente para forçar o ácido clorídrico para dentro do ácido sulfúrico. O frasco lavrador, Fig. 23, contém ácido sulfúrico e está equipado com um funil do tipo "thistle", Fig.

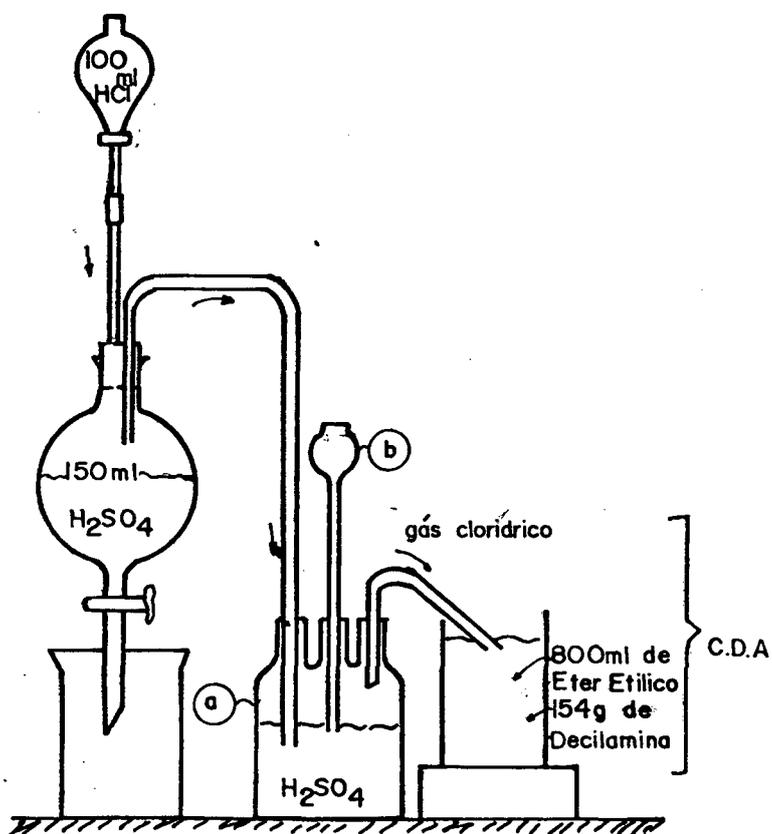


Fig. 23 - Sistema para preparação do CDA (36):

- a) Frasco lavrador
- b) Funil do tipo "thistle"

23b, imerso apenas ligeiramente no ácido para atuar como tubo de segurança. A velocidade de desprendimento do gás clorídrico é controlada pela regulagem de fornecimento de ácido clorídrico: isto continuará até que um volume de ácido clorídrico igual ao do ácido sulfúrico concentrado tenha sido usado. O rendimento é de 31-33 g de gás clorídrico por 100 ml de ácido clorídrico concentrado.

#### 2.1.2. Obtenção do Cloreto de Decilamônio (CDA).

À medida que o gás clorídrico vai sendo produzido, é adicionado num becker com 154 g de decilamina dissolvida em 800 ml de éter etílico. Os cristais de CDA então formados, são filtrados e lavados com éter de petróleo, e logo secos em vácuo sobre sílicagel.

A purificação do CDA se realiza mediante recristalizações em uma mistura de solventes: etanol/éter de petróleo - 1/9. Os cristais são novamente filtrados, lavados e secos. Depois de cada recristalização, verifica-se no microscópio e Mettler FP 52 com controlador de temperatura FP 5 se as temperaturas de transição modificam-se. No sentido de confirmar as temperaturas de transição vistas no microscópio, investiga-se o CDA pela análise térmica diferencial usando um aparelho DSC-2 da Perkin-Elmer. Obteve-se a curva dada na Fig. (24). Todas as transições de fase são indicadas por um pico na curva. Se as temperaturas de transição obtidas são constantes ( $58^{\circ}\text{C}$ ,  $188^{\circ}\text{C}$ ,  $255^{\circ}\text{C}$ ), aloja-se o CDA num dessecador a vácuo. Caso contrário, torna-se necessário outras recristalizações até obter-se as temperaturas de referência.

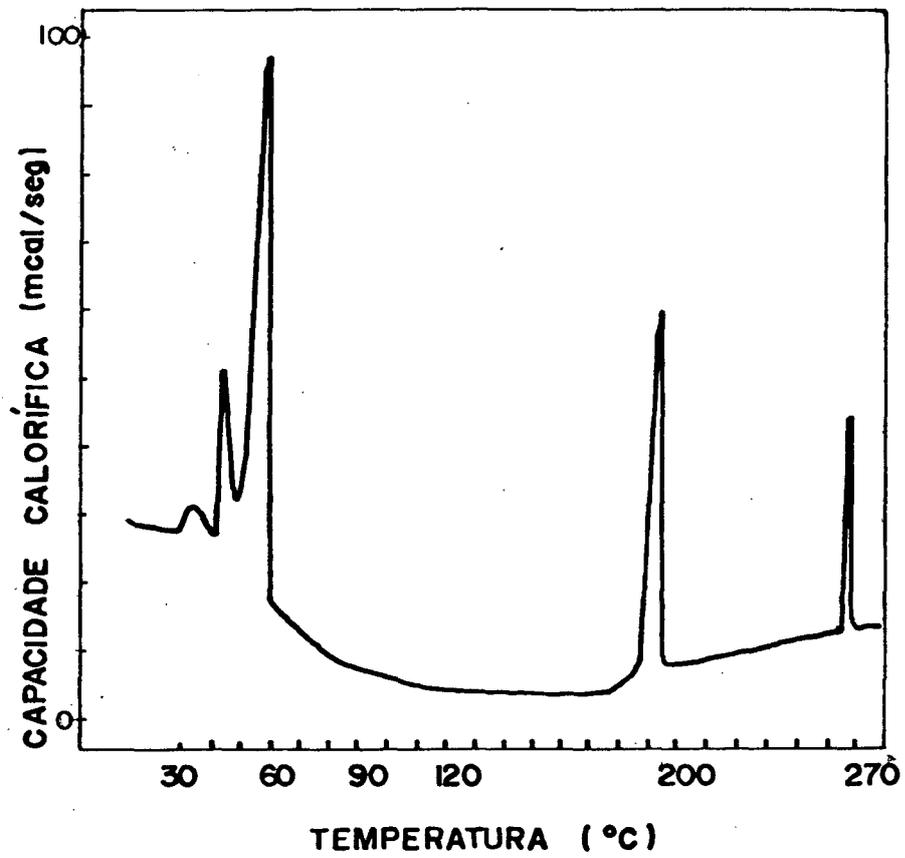


Fig. 24 - Curva obtida pela análise térmica.

As temperaturas das transições de fase dadas pelos picos são:  $58^{\circ}\text{C}$ ,  $188^{\circ}\text{C}$  e  $255^{\circ}\text{C}$ .

## 2.2. Tubos de Cultura

A limpeza dos tubos de cultura, foram executados através da imersão dos mesmos numa solução de água destilada e detergente, submetidos a um aquecimento até ferverem durante cinco minutos. Logo são enxaguados e novamente fervidos em água destilada. Após repetir-se a última etapa são deixados secar na estufa a 70°C.

## 2.3. Tubos Capilares

Os tubos capilares de seção retangular (Fig. 25a), são deixados numa solução de Etóxido de Sódio por 24 horas. Após serem enxaguados e fervidos em água destilada, uma pré-secagem é realizada a vácuo. Finalmente são deixados na estufa.

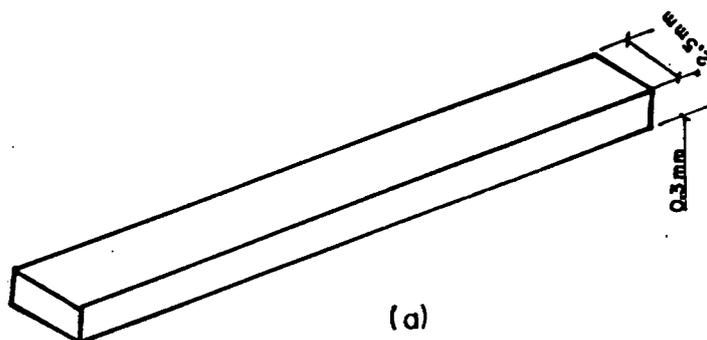


Fig. 25a - Tubos capilares de seção retangular.

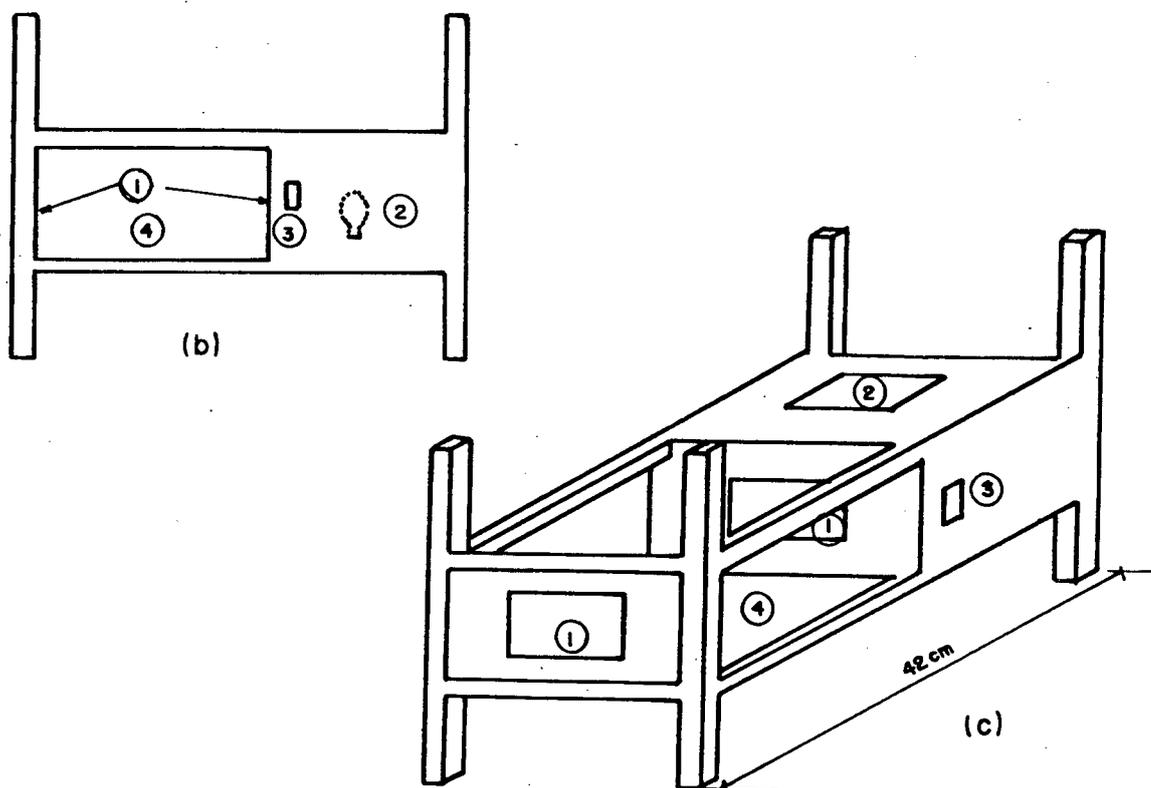


Fig. 25b e c - Sistema de placas polarizadoras:

1. Placas polarizadoras
2. Lâmpada (fonte de luz)
3. Interruptor
4. Local do banho de água contendo tubo de cultura a ser observado.

#### 2.4. Método Experimental

Os componentes do sistema em estudo: CDA: três vezes recristalizado,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Merck): não recristalizado, e  $\text{H}_2\text{O}$ : bidestilada e deionizada são pesados dentro de um tubo de cultura por meio de uma balança analítica, Mettler H51, com precisão de 0,1 mg. Os mesmos são vedados com uma fita de teflon e fechados com uma rosca para evitar impurezas do meio ambiente ou perdas por evaporação. A seguir são submetidos a vibrações ultrassônicas até ocorrer dissolução completa dos componentes do sistema, e centrifugados no centrifugador FANEM (Mod. 209N) na velocidade 3 por dez minutos. Este processo se repete até obter-se uma mistura homogênea quando vista entre lentes polarizadoras, (Fig. 25b e c), e o mesmo garante resultados reprodutíveis.

Passadas 48 horas, se as amostras continuam homogêneas, prossegue-se preenchendo três tubos capilares de 0,02 cm X 0,3 cm X 3 cm para cada amostra, sendo então selados com maçarico de Bunsen com "chama" de alta temperatura. Após esta operação as amostras ficam repousando por 48 horas e inicia-se as observações no microscópio ótico polarizador Leitz Wetzlar-Ortholux, equipado com um sistema fotográfico Leica-MDa. Para estudos a temperatura acima da ambiente acopla-se ao microscópio um forno Mettler FP 52 com controlador de temperatura FP 5.

Para temperaturas abaixo da ambiente construiu-se e acoplou-se ao microscópio um sistema de Elemento Termoelétrico (Fig. 26), ligado a uma fonte de corrente. O Elemento Termoelétrico funciona através do efeito Peltier, onde o sentido da corrente elétrica de aproximadamente 3 A e tensão de 6 V, diminui ou aumenta a temperatura num intervalo aproximado de  $50^\circ\text{C}$ , em re

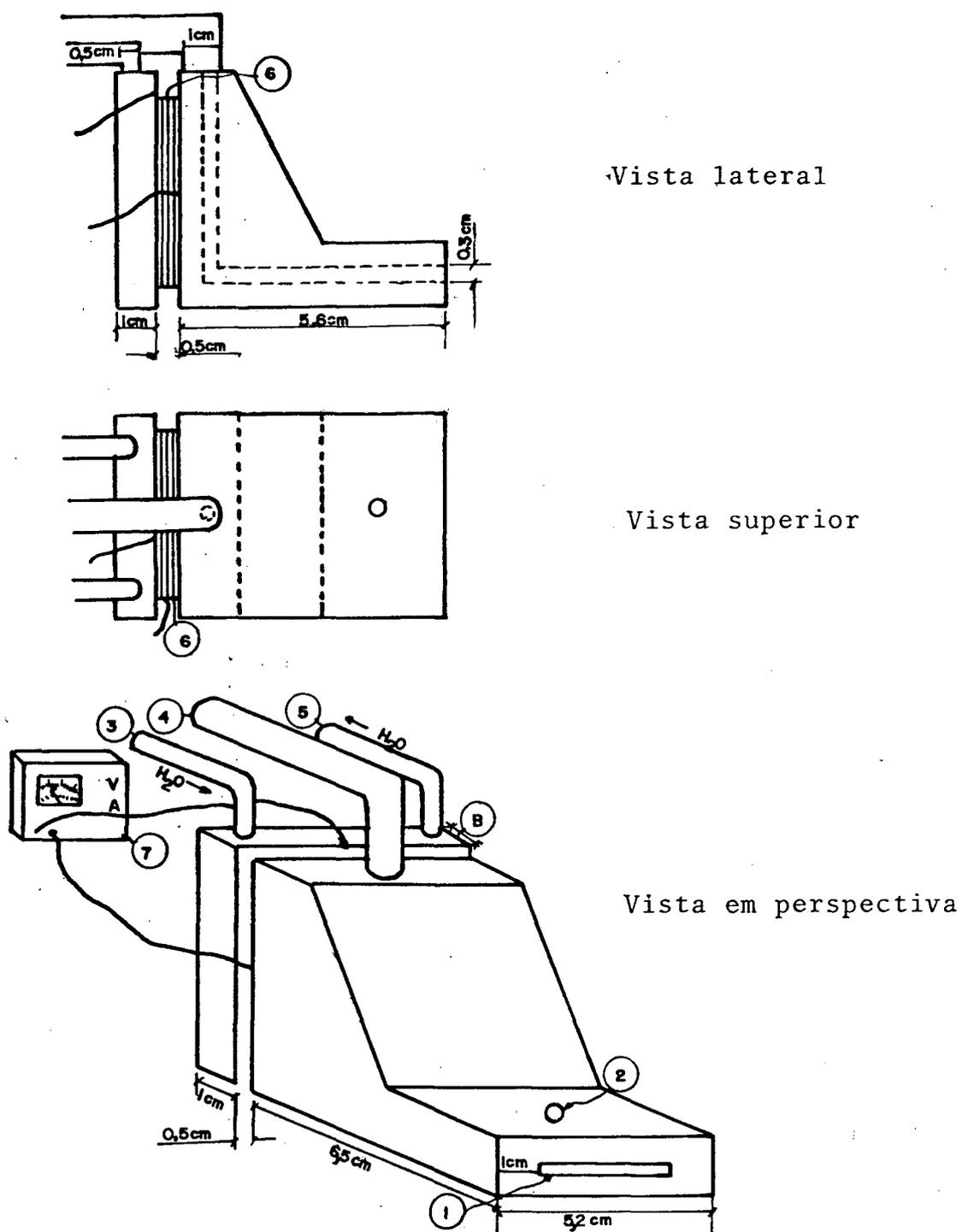


Fig. 26 - Dispositivo para Resfriamento

1. Fenda para colocar a amostra; e saída do meio refrig<sup>er</sup>gerante.
2. Orifício para observação da amostra.
- 3,5 - Conduto de entrada do meio refrigerante.
6. Elemento Termoelétrico.
7. Fonte de corrente.

lação à temperatura de meio refrigerante. O meio refrigerante, a água, chega à serpentina na placa B através do conduto 3, e retorna ao meio externo através do conduto 5. O conduto 4, por onde entrará um gás (nitrogênio ou ar secos), para inibir a condensação da água. No presente caso, a condensação da água não ocorreu em quantidade suficiente para utilizar este dispositivo. Coloca-se um termômetro digital portátil TED 1200 (NiCr-Ni) de -50 a 1150°C na fenda (1) antes da amostra. Observa-se a textura da amostra no microscópio através do orifício (2). A amostra observada é totalmente envolvida pelo forno não havendo diferença de temperatura na sua extensão.

#### 2.4.1. Determinação dos Diagramas de Fases.

A base desta técnica, a microscopia ótica, é que cada fase líquido-cristalina exibe diferentes texturas quando observada entre polarizadores cruzados no microscópio. Observa-se mudanças na amostra a medida que a temperatura varia, visto que, sob polarizadores cruzados, cada região mostra uma textura característica da sua estrutura líquido-cristalina. Com o conhecimento das características das fases, e por comparação com a literatura de fotomicrografias, a estrutura pode ser identificada. As temperaturas correspondentes a mudanças na estrutura do cristal líquido são registradas (e fixadas) a uma velocidade 3°C por minuto pelo operador no próprio dispositivo de aquecimento ou resfriamento. Em todos os casos, concentrações triplicadas dão reprodutibilidade de mudança de fase observada dentro de 1°C. Em altas temperaturas, acima de 90°C, verificou-se as vezes a ocorrência de ruptura dos tubos capilares, e conseqüentemente perda de água.

Com uma boa selagem na lamínula isto pouco ocorre.

Outra técnica utilizada é permitir o sistema (binário ou ternário) "secar" sobre uma lâmina no microscópio. À medida que isto ocorre, as várias estruturas das fases líquido-cristalinas podem ser observadas (Fig. 38).

A partir do que foi exposto, os diagramas de fase têm sido determinados por observação direta das várias temperaturas de transição, com repetibilidade de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , como função da concentração dos componentes. Acima de  $90^{\circ}\text{C}$ , a precisão das temperaturas estabelecidas microscopicamente estão em torno de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  devido à frequente ruptura dos tubos capilares. Para completar o Diagrama de Fases, é necessário um número grande de amostras, e que suas fases sejam determinadas pelo método já descrito.

## CAPÍTULO III

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sendo o microscópio ótico a técnica utilizada, as fotomicrografias são as únicas referências para identificar-se as texturas das mesofases. As diferenças estruturais entre as fases observadas no microscópio são evidentes como figuras ou texturas, as quais constituem um método conveniente e digno de confiança.

Nas páginas seguintes apresentam-se várias fotomicrografias, que ilustram as texturas das respectivas fases observadas nas investigações microscópicas. Uma discussão teórica das texturas encontra-se na seção 1.2.5..

#### 3.1. Fotomicrografias



Fig. 27 - Transição de fase Lamelar para Nemática. Mantendo a temperatura de transição nota-se o desaparecimento da textura focal cônica da fase Lamelar. Polarizadores cruzados, aumento 50 X.

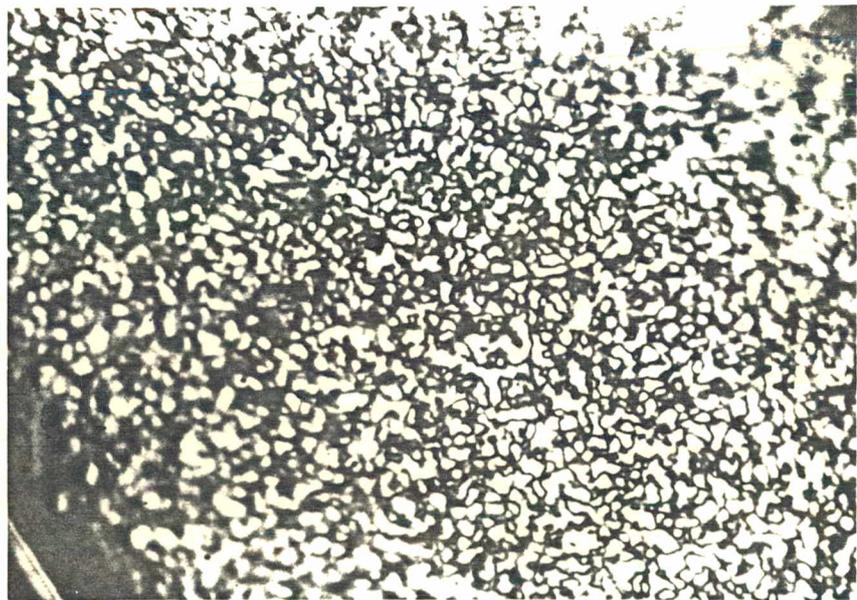


Fig. 28 - Textura "Stippled" da fase Nemática em estágio inicial obtida do resfriamento da solução isotrópica. Polarizadores cruzados, aumento 50 X.

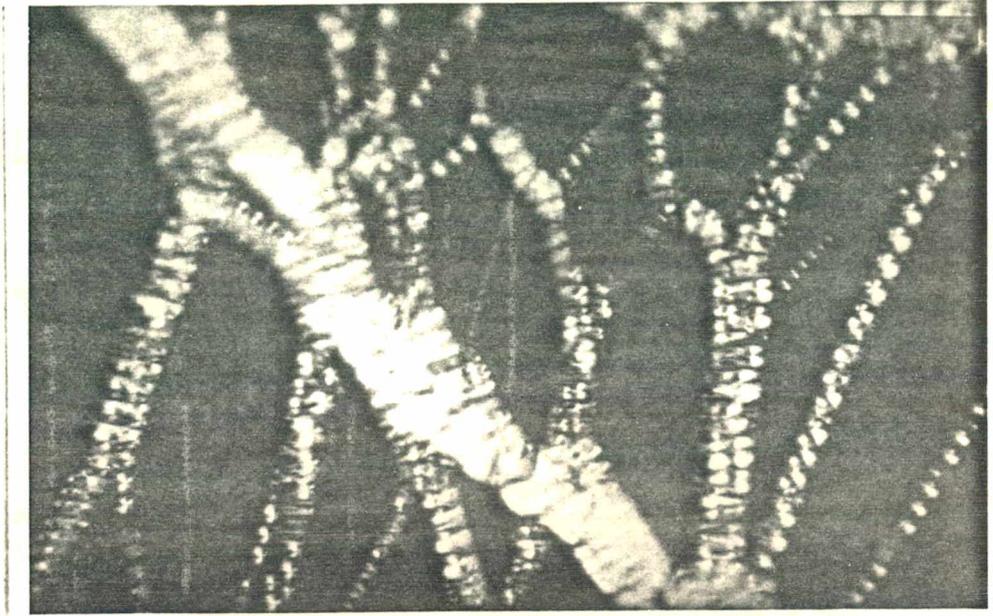


Fig. 29 - Fase Lamelar indicada pela existência da textura focal cônica de texturas filiformes ("oily streaks"). As áreas negras irregulares, pseudo-isotrópicas, são a estrutura Lamelar em orientação planar. Polarizadores cruzados, aumento 50 X.

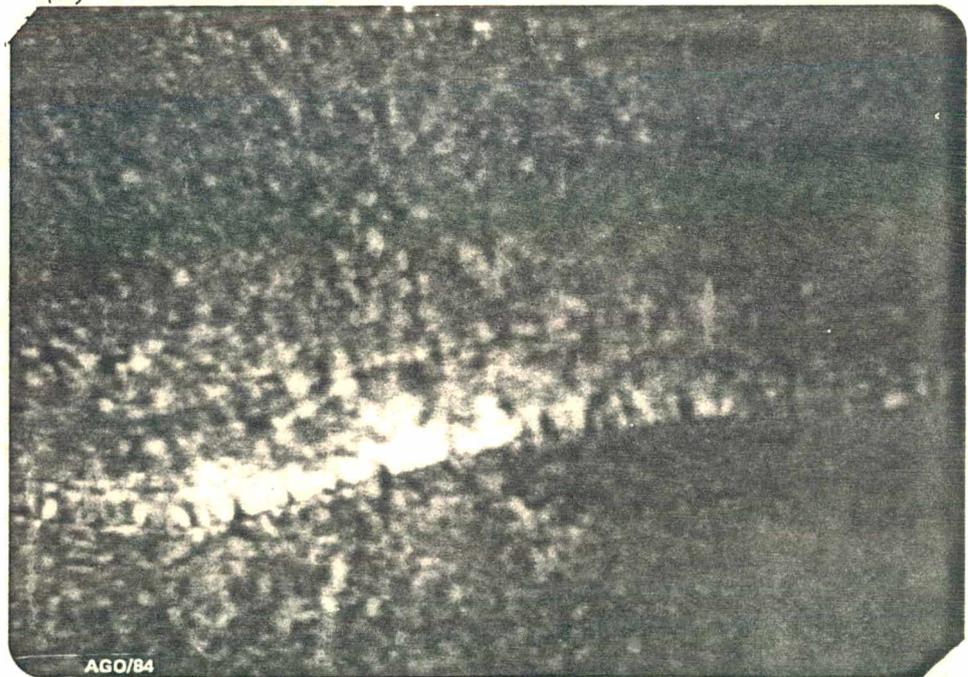


Fig. 30 - Fase Lamelar caracterizada pela típica textura de mosaico fino. Polarizadores cruzados, aumento 50 X.

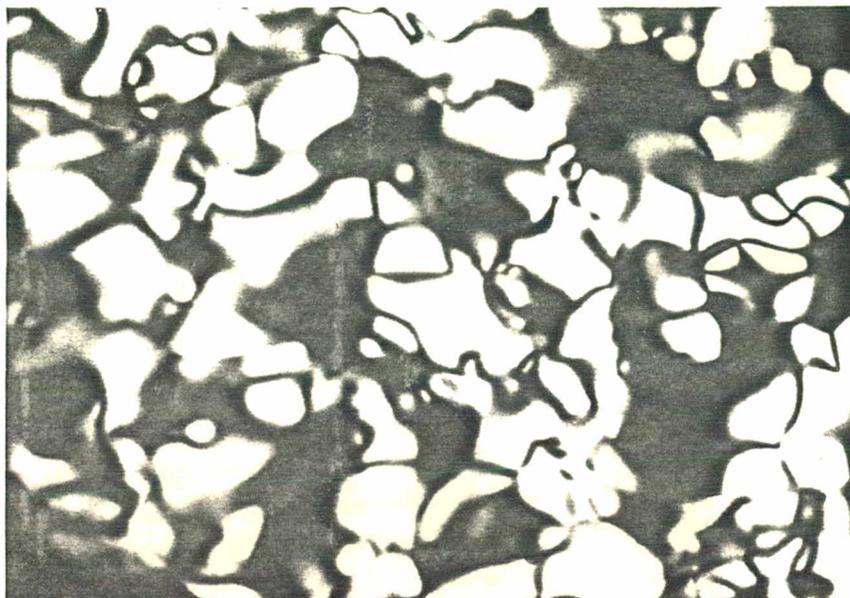


Fig. 31 - Textura "Schlieren" da fase Nemática. Polarizadores cruzados, aumento 50 X.

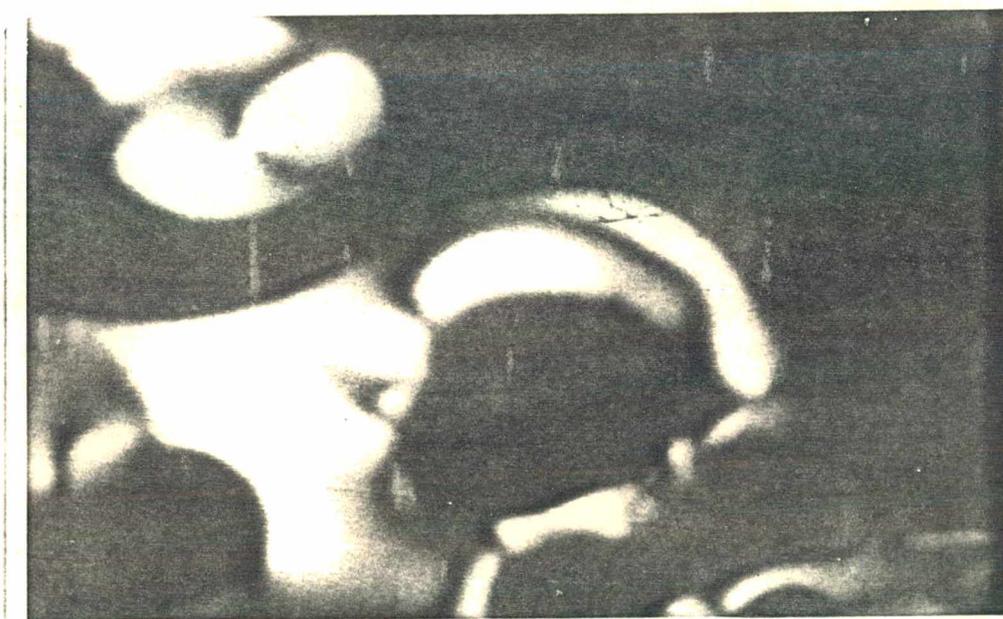


Fig. 32 - Textura "Schlieren" da fase Nemática-Discótica e áreas pseudo-isotrópicas. Em poucos minutos a amostra torna-se alinhada. Polarizadores cruzados, aumento 50 X.



Fig. 33 - Transição de fase Nemática para Isotrópica. Mantendo a temperatura de transição, em poucos minutos há somente a fase isotrópica. Polarizadores cruzados, aumento 50 X.

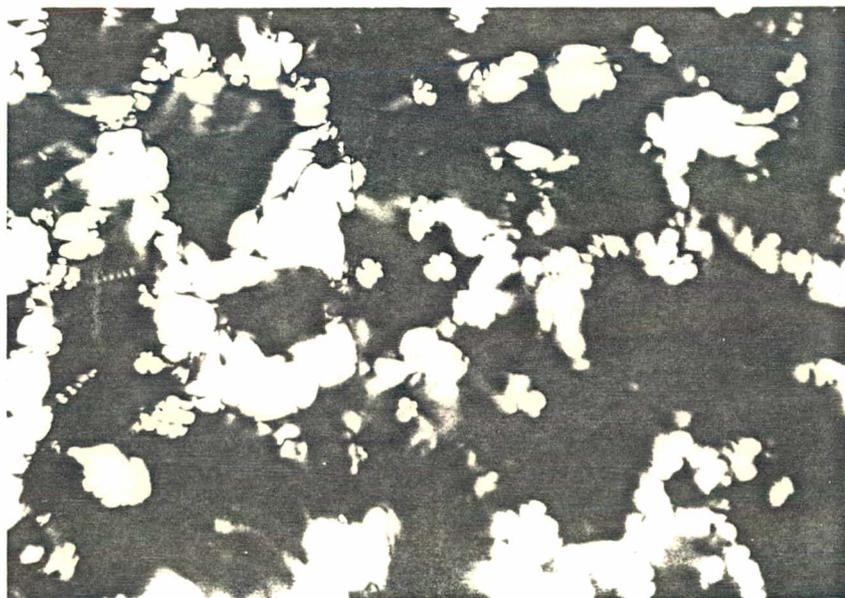


Fig. 34 - Transição da fase Nemática para Lamelar. À medida que diminui a temperatura, nota-se o aparecimento das texturas focais cônicas e das texturas pseudo-isotrópicas com "oily-streaks". Polarizadores cruzados, aumento 50 X.

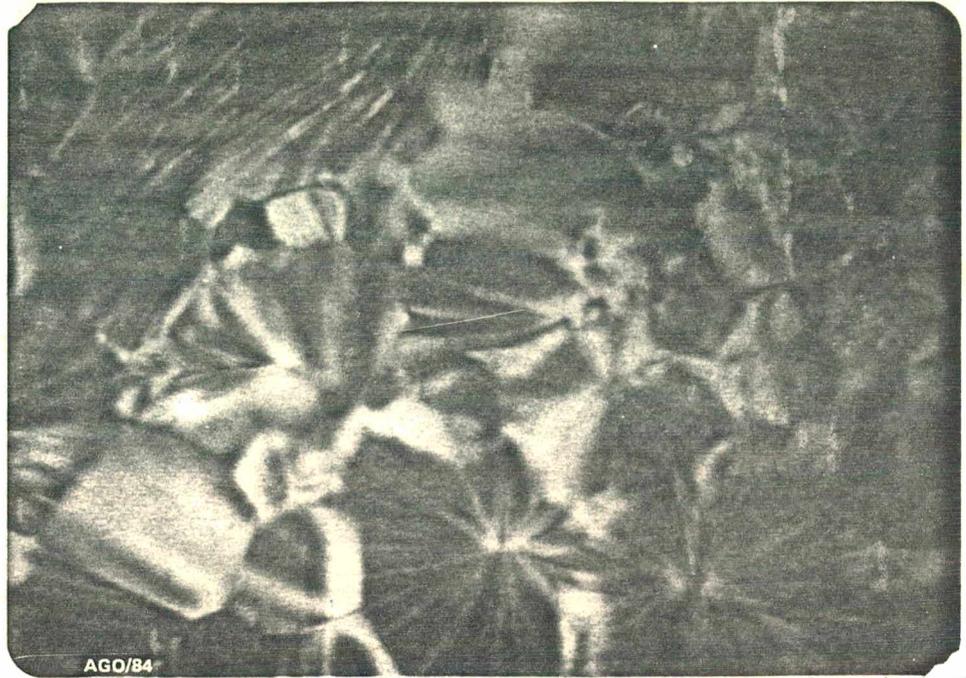


Fig. 35 - Fase Hexagonal indicada pela textura estriada tipo leque. Polarizadores cruzados, aumento 50 X.



Fig. 36 - Fase Hexagonal. Texturas angular e estriada (não geométrica). Polarizadores cruzados, aumento 50 X.



Fig. 37 - Textura característica da fase coagel. Polarizadores cruzados, aumento 50 X.

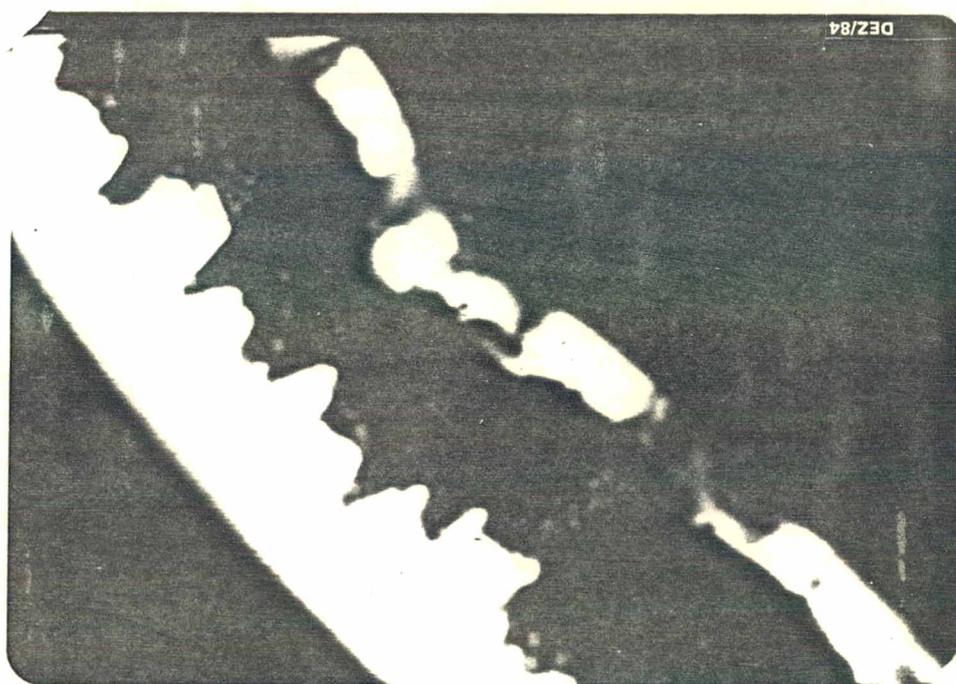


Fig. 38 - Textura observada em lamínula de 0,1 mm de espessura a temperatura de 23°C. As fases da direita para a esquerda são: Hexagonal, Lamelar e Nemática. Polarizadores cruzados, aumento 50 X.

### 3.2. Tabela de Dados

Os dados obtidos estão tabelados a seguir:

- QUADROS I', II', III' e IV'

Os quadros I', II', III' e IV' apresentam a Molaridade e a Fração Molar dos componentes extremos nos diagramas de fases dos respectivos sistemas:

Binário: S I (CDA e H<sub>2</sub>O)

Ternário: S II (NH<sub>4</sub>Cl/CDA ~ 1/1627) e H<sub>2</sub>O

S III (NH<sub>4</sub>Cl/CDA ~ 1/20) e H<sub>2</sub>O

S IV (NH<sub>4</sub>Cl/CDA ~ 1/10) e H<sub>2</sub>O

A Molaridade foi calculada assumindo a densidade da solução igual a 1.

- QUADROS I'', II'', III'' e IV''

Os quadros I'', II'', III'' e IV'' apresentam as temperaturas de transição das mesofases dos respectivos sistemas S I, S II, S III e S IV.

A simbologia empregada nestes quadros são:

.. Letras maiúsculas para representar as fases,

C - Coagel

L - Lamelar

L+I - Região de duas fases Lamelar e Isotrópico

L+N - Região de duas fases Lamelar e Nemática-Discótica

N - Nemática-Discótica

N+I - Região de duas fases Nemática-Discótica e Isotrópica.

I+H - Região de duas fases Isotrópica e Hexagonal

H - Hexagonal

I - Solução Isotrópica

B - Isotrópica Viscosa.

.. O ponto cheio.

O ponto abaixo de cada letra significa que a fase exis  
te a partir da temperatura a esquerda do mesmo.

QUADRO I': Sistema Binário, S I.

% em peso do sistema, SI			Molaridade (M)		Fração Molar		
CDA	NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>2</sub> O	CDA	NH <sub>4</sub> Cl	CDA	NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>2</sub> O
61,2		38,73	3,16		0,127		0,872
32		68,1	1,66		0,042		0,958

QUADRO II': Sistema Ternário, S II: NH<sub>4</sub>Cl/CDA ~ 1/1627 e H<sub>2</sub>O

% em peso do sistema, SII			Molaridade (M)		Fração Molar		
CDA	NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>2</sub> O	CDA	NH <sub>4</sub> Cl	CDA	NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>2</sub> O
57,53	0,035	42,4	2,97	$6,6 \times 10^{-6}$	0,11	$2,48 \times 10^{-4}$	0,887
40,39	0,025	59,3	2,08	$4,64 \times 10^{-6}$	0,059	$1,33 \times 10^{-4}$	0,94

QUADRO III': Sistema Ternário S III: NH<sub>4</sub>Cl/CDA ~ 1/20 e H<sub>2</sub>O

% em peso do sistema, SIII			Molaridade (M)		Fração Molar		
CDA	NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>2</sub> O	CDA	NH <sub>4</sub> Cl	CDA	NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>2</sub> O
55,5	2,76	41,7	2,88	0,52	0,106	0,019	0,87
36,1	1,79	62,1	1,86	0,43	0,0508	$9,15 \times 10^{-3}$	0,94

QUADRO IV': Sistema Ternário S IV: NH<sub>4</sub>Cl/CDA ~ 1/10 e H<sub>2</sub>O

% em peso do sistema, SIV			Molaridade (M)		Fração Molar		
CDA	NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>2</sub> O	CDA	NH <sub>4</sub> Cl	CDA	NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>2</sub> O
53,05	5,28	41,66	2,74	0,98	0,1	0,036	0,857
33,7	3,35	63	1,73	0,63	0,046	0,017	0,94

QUADRO I<sup>o</sup>: SISTEMA SI: CDA E H<sub>2</sub>O

N <sup>o</sup> da Amostra	% em peso do SISTEMA SI			TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO DAS MESOFASES LÍQUIDO-CRISTALINAS (°C)												
	CDA	NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>2</sub> O	C	L	L+I	L+N	I	N	N+I	I	I+H	H	H+I	I	
5	55,8		44	8		53										
6	46,6		53,4	5,8						9,3		31,4			80,7	
7	42,15		57,8	4,2							20	21		64,8	67,9	
8	33,84		66,15	0,03					92,2*							
9	39,26		60,73	2,8								16,9	17,5	43	47,7	
11	49,74		50,25	4,6						24		51	70,4	78,1		
12	45,08		54,9	0						5,8		25	74,5	76,3		
13	40,24		59,75	1,4								18	54,3	59		
14	49,2		50,8	2,0					15,7				39,9		82,8	
15	36,8		63,2	0,7					100*							
19	32		67,9	2,9					90*							
22	35,1		64,9	0					26*							
48	61,2		38,73	5		115,3								138,5		
49	57,3		42,7	3,7		67,7								92,2		
50	52,0		47,35	5,3		33,6								45,4		
51	49,5		50,54	11,8										20,3		23,0
57	37,6		62,2	0,02										80*		
58	36,6		63,2	2,0										70*		

\* Leituras realizadas até a temperatura indicada.

QUADRO III: SISTEMA SII:  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{CDA} - 1/1027$  e  $\text{H}_2\text{O}$ 

Nº da Amostra	EM PESO DO SISTEMA SII			TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO DAS MESOFASES LÍQUIDO CRISTALINAS (°C)												
	CDA	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}$	C	L	L+I	L+N	I	N	N+I	I	I+H	H	H+I	I	
120	57,53	0,035	42,4	11,5	71	.	38	.	.	.	.	.	.	.	.	.
121	55,2	0,034	44,77	4,3	46,8	.	62,8	.	.	.	.	.	.	.	.	.
122	53,03	0,032	46,93	2,0	30,7	.	41,1	.	.	.	.	.	.	.	.	.
140	51,03	0,031	48,93	6,0	.	.	.	.	16,7	.	.	.	.	.	.	.
204	49,2	0,030	50,78	4,2	.	.	.	.	14,2	.	.	.	.	.	.	.
202	47,46	0,029	52,25	4,6	.	.	.	.	7,7	.	.	.	.	.	.	.
203	45,85	0,028	54,1	8,4	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
145	40,39	0,025	59,3	2	.	.	.	.	79*	.	.	.	.	.	.	.
127	44,35	0,027	55,6	8	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
128	42,95	0,026	57	4,0	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
129	41,6	0,0256	58,3	2,6	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.

\* Medidas realizadas até a temperatura indicada.

QUADRO III": SISTEMA SIII: NH<sub>4</sub>Cl/CDA - 1/20

Nº da Amostra	% EM PESO DO SISTEMA SIII		TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO DAS MESOFASES LÍQUIDO CRISTALINAS												
	CDA	NH <sub>4</sub> Cl	C	L	L+I	L+N	I	N	N+I	I	I+H	H	I+I	I	
79	53,6	2,67	5,6	82,9		103,8									
80	49,6	2,5	4,4				62		68,4	71					
81	55,5	2,76	11	137		143,5									
82	52,4	2,6	7,5					70,5		77					
83	47,6	2,4	4,2					39,2		54,1					
84	46,5	2,3	3,8					32,5		47,6					
85	44,69	2,2	3,0							36,4					
86	41,6	2,07	8,7							26,3					
87	43,33	2,16	2,1							32,3					
88	39,5	1,97	2,8							19					
161	38,1	1,89	5							11,5					
162	37,1	1,84	4,4							9,4					
163	36,1	1,79	3,0							7,0					

QUADRO IV<sup>o</sup>: SISTEMA SIV: NH<sub>4</sub>Cl/CDA - 1/10 e H<sub>2</sub>O

N <sup>o</sup> da Amo- stra	EM PESO DO SISTEMA SIV		TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO DAS MESOFASES LÍQUIDO CRISTALINAS (°C)													
	CDA	NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>2</sub> O	C	L	L+I	L+N	I	N	N+I	I	I+II	H	II+I	I	
59	53,05	5,28	41,66	21	120*											
60	50,8	5,06	44	20	136,4		162									
61	48,3	4,8	46,8	14				69,2		82,6					89,5	
62	43,7	4,35	52	6,3				36,5		56,6				58,8		
63	46,9	4,7	48,4	14				57		75,3				84		
64	45,3	4,5	50,2	5				47		65,7				68,7		
65	42,4	4,2	53,4	11				29,6		50,2				52,5		
66	38,5	3,8	57,6	5						29,6				29,8		
68	39,34	3,9	56,73	5,5						35,5				36		
190	37,29	3,7	59	8						27,1				28		
191	36,4	3,6	60	4,9										24,2		
192	35,45	3,5	61	6,3										21		
67	40,5	4,03	55,5	9,5						41,1				42,2		
193	34,55	3,4	62	6,3										17,2		
194	33,7	3,35	63	4,2										11,7		

\* Leituras realizadas até a temperatura indicada.

### 3.3. Diagramas de Fases

A seguir temos uma seqüência de quatro diagramas de fases, onde o eixo horizontal apresenta o percentual em peso do CDA e o eixo vertical a temperatura em °C.

Os sistemas SI, SII, SIII e SIV correspondem, respectivamente, aos Diagramas de Fases das Figuras 39, 40, 41 e 42.

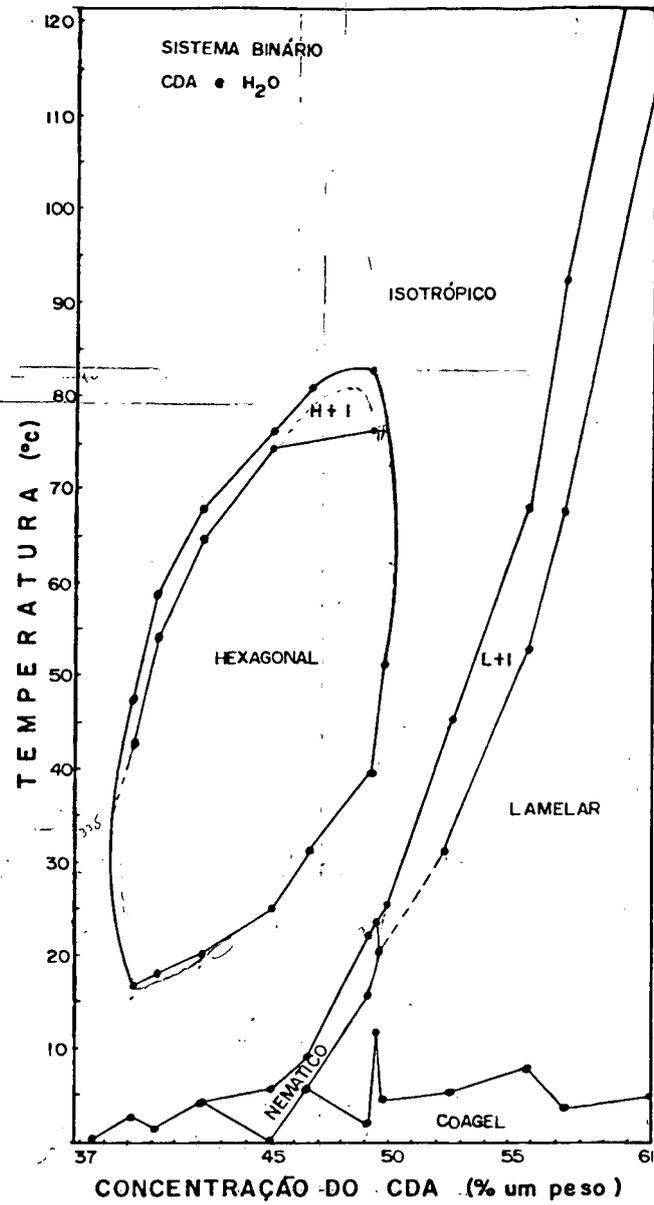


Fig. 39 - Diagrama de fases do sistema SI

37.6

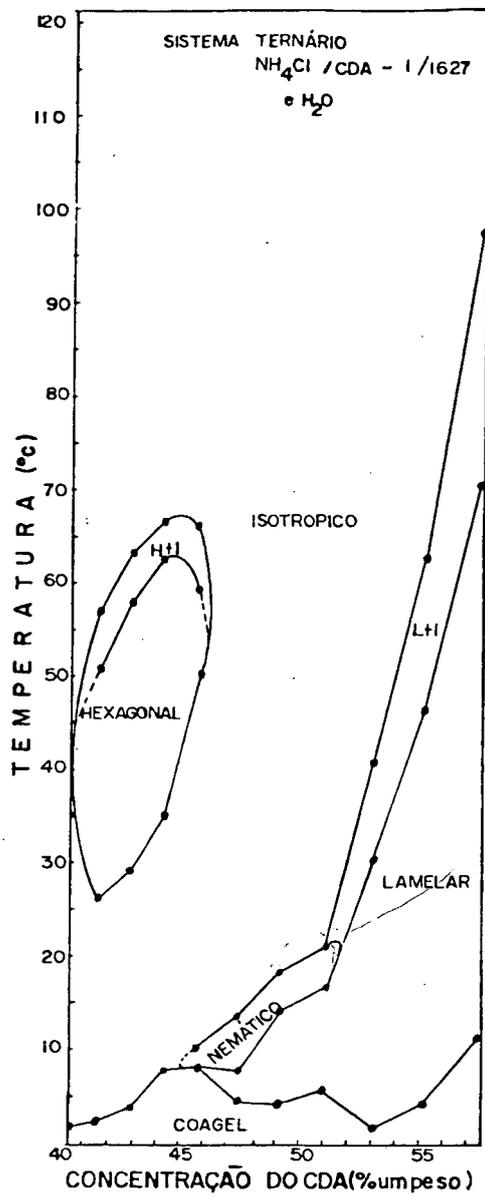


Fig. 40 - Diagrama de fases do sistema SII

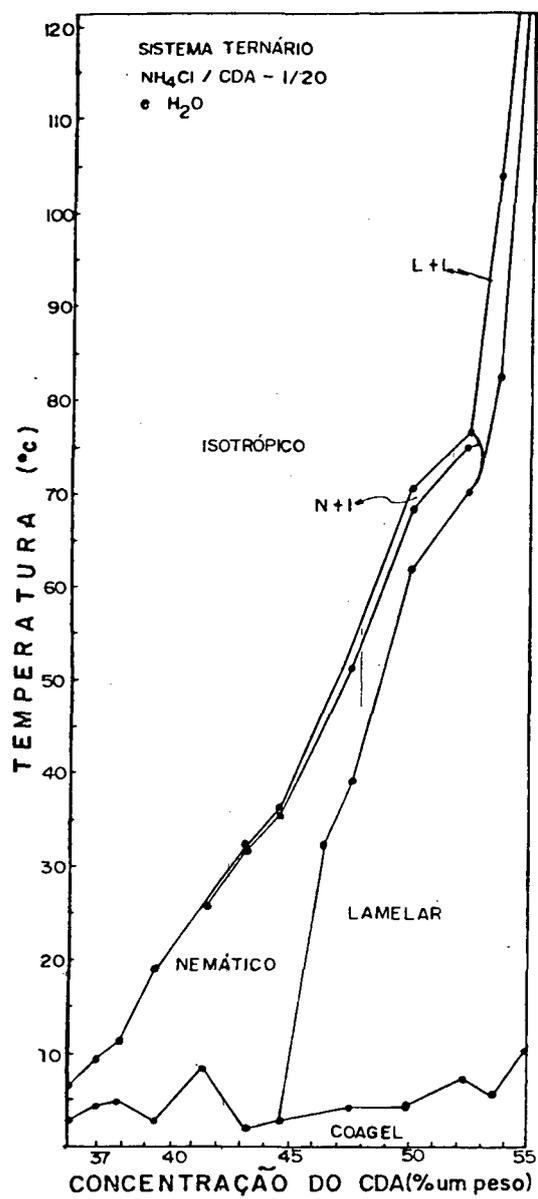


Fig. 41 - Diagrama de fases do sistema SIII

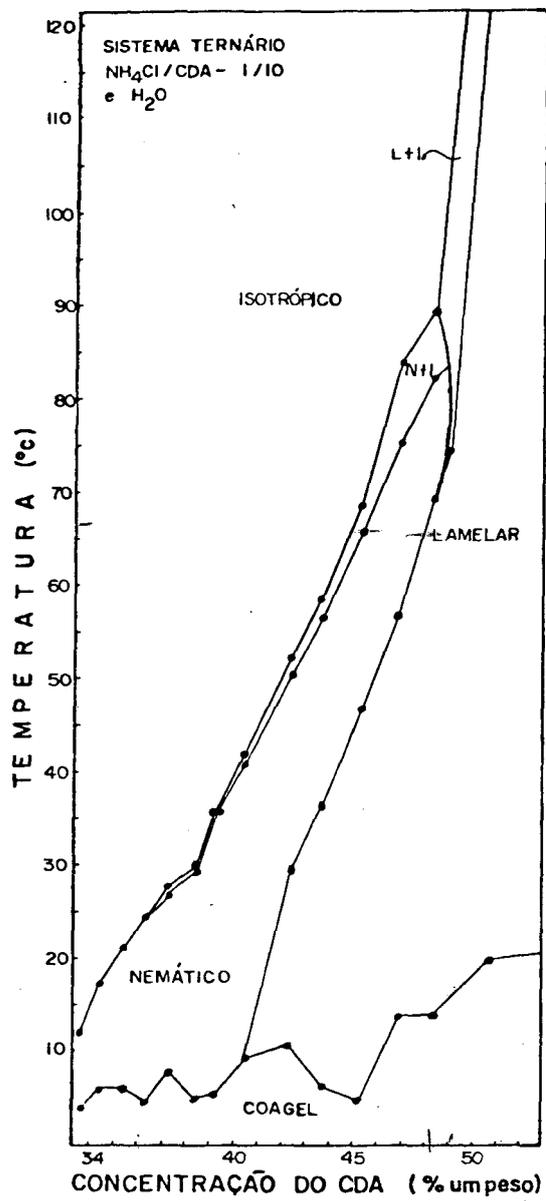


Fig. 42 - Diagrama de fases do sistema SIV

### 3.4. Discussão

No diagrama de fase S I do sistema binário, CDA/H<sub>2</sub>O, se observa a presença das fases líquido-cristalinas à medida que aumenta a concentração de água: Lamelar, Nemática e Hexagonal; e das fases "Coagel" e Micelar Isotrópica. Um fato interessante neste diagrama é a presença da fase Nemática a baixas temperaturas (< 25°C), pois não se encontra na literatura nenhuma referência da fase Nemática neste sistema ou em sistemas similares. Pensava-se que a presença do sal era considerada indispensável para a formação da fase Nemática, contudo um outro sistema peculiar, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>COONH<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O apresenta a fase Nemática na faixa de temperatura aproximada de 12 a 70°C<sup>(33)</sup>.

Entre as mesofases Hexagonal e Lamelar observa-se uma região de textura isotrópica. Tal região poderia ser uma mesofase Cúbica ou uma fase Micelar Isotrópica devido ao fato de que ambas apresentam a mesma textura, quando observadas num microscópio de luz polarizada. Por outro lado, a viscosidade aparente da solução, abaixo da região hexagonal, diminui com o decréscimo da temperatura, violando a premissa de que a viscosidade deveria aumentar com o decréscimo de temperatura; e uma vez que esta não apresenta birrefringência ao movimento (cisalhamento) quando vista entre placas polarizadoras, poderia concluir-se que se trata realmente de uma solução Micelar Isotrópica. Porém tornam-se necessários estudos com difração de raios-X para elucidar a estrutura desta região.

O aparecimento de uma região de duas fases entre a fase Isotrópica e Lamelar, está de acordo com os resultados dos estudos do CDA/H<sub>2</sub>O de Fujiwara e Reeves<sup>(25,26)</sup>.

O diagrama de fase S II, apresenta o sistema CDA/H<sub>2</sub>O mais sal. Nele se observa que a adição de baixas concentrações de sal, na proporção NH<sub>4</sub>Cl/CDA - 1/1627, provoca a diminuição da região hexagonal. Este comportamento do sal é muito semelhante ao sistema Sabão de Sebo/NaCl/H<sub>2</sub>O estudados por Rosevear<sup>(13)</sup>. Também se nota o alargamento da região Nemática e a permanência da região de duas fases Lamelar-Isotrópica.

O aumento da concentração do sal NH<sub>4</sub>Cl/CDA - 1/20, no diagrama de fase S III, observa-se:

- o desaparecimento total da fase Hexagonal;
- o decréscimo da região bifásica Lamelar e Isotrópica, proporcionando a formação da fase Nemática;
- o aumento da temperatura de transição Lamelar-Nemático, acarretando um alargamento em temperatura da região Nemática. Aparentemente a adição do sal promove a existência da fase Lamelar até temperaturas mais altas onde existe descontinuidade nas bicamadas lamelares e a transição para uma fase Nemática. Segundo \* Holmes e Charvolin<sup>(16)</sup>, a ação do sal em soluções anfifílicas iônicas produz uma defesa da parte coulombiana repulsivas das interações entre as cabeças polares, levando a um decréscimo da área média por cabeça polar na interface anfifílico/H<sub>2</sub>O. Isto corresponde a um estiramento das cadeias parafínicas dos anfifílicos, o qual deve intuitivamente aumentar a estabilidade da bicamada quando as interações de curto alcance são favorecidas. Este não seria o caso quando a lamela é facilmente despedaçada por agitação térmica formando a fase Nemática.

Com uma concentração de sal maior ( $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{CDA} \sim 1/10$ ) observa-se o desaparecimento gradual da região bifásica Lamelar e Isotrópica, para dar lugar à fase Nemática, concordando com o informado na literatura<sup>(25,26)</sup>.

Verifica-se também o alargamento notável em temperatura e em concentração do CDA da região Nemática do diagrama de fase S III para o S IV, e um acréscimo na temperatura de transição.

O deslocamento das regiões Nemática e Lamelar para regiões de maior concentração de água continua observável neste diagrama de fase, concordando, em parte, que a presença do sal estende a região Lamelar para concentrações superiores de água<sup>(28)</sup>, e confirmando que este desvia a transição Lamelar - Nemática e Nemático - Isotrópica para temperaturas superiores e ampliando a faixa da fase Nemática<sup>(31)</sup>.

Finalmente, nota-se na seqüência dos diagramas de fase a diminuição da região de duas fases Nemático e Isotrópica com o aumento de água.

## CAPÍTULO IV

4. CONCLUSÃO

Os estudos efetuados no presente trabalho permitiram chegar as seguintes conclusões:

1) O sistema binário CDA/H<sub>2</sub>O apresenta a mesofase Nemático-Discótica a baixas temperaturas, isso parece um fato incomum nestes sistemas.

2) A adição do sal (NH<sub>4</sub>Cl) provoca:

- o desaparecimento da mesofase Hexagonal, presente no sistema Binário;
- o crescimento progressivo da região Nemático-Discótica;
- o deslocamento das regiões Lamelar e Nemático-Discótica para regiões de concentrações superiores de água;
- o desvio das transições Lamelar e Nemático-Discótica, e Nemático-Discótica e Isotrópica para temperaturas superiores aumentando conseqüentemente a região Nemática.

3) A região de duas fases Nemático e Isotrópica nos sistemas ternários diminui com o aumento de concentração de água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BROWN, G.H. & WOLKEN, J.J. Liquid crystals and biological structures. New York, Academic Press, 1979. Cap. 1, 2, 3, 4.
- (2) GRAY, G.W. & WINSOR, P.A. ed. Liquid crystal & plastic crystals. New York, J. Wiley, 1974. v. 1 e 2.
- (3) KELKER, H. & HATZ, R. Handbook of Liquid Crystals. Weinheim, Verlag Chemie, 1980. cap. 1 e 11.
- (4) KELKER, H. History of liquid crystals. Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 21: 1-48, 1973.
- (5) FRIBERG, S. Lyotropic liquid crystal. Naturwissenschaften, 64: 612-18, 1977.
- (6) LUCKHURST, G.R. & GRAY, G.W. ed. The molecular physics of liquid crystals. London, Academic Press, 1979.
- (7) CHU-TSIN, L. Molecular structure and phase transitions of thermotropic liquid crystals. Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 74: 25-37, 1981.
- (8) DANIELSSON, I. Lyotropic mesomorphism: phase equilibria and relation to micellar systems. Adv. Chem. Ser., (152): 13.27, 1976.
- (9) TIDY, O.J. Phases liquid crystals. Phys. Rep., 57(1), 1980.
- (10) CASTELLAN, G.W. Physical chemistry. Reading-Mass., Addison-Wesley, c1964. p. 555.
- (11) EKWALL, P.; DANIELSON & STENIUS, P. Aggregation in surfactant systems. In: MTP International Review of Science. London, Butterworths, c1972. v. 7, p. 97-146.
- (12) AMARAL, L.Q. Estudo do cristal líquido liotrópico nemático (tipo II) à temperatura ambiente e da fase a baixa temperatura. Tese (Livre-Docência), Instituto de Física - USP São Paulo, 1982. cap. 1, 2.
- (13) ROSEVEAR, F.B. Liquid crystal: The mesomorphic phases of surfactant compositions. J. Soc. Cosm. Chem., (19): 581-94, 1968.

- (14) EKWALL, P.; MANDELL, L. & FONTELL, K.. Lyotropic mesophases with "normal" and "reversed" two-dimensional hexagonal structure. *Acta Chem. Scand.*, 22(1): 373-5, 1968.
- (15) RADLEY, K. & SAUPE, A. The structure of lyotropic nematic Decylammonium chloride and Bromide systems by PMR of monomethyltin and by microscopic studies. *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, 44: 227-36, 1978.
- (16) HOLMES, M.C. & CHARVOLIN, J. Smectic-nematic transition in a lyotropic liquid crystal. *J. Phys. Chem.*, 88: 810-8, 1984.
- (17) FONTELL, K. Liquid crystallinity in lipid-water systems. *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, 63: 59-82, 1981.
- (18) WINSOR, P.A. Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation, structure and theoretical significance of liquid crystalline solutions. *Chem. Rev.*, 68(1): 1-40, 1968.
- (19) CHARVOLIN, J. Polymorphism of interfaces. *J. de Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, 1: 14-23, 1983.
- (20) VINCENT, J.M. & SKOULIOS, A. "Gel" and "Coagel". I. Detection. Localization in phase diagram and determination of the "gel" structure of potassium stearate. *Acta Cryst.*, 20: 432-40, 1966.
- (21) LUZZATI, V. In: biological membranes. edited by D. Chapman. London, Academic Press, 1968. apud. (19).
- (22) REISS-HUSSON, F.J. & LUZZATTI, V. *J. Coll. Interf. Sci.*, 21: 534-9, 1966.
- (23) ROSEVEAR, F.B. The microscopy of the liquid crystalline neat and middle phases of soaps and synthetic detergents. *The J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 31: 628-39, 1954.
- (24) MCBAIN, J.W. & ELFORD, W.E. The equilibria underlying the soap-boiling processes. The system potassium oleate-potassium chloride-water. *J. Chem. Soc.*, v. : 421-38, 1926.
- (25) CHEN, D.M.; FUJIWARA, F.Y. & REEVES, L.W. Studies of the behavior in magnetic fields of some lyomesophase systems with respect to electrolyte additions. *Can. J. Chem.*, 55:2396- , 1977.

- (26) FUJIWARA, F.Y. & REEVES, L.W. Degree of order of lamellar and hexagonal mesophases with and without cholesterol additions. J. Am. Chem. Soc., 98: 6790-8, 1976.
- (27) EKWALL, P.; MANDELL, L. & FONTELL, K. Solubilization in micelles and mesophases and the transition from normal to reversed structures. Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 8:157-213, 1969.
- (28) FONTELL, K. et alii. Three-component system sodium caprylate-decanol-water. II. Structure of the mesophases. P. Acta Polyt. Scand., 74(3): 56, 1968.
- (29) FORREST, B.J. & REEVES, L. Motion profiles of deuteriocarbon chains in lamellar and type II DM nematic phases. Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 90: 323-3, 1983.
- (30) KUZMA, M. & SAUPE, A. Effects of salt on the orientational order CDA/NH<sub>4</sub>Cl/H<sub>2</sub>O systems. Mol. Cryst. & Liq. Cryst. 90: 349-55, 1983.
- (31) HAVEN, T.; RADLEY, K. & SAUPE, A. Refractive index and deuterium chloride resonance measurements on nematic decylammonium chloride, ammonium chloride, water mixtures. Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 75: 87-94, 1981.
- (32) REIZLEIN, K. & HOFFMANN. Neue nematische lyotrope flüssigkristalle. Universität Bayreuth - Ger. 9 f. (Reprint)
- (33) VENCATO, I. et alii. The crystal and molecular structure of n-Decylammonium Chloride. Mol. Cryst. & Liq. Cryst. Lett., 1984. (Submetido à publicação)
- (34) BROWN, G.H. ed. Advances in liquid crystals. New York, Academic Press, 1975. v. 1.
- (35) BROOME, F.K.; HOERR, C.W. & HARWOOD, H.J. The binary systems of water with dodecylammonium chloride and its n-methyl derivatives. Am. Chem. Soc., 73: 3350-2, 1950.
- (36) VOGEL, A.I. Química orgânica. 3ª ed. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1978. v. 1, p. 197-8.