

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

MEDIDAS DE COEFICIENTES DE DIFUSÃO EM CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS
COMPOSTOS DE CLORETO DE DECILAMÔNIO (DACl), CLORETO DE AMÔNIO (NH_4Cl)
E ÁGUA

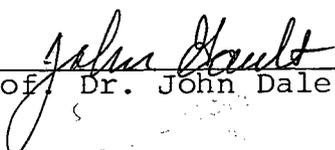
TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A OBTEN
ÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

JOÃO CARLOS DENARDIN

MARÇO - 1986

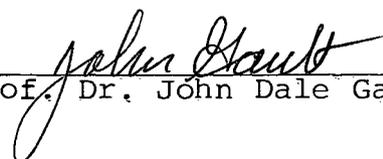
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE "MESTRE
EM CIÊNCIAS"

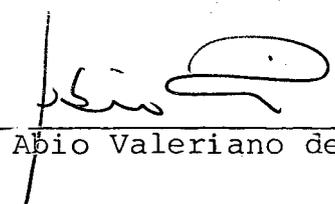
ESPECIALIDADE FÍSICO-QUÍMICA, OPÇÃO FÍSICA, E APROVADA EM SUA FORMA
FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO.

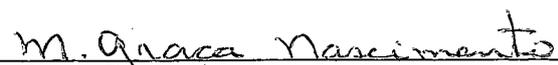

Prof. Dr. John Dale Gault


Prof. Dr. Rosendo Augusto Yunes

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. John Dale Gault


Prof. Dr. Abio Valeriano de A. Pinto


Prof.^a Dr.^a Maria da Graça Nascimento

À minha esposa Jane
e meus filhos Gustav
vo, Fernando e Cláud
dia.

AGRADECIMENTOS

Aos professores que contribuíram diretamente para a realização deste trabalho,

- John Dale Gault
- Abio Valeriano de Andrades Pinto
- Maria da Graça Nascimento
- Ted Ray Taylor
- Hugo Alejandro Gallardo Olmedo

A meus colegas de curso pelo estímulo recebido.

Aos funcionários do CCFM.

Às instituições de apoio à pesquisa CAPES, CNPQ, FINEP, PICD, Departamento de Física da UFSC, Departamento de Física da UFSM e colégio Estadual Manoel Ribas, Santa Maria - RS.

R E S U M O

Neste trabalho foram determinados coeficientes de difusão de um corante em sistemas liotrópicos ternários compostos de cloreto de decilamônio (DACl), cloreto de amônio (NH_4Cl) e água, nas mesofases lamelar, nemática e na fase isotrópica, como função da temperatura.

Foram utilizados cinco sistemas diferentes. Em quatro sistemas manteve-se constante a proporção DACl/ NH_4Cl , na razão de 20:1 em peso, variando-se a quantidade de água. No quinto sistema manteve-se a proporção DACl/ NH_4Cl /Água na razão de 1/0,14/1,16 em peso.

As medidas foram realizadas perpendicularmente ao eixo ótico nas fases lamelar e nemática em amostras alinhadas.

Os valores dos coeficientes de difusão medidos variaram de 5,8 a $11,5 \times 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ na fase lamelar, de 5,3 a $17 \times 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ na fase nemática e de 5,3 a $29 \times 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ na fase isotrópica.

Com estes valores dos coeficientes de difusão, pode-se estimar os raios hidrodinâmicos das micelas que variam de 35 Å a 80 Å, usando a equação de Stokes - Einstein. Embora estes valores sejam da mesma ordem de grandeza dos encontrados para sistemas semelhantes aos deste trabalho, reconhecemos as limitações da equação de Stokes - Einstein para o presente propósito.

Observou-se que os coeficientes de difusão crescem com a concentração de anfifílico, com o aumento da concentração de sal e com o aumento da temperatura e apresentam descontinuidades nas transições de fase lamelar - nemático e nemático-isotrópico.

A B S T R A C T

In this work the diffusion coefficients (D) of a dye were determined for ternary systems consisting of decylammonium chloride (DACl), ammonium chloride (NH₄Cl) and water in the lamellar and nematic mesophases and in the isotropic.

Five systems were used. In four systems, the weight ratio of DACl/NH₄Cl was maintained constant at 20/1 while the water concentration was varied. The fifth system consisted of DACl/NH₄Cl / H₂O in a weight ratio of 1/0,14/1,16.

D was measured perpendicular to the optic axis in the aligned lamellar and nematic phases and represents micellar diffusion in the nematic and isotropic phases.

The values measured for D are 5,8 to 11,5 x 10⁻⁷ $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ in the lamellar, 5,3 to 17 x 10⁻⁷ $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ in the nematic and 5,3 to 29 x 10⁻⁷ $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ in the isotropic.

From these values of D, the hydrodynamic radius of the micellar phases was estimated to vary from 35 Å to 80 Å, using the Stokes - Einstein equation. While these values are of the same order as those obtained by other methods for similar systems, the applicability of the Stokes - Einstein equation for our system is known to be limited. The values of D were observed to increase with the increase of amphiphilic and salt concentration and as the temperature was raised.

Discontinuous changes in D occur at the lamellar - nematic and nematic - isotropic phase transitions.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Cristais Líquidos.....	1
1.2 - Cristais Líquidos Termotrópicos.....	2
1.3 - Cristais Líquidos Liotrópicos.....	4
1.4 - Objetivo deste trabalho.....	8
 CAPÍTULO II - DIFUSÃO.....	10
2.1 - Conceito de Difusão.....	10
2.2 - Teoria da Difusão.....	10
2.3 - Difusão em Micelas.....	12
 CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL.....	17
3.1 - Substâncias e Materiais Utilizados.....	17
3.2 - Limpeza dos Vidros.....	18
3.3 - Banco Ótico.....	18
3.4 - Preparação das Amostras.....	19
3.5 - Procedimento de Medidas.....	20
3.6 - Tratamento dos Dados.....	21
3.7 - Sistemas Utilizados.....	27
 CAPÍTULO IV - RESULTADOS.....	30
4.1 - Apresentação dos Resultados.....	30
 CONCLUSÃO.....	45
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	- Tipos de cristais líquidos termotrópicos.....	3
FIGURA 2	- Tensão superficial do SDS à 25°C.....	4
FIGURA 3	- Representação estrutural da molécula de cloreto de decilamônio.....	6
FIGURA 4	- Liomesofases.....	7
FIGURA 5	- Esquema do banco ótico.....	18
FIGURA 6	- Gráficos superpostos da absorbância da tinta solubilizada em uma amostra de cristal líquido liotrópico e da intensidade da luz transmitida pelo monocromador em função da temperatura.....	22
FIGURA 7	- Gráfico da intensidade relativa da luz transmitida em função do deslocamento.....	24
FIGURA 8	- Gráfico da concentração relativa em função do deslocamento.....	25
FIGURA 9	- Gráfico de d.t em função do tempo.....	26
FIGURA 10	- Diagrama de fase do sistema ternário DACl/NH ₄ Cl/água.	29
FIGURA 11	- Gráfico dos coeficientes de difusão em função da temperatura para os sistemas 1 e 3.....	38
FIGURA 12	- Gráfico dos coeficientes de difusão em função da temperatura para os sistemas 2 e 4.....	39
FIGURA 13	- Gráfico representativo do comportamento do coeficiente de difusão, em função da temperatura, para os sistemas 1, 2, 3 e 4.....	40
FIGURA 14	- Gráfico do coeficiente de difusão em função da temperatura para o sistema 5.....	41
FIGURA 15	- Gráfico do coeficiente de difusão corrigido pela viscosidade da água, em função da temperatura reduzida, para os sistemas 1, 2, 3 e 4.....	42

- FIGURA 16 - Gráfico do coeficiente de difusão corrigido pela viscosidade da água, em função da temperatura para o sistema 5..... 43
- FIGURA 17 - Gráfico do coeficiente de difusão, em função da temperatura reduzida, dos sistemas 1, 2, 3 e 4..... 44

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Valores obtidos do coeficiente de difusão para o tri ton - x 100 à 25°C.....	14
TABELA 2 - Valores obtidos do coeficiente de difusão, para o SDS à 25°C.....	14
TABELA 3 - Valores medidos do coeficiente de difusão do sistema 1.....	33
TABELA 4 - Valores medidos do coeficiente de difusão do sistema 2.....	34
TABELA 5 - Valores medidos do coeficiente de difusão do sistema 3.....	35
TABELA 6 - Valores medidos do coeficiente de difusão do sistema 4.....	36
TABELA 7 - Valores medidos do coeficiente de difusão do sistema 5.....	37

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - CRISTAIS LÍQUIDOS

Qualquer substância pode ser caracterizada por suas diversas propriedades físicas, uma das quais é a temperatura de fusão. Na maioria das substâncias esta temperatura é bem definida e a mudança de fase sólido cristalino - líquido isotrópico ocorre à temperatura constante.

Existe, entretanto, uma classe de compostos onde esta transição de fase ocorre através de uma sucessão de estados intermediários nos quais permanecem algumas características do estado sólido cristalino como a anisotropia ótica e certo grau de ordem no arranjo molecular, mas aparecem algumas características do estado líquido isotrópico, como a fluidez e o fato de não resistir a cisalhamento. Aos compostos que possuem estas características denominamos de cristais - líquidos e às fases intermediárias entre sólido cristalino e líquido isotrópico de estados mesomórficos ou mesofases. Os cristais líquidos apresentam a propriedade de ordenamento molecular sob a ação de campos elétricos ou magnéticos ⁽¹⁾.

Pode-se obter as mesofases de duas maneiras diferentes. A primeira pela elevação da temperatura de um composto que possui suas fases líquido-cristalinas caracterizando a classe dos cristais líquidos termotrópicos (CLT). A segunda, adicionando-se um solvente em certas substâncias anfífilas. Neste caso a concentração determina a mesofase, que recebe o nome de cristal líquido liotrópico (CLL).

1.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

Os cristais líquidos termotrópicos são classificados a partir do arranjo molecular em três tipos: esméticos, nemáticos e colestéricos.

Na estrutura esmética as moléculas do cristal líquido distribuem-se em camadas. São conhecidos vários tipos de esméticos. No esmético "A" as moléculas estão orientadas perpendicular ao plano das camadas, mas seus centros de massas são distribuídos aleatoriamente dentro de cada camada. A espessura de cada camada é da ordem do comprimento molecular. No esmético "C" as moléculas são inclinadas em relação ao plano das camadas.

Na mesofase nemática os centros de massa das moléculas distribuem-se aleatoriamente como um líquido isotrópico normal, mas as moléculas tendem a se orientar, numa direção preferencial definida como diretor \vec{n} da fase, caracterizando uma ordem orientacional de longo alcance. A medida do grau de orientação pode ser expressa pelo parâmetro de ordem $S^{(2)}$,

$$S = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle$$

onde θ é o ângulo entre o diretor e a direção das moléculas.

A mesofase colestérica é localmente do tipo nemática. No entanto a orientação do diretor varia lentamente, descrevendo uma hélice ao longo do eixo perpendicular aos planos das camadas. Na figura 1 estão esquematizadas as mesofases descritas, onde cada molécula de cristal líquido, na fase correspondente, foi representada por um traço.

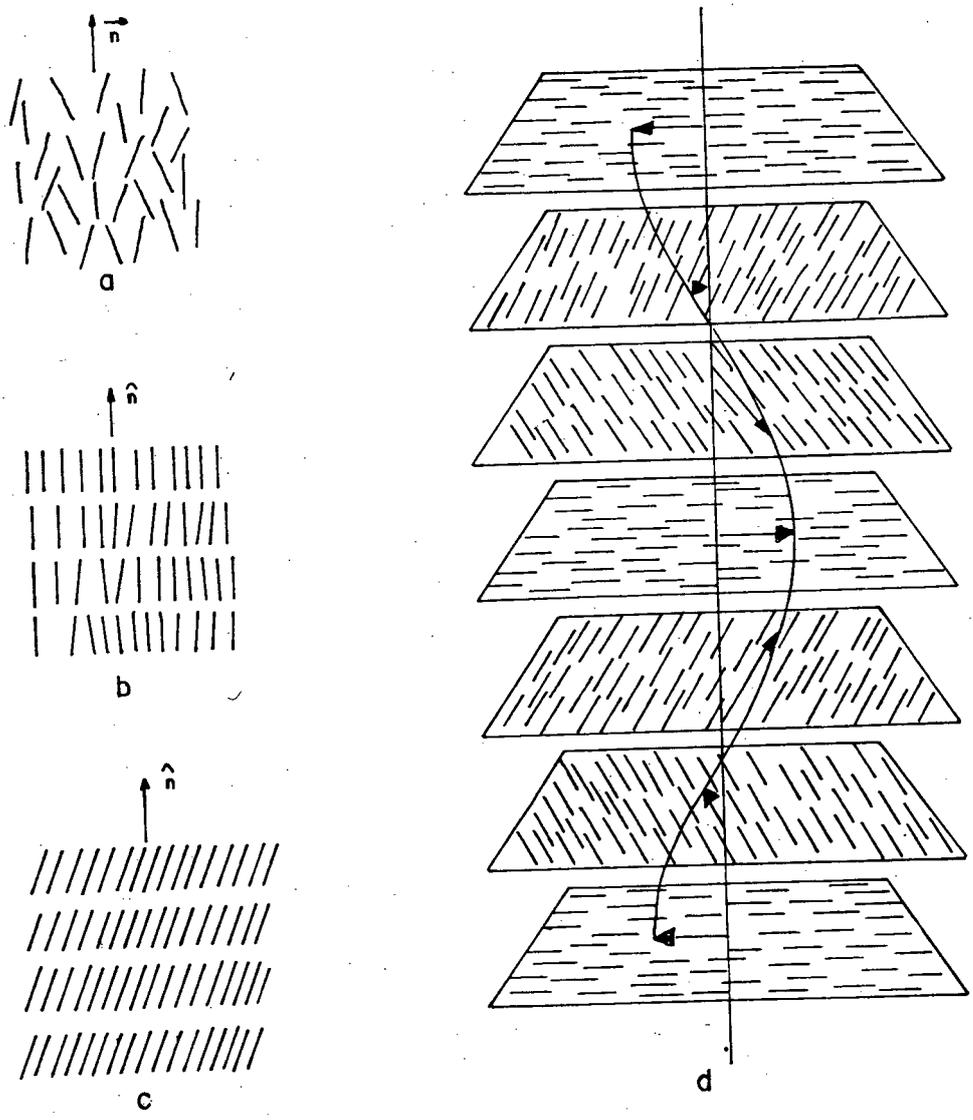


FIGURA 1 - Tipos de cristais líquidos termotrôpicos a) nemático b) esmético "A" c) esmético "C" d) colestérico.

1.3 - CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

Os cristais líquidos liotrópicos podem ser obtidos pela adição de um solvente em compostos anfifílicos. As moléculas do anfifílico possuem um grupo polar hidrofílico e pelo menos uma cadeia de hidrocarbonetos apolar hidrofóbica. Os solventes mais comuns são a água ou solventes orgânicos.

Num sistema com baixa concentração de anfifílico, as moléculas distribuem-se aleatoriamente no solvente. Aumentando a concentração observa-se uma mudança brusca em algumas propriedades do sistema, como a variação da tensão superficial. A esta concentração onde ocorrem as mudanças nas propriedades do sistema, denomina-se de concentração micelar crítica (cmc). Na figura 2 está representada a variação da tensão superficial do dodecilsulfato de sódio (SDS) em função da concentração⁽³⁾.

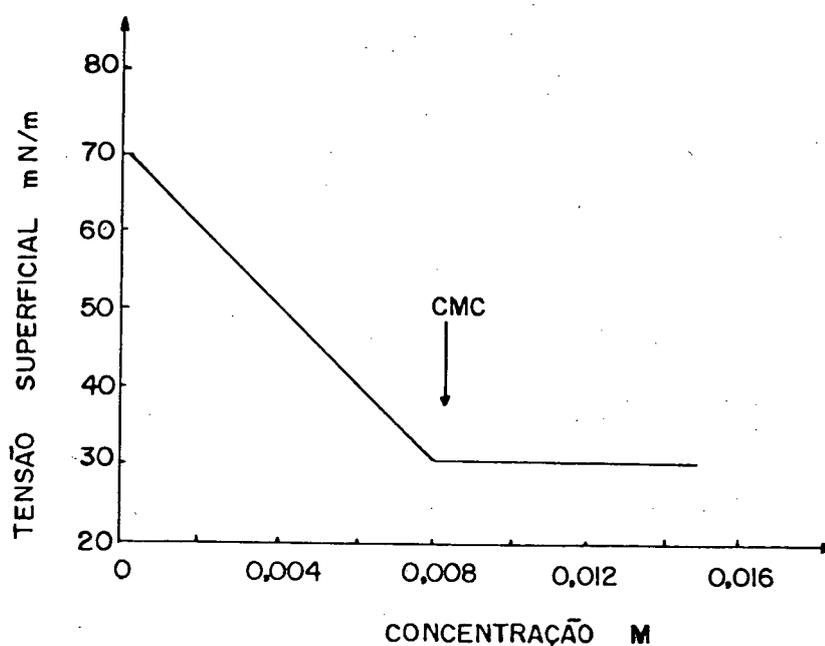


FIGURA 2 - Tensão superficial do SDS à temperatura de 25°C.⁽³⁾

A partir da CMC se produz um fenômeno novo no sistema: a agregação das moléculas do anfifílico em micelas. A cmc pode ser influenciada por diversos fatores como a temperatura e a natureza do anfifílico.

Quando a concentração do anfifílico é levemente superior a cmc as moléculas agrupam-se formando micelas, normalmente esféricas dispersas no solvente⁽⁴⁾. Com concentrações de anfifílico superiores, as micelas podem tomar seletivamente a forma de bicamadas, cilindros ou discos. Quando o solvente é a água, a tendência geral das moléculas anfifílicas é de se agruparem de modo que a parte polar das moléculas fiquem em contato com a água e a parte hidrocarbonatada voltada para o centro das micelas. Se o solvente for um composto orgânico, ou se for água a baixas concentrações, formam-se micelas reversas, ficando o solvente orgânico em contato com a parte de hidrocarbonetos da molécula do anfifílico no primeiro caso e as cabeças polares prendendo a água no interior da micela no segundo caso⁽⁵⁾.

Para uma determinada concentração de anfifílico as micelas arranjam-se podendo formar uma estrutura ordenada, conduzindo a uma mesofase liotrópica.

Na parte experimental deste trabalho foi usado o anfifílico $C_{10}H_{24}NCl$, cloreto de decilamônio (DACl), cuja estrutura está representada na figura 3. O solvente utilizado foi a água e ao sistema foi adicionado um sal, NH_4Cl , cloreto de amônio.

Este sistema apresenta as mesofases: lamelar, nemática e para pequenas concentrações de sal foi observada a mesofase hexagonal⁽⁶⁾.

Na mesofase lamelar as moléculas do anfifílico arranjam-se em bicamadas, com espessura de dois comprimentos moleculares, e de comprimento infinito. O espaço compreendido entre duas bicamadas sucessivas é ocupado por água.

A estrutura da mesofase nemática ainda é motivo de estudos. A classificação como nemática é baseada em texturas observadas em microscópio de luz polarizada que são semelhantes às texturas de cristais líquidos termotrópicos nemáticos. No entanto, estas fases são soluções micelares com ordem orientacional de longo alcance.

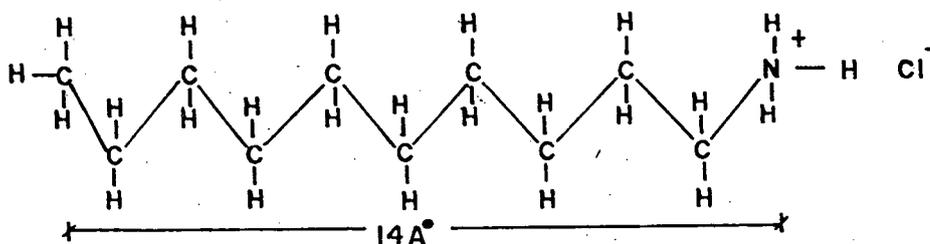


FIGURA 3 - Representação estrutural da molécula de cloreto de decilamônio.

Existem dois tipos de estruturas micelares que compõem a fase nemática. No primeiro as micelas têm uma estrutura aproximadamente cilíndrica e os eixos dos cilindros ordenam-se em uma direção preferencial. No segundo tipo as micelas tem a forma aproximada de discos, os diretores são perpendicular ao plano dos discos e ordenam-se em uma direção preferencial⁽⁷⁾.

No sistema $\text{DACl}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{água}$ a fase nemática é formada por micelas discóticas. A ordem orientacional característica da fase nemática foi bem investigada por estudos de ressonância magnética nuclear, medidas de birrefringência⁽⁸⁾ e também é facilmente identificada no microscópio de luz polarizada.

Na fase hexagonal as micelas são cilíndricas. Os centros de massas dos cilindros ordenam-se em uma rede hexagonal bidimensional. Na figura 4 estão representadas as estruturas das mesofases liotrópicas descritas.

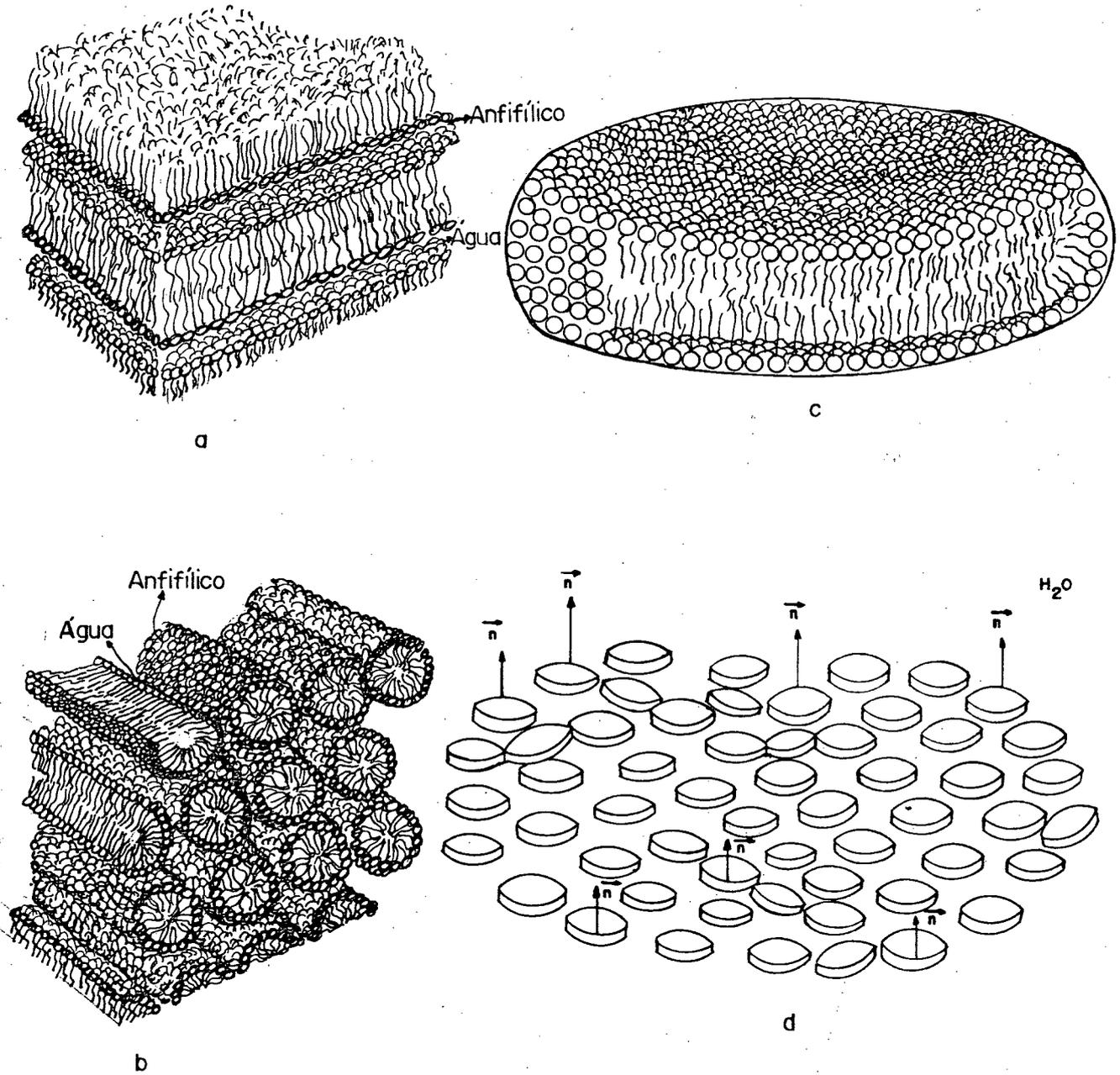


FIGURA 4 - Liomesofases

- a) Lamelar b) Hexagonal c) Micela Discótica
 d) Nemática.

1.4 - OBJETIVO DESTE TRABALHO

Uma das linhas de pesquisa do grupo de cristais líquidos da UFSC é a determinação do coeficiente de difusão em cristais líquidos liotrópicos.

Em trabalhos anteriores^(9,10) foram realizadas medidas do coeficiente de difusão em sistemas ternários compostos de cloreto de decil amônio (DACl), cloreto de amônio (NH_4Cl) e água, à proporção constante de 10:1, em peso de DACl/ NH_4Cl , e variada a quantidade de água. Em outro estudo, do mesmo sistema, manteve-se constante a proporção DACl/água, variando-se a quantidade do sal. Em ambos sistemas observou-se uma descontinuidade do coeficiente de difusão nas transições de fase lamelar - nemático e nemático - isotrópico e um aumento do coeficiente de difusão com o aumento da temperatura das amostras. Além disso observou-se, no estudo em que se variou a quantidade de água, um aumento do coeficiente de difusão com a diminuição da quantidade de água, e no estudo em que se variou a quantidade do sal um aumento dos valores do coeficiente de difusão com o aumento da concentração do sal.

No presente trabalho estendem-se os estudos para outros sistemas. Serão medidos os coeficientes de difusão em quatro sistemas com proporções constantes de DACl/ NH_4Cl na razão de 20:1, em peso, variando a quantidade de água. A escolha destes sistemas foi devido ao fato de conhecermos o diagrama de fase ternário. Isto permite reconhecer a mesofase existente em uma dada temperatura em função da concentração do anfifílico.

As medidas de difusão obtidas neste sistemas serão comparadas com os resultados obtidos no trabalho onde se manteve a razão 10:1, em peso, de DACl/sal, variando a quantidade de água.

Também serão medidos coeficientes de difusão em um quinto sistema onde será mantida constante a proporção DACl/água nu

ma razão 1:1,16 em peso, adicionando-se uma concentração mais alta de sal em relação ao trabalho onde variou-se a quantidade do sal. Espera-se, com este procedimento, esclarecer o comportamento do coeficiente de difusão em sistemas com grande concentração do sal.

Na determinação do coeficiente de difusão será usada a mesma técnica usada nos trabalhos anteriores^(9,10) que envolve o acompanhamento da difusão de um corante solubilizado num cristal líquido liotrópico. A técnica usada está descrita com detalhes no capítulo 3 desta dissertação.

CAPÍTULO II

DIFUSÃO

2.1 - CONCEITO DE DIFUSÃO

Difusão é o processo espontâneo e irreversível de transporte de massa, que ocorre de uma região para outra de um sistema, provocado pela existência de um gradiente de concentração. É um fenômeno que ocorre nas fases líquida, gasosa e sólida. É dependente da natureza das substâncias que se difundem, da temperatura e de outras condições experimentais.

2.2 - TEORIA DA DIFUSÃO

A teoria da difusão, em meios isotrópicos, está baseada na hipótese que a taxa de transferência de substâncias, difundidas através da unidade de área de uma secção perpendicular à direção de difusão, é proporcional ao gradiente da concentração,

$$\vec{F} = - D \vec{\nabla} C, \quad (2.1)$$

Onde: F é a taxa de transferência por unidade de área da secção; C a concentração da substância que se difunde; D é o coeficiente de difusão. O sinal negativo indica que a difusão ocorre no sentido oposto ao aumento da concentração.

A equação 2.1 é conhecida como lei de Fick e aplica-se para meios isotrópicos, porém pode ser usada para meios anisotrópicos quando a difusão for medida em uma única dimensão. Neste caso, a equação 2.1 pode ser reescrita como a equação 2.1.1.

$$\vec{F}_x = - D \vec{\nabla}_x C \quad (2.1.1)$$

Quando a substância que se difunde não é absorvida e nem gerada pelo meio, a lei de conservação para esta substância, isto é, a equação da continuidade⁽¹¹⁾ é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{\nabla}_x F = 0 \quad (2.2)$$

Combinando as equações (2.1.1) e (2.2) obtêm-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla_x^2 C, \quad (2.3)$$

que é conhecida como a equação da difusão.

As condições de contorno, para um tubo de comprimento infinito, metade preenchido com uma substância na qual foi dissolvido um corante com concentração C_0 , no tempo $t = 0$, e a outra metade preenchida com a mesma substância sem a presença de corante são:

$$C = C_0 \text{ se } x < 0 \text{ e } C = 0 \text{ se } x > 0, \text{ em } t = 0$$

A solução da equação da difusão, para as condições de contorno acima é dada pela equação 2.4⁽¹²⁾.

$$C(x, t) = \frac{1}{2} C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \quad (2.4)$$

Onde C é a concentração no ponto x , no tempo t ; C_0 a concentração inicial no semicomprimento do tubo; x é a distância medida a partir da interface em $t = 0$; D o coeficiente de difusão e erfc é a função erro complementar;

$$\text{erfc}(z) = \frac{2}{\pi} \int_0^z e^{-y^2} dy.$$

2.3 - DIFUSÃO EM MICELAS

Neste trabalho, foram medidos coeficientes de difusão do corante Oil Blue A ($C_{20}H_{22}N_2O_2$), de procedência da E. I. Du Pont Nemours e Co (Inc.), nas mesofases lamelar, nemática e na fase isotrópica do sistema composto de $DACl/NH_4Cl/\text{Água}$. Este sistema ternário, apresenta a baixas temperaturas a mesofase lamelar, com ordem posicional ao longo de uma dimensão. Aumentando a temperatura esta ordem altera-se, surgindo uma ordem orientacional característica da fase nemática.

Holmes e Charvolin⁽¹³⁾ investigaram as estruturas destas fases com espalhamento de raio-x e ressonância magnética nuclear. Para interpretar os dados obtidos foi proposto o seguinte modelo: com aumento da temperatura as lamelas infinitas da fase lamelar são fragmentadas por regiões de água formando-se agregados moleculares (micelas) semelhantes a discos finitos, dando origem a fase nemática.

O corante usado foi escolhido porque, experimentalmente, mostrou ser insolúvel em água e solúvel em nosso sistema liotrópico. Aceita-se como hipótese que o corante, quando dissolvido no sistema, é solubilizado no meio hidrocarbônico ficando preso dentro das lamelas ou das micelas. Portanto nas fases nemática e isotrópica acreditamos que a difusão seja micelar, enquanto na fase lamelar

o corante difunde-se dentro da lamela.

Com os valores dos coeficientes de difusão medidos, para uma determinada temperatura, pode-se ter uma idéia do tamanho das micelas envolvidas no processo usando a equação de Stokes-Einstein⁽¹⁴⁾ como primeira aproximação,

$$R_h = \frac{KT}{6\pi\eta D} \quad (2.5)$$

Onde: K é a constante de Boltzmann; T a temperatura absoluta; D o coeficiente de difusão; η a viscosidade do meio; R_h é o raio hidrodinâmico.

Esta aproximação é muito grosseira para o presente propósito, pois vale para uma esfera isolada movendo-se em um líquido viscoso. No caso dos cristais líquidos liotrópicos as micelas não são esféricas, são em grande número e existe interação entre elas.

Weinheimer, Evans e Cussles⁽¹⁵⁾, mediram coeficientes de difusão em água do triton x - 100 (isooctilfenoxipolietoxi - etanol) e do dodecil sulfato de sódio (SDS), como função da concentração do surfactante, usando a técnica de dispersão de Taylor e à temperatura constante de 25°C.

Para o triton x - 100, um surfactante não iônico, o coeficiente de difusão decresce suavemente, com o aumento da concentração do surfactante, como é mostrado na tabela 1.

Para o dodecil sulfato de sódio, um surfactante iônico, o coeficiente de difusão foi também medido como função da concentração do surfactante, mantendo a temperatura a 25°C. Os resultados apresentados na tabela 2, mostram um aumento do coeficiente de difusão do SDS com a concentração.

Lahajnar, Zumer, Vilfan, Blinc e Reeves⁽¹⁶⁾, usando a técnica espectrométrica de ressonância magnética nuclear, mediram coeficientes de difusão em dois sistemas nemáticos liotrópicos na

TABELA 1 - Valores obtidos do coeficiente de difusão, para o tri
ton - x 100 à 25°C. (15)

Concentração (g/l)	$D \times 10^7 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
0,45	7,40 \pm 0,05
0,51	7,28 \pm 0,05
0,61	7,32 \pm 0,10
0,76	7,05 \pm 0,28
1,01	6,93 \pm 0,22
1,76	6,93 \pm 0,15
5,01	6,49 \pm 0,12

TABELA 2 - Valores obtidos do coeficiente de difusão para o SDS à
25°C. (15)

Concentração em H ₂ O moles/l	$D \times 10^6 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	Concentração em 0,1 M NaCl	$D \times 10^6 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
0,01	1,76 \pm 0,03	0,01	1,18 \pm 0,03
0,02	2,40 \pm 0,17	0,02	1,20 \pm 0,06
0,02	3,0 \pm 0,6	-	-
0,03	3,03 \pm 0,11	0,03	1,28 \pm 0,02
0,04	3,65 \pm 0,08	0,04	1,29 \pm 0,01
0,05	4,03 \pm 0,07	0,05	1,35 \pm 0,02
0,06	4,05 \pm 0,08	0,06	1,34 \pm 0,05
0,07	4,38 \pm 0,07	0,08	1,47 \pm 0,11
0,125	4,53 \pm 0,12	0,10	1,45 \pm 0,12
0,15	5,7 \pm 1	-	-

temperatura de 30°C. Um dos sistemas, composto de laurato de potássio/KCl/D₂O, na razão molar 1,000 : 0,288 : 23,42, na mesofase nemática, apresenta micelas cilíndricas (MC). O outro sistema, composto de uma mistura de decanoato de potássio/heptiloxibenzoato de potássio/KCl/decanol/água, na razão molar 0,8 : 0,200 : 0,693 : 0,279 : 19,7, apresenta, na mesofase nemática, micelas discóticas.

O valor medido, para o sistema com micelas cilíndricas, do coeficiente de difusão paralelo ao eixo do cilindro, foi de $4,2 \times 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Não foi observada difusão de anfifílico na direção normal ao eixo do cilindro.

Para o sistema composto de micelas discóticas, o coeficiente de difusão, medido paralelo ao plano do disco, foi de $3,7 \times 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Neste caso também não foi observada difusão perpendicular ao plano do disco. Para interpretar estes dados os autores utilizaram dois modelos:

i) Difusão intermicelar - Os valores medidos do coeficiente de difusão corresponderiam a uma difusão intermicelar devido a troca de moléculas entre diferentes micelas. Este processo ocorre quando duas micelas vizinhas se chocam. A difusão molecular observada exibe completa anisotropia indicando a existência de uma perfeita ordem orientacional da amostra;

ii) Difusão micelar - Neste modelo é assumido que os valores dos coeficientes de difusão medidos correspondem a difusão das micelas no solvente. Inserindo os coeficientes de difusão na relação de Stokes - Einstein, obtem-se o valor aproximado de 80 Å para o diâmetro das micelas discóticas.

Em recentes pesquisas, realizadas em nossos laboratórios, foram medidos coeficientes de difusão em dois trabalhos, usando o sistema DACl/NH₄Cl/Água.

No primeiro trabalho⁽⁹⁾, foi mantida fixa a proporção de DACl/NH₄Cl na razão de 10:1 em peso variando a quantidade de

água. Os resultados dos coeficientes de difusão medidos variaram de um mínimo de $0,44 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ a um máximo de $2,35 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Um fato interessante que pode ser notado nos resultados deste trabalho é que, na mesofase nemática, os valores do coeficiente de difusão corrigidos com a viscosidade da água variam linearmente com a temperatura. No sistema, com menor quantidade de água, o coeficiente de difusão aumenta com a temperatura, de modo que a reta representativa deste acréscimo tem inclinação positiva. Nos outros sistemas, onde foi acrescida a quantidade de água, as inclinações das retas diminuem com o acréscimo de água e tornam-se negativas nos dois últimos sistemas que possuem a maior quantidade de água.

No segundo trabalho⁽¹⁰⁾ foi mantida fixa a razão em peso de DACl/Água, variando-se a quantidade do sal. Os valores encontrados para o coeficiente de difusão variaram de $4,15 \times 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ a $14,54 \times 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, aumentando com a concentração do sal. Em ambos trabalhos, usando a equação de Stokes - Einstein, foram determinados raios micelares, iguais ou inferiores a 100 Å.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - SUBSTÂNCIAS E MATERIAIS UTILIZADOS

As amostras foram preparadas com: DACl sintetizado no laboratório de química do grupo de cristais líquidos; NH_4Cl adquirido da Merck; água deionizada e tridestilada; e o corante "Oil Blue A". Todos componentes da amostra sofreram um processo de purificação e síntese do DACl pelo Prof. Hugo Gallardo. Os detalhes da preparação do DACl e da purificação das substâncias encontram-se na referência 17.

Na preparação das amostras foram usados tubos de cultura de vidro, com tampa rosqueada, e uma balança metler, H 51, com precisão de 0,1 mg.

Para a homogeneização das amostras foram usados: um agitador magnético, pequeno imã revestido de teflon, um centrifugador e um vibrador ultrassônico.

Para medir o coeficiente de difusão foi usado um tubo capilar de vidro com seção retangular (microslide), de dimensões 0,3 x 3 100 nm (Vitro Dynamics, Rockaway, New Jersey) e um banco ótico esquematizado na seção 3.3.

3.2 - LIMPEZA DOS VIDROS

Na limpeza dos tubos de cultura e dos "microslides" usou-se sempre o mesmo método. Inicialmente eles foram colocados em uma solução de etóxido de sódio onde permaneciam por um período aproximado de 24 horas. Após, eram retirados desta solução e lavados com água destilada, sendo então levados a duas fervuras consecutivas em água destilada. Para secagem usou-se um forno à 75°C.

3.3 - BANCO ÓTICO

O esquema do banco ótico e do sistema de medição é mostrado na figura 5.

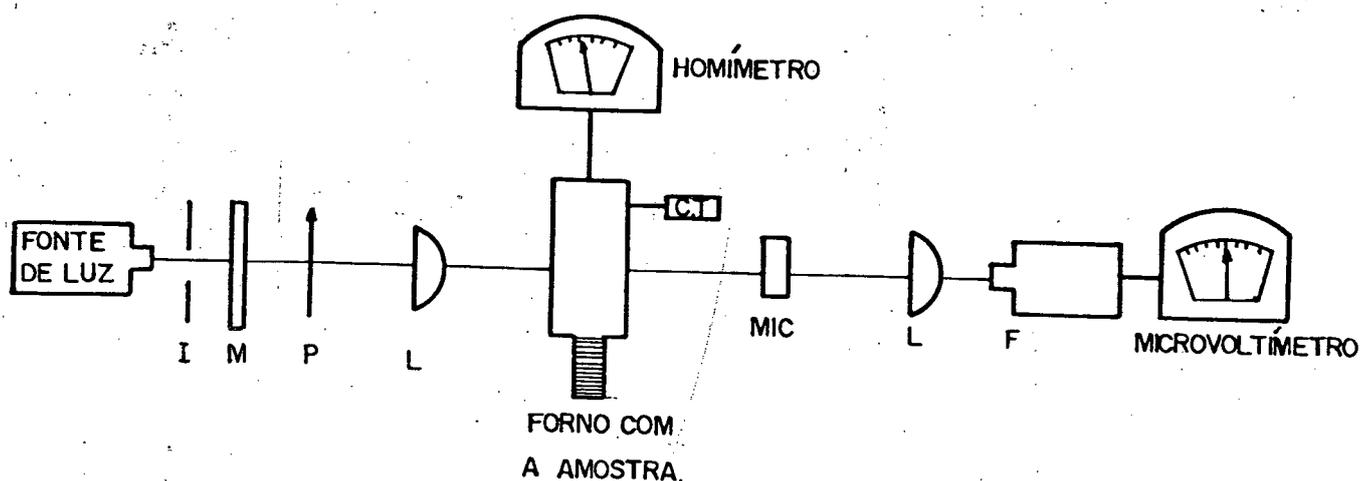


FIGURA 5 - Esquema do banco ótico - Fonte de luz de tungstênio; I - iris; M - monocromador; P - polarizador; L - lente convergente; forno com a amostra em seu interior; F - fotodiodo pin; C.T - controlador de temperatura; MIC - microscópio polarizador removível.

A descrição detalhada do forno, controlador de temperatura e do fotodetector pode ser encontrada na referência 9.

3.4 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os componentes das amostras foram pesados em tubos de cultura limpos pelo procedimento descrito anteriormente. Após a pesagem introduz-se dentro do tubo de cultura um pequeno imã revestido de teflon, usado para homogeneizar a amostra. O tubo é vedado com fita teflon e fechado com a tampa rosqueada para evitar a evaporação da água.

O processo de homogeneização consiste de várias etapas. Inicialmente, logo após o tubo ser fechado, é levado ao centrífugador com a finalidade de deslocar os componentes da amostra que se encontram nas paredes do tubo, para sua parte inferior. A seguir o tubo é colocado sobre o agitador magnético, e após submetido a vibrações ultrassônicas. O processo é repetido até obter-se uma mistura homogênea quando observada, entre polarizadores cruzados, estando a amostra em banho de água. Para ter-se certeza que a amostra está pronta, aquece-se a água até a temperatura de transição nemático-isotrópico (N-I). Nesta temperatura, se a birrefringência desaparecer de maneira regular no sentido das paredes do tubo para o seu centro, a amostra estará em condições de ser usada.

Em outro tubo de cultura, igual ao usado anteriormente, pesa-se 1 mg de corante, coloca-se um imã revestido de teflon e adiciona-se a metade da amostra previamente preparada (uma quantidade aproximada de 1 g). Para dissolver o corante no cristal líquido adota-se o mesmo procedimento usado para homogeneizar a amostra. Após a dissolução total do corante faz-se uma medida da temperatura de transição N-I, das amostras com e sem corante, usando o banho

de água e entre polarizadores cruzados. Aceitou-se diferenças entre estas temperaturas de no máximo 2°C . Estas pequenas diferenças de temperatura são devidas, provavelmente, a perdas de água, pois não conseguimos detectar alterações pela presença do corante.

Para determinação do coeficiente de difusão é necessário encher um "microslide", que deve ser rigorosamente limpo para facilitar o alinhamento do cristal líquido. No enchimento do "microslide", usou-se uma seringa adaptada em uma de suas extremidades, e a outra extremidade do "microslide" foi introduzida no tubo de cultura, em contato com o cristal líquido sem corante. Com a seringa suga-se o cristal líquido até uma altura de 40 mm no "microslide", vedando-se a fogo a sua extremidade oposta. A seguir centrifuga-se a amostra para deslocar o cristal líquido até a extremidade vedada. Com outra seringa, possuindo uma agulha plástica adaptada, introduz-se o cristal líquido contendo corante, deixando um espaço vazio de 10 mm para vedar também esta extremidade. Deve-se ter o cuidado para que a interface do cristal líquido sem corante com o cristal líquido com corante seja perpendicular ao eixo de simetria do "microslide". Executados estes passos a amostra estará pronta para ser levada ao forno para a realização das medidas de difusão.

3.5 - PROCEDIMENTOS DE MEDIDAS

O "microslide" com a amostra é introduzido no interior do forno, localizado na parte central do banco ótico. Ao forno é acoplado um controlador de temperatura e o ohmímetro. Eleva-se a temperatura da amostra até próximo a temperatura de transição nemático-isotrópico. Estando as paredes do "microslide" limpas normalmente ocorre o alinhamento espontâneo do cristal líquido, num intervalo de tempo aproximado de duas horas. Este alinhamento é caracteri

zado pela textura homeotrópica, que pode ser observada com um microscópio de luz polarizada, colocado sobre o trilho do banco ótico.

Numa das extremidades do banco ótico está localizada a fonte de luz de 50 W. O feixe luminoso proveniente da fonte passa pela iris onde é colimado e incide em um filtro, cuja finalidade é deixar passar somente luz com comprimento de onda de 620 nm. Este comprimento de onda foi escolhido porque corresponde ao comprimento de onda de máxima absorção pelo corante, conforme pode ser visto na figura 6, onde foram superpostos o espectro de absorção da tinta e o espectro da luz transmitida pelo filtro.

Após passar pelo filtro o feixe de luz incide numa lente convergente, cujo foco coincide com a posição central da amostra. Portanto uma parte da radiação é absorvida pela amostra e o feixe emergente passa por outra lente convergente que o focaliza sobre o fotodetector. A saída do fotodetector é dada em volts e é ligada ao multímetro. Experimentalmente comprovamos que existe linearidade entre a intensidade de luz que chega ao fotodetector e sua tensão de saída.

Para a realização de uma medida eleva-se o forno, que é preso a um parafuso micrométrico, com passo de 0,5 mm, anotando a intensidade da luz que atravessa a amostra a cada passo do parafuso. Em uma medida faz-se uma varredura ao longo da amostra, a cada intervalo de três horas, onde são lidos 130 valores de intensidade de luz transmitida, cada uma destas corresponde a uma determinada posição da amostra.

3.6 - TRATAMENTO DOS DADOS

A técnica utilizada não permite medir diretamente o coeficiente de difusão, mede-se a intensidade da luz não absorvida

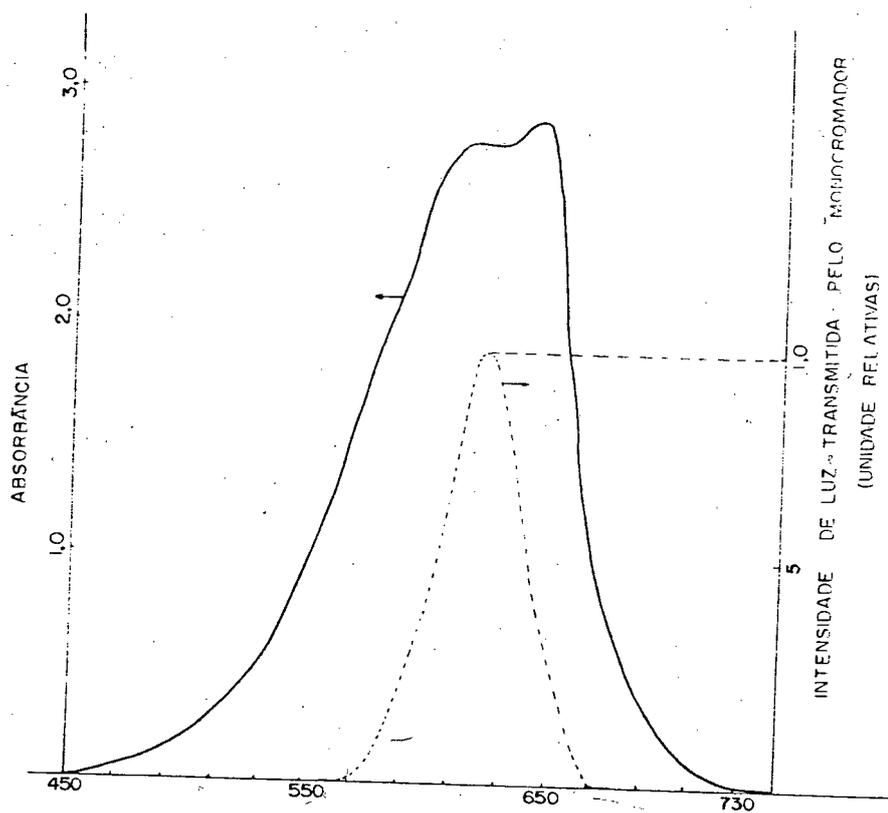


FIGURA 6 - Gráficos superpostos da absorvância da tinta solubilizada em uma amostra de cristal líquido liotrópico e da intensidade da luz transmitida pelo monocromador, em função do comprimento de onda da radiação.

pela amostra, que é relacionada com a concentração da tinta, através da lei de Lambert - Beer, mostrada na equação 3.1.

$$\frac{C}{C_0} = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3.1)$$

onde $\frac{I}{I_0}$ é a transmitância da luz monocromática.

Substituindo a equação 3.1 na equação 2.4 obtemos:

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D.t}} \quad (3.2)$$

Os valores medidos da intensidade da luz não absorvida pela amostra são digitados em um computador IBM 1130 e através de um programa Fortran, foram ajustados à equação 3.2, pelo método dos mínimos quadrados.

O programa de tratamento de dados, utilizado para o ajuste dos pontos obtidos em cada medida, pode ser encontrado no apêndice I da referência 10.

Entrando no computador, com os valores da intensidade de luz não absorvida pela amostra, o resultado de saída é o valor do produto do coeficiente de difusão pelo tempo decorrido desde o enchimento do "microslide" até a realização da medida, D.t.

Para uma determinada amostra, mantendo a temperatura constante, foram realizadas cinco medidas, separadas pelo intervalo de tempo de 3 horas, cada uma delas fornecendo um valor de D.t. Construindo um gráfico de D.t em função do tempo, obtém-se uma reta, cujo coeficiente angular representa o coeficiente de difusão para esta temperatura. Na figura 9 está representado o gráfico correspondente as medidas 1,2,3,4 e 5 do sistema 4.

Os valores calculados do coeficiente de difusão foram colocados em gráficos em função da temperatura conforme podem ser

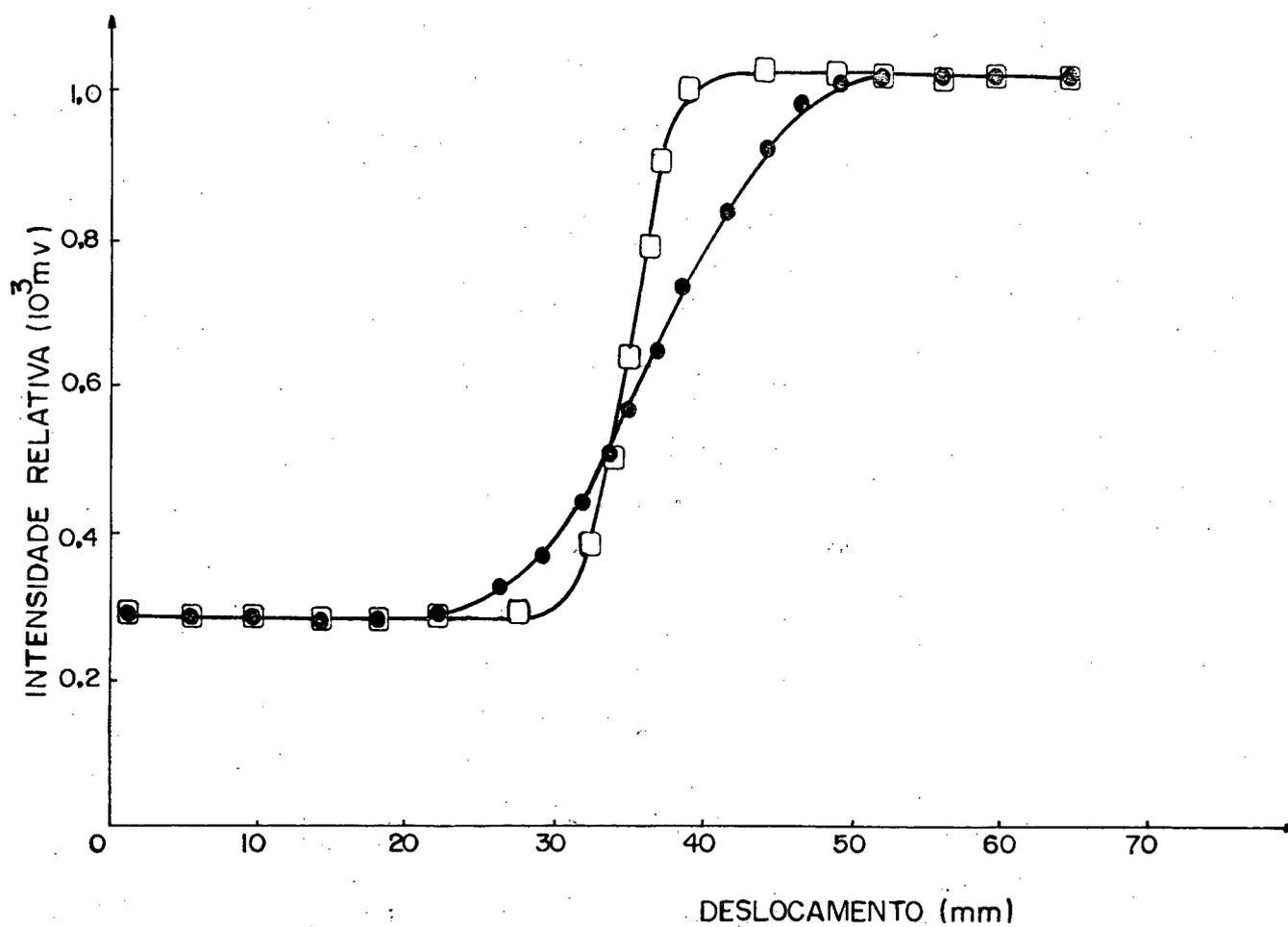


FIGURA 7 - Gráfico da intensidade relativa da luz transmitida em função do deslocamento. Estão superpostas duas curvas obtidas com intervalos de tempo de 46 horas.

□ Medida realizada 4 horas após o enchimento do "microslide".

● Medida realizada 50 horas após o enchimento do "microslide".

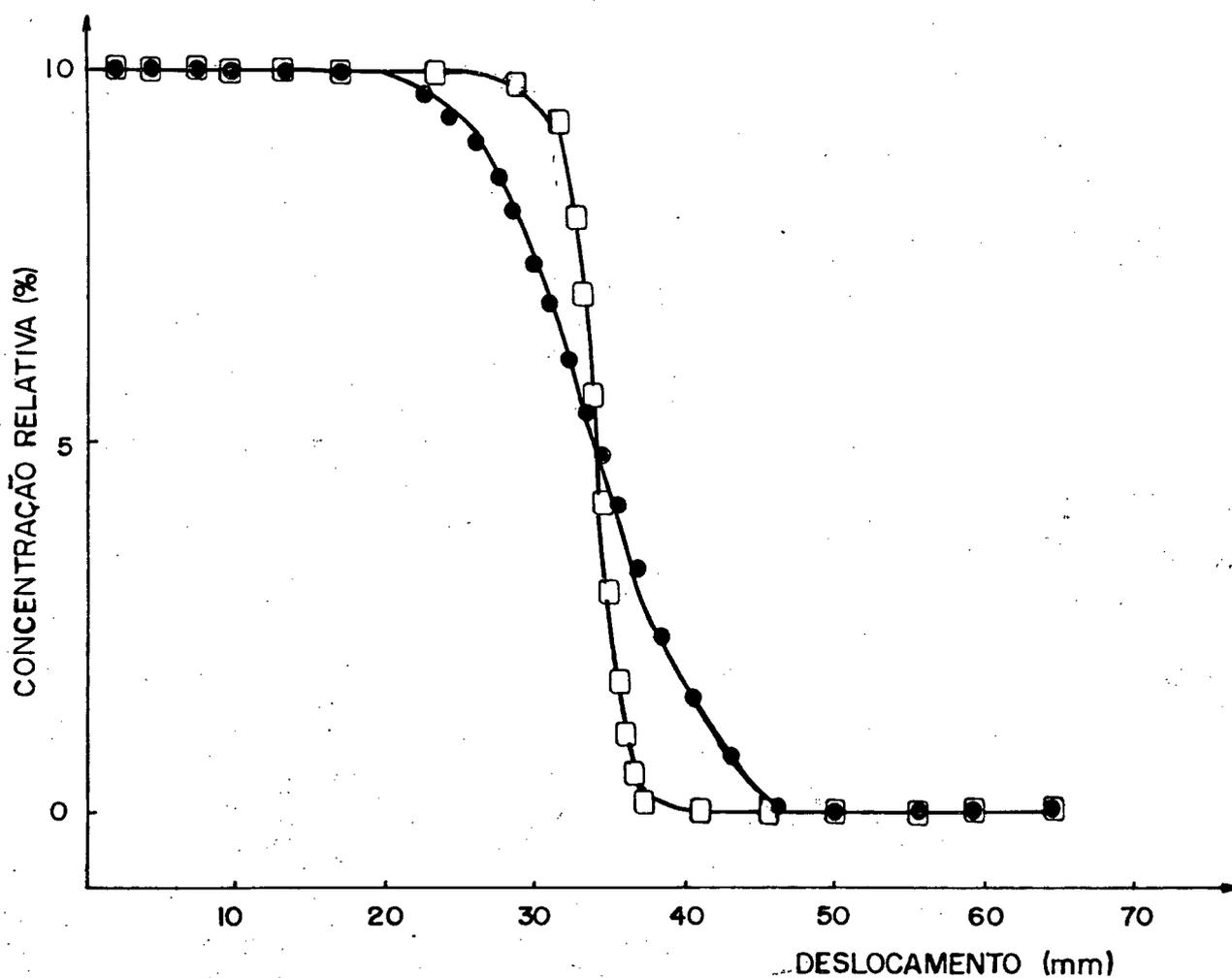


FIGURA 8 - Gráfico obtido a partir da lei de Lambert - Beer, da concentração relativa em função do deslocamento. Estão superpostas duas curvas conseguidas num intervalo de tempo de 46 horas. Estas curvas correspondem às mesmas medidas mostradas na figura 7.

nas figuras 11 a 17.

O controlador de temperatura em uso mantém a temperatura do forno estável somente a partir de 3°C acima da temperatura ambiente. Portanto foram realizadas medidas em temperaturas que variaram no intervalo de 26°C a 95°C . O número de pontos obtidos em cada mesofase depende do intervalo de temperatura onde existe a mesofase.

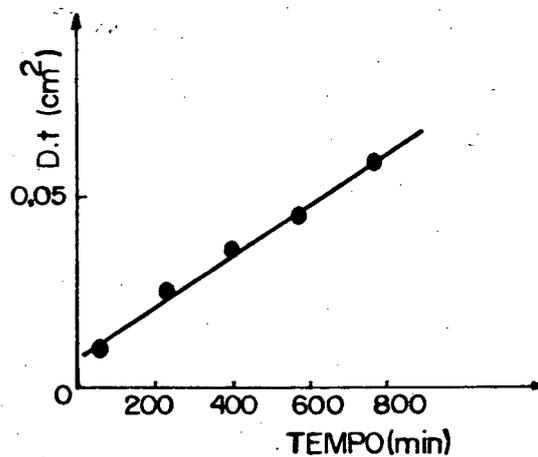


FIGURA 9 - Gráfico de $D.t(\text{cm}^2)$ em função do tempo (min), para as amostras 1,2,3,4 e 5 do sistema 4.

3.7 - SISTEMAS UTILIZADOS

Foram realizadas medidas do coeficiente de difusão nas mesofases lamelar e nemática e na fase isotrópica em cinco sistemas diferentes que se encontram listados a seguir.

SISTEMA 1

	Massa (g)	% Peso	Transição			
DACl	1,0	42,9				
NH ₄ Cl	0,05	2,2	L - N		N + I	I
Água	1,28	54,9	-	30	.	31 .

SISTEMA 2

	Massa (g)	% Peso	Transição			
DACl	1,0	46,5	L	N	N + I	I
NH ₄ Cl	0,05	2,3	4 . 32 . 45,5	.	47	.
Água	1,1	51,2				

SISTEMA 3

	Massa (g)	% Peso	Transição			
DACl	1,0	48,1	L	N	N + I	I
NH ₄ Cl	0,05	2,4	5 . 41 . 53,5	.	55	
Água	1,03	49,5				

SISTEMA 4

	Massa	% Peso	Transição			
DACl	1,0	50	L	N	N + I	I
NH ₄ Cl	0,05	2,5	5 . 61,5 . 66	.	67	
Água	0,95	47,5				

SISTEMA 5

	Massa	% Peso	Transição			
			L	N	N + I	I
DACl	1,0	43,5				
NH ₄ Cl	0,14	6,1	5	55	71	73
Água	1,16	50,4				

Nos quatro primeiros sistemas manteve-se fixa as massas de DACl e NH₄Cl, na razão de 20:1 em peso, variando-se a quantidade de água. O diagrama de fase⁽⁶⁾ contendo estes sistemas é mostrado na figura 10. Na análise deste diagrama observa-se, com exceção do primeiro sistema que não apresentou a mesofase lamelar, a presença das mesofases lamelar e nemática. Aumentando-se a concentração de DACl nota-se que as temperaturas das transições lamelar - nemático e nemático-isotrópico aumentou. No quinto sistema manteve-se a mesma massa de DACl, usou-se uma quantidade de água intermediária aos casos anteriores, porém aumentou-se consideravelmente a quantidade do sal.

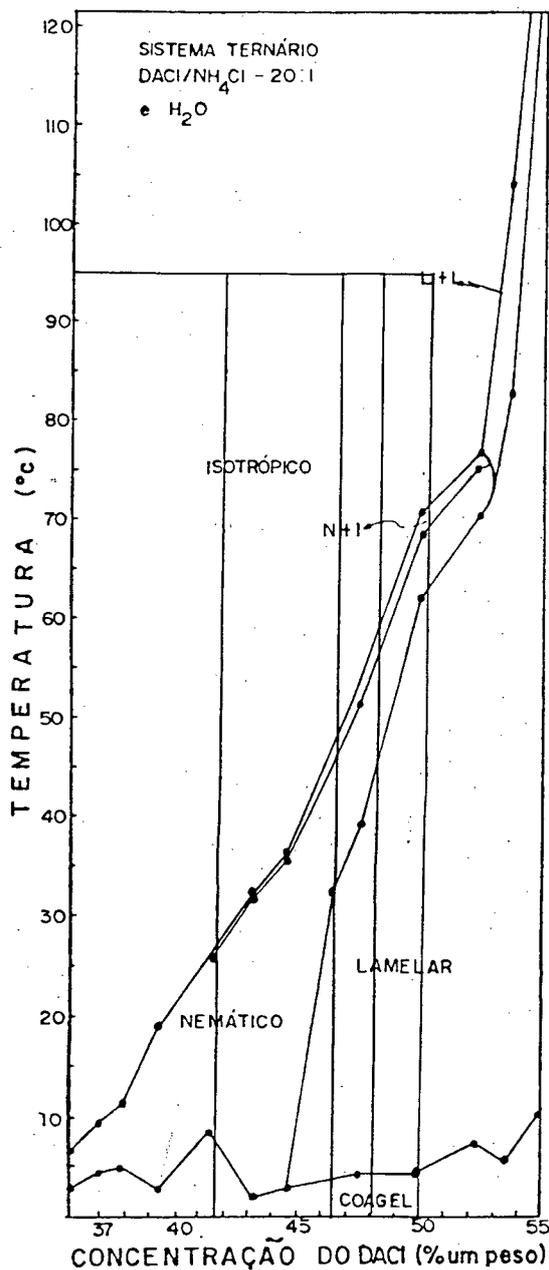


FIGURA 10 - Diagrama de fase ⁽⁶⁾ do sistema ternário DACl/NH₄Cl na razão de 20:1 e água. O traço horizontal limita o intervalo de temperatura, os traços verticais indicam as faixas do diagrama de fase, onde foram realizadas as medidas.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

As medidas dos coeficientes de difusão, nas mesofases lamelar e nemática, foram realizadas com as amostras alinhadas, de modo que o plano dos discos e das lamelas são paralelos à superfície do "microslide". As medidas de difusão obtidas nas fases nemática e lamelar, foram tomadas perpendicular ao eixo ótico.

O método utilizado para medir o coeficiente de difusão neste trabalho foi desenvolvido recentemente por Gault e Sauppe⁽¹⁸⁾. Na literatura são raros os trabalhos de difusão em sistemas liotrópicos⁽¹⁴⁾, e o mecanismo de difusão nestes sistemas não está completamente estabelecido.

Os sistemas liotrópicos são sistemas dinâmicos, onde possivelmente ocorrem mudanças na geometria das lamelas e das micelas com a temperatura, a concentração de surfactante e do sal. Isto dificulta que se estime, com precisão, o erro cometido na determinação do coeficiente de difusão. Provavelmente a melhor maneira de avaliar o erro é repetir uma medida nas mesmas condições. Este procedimento foi realizado e observou-se que na mesofase lamelar os valores obtidos repetiam-se com uma imprecisão aproximada de 20%, enquanto na mesofase nemática e na fase isotrópica a imprecisão é estimada em 5%.

Como o alinhamento espontâneo dificilmente acontece na mesofase lamelar, o procedimento para obter-se o alinhamento nes

ta fase consiste em elevar a temperatura da amostra até a fase nemática, próxima da temperatura de transição nemático-isotrópico, onde normalmente esta alinha-se num tempo aproximado de duas horas. A seguir diminui-se lentamente a temperatura da amostra, até a fase lamelar, na temperatura onde se deseja obter a medida. Assim o alinhamento da fase lamelar é conseguido a partir da fase nemática alinhada. Aparentemente é possível supor que após a transição nemático-lamelar as lamelas apresentem imperfeições e, com o passar do tempo, as moléculas do anfifílico preenchem estas imperfeições.

A maior imprecisão nos resultados obtidos na mesofase lamelar, em relação a nemática, possivelmente seja devido a este rearranjo molecular.

Na fase isotrópica, em temperaturas próximas a 90°C , observam-se nas figuras 11 e 12 que os coeficientes de difusão dos sistemas 3 e 4 aumentam bruscamente. Este fato poderia ser explicado por uma alteração no tamanho das micelas, nesta temperatura. Não podemos também descartar a possibilidade de que junto com a difusão exista outro mecanismo, como a convecção. Neste caso estes pontos não corresponderiam a uma real difusão micelar.

Os valores medidos do coeficiente de difusão, sua correção com a viscosidade da água, a temperatura reduzida e o raio hidrodinâmico das micelas encontram-se listados nas tabelas das páginas seguintes.

Nos sistemas utilizados neste trabalho para a obtenção dos coeficientes de difusão, as micelas, nas fases nemática e isotrópica, têm por hipótese a forma de discos. Para termos uma interpretação dos coeficientes de difusão, em função da temperatura, é conveniente corrigir os valores do coeficiente de difusão pela viscosidade do meio, ou seja, a viscosidade da água contendo moléculas do anfifílico (perto da cmc) e o sal. Devido a dificuldade da obtenção destes dados, foi usado, como aproximação, a viscosidade da

água, sem considerar a presença do anfifílico e do sal.

A temperatura reduzida, $t_r = t - t_i$, onde t é a temperatura da amostra e t_i a temperatura de transição nemático-isotrópico, foi introduzida para visualizar melhor a variação do coeficiente de difusão nas transições de fases dos sistemas estudados.

O raio hidrodinâmico foi calculado, a partir da equação de Stokes-Einstein (Eq. 2.5), que é válida para uma esfera em meio viscoso, em sistemas sem interações entre partículas. Como as micelas, em nossos sistemas, não possuem forma esférica e existem interações entre elas, o valor calculado do raio hidrodinâmico somente tem sentido para comparar com outros resultados encontrados na literatura. Apesar de sabermos que a equação de Stokes-Einstein está fora de seu limite de validade em sistemas como os nossos, a usamos por não existir um modelo melhor.

Foram também traçados os gráficos do coeficiente de difusão em função da temperatura (figuras 11, 12, 13 e 14); do coeficiente de difusão corrigido pela viscosidade da água em função da temperatura (figuras 15 e 16); do coeficiente de difusão em função da temperatura reduzida (fig. 17); e na figura 18 traçou-se um gráfico dos coeficientes de difusão corrigidos pela viscosidade da água em função da temperatura reduzida do quinto sistema. Neste mesmo gráfico foram superpostas curvas representativas dos coeficientes de difusão dos cinco sistemas da referência 10, para efeito de comparação. Os pontos nos gráficos foram ligados por uma linha cheia, cuja finalidade é facilitar a visualização da sequência dos mesmos.

TABELA 3 - Valores medidos do coeficiente de difusão do sistema 1

composto de: DACl 1,00 g

NH₄Cl 0,05 gH₂O 1,28 g $t_i = 30,5^{\circ}\text{C}$

Mesofase	$t-t_i (^{\circ}\text{C})$	$t (^{\circ}\text{C})$	$R_h (\text{Å})$	$D \times 10^7 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\eta (\text{CP})$	$\eta \cdot D \times 10^7 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
Nemático	- 2,4	28,1	63,5	4,17	0,8327	3,47
Isotrópico	1,8	32,3	69,4	4,21	0,7647	3,22
"	9,0	39,5	79,2	4,32	0,6654	2,87
"	10,0	40,5	55,3	6,35	0,6529	4,15
"	19,3	49,8	71,4	6,05	0,5468	3,31
"	27,5	58,0	75,4	6,68	0,4809	3,21
"	39,0	69,5	78,6	7,89	0,4042	3,19

TABELA 4 - Valores medidos do coeficiente de difusão do sistema 2

composto de: DACl 1,00 g
 NH₄Cl 0,05 g
 H₂O 1,10 g t_i = 45,5°C

Mesofase	t - t _i	t(°C)	R _h (Å)	Dx10 ⁷ $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	η(CP)	ηD.10 ⁷ $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
Lamelar	-	26,3	-	6,84	0,8705	5,95
"	-	29,8	-	5,87	0,7975	4,68
Nemático	-12,4	33,1	56,9	5,25	0,7491	3,93
"	- 9,9	35,6	57,2	5,60	0,7052	3,95
"	- 6,0	39,5	54,5	6,32	0,6640	4,20
"	- 3,8	41,7	50,9	7,06	0,6408	4,52
Isotrópico	2,1	47,6	65,4	6,34	0,5656	3,59
"	2,9	48,4	81,4	5,12	0,5656	2,90
"	7,0	52,5	74,2	6,07	0,5290	3,21
"	12,0	58,1	65,6	7,68	0,4809	3,69
"	22,5	68,0	55,7	10,78	0,4155	4,48
"	30,6	76,1	56,7	12,08	0,3732	4,51
"	36,5	82	56,3	13,34	0,3460	4,62

TABELA 5 - Valores medidos do coeficiente de difusão do sistema 3

composto de: DACl 1,00 g

NH₄Cl 0,05 gH₂O 1,03 g $t_i = 53,5^{\circ}\text{C}$

Mesofase	$t - t_i$	$t(^{\circ}\text{C})$	$R_h(\text{Å})$	$D \times 10^7 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\eta(\text{CP})$	$\eta D \cdot 10^7 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
Lamelar	-	29,6	-	7,86	0,7975	6,26
"	-	35,4	-	8,20	0,7194	5,90
Nemático	-10,8	42,7	47,8	7,83	0,6168	4,83
"	- 8,0	45,5	48,2	8,25	0,5856	4,83
"	- 4,4	49,1	44,6	9,50	0,5561	5,28
Isotrópico	2,3	55,8	70,4	6,89	0,4961	3,42
"	7,8	61,3	59,1	9,09	0,4596	4,18
"	16,0	69,5	58,7	10,56	0,4042	4,27
"	26,0	79,5	62,1	11,72	0,3547	4,16
"	33,1	86,6	49,9	16,18	0,3259	5,27

TABELA 6 - Valores do Coeficiente de difusão do sistema 4 composto

de: DACl 1,00 g

NH₄Cl 0,05 gH₂O 0,95 g

$$t_i = 67^{\circ}\text{C}$$

Mesofase	$t - t_i (^{\circ}\text{C})$	$t (^{\circ}\text{C})$	$R_h (\text{\AA})$	$D \times 10^7 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	η (CP)	$\eta \cdot D \cdot 10^7 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
Lamelar	-	32,4	-	8,01	0,7644	6,12
"	-	34,15	-	8,68	0,7340	6,37
"	-	39,6	-	10,40	0,6529	6,79
"	-	45,1	-	10,73	0,5960	6,39
"	-	51,0	-	10,93	0,5378	5,88
"	-	56,7	-	11,20	0,4884	5,47
"	-	49,2	-	10,32	0,5561	5,74
Nemático	- 2,2	63,8	45,2	12,40	0,4398	5,45
"	- 3,2	62,8	44,8	12,28	0,4462	5,48
Isotrópico	1,7	67,7	70,6	8,26	0,4273	3,53
"	8,1	74,1	75,4	8,80	0,3831	3,37
"	14,6	80,6	78,7	9,38	0,3503	3,29
"	20,7	86,7	65,5	12,33	0,3259	4,02

TABELA 7 - Valores medidos do coeficiente de difusão do sistema 5

composto de: DACl 1,00 g
 NH₄Cl 0,14 g
 H₂O 1,16 g $t_i = 71^{\circ}\text{C}$

Mesofase	$t - t_i (^{\circ}\text{C})$	$t (^{\circ}\text{C})$	$R_h (\text{Å})$	$D \times 10^7 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\eta (\text{CP})$	$\eta \cdot D \cdot 10^7 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
Lamelar	-	31,4	-	7,12	0,7808	5,56
"	-	36,5	-	9,57	0,7052	6,75
"	-	37,5	-	6,64	0,6915	4,59
"	-	42,4	-	8,98	0,6291	5,65
"	-	48,2	-	10,25	0,5656	5,80
"	-	52,5	-	11,54	0,5290	6,10
Nemático	-13,0	58,0	38,1	13,22	0,4809	6,36
"	- 8,0	63,0	35,8	15,38	0,4462	6,86
"	- 3,2	67,8	35,3	16,99	0,4155	7,06
Isotrópico	6,1	77,1	47,8	14,55	0,3684	5,36
"	11,0	82,0	42,3	17,76	0,3460	6,15
"	17,2	88,2	40,6	20,21	0,3221	6,51
"	25,0	96,0	31,1	29,49	0,2942	8,68

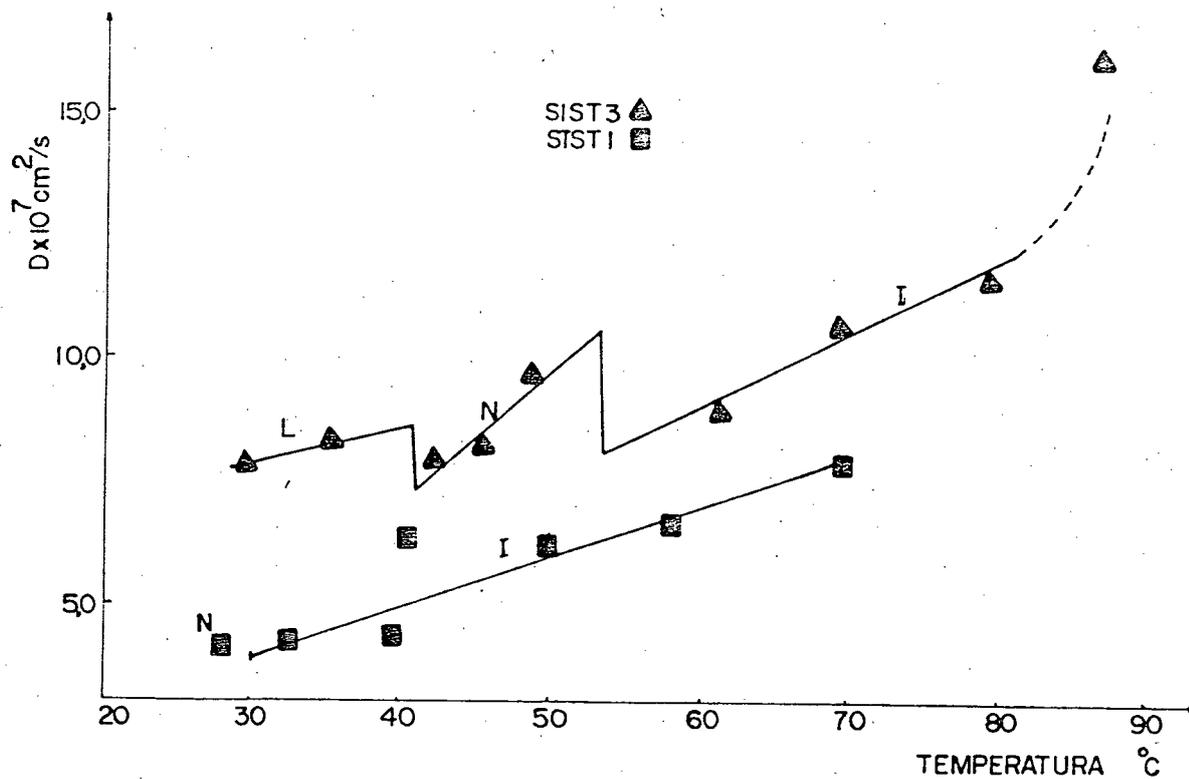


FIGURA 11 - Gráfico dos coeficientes de difusão em função da temperatura para os sistemas 1 e 3.

Sistema 1 (■) - DACl 1,0 g
 NH₄Cl 0,05 g
 Água 1,28 g

Sistema 3 (▲) - DACl 1,0 g
 NH₄Cl 0,05 g
 Água 1,03 g

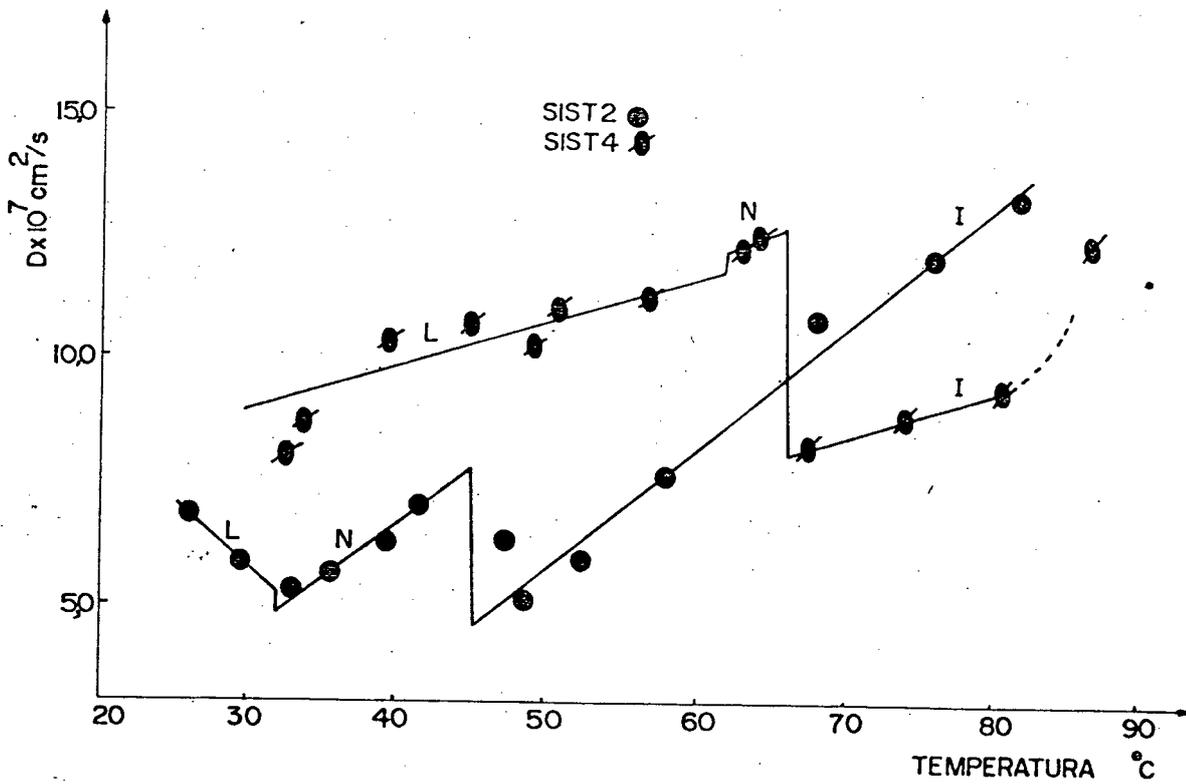


FIGURA 12 - Gráfico dos coeficientes de difusão em função da temperatura para os sistemas 2 e 4.

Sistema 2 (●) - DACl - 1,0 g

NH_4Cl - 0,05 g

Água - 1,1 g

Sistema 4 (◐) - DACl - 1,0 g

NH_4Cl - 0,05 g

Água - 0,95 g

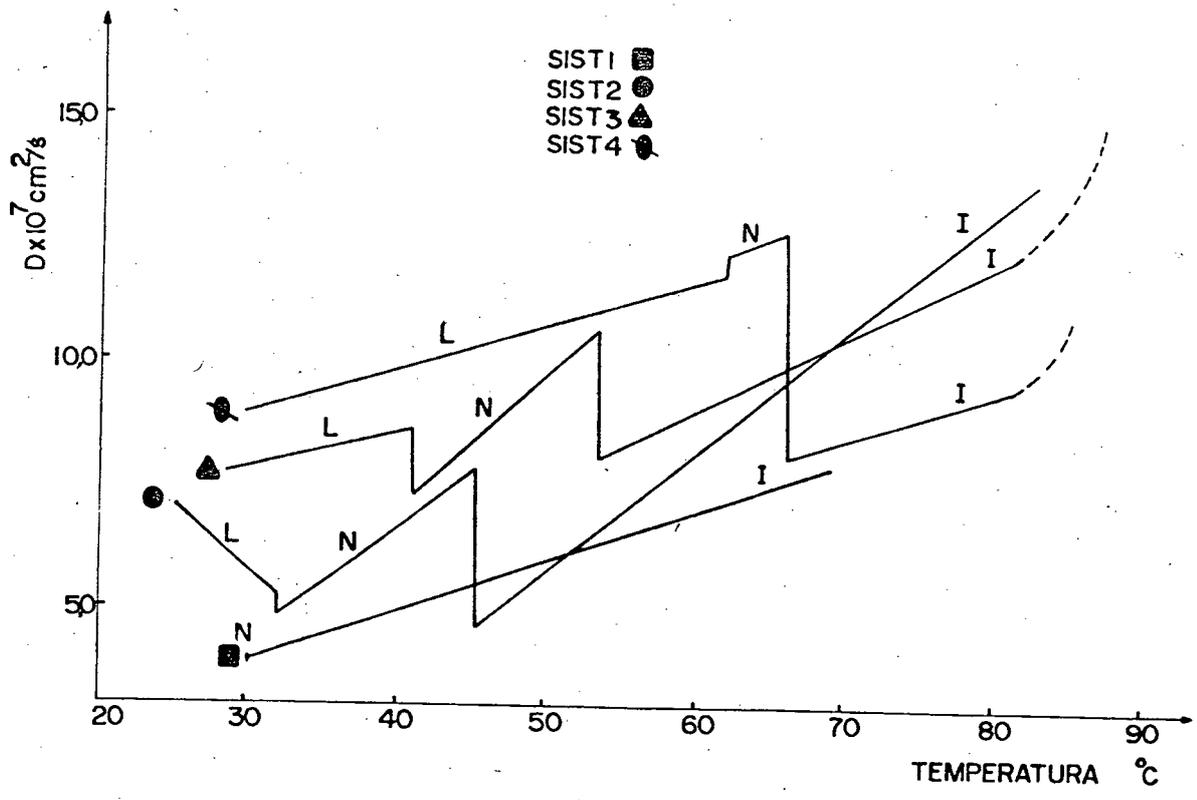


FIGURA 13 - Representa o comportamento do coeficiente de difusão, em função da temperatura, nas diferentes fases para os sistemas Sist 1 (■), Sist 2 (●), Sist 3 (▲) e Sist 4 (●).

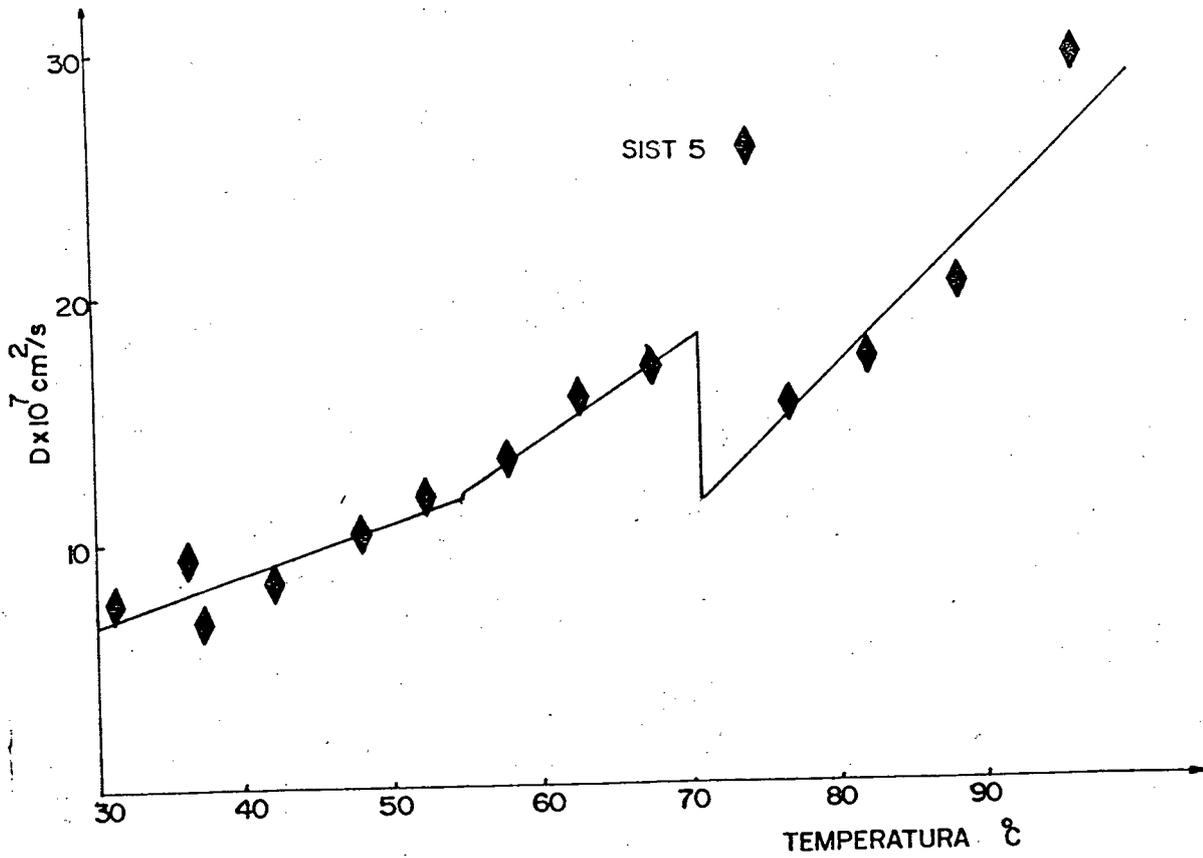


FIGURA 14 - Gráfico do coeficiente de difusão em função da temperatura para o sistema 5.

Sistema 5 (\blacklozenge)

DACL	1,0 g
NH_4Cl	0,14 g
Água	1,16 g

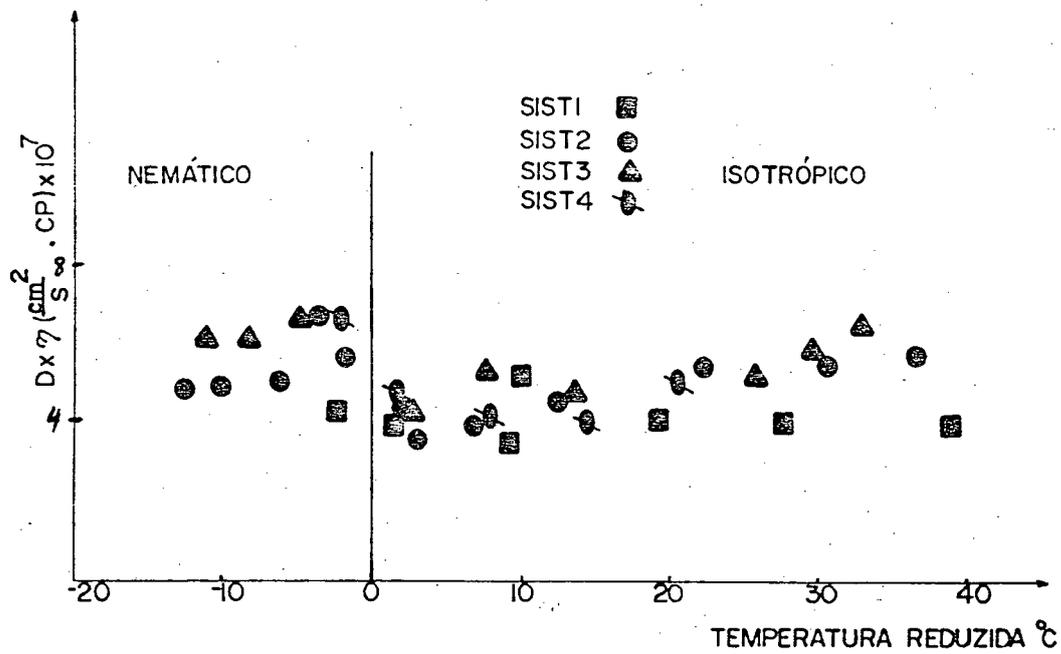


FIGURA 15 - Gráfico do coeficiente de difusão corrigido pela viscosidade da água, em função da temperatura reduzida, para os sistemas 1 (■), 2 (●), 3 (▲) e 4 (◆).

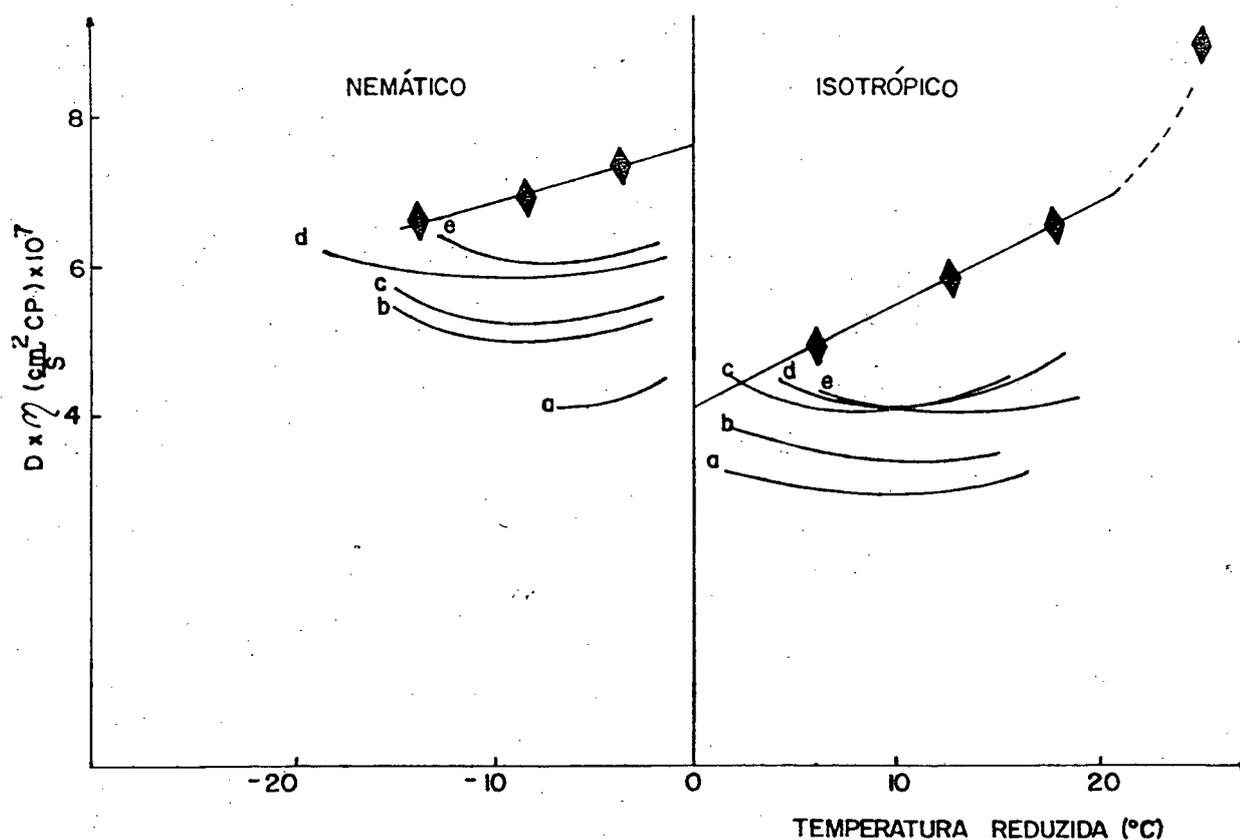


FIGURA 16 - Gráfico do coeficiente de difusão corrigido pela viscosidade da água do sistema 5 (◆), em função da temperatura. Foram superpostos os resultados do trabalho da referência 10. Os sistemas desta referência estão listados a seguir.

	SIST.a	SIST.b	SIST.c	SIST.D	SIST.e
DACL	1,0 g				
NH ₄ Cl	0,04 g	0,06 g	0,08 g	0,10 g	0,12 g
Água	1,16 g				

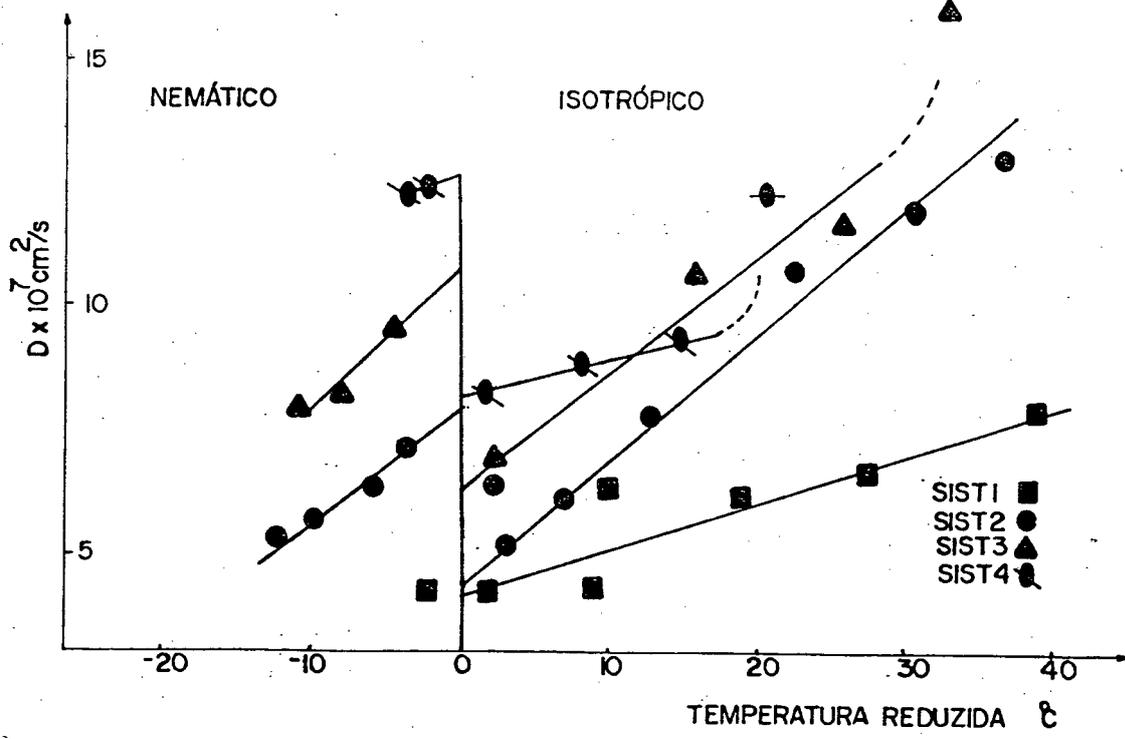


FIGURA 17 - Gráfico do coeficiente de difusão dos sistemas 1 (■) , 2 (●) , 3 (▲) e 4 (◆) , em função da temperatura reduzida.

CONCLUSÃO

Através da análise dos dados obtidos, podemos concluir que:

Para baixas concentrações de corante, a quantidade de corante não afeta o coeficiente de difusão. Foram realizadas medidas em duas temperaturas diferentes, uma na mesofase lamelar e outra na mesofase nemática, usando a metade da quantidade de corante usado na determinação de todos de outros pontos. Os resultados obtidos são equivalentes aos pontos onde se usou o dobro de corante. Este é um argumento que favorece o modelo no qual as moléculas do corante acompanham as micelas na mesofase nemática, sendo a difusão medida nesta mesofase de fato uma difusão micelar.

Com excessão da mesofase lamelar do sistema 2, onde o coeficiente de difusão diminui com a temperatura, em todas as fases, de todos os sistemas, o coeficiente de difusão aumenta com a temperatura (fig. 11, 12, 13 e 14). Esta dependência da temperatura diminui significativamente quando se corrige os coeficientes de difusão com a viscosidade da água, de modo que os resultados dos vários sistemas se comportam de maneira muito similar uns em relação aos outros (fig. 15).

Nas mesofases lamelar e nemática o coeficiente de difusão diminui com o acréscimo da quantidade de água. Este fato pode ser observado na figura 13.

Quando se mantém fixa a temperatura, e a proporção $DACl/NH_4Cl$ variando a quantidade de água, os valores do coeficiente de difusão medidos decrescem na ordem $D_{lamelar} > D_{nemático} > D_{isotrópico}$ (fig. 13).

Nas transições de fase lamelar-nemático e nemático - isotrópico observam-se, em quase todos os sistemas, descontinuidade -

des dos coeficientes de difusão (fig. 11,12,13,14 e 15). A descontinuidade na transição lamelar-nemático aparentemente depende fortemente da quantidade de água e sal contidas nas amostras. A descontinuidade nesta transição é maior quando a quantidade de água é menor (fig. 13) e quando se usou pequenas quantidade de sal (fig. 16).

Os valores medidos dos coeficientes de difusão nos quatro sistemas onde se mantém fixa a proporção $\text{DACl}/\text{NH}_4\text{Cl}$, variando a quantidade de água, são consistentes com os valores obtidos no trabalho da referência 10 que apresentaram um aumento do coeficiente de difusão com a temperatura e descontinuidades nas transições de fase.

No gráfico 16 estão colocados os pontos obtidos do sistema 5, superpostos aos resultados do trabalho da referência 10. Observa-se que os coeficientes de difusão do sistema 5 aumentam com a temperatura e são maiores, em relação ao trabalho da ref. 10. Conclui-se que os coeficientes de difusão aumentam com a adição de sal.

Os resultados obtidos neste trabalho não contradizem o modelo da existência de bicamadas na fase lamelar que se quebram em micelas discóticas na fase nemática, com diâmetros variando entre 35 Å e 80 Å. E na transição nemática-isotrópica as micelas se desalinham.

A técnica utilizada na determinação do coeficiente de difusão parece ser promissora, pois fornece resultados comparáveis a outros trabalhos encontrados na literatura^(15,16), usando diferentes técnicas.

Recomenda-se que sejam realizadas mais experiências para as transições lamelar-nemático e nemática-isotrópica, em outros sistemas com concentrações menores de DACl e em sistemas com um anfílico diferente por exemplo o cloreto de octilamônio (OACl), anfílico semelhante ao DACl, diferindo apenas pela cadeia carbônica, e que apresenta estas mesmas transições de fases. Esse estudo permi

tirá elucidar o comportamento do coeficiente de difusão nas transições de fase das mesofases L - N e N - I.

Além disso, seria interessante construir um sistema experimental com possibilidades de controlar a temperatura do forno, abaixo da ambiente, com o objetivo de estudar a difusão nas mesofases lamelar, nemática e na fase isotrópica, existentes em sistemas com baixa concentração de DACl e temperaturas menores que a ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 . BROWN, G.H. & CROOKER, P.P. Líquid crystals, a colorful State of matter. Chem. Eng. News, 31: 24-37, 1983.
- 2 . MAIER, W. & SAUPE, A. A simple molecular statistical theory of the nematic liquid crystalline phase. Z. Naturforsch 14 A : 882-9, 1959.
- 3 . BERTHOD, A. Mise au point structures physico-chimiques des mi lieux disperses, micelles, emulsions et microemulsions. J. Chim. Physique, 80 (5): 407-24, 1983.
- 4 . KELKER, H. & HATZ, R. Handbook of liquid crystals. Weinheim , Venlag Chemie, 1980. Cap. 11.
- 5 . EKWALL, P. Advances in liquid crystals. New York, Academic Press, 1975. Cap. 1.
- 6 . RIZZATTI, R.M. Diagrama de fase na região micelar nemática. UFSC, 1984, Tese de Mestrado em Físico-Química.
- 7 . RADLEY, K. & SAUPE, A. The structure of lyotropic nematic de cylammoniumchloride and bromide systems by PMR of monomethyl tin complexes and by microscopic studies. Mol. Cryst. Liq. Cryst, 44: 227-36, 1978.
- 8 . KUZMAM & SAUPE, A. Effects of salt on the orientational order in decylammonium chloride/ammonium chloride/water systems. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 90: 349-55, 1983.
- 9 . RODRIGUES, L.A. Determinação do coeficiente de difusão da quantidade de água, em sistemas de cloreto de decil amônio, cloreto de amônio e água. UFSC, 1984, Tese de Mestrado em Físico-Química.
10. KAVANAGH, E. Medidas de difusão em sistemas de cloreto de decil amônio, cloreto de amônio e água, nas fases líquido-cristalinas e isotrópicas para várias concentrações de sal. UFSC , 1984, Tese de Mestrado em Físico-Química.

11. BUTKOV, E. Física matemática. Rio de Janeiro, Guanabara Dois , 1978. p. 301.
12. CRANK, J. The mathematics of difusion. Oxford, Clarendon Press , 1975.
13. HOLMES, M.C. & HARVOLIN, J. Smetic - nematic transition in a liotropic liquid crystal. J. Phys. Chem., 88: 810-18, 1984.
14. EYRING, H. et alii. Statistical mechanics and dynamics. New York, J. Wiley, 1964. cap. 16.
15. WEINHEIMER, R.M; EVANS, D. & CUSSLER, E.L. Diffusion in surfac tant solutions. J. Coll. & Interf. Sci., 80 (2): 357-68 , 1981.
16. LAHAJNAR, G. et alii. Pulsed gradient NMR diffusion study in lyotropic nematics. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 113: 85-92 , 1984.
17. GAULT, J.D.; GALLARDO, H.A.; MÜLLER, H.J. Termotropic mesopha ses of the C₈, C₁₀, C₁₂ and C₁₆ n-alkylammonium chloride. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 130: 163-177, 1985.
18. GAULT, J.D.; SAUPE, A. Diffusion measurements in aligned nema tic amphiphilic liquid crystalline decylammonium chloride and ammonium chloride water mixtures. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 133: 55-63, 1986.