

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

"ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE SOLVENTES (H_2O/D_2O) EM SISTEMAS
LIOTRÓPICOS TERNÁRIOS: ANFIFÍLICO(LK)/SAL(KCl)/SOLVENTE".

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

ALBERTO APARECIDO BARBOSA

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
SETEMBRO - 1987

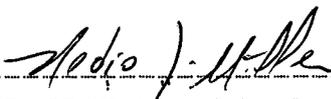
ESTUDO DA INFLUENCIA DE SOLVENTES (H_2O/D_2O) EM SISTEMAS
LIOTROPICOS TERNARIOS: ANFIFILICO(LK)/SAL(KCl)/SOLVENTE.

ALBERTO APARECIDO BARBOSA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA
FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.



PROF. ABIO VALERIANO DE ANDRADES PINTO, Dr.
ORIENTADOR

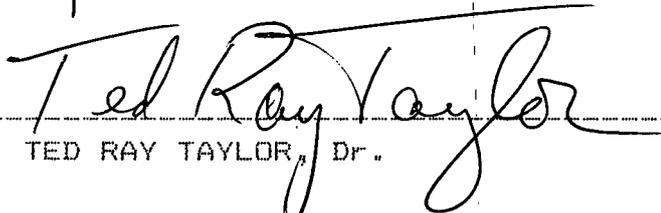


PROF. HEDIO JOSE MULHER, Dr.
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



PROF. ABIO VALERIANO DE ANDRADES PINTO, Dr.



PROF. TED RAY TAYLOR, Dr.



PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Dr.

À Você,
que tanto amo.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Ábio Valeriano de Andrades Pinto pela eficiente orientação neste trabalho e pela amizade demonstrada.

Aos Professores Ted. Ray Taylor e Faruk José Nome Aquilera pelo aceite na composição da banca examinadora.

Ao Professor Hugo Alejandro Galhardo Olmedo pela síntese do anfifílico.

Aos coordenadores do curso Hédio José Mulher e Rosen do Augusto Yunes.

Aos Professores Virendra Kumar Saxena e Ernesto Santino Crivelli pelas cartas de apresentação.

Ao Rogério Ferreira Barbosa e a todos os professores do departamento de Física da FUEM pelo empenho na aprovação do suporte financeiro. À Fundação Universidade Estadual de Maringá e a CAPES pela viabilização deste suporte financeiro.

À todos os professores, funcionários e colegas de curso pela amizade e apoio, fatores indispensáveis à execução deste trabalho. E em especial ao Professor Teodósio Kroin e esposa pela forma carinhosa com que acolheu minha família.

À toda a minha família e em especial à minha esposa e filhas pelo apoio e compreensão durante a realização deste trabalho.

RESUMO

Com o objetivo de estudar, em liomesofases, a influência da troca de solvente água (H_2O) por água deuterada (D_2O), elegeu-se o sistema ternário formado por laurato de potássio (LK), cloreto de potássio (KCl) e solvente (H_2O/D_2O).

O estudo iniciou-se tomando como base as seguintes ponderações (LK(34.5%)/KCl(3%)/ H_2O (62.5%)) em peso. Deste estudo elaboraram-se seis diagramas de fases: três para sistemas com solvente H_2O e três para D_2O . As fases foram classificadas através de análises de texturas com auxílio de microscópio de polarização. Para dois sistemas com solvente H_2O e um com D_2O foram medidos índices de refração, em um Refratômetro de Pulfrich Adaptado, calculadas as birrefringências ópticas e também as susceptibilidades diamagnéticas médias ($\bar{\chi}_K$), utilizando o método de Kirkwood.

ABSTRACT

With the objective to study, in lyotropic mesophases, the influence of changing the solvent from water (H_2O) to heavy water (D_2O), we choose the ternary system potassium laurate (LK) potassium chloride (KCl) and solvent (H_2O/D_2O).

The study was began with the following concentrations by weight LK(34,5%)/KCl(3%)/ H_2O (62,5%). In this study a total of 6 phase diagrams was made: Three with the solvent H_2O and three with D_2O . The phases were classified by their texture using the polarizing microscope. For two systems with H_2O as solvent and one system with D_2O as solvent, the index of refraction was measured with a refractometer of the pulfrich type; the birefringence was calculated for these systems and the average diamagnetic susceptibility ($\bar{\chi}_K$) calculated using the kirkwood method.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	- INTRODUÇÃO.....	1
	I-1 - Mesofases.....	1
	I-2 - Cristais Líquidos Termotrópicos.....	1
	I-3 - Cristais líquidos Liotrópicos.....	3
	I-4 - Objetivos.....	5
CAPÍTULO II	- FUNDAMENTOS.....	6
	II-1 - Microscopia de Luz Polarizada.....	6
	II-1-1 - Meios Anisótropos.....	6
	II-1-2 - Uniaxialidade.....	6
	II-1-3 - Texturas.....	7
	II-2 - Índices de Refração.....	8
	II-3 - Susceptibilidade Diamagnética Média...	8
CAPÍTULO III	- EXPERIMENTAL.....	9
	III-1 - Substâncias Utilizadas.....	9
	III-1-1 - Laurato de Potássio.....	9
	III-1-2 - Água.....	9
	III-1-3 - Água Deuterada.....	9
	III-1-4 - Cloreto de Potássio.....	9
	III-2 - Preparação das Amostras.....	10
	III-3 - Preenchimento dos Capilares Planos....	10
	III-3-1 - Capilares Planos de 0.3mm..	10
	III-3-2 - Capilares Planos de 0.2mm..	11
	III-4 - Limpeza dos Materiais.....	12
	III-4-1 - Tubos de Cultura e Seringas.	12
	III-4-2 - Capilares planos.....	12
	III-4-3 - Porta Amostra para Fluxo (Ce las) e Agulhas.....	12
	III-5 - Amostras Preparadas.....	13
	III-5-1 - Sistema H ₂ O.....	13
	III-5-2 - Sistema D ₂ O.....	13
	III-5-3 - Sistema LKH.....	14
	III-5-4 - Sistema LKD.....	14
	III-5-5 - Sistema KClH.....	15
	III-5-6 - Sistema KClD.....	15

III-6 - Técnicas Experimentais.....	16
III-6-1- Microscópio Petrográfico.....	16
III-6-2- Refratômetro de Pulfrich A-	
daptado.....	17
III-6-2-1-Índices de Refracção	17
III-6-2-2-Sinal Óptico.....	18
CAPÍTULO IV - RESULTADOS.....	19
IV-1 - Fases.....	19
IV-2 - Diagramas de Fases.....	19
IV-2-1 - Sistema H ₂ O.....	19
IV-2-2 - Sistema D ₂ O.....	21
IV-2-3 - Sistema LKH.....	23
IV-2-4 - Sistema LKD.....	23
IV-2-5 - Sistema KClH.....	23
IV-2-6 - Sistema KClD.....	28
IV-3 - Sinal Óptico.....	28
IV-4 - Índices de Refracção.....	28
IV-5 - Susceptibilidade Diamagnética Média....	31
CAPÍTULO V - DISCUSSÕES.....	32
V-1 - Liomesofases.....	32
V-2 - Diagramas de Fases.....	36
V-3 - Índices de Refracção e Birrefringências	37
V-4 - Sinal Óptico.....	39
V-5 - Susceptibilidade Diamagnética Média...	39
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES.....	41
CAPÍTULO VII - SUGESTÕES.....	42
APÊNDICE - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	1	2
FIGURA	2	4
FIGURA	3	20
FIGURA	4	22
FIGURA	5	24
FIGURA	6	25
FIGURA	7	26
FIGURA	8	27
FIGURA	9	30
FIGURA	10	30
FIGURA	11	33
FIGURA	12	35
FIGURA	13	44
FIGURA	14	46
FIGURA	15	46
FIGURA	16	47

ÍNDICE DE QUADROS

QUADRO	1	13
QUADRO	2	14
QUADRO	3	14
QUADRO	4	15
QUADRO	5	15
QUADRO	6	16
QUADRO	7	29
QUADRO	8	29
QUADRO	9	29
QUADRO	10	31

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I-1- Mesofases.

No final do século XIX, Reinitzer e Lehmann^{1º} observaram um estado intermediário da matéria na transição sólido/líquido em substâncias orgânicas. Este estado intermediário por apresentar a fluidez dos líquidos e a anisotropia óptica dos sólidos cristalinos, foi denominado "Cristal Líquido".

Esta descoberta levou um grande número de pesquisadores a estudar estas fases, teórica e experimentalmente. Entretanto o aparecimento dos "Cristais Plásticos", proposto por Timmerman^{2º} no fim da década de 30, leva à uma nova denominação dos compostos que apresentam fases intermediárias entre o sólido e o líquido. Estas substâncias recebem a denominação de "Mesomórficas" e as fases intermediárias de "Mesofases".

Das mesofases classificadas, as de interesse deste trabalho são as que apresentam características Líquido Cristalinas, que são os Cristais Líquidos Termotrópicos e Liotrópicos.

I-2- Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT).

Os CLT têm como variável determinante a temperatura e originam-se normalmente de um sólido que ao fundir apresenta mesofase(s).

Os CLT são formados por moléculas anisotrópicas que apresentam ordem orientacional de longo alcance, mas não guardam ordem posicional em três dimensões.

Atualmente as mesofases classificadas são: nemática, esmética e colestérica.

A mesofase nemática (grego = fio) tem como características a ordem orientacional de longo alcance e a desordem dos centros de massa das moléculas. A ordem orientacional dá-se ao longo do eixo maior das moléculas e determina a direção do diretor (\vec{n}) e também o eixo de simetria da mesofase. A denominação nemática deve-se a textura característica observada no microscópio de polarização por Fridel. A figura 1a mostra uma esquematização desta mesofase.

A mesofase esmética (grego = sabão) tem suas moléculas dispostas de forma lamelar. A variedade de arranjos das moléculas nas lamelas dão origem a diversos tipos de esméticos. Como

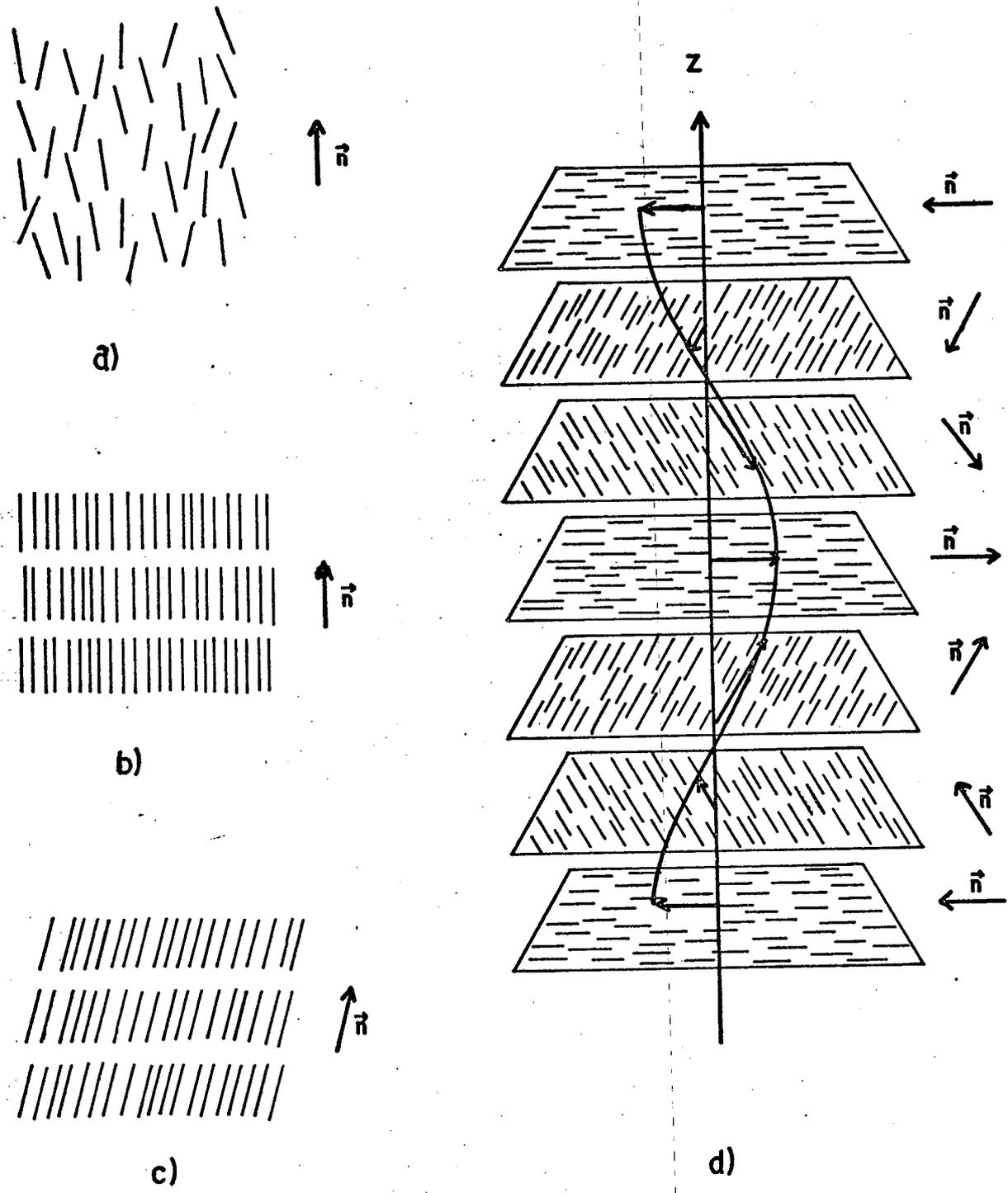


FIGURA 1 - Representação das termomesofases. 1a nemática, 1b es-
mética A, 1c esmética C e 1d colestérica.

exemplos apresentam-se as esquematizações estruturais: na esmética A (S_A) o diretor da fase faz, em média, um ângulo de 90° com o plano da lamela (figura 1b); na esmética C (S_C) o diretor da fase faz um ângulo menor que 90° com o plano da lamela (figura 1c).

A mesofase colestérica (observada pela primeira vez no benzoato de colesterila) tem suas moléculas dispostas em camadas que apresentam uma certa periodicidade do diretor que traça um caminho helicoidal ao longo das "camadas" justapostas (eixo Z), cada rotação de 180° do diretor corresponde a um "passo". Nas camadas esta mesofase apresenta as mesmas características da mesofase nemática. A esquematização da mesofase colestérica encontra-se na figura 1d.

Os CLT podem apresentar polimorfismos, ou seja, o composto passa por várias mesofases entre o sólido e o líquido isotrópico. As transições à fase podem ser enantiotrópica quando a transição dá-se tanto no aquecimento quanto no resfriamento, ou monotrópica quando a transição só é obtida no resfriamento e abaixo do ponto de fusão.

I-3- Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL).

Os cristais líquidos liotrópicos, ou simplesmente liomesofases, têm como variável determinante a concentração, mesmo sendo sensíveis à temperatura. São formadas por dois ou mais componentes, dentre os quais no mínimo um deve apresentar propriedades anfifílicas e um é solvente, comumente água ou um composto orgânico. O que caracteriza as liomesofases é a não uniformidade da distribuição das moléculas do anfifílico na mistura. As moléculas anfifílicas se agregam no solvente originando as "micelas".

As micelas não se formam pela simples presença do anfifílico na mistura, e sim dependem da Concentração Micelar Crítica (CMC). A CMC define um intervalo relativamente pequeno de concentração, abaixo do qual não são detectadas micelas e acima do qual elas se fazem presentes. A geometria das micelas ainda é questão de investigação, entretanto existem proposições de geometrias que veremos ao longo deste.

Quanto as propriedades físicas as liomesofases de maior interesse são as chamadas liomesofases nemáticas, por orientarem-se espontaneamente na presença de campos magnéticos. A designação da liomesofase de nemática vem da semelhança existente com a mesofase termotrópica nemática (orientação em presença de

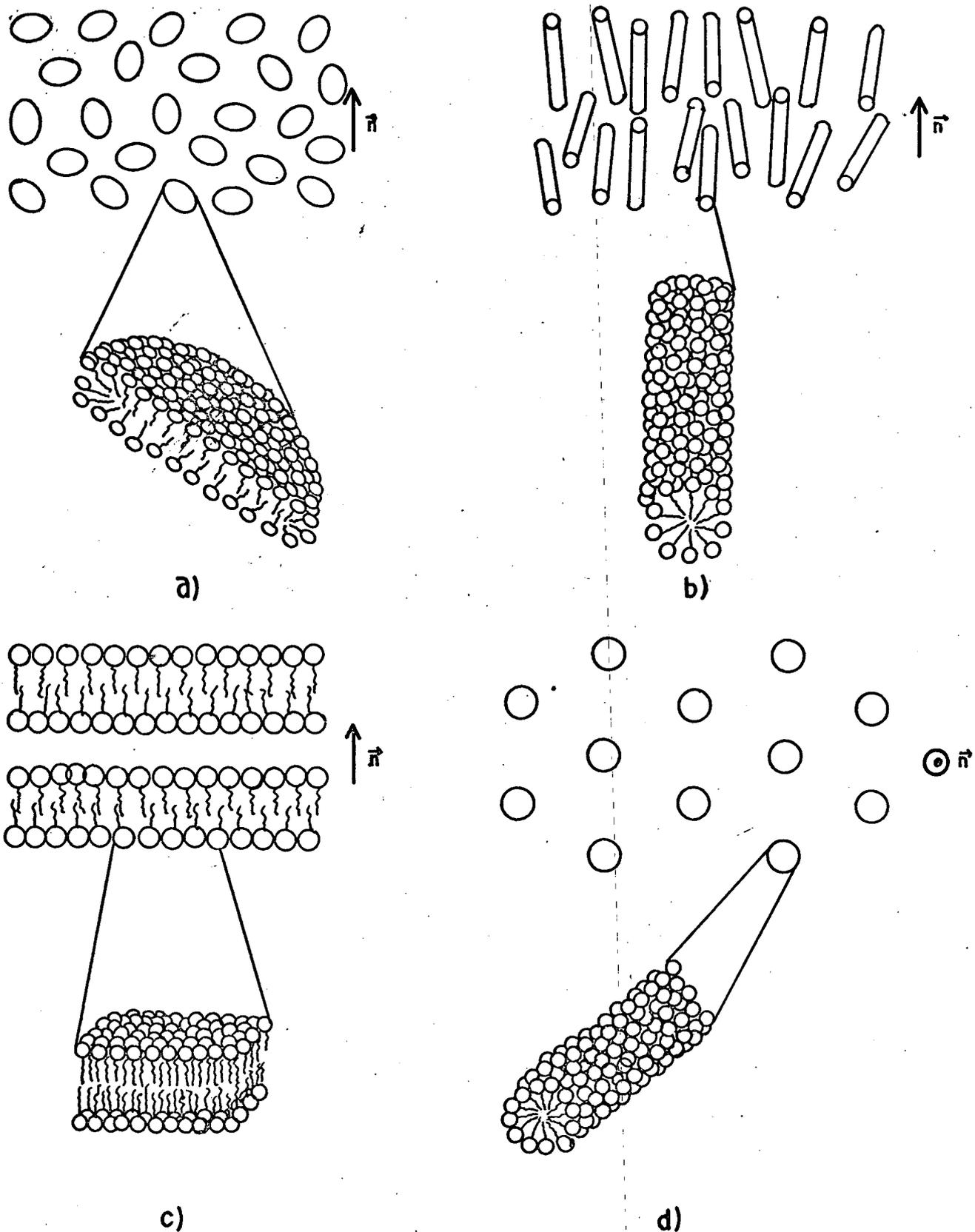


FIGURA 2 - Representação de micelas e mesofases. 2a micela discótica e mesofase nemática discótica; 2b micela cilíndrica e mesofase nemática cilíndrica; 2c mesofase lamelar e 2d mesofase hexagonal.

campos magnéticos e à textura exibida no microscópio de polarização¹²).

Reeves e colaboradores^{13,14} classificaram as liomesofases nemáticas, com relação à anisotropia diamagnética ($\Delta X = X_{//} - X_{\perp}$), utilizando ressonância magnética nuclear (NMR), em "tipo I" e "tipo II". As liomesofases classificadas de "tipo I" são as que se orientam com o diretor paralelo ao campo magnético (anisotropia diamagnética positiva, $\Delta X > 0$), as "tipo II" orientam-se com o diretor perpendicular ao campo magnético (anisotropia diamagnética negativa, $\Delta X < 0$).

Outro grupo é formado pelas denominadas liomesofases clássicas, que ao contrário das nemáticas, não se orientam na presença de campo magnético.

A figura 2 apresenta micelas e mesofases propostas. Na figura 2a encontram-se os esquemas de micela discótica e da mesofase nemática discótica propostas por Amaral e colaboradores^{14,15}, após estudos em mesofases tipo II utilizando difração de raio-X; figura 2b mostra os esquemas de micela cilíndrica e da mesofase nemática cilíndrica propostas por Reeves e colaboradores¹³, por ser esta estrutura compatível com a anisotropia diamagnética oriunda dos estudos de NMR (que foi confirmada por difração de raio-X em duas mesofases nemáticas tipo I por Charvolin e colaboradores¹¹ e Amaral e colaboradores¹); figura 2c mostra o esquema da mesofase lamelar e a figura 2d o esquema da mesofase hexagonal.

I-4- Objetivos.

- 1) Obtenção de diagramas de fases para os sistemas LK/KCl/H₂O(D₂O) como função de concentração e de temperatura.
- 2) Identificar, pela observação de texturas, polimorfismos nos sistemas.
- 3) Determinar sinais ópticos dos sistemas.
- 4) Investigar propriedades orientacionais, em relação a agentes externos (campo magnético e fluxo de massa) dos sistemas.
- 5) Medir índices de refração nas liomesofases susceptíveis a orientação externa e calcular birrefringências.
- 6) Calcular, via método de Kirkwood, a susceptibilidade diamagnética média nos sistemas onde se mediu índices de refração.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS

II-1- Microscopia de Luz Polarizada.

II-1-1- Meios Anisótropos.

Opticamente os meios dividem-se em: isótropos e anisótropos.

Os primeiros são caracterizados pela isotropia espacial apresentada na velocidade de propagação de uma onda eletromagnética monocromática e também pela não alteração do estágio de polarização da onda. A isotropia espacial na velocidade da onda eletromagnética é equivalente a existência de um único índice de refração, que independe da direção de propagação da onda. Também não se observa qualquer tipo de polarização da onda eletromagnética, induzida pelo meio, salvo em condições particulares originadas por reflexão e/ou refração em interfaces.

Diferentemente dos anteriores, nos meios anisótropos a velocidade de uma onda eletromagnética monocromática é dependente da direção de propagação, isto é, às diferentes direções de propagação da onda no meio implicam em alterações da velocidade de propagação, ou equivalentemente em diferentes índices de refração. Além desta característica alguns destes meios influenciam na direção de vibração da onda levando-as à polarizações particulares.

II-1-2- Uniaxialidade.

Os cristais uniaxiais^{14,22} recebem esta denominação por apresentarem uma única direção de propagação na qual uma onda eletromagnética apresenta apenas uma velocidade, ou seja, um único índice de refração. À esta direção particular de propagação da onda denomina-se eixo óptico. Nos cristais uniaxiais, cada onda incidente apresentará dois índices de refração, isto é, dois conjuntos de trens de ondas com velocidades diferentes, quando esta incidência não for paralela ao eixo óptico. Outra característica dos cristais uniaxiais é a polarização das ondas que se dá de forma plana e perpendiculares entre si, sendo uma paralela ao plano que contém o eixo óptico e a outra perpendicular a este.

Para representar esta variação do índice de refração conforme a direção em que a onda se propaga, ou vibra, será usada

a indicatriz uniaxial⁷. Esta indicatriz é representada por um elipsóide de revolução onde cada raio vetor do elipsóide representa uma direção de propagação e suas projeções, sobre os eixos, os índices de refração extraordinário e ordinário. As ondas que vibram em um plano paralelo aos eixos perpendiculares ao eixo óptico são denominadas ondas ordinárias e as que vibram em um plano que contém o eixo óptico são denominadas ondas extraordinárias.

Os cristais uniaxiais podem ser positivos ou negativos. Quando positivos eles são representados por uma indicatriz que associa o seu eixo maior ao maior índice de refração (índice de refração extraordinário (n_e)) e o seu eixo menor ao menor índice de refração (índice de refração ordinário (n_o)), neste caso $\Delta n > 0$ (problato). No caso negativo a indicatriz tem o seu eixo maior associado a n_o e o menor associado a n_e , portanto $\Delta n < 0$ (oblato); sendo $\Delta n = n_e - n_o$.

II-1-3- Texturas.

A identificação de texturas por observação com o microscópio de polarização está fundamentada no reconhecimento dos defeitos estruturais característicos de cada mesofase. A estabilização de um defeito em uma mesofase requer uma pequena quantidade de energia, quando comparadas com energias necessárias para estabilizações de defeitos nos cristais, mas a distorção estrutural, causada pelo defeito, cria alterações na textura com dimensões suficientes para serem alcançadas pelo microscópio de polarização.

A classificação de fases através de texturas observadas em microscópio de polarização, não reflete a palavra final sobre elas, geralmente a decisão fica por conta de técnicas mais refinadas como, por exemplo, raios-X, entretanto a rapidez com que se obtém resultados, faz desta técnica um método muito eficiente para classificações preliminares das mesofases.

Atualmente a literatura apresenta apenas dois trabalhos sistematicamente voltados à classificação das mesofases^{6,7}. O trabalho de Demus⁶ apresenta texturas das mesofases termotrópicas classificadas com base na miscibilidade, mas graças a similitude existente entre as texturas das mesofases termotrópicas e das liomesofases tem-se conseguido sucesso na identificação das liomesofases com o auxílio deste.

II-2- Índices de Refração.

Neste trabalho usou-se o modelo do Refratômetro de Pulfrich Adaptado³ (RPA) para medidas dos índices de refração. Esta adaptação consiste na substituição do sólido que se deseja medir o índice de refração, por um porta-amostra (cela) com cristal líquido liotrópico (III-6-2-1 e apêndice).

II-3- Susceptibilidade Diamagnética Média.

Através do método de Kirkwood³ calcularam-se as susceptibilidades diamagnéticas médias das amostras em que foram medidos índices de refração. Nos cálculos foram utilizadas as seguintes equações:

$$\bar{\chi}_d = -3,11 \cdot 10^6 (k \bar{w})^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Na qual w representa a polarizabilidade molecular e k o número de elétrons ponderado. Esta equação possibilita correlacionar as medidas óptica com a susceptibilidade diamagnética média ($\bar{\chi}_d$). Sendo \bar{w} dado por:

$$\bar{w} = \frac{3 M}{4 \pi^2 p N_0} \left(\frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} \right) \quad (2)$$

com: M = massa ponderada (em molécula-grama)

p = densidade

N_0 = número de Avogadro

$$\bar{n} = \frac{1}{3} (n_E + 2 n_O)$$

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL

III-1 - Substâncias Utilizadas.

Na preparação de cada amostra, dos sistemas estudados, foram utilizados três dos quatro componentes a seguir apresentados:

III-1-1 - Laurato de Potássio (LK).

Fórmula molecular: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOK}$.

Molécula-grama: 238,42 gramas.

Sintetizado a partir do ácido láurico e do hidróxido de potássio, ambos de procedência Merck. A purificação foi obtida através de sucessivas recristalizações.

Para verificação da qualidade foram feitos os seguintes testes: medidas do ponto de fusão no calorímetro de varredura (DSC-2, Perkin-Elmer), obtendo-se o valor médio de (271 ± 1) °C; diagrama de pó (Difratômetro Universal de Raio-X), no qual pode-se determinar linhas características do laurato de potássio; espectro de infra-vermelho (Infrared spectrophometer, 781, Perkin-Elmer), que mostrou a ausência da banda de hidroxila do ácido, indicando que todo o composto deve ser sal.

III-1-2 - Água (H_2O).

Molécula-grama: 18.01 gramas.

Toda a água utilizada foi deionizada e tridestilada. Sua utilização nunca ultrapassou trinta dias da data da preparação.

III-1-3 - Água Deuterada (D_2O).

Molécula-grama: 20.03 gramas.

Utilizada de duas procedências: uma da Sigma-Chemical Company e a outra da Merck, ambas com 99.75% de pureza.

III-1-4 - Cloreto de Potássio (KCl).

Molécula-grama: 74.56 gramas.

Procedente da Reagem Quimibras, P.A. (não recristalizado).

III-2 - Preparação das Amostras.

As amostras foram preparadas através da pesagem de seus componentes em tubos de cultura, respeitando sempre um erro máximo de 0.1 mg. Em seguida foram vedadas com fita teflon e uma tampa de baquelite com rosca e proteção de borracha.

A massa de cada amostra preparada oscilou entre 1.1000g e 0.9000g; e o tempo gasto na preparação raramente ficou fora da faixa de 20 a 30 minutos, à temperatura de (25 ± 5) °C.

Para atingir a homogeneidade as amostras foram colocadas em um aparelho que proporciona um movimento de rotação nos tubos de cultura (figura 13). E para garantir que não ficariam resíduos nas paredes internas, provenientes da preparação da amostra, os tubos de cultura foram "lavados" internamente, através da movimentação da amostra em seu interior, e centrifugados. Retornando novamente ao movimento de rotação.

Após repetir o procedimento por várias vezes, dependendo da concentração de solvente, a amostra no tubo de cultura era examinada no microscópio de polarização e se não considerada de boa qualidade repetia-se o processo de homogeneização.

Em casos de amostras de alta concentração de soluto, apenas o procedimento anterior não dava bons resultados, então usavam-se outros métodos, como: resfriamento, ultra-son e agitação manual.

Depois das amostras serem consideradas de boa qualidade, consequentemente em condições de uso, eram acondicionadas nos porta-amostras, capilares planos ou celas, para medidas e/ou observações.

III-3 - Preenchimento dos Capilares Planos.

III-3-1 - Capilares planos de 0.3 mm.

Os capilares planos (microslides de procedência Vitro Dynamics Inc.) utilizados como porta-amostras, tinham comprimento de (50 ± 3) mm e espessuras interna de 0.3 mm. Para cada amostra preparada foram preenchidos, no mínimo, dois capilares, e o tempo que a amostra ficava aberta variava de 5 a 10 minutos, à temperatura de (25 ± 5) °C.

Foram preenchidos com seringa de vidro (3 ml) e agulha flexível de náilon (figura 14), especialmente desenvolvida para este fim. O capilar tinha uma de suas extremidades fechada a fogo. A amostra era despejada do tubo de cultura na camisa da

seringa, então introduzia-se o êmbolo procurando eliminar todo o ar existente, e finalmente fixava-se a agulha de náilon na ponta da seringa. Antes da introdução da agulha no capilar, era feito um fluxo para garantir que as bolhas de ar que normalmente aparecem quando da introdução da agulha, fossem eliminadas. Terminada esta etapa, introduzia-se a agulha no capilar até atingir o seu fundo (extremidade fechada a fogo), e a amostra era depositada no capilar, de maneira convencional. Após ser depositada a quantidade de amostra desejada, retirava-se a agulha procurando não deixar resíduos da amostra nas paredes internas do capilar, para não dificultar a selagem. O processo de confecção dos capilares planos finalizava com o fechamento, a fogo, da extremidade aberta.

A quantidade de amostra depositada era sempre a suficiente para que o capilar tivesse (25 ± 3) mm $((2.3 \pm 0.3) \times 10^{-2}$ ml) de seu comprimento preenchido. Este valor foi escolhido com a finalidade de evitar dois tipos de dificuldades: a primeira era imediata e ocorria quando uma quantidade maior de amostra era colocada, com isto a região vazia diminuía e o fechamento a fogo ficava comprometido, pois o aquecimento do capilar (no instante da selagem da extremidade) gerava uma certa pressão interna que dava origem a bolhas na extremidade que além de diminuir a resistência do vidro naquela região também impossibilitava a sua introdução nos aparelhos de medidas e/ou observações; a segunda aparecia quando uma quantidade menor de amostra era colocada, neste caso a região de segurança para observações e/ou medidas ficava reduzida. A região de segurança compreende a parte central da amostra do capilar, devido a necessidade de descartar a região fechada a fogo, pois esta tem a sua geometria alterada e a região do menisco amostra/ar, por apresentar comportamento não coerente com o restante da amostra do capilar.

III-3-2 - Capilares Planos 0.2 mm.

Estes capilares não puderam ser preenchidos com o auxílio da agulha de náilon, pois não foi possível confeccionar agulhas com o diâmetro externo ligeiramente inferior à espessura interna do capilar (0.2 mm), e que mantivesse um orifício suficiente para o escoamento da amostra.

Neste caso a amostra foi depositada diretamente da seringa no capilar. Para isto substituiu-se a seringa de vidro por uma descartável, na qual embutia-se o capilar dentro da região de fixação da agulha e a abertura restante entre a ponta da

seringa e o capilar era vedada com fita teflon. Após depositar a quantidade de amostra desejada, desconectava-se o capilar da seringa. Em seguida fechava-se a fogo a extremidade livre de amostra e fazia-se, por centrifugação, com que a amostra descesse até a extremidade já fechada. Para finalizar selava-se, a fogo, a extremidade livre do porta-amostra.

A quantidade de amostra depositada em cada capilar foi de $((1.0 \pm 0.1) \times 10^{-2} \text{ ml})$.

Os demais critérios, permaneceram iguais aos empregados para os capilares planos de 0.3 mm.

III-4 - Limpeza dos Materiais.

Descrevemos a seguir, o método de limpeza utilizado para cada tipo de material:

III-4-1 - Tubos de Cultura e Seringas.

Lavados com detergente e escova, enxaguados em água corrente e reenxaguados com água destilada. Em seguida colocados em uma solução sulfocrômica ou em uma solução aquosa de Extran (procedência Merck), ambas a quente ($50 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$), primeiramente usou-se a solução sulfocrômica que depois foi substituída pela solução aquosa de Extran. A substituição ocorreu apenas pela aquisição do novo produto (Extran), que oferece maior simplicidade ao manuseio. Novamente enxaguados com água destilada, e finalmente colocados para secagem em uma estufa à ($75 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$).

III-4-2 - Capilares Planos.

Em todo o desenvolvimento deste trabalho os capilares utilizados eram novos, e foram considerados satisfatoriamente limpos. Entretanto, momentos antes de sua utilização foi feito um tratamento térmico (limpeza a rubro) que consistia na passagem contínua do capilar através de uma chama de lamparina, procurando evitar super aquecimento para não destruir a geometria das paredes. Este tratamento objetivava eliminar tensões e evaporar e/ou fixar resíduos orgânicos que porventura existissem.

III-4-3 - Porta-Amostra para Fluxo (Celas) e Agulhas.

Inicialmente fizeram-se fluxos, através deles, com água comum para retirar os restos de amostra. Em seguida foram preenchidos e mergulhados em solução aquosa de Extran. Retirados

da solução foram enxaguados com água destilada, também através de fluxos e por fim colocados para secagem na estufa.

Nas agulhas de náilon era utilizado detergente comum, antes da aquisição do Extran.

Maiores detalhes sobre as celas e agulhas podem ser encontrados no apêndice (2º e 4º itens).

III-5 - Amostras Preparadas.

Todas as amostras preparadas são ternárias, constituídas por LK/KCl/H₂O ou LK/KCl/D₂O. Para a obtenção dos dados necessários para a preparação de cada amostra partiu-se de uma amostra de referência³ com alguns resultados já conhecidos.

Para a obtenção das amostras deste trabalho, fixou-se a razão entre dois de seus componentes e variou-se a concentração do terceiro, sempre partindo da amostra de referência ((LK(34.5)/KCl(3%)/H₂O(62.5%)), em peso).

III-5-1 - Sistema H₂O.

Sistema com a razão LK/KCl constante e variação de concentração de H₂O.

O quadro 1 fornece dados necessários à reprodução das amostras.

SISTEMA H ₂ O							
Amostra	H ₂ O		LK		KCl		
	%Peso	%Moles	%Peso	% Moles	%Peso	%moles	
H-59.0	59.0	94.18	37.7	4.55	3.28	1.27	
H-59.5	59.5	94.30	37.3	4.46	3.24	1.24	
H-60.0	60.0	94.40	36.8	4.38	3.20	1.22	
H-60.5	60.5	94.52	36.3	4.29	3.16	1.19	
H-61.0	61.0	94.62	35.9	4.21	3.12	1.17	
H-61.5	61.5	94.73	35.4	4.12	3.08	1.15	
H-61.7	61.7	94.77	35.2	4.09	3.06	1.14	
H-61.9	61.9	94.81	35.1	4.06	3.05	1.13	
H-62.0	62.0	94.84	35.0	4.04	3.04	1.12	
H-62.2	62.2	94.88	34.8	4.01	3.02	1.11	
H-62.5	62.5	94.94	34.5	3.96	3.00	1.10	
H-63.0	63.0	95.04	34.0	3.88	2.96	1.08	
H-63.2	63.2	95.08	33.9	3.85	2.94	1.07	
H-63.5	63.5	95.14	33.6	3.80	2.92	1.06	
H-64.0	64.0	95.24	33.1	3.72	2.88	1.04	
H-64.5	64.5	95.34	32.7	3.65	2.84	1.01	
H-65.0	65.0	95.44	32.2	3.57	2.80	0.99	
Razão LK/KCl	Em peso		11.5	Em moles		3.60	

QUADRO 1 - Amostras preparadas para a variação de concentração de H₂O, mantida a razão LK/KCl constante.

III-5-2 - Sistema D₂O.

Sistema com a razão LK/KCl constante e variação de

concentração de D_2O .

O quadro 2 apresenta dados necessários à reprodução das amostras.

Sistema D_2O							
Amostra	D_2O		LK		KCl		
	%Peso	%Moles	%Peso	%Moles	%Peso	%Moles	
D-61.5	61.5	94.18	35.4	4.55	3.08	1.27	
D-62.5	62.5	94.40	34.5	4.38	3.00	1.22	
D-63.0	63.0	94.52	34.0	4.29	2.96	1.19	
D-63.5	63.5	94.62	33.6	4.21	2.92	1.17	
D-64.0	64.0	94.73	33.1	4.12	2.88	1.15	
D-64.2	64.2	94.77	33.0	4.09	2.87	1.14	
D-64.4	64.4	94.81	32.8	4.06	2.85	1.13	
D-64.5	64.5	94.84	32.7	4.04	2.84	1.12	
D-65.0	65.0	94.94	32.2	3.96	2.81	1.10	
D-65.4	65.4	95.04	31.8	3.88	2.76	1.08	
D-65.9	65.9	95.14	31.4	3.80	2.73	1.06	
D-66.4	66.4	95.24	30.9	3.72	2.69	1.04	
D-66.9	66.9	95.34	30.5	3.65	2.65	1.01	
Razão LK/KCl	Em peso		11.5	Em moles		3.60	

QUADRO 2 - Amostras preparadas para a variação de concentração de D_2O , mantida a razão LK/KCl constante.

III-5-3 - Sistema LKH.

Sistema com a razão H_2O/KCl constante e variação de concentração de LK.

O quadro 3 mostra dados necessários à reprodução das amostras.

SISTEMA LKH							
Amostra	LK		H_2O		KCl		
	%Peso	%Moles	%Peso	%Moles	%Peso	%Moles	
LH-36.0	36.0	4.22	61.1	94.68	2.93	1.098	
LH-35.5	35.5	4.13	61.6	94.77	2.95	1.099	
LH-35.2	35.2	4.08	61.8	94.82	2.97	1.100	
LH-35.0	35.0	4.04	62.0	94.86	2.98	1.100	
LH-34.8	34.8	4.01	62.2	94.89	2.99	1.101	
LH-34.7	34.7	3.99	62.3	94.91	2.99	1.101	
LH-34.5	34.5	3.96	62.5	94.94	3.00	1.101	
LH-34.0	34.0	3.88	63.0	95.02	3.02	1.102	
LH-33.8	33.8	3.84	63.2	95.05	3.03	1.103	
LH-33.5	33.5	3.79	63.5	95.10	3.05	1.103	
LH-33.0	33.0	3.71	63.9	95.18	3.07	1.104	
LH-32.5	32.5	3.63	64.4	95.26	3.09	1.105	
LH-32.0	32.0	3.55	64.9	95.34	3.11	1.106	
LH-30.0	30.0	3.25	66.8	95.65	3.21	1.109	
Razão H_2O/KCl	Em peso		20.8	Em moles		86.23	

QUADRO 3 - Amostras preparadas para a variação de concentração de LK, mantida a razão H_2O/KCl constante.

III-5-4 - Sistema LKD

Sistema com a razão D_2O/KCl constante e variação de

concentração de LK.

O quadro 4 fornece dados necessários à reprodução das amostras.

SISTEMA LKD							
Amostra	LK		D ₂ O		KCl		
	%Peso	%Moles	%Peso	%Moles	%Peso	%Moles	
LD-33.7	33.7	4.22	63.6	94.68	2.74	1.098	
LD-33.4	33.4	4.20	63.8	94.74	2.76	1.099	
LD-33.2	33.2	4.13	64.0	94.77	2.76	1.099	
LD-32.9	32.9	4.10	64.3	94.82	2.78	1.100	
LD-32.7	32.7	4.04	64.5	94.86	2.78	1.100	
LD-32.2	32.2	3.96	65.0	94.94	2.81	1.101	
LD-31.8	31.8	3.88	65.4	95.02	2.82	1.102	
LD-31.3	31.3	3.79	65.9	95.10	2.84	1.103	
LD-30.8	30.8	3.71	66.3	95.18	2.86	1.104	
LD-30.3	30.3	3.63	66.8	95.26	2.88	1.105	
Razão D ₂ O/KCl	Em peso		23.2	Em moles		86.23	

QUADRO 4 - Amostras preparadas para a variação de concentração de LK, mantida a razão D₂O/KCl constante.

III-5-5 - Sistema KClH.

Sistema com a razão H₂O/LK constante e variação de concentração de KCl.

O quadro 5 apresenta dados necessários à reprodução das amostras.

SISTEMA KClH							
Amostra	KCl		H ₂ O		LK		
	%Peso	%Moles	%Peso	%Moles	%Peso	%Moles	
CH-0.00	0.00	0.00	64.4	96.00	35.6	4.00	
CH-1.00	1.00	0.36	63.8	95.65	35.2	3.99	
CH-2.00	2.00	0.73	63.1	95.30	34.9	3.97	
CH-2.30	2.30	0.84	63.0	95.19	34.8	3.97	
CH-2.50	2.50	0.91	62.8	95.12	34.7	3.97	
CH-2.70	2.70	0.99	62.7	95.05	34.6	3.96	
CH-3.00	3.00	1.10	62.5	94.94	34.5	3.96	
CH-3.20	3.20	1.18	62.4	94.87	34.4	3.96	
CH-3.50	3.50	1.29	62.2	94.76	34.3	3.95	
CH-3.70	3.70	1.36	62.1	94.69	34.3	3.95	
CH-4.00	4.00	1.48	61.9	94.58	34.1	3.94	
CH-4.50	4.50	1.67	61.5	94.39	34.0	3.94	
CH-5.00	5.00	1.86	61.2	94.21	33.8	3.93	
CH-6.00	6.00	2.25	60.6	93.84	33.4	3.91	
CH-8.00	8.00	3.04	59.3	93.08	32.7	3.88	
CH-10.0	10.0	3.85	58.0	92.30	32.0	3.85	
Razão H ₂ O/LK	Em peso		1.81	Em moles		24.00	

QUADRO 5 - Amostras preparadas para a variação de concentração de LK, mantida a razão H₂O/LK constante.

III-5-6 - Sistema KClD.

Sistema com a razão D₂O/LK constante com variação de concentração de KCl.

O quadro 6 fornece dados necessários à reprodução das amostras.

SISTEMA KCl/D							
Amostra	KCl		D ₂ O		LK		
	%Peso	%Moles	%Peso	%Moles	%Peso	%Moles	
CD-0.00	0.00	0.00	66.8	96.00	33.2	4.00	
CD-0.93	0.93	0.36	66.2	95.65	32.9	3.99	
CD-1.87	1.87	0.73	65.6	95.30	32.6	3.97	
CD-2.34	2.34	0.91	65.3	95.12	32.4	3.97	
CD-2.81	2.81	1.10	65.0	94.94	32.2	3.96	
CD-3.27	3.27	1.29	64.6	94.76	32.1	3.95	
CD-3.74	3.74	1.48	64.3	94.58	31.9	3.94	
CD-4.21	4.21	1.67	64.0	94.39	31.8	3.94	
CD-4.68	4.68	1.86	63.7	94.21	31.6	3.93	
CD-5.62	5.62	2.25	63.1	93.84	31.3	3.91	
Razão	D ₂ O/LK		Em peso 2.01		Em moles 24.00		

QUADRO 6 - Amostras preparadas para a variação de concentração de KCl, mantida a razão D₂O/LK constante.

III-6 - Técnicas Experimentais.

Após a elaboração dos porta-amostras, iniciou-se a fase de observações e/ou medidas. Descrevem-se a seguir estes procedimentos.

III-6-1 - Microscópio de Polarização.

Através de observação ortoscópica, e do auxílio de um controlador de temperatura programável (Mettler FP-5), utilizado acima da ambiente e um aquecedor/resfriador de elemento termelétrico¹⁶ utilizado abaixo da ambiente, passou-se ao levantamento das fases existentes, em diferentes temperaturas, para cada amostra preparada. A temperatura foi variada de (-4 a 100) °C para todas as amostras, com exceção das amostras que só se apresentavam na fase isotrópica acima de 100 °C. A temperatura limite inferior foi -4 °C, devido as limitações do controlador utilizado.

O reconhecimento das fases foi feito através de comparação das texturas exibidas pelas amostras, com texturas apresentadas na literatura^{7,6,3,17}, na qual, fases com as mesmas características observadas neste trabalho, já haviam sido classificadas. Quando da impossibilidade de encontrar fases com as mesmas características, elas recebiam classificação particular. Para facilitar o processo de comparação visual de texturas, recorreu-se a um dispositivo auxiliar do microscópio, que possibilitou a documentação da fase por microfotografia.

Para cada amostra foram observados dois capilares. Um deles fornecia as fases e suas temperaturas de transições; enquanto o outro, exercia a função de ratificar as informações já obtidas. Quando não ocorria a ratificação das informações fornecidas pelo primeiro capilar, o processo era repetido para outros capilares. Em caso de divergências contínuas, substituiu-se a amostra.

III-6-2 - Refratômetro de Pulfrich Adaptado (RPA).

III-6-2-1 - Índice de Refração.

Todas as medidas de índices de refração foram feitas considerando que a fase nemática era cilíndrica e tipo I. A consideração de que a fase era constituída de micelas cilíndricas deve-se ao resultado apresentado na literatura²³ que, para a amostra de referência, classifica as micelas como cilíndricas, por difração de Raio-X e que a fase é tipo I deve-se as medidas de susceptibilidade diamagnética, para a amostra de referência, apresentadas na literatura². Outras características menos incisivas tais como: textura, menor fluidez e maior resistência à orientação por campo magnético, permitem também estas caracterizações.

A dificuldade de orientação através de campo magnético levou a alternativa de orientação por fluxo de massa, que foi possível graças a anisotropia de forma das micelas, que tendem a orientar-se com o diretor paralelo à direção do fluxo.

Para estas medidas não foi possível a utilização de capilares planos como porta-amostras. Então, desenvolveu-se um sistema especial, que tivesse algumas características necessárias para a viabilização das medidas do índice de refração, como: um difusor de luz, para garantir uma boa iluminação do interior do porta-amostra; um dispositivo que possibilitasse dar à amostra orientação; além de mobilidade suficiente junto ao aparelho de medidas (figuras 15a/b).

O desenvolvimento deste sistema permitiu a utilização do RPA para as medidas de índices de refração.

Superada as dificuldades de equipamentos passou-se às medidas dos índices de refração, em sala climatizada por condicionador de ar, à temperatura de $(27 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Para cada amostra foram feitos dois conjuntos de medidas, que variavam entre 6 e 12 tomadas de dados. As medidas consistiam na leitura de ângulos no espectrômetro goniômetro, através de um microscópio acoplado ao telescópio do mesmo, quando o telescópio estava focalizado na região de contraste claro/escu-

ro (figura 16).

A preparação da amostra, para medida, consistia no fluxo do Cristal Líquido Liotrópico (CLL) através do porta amostra, para que esta pudesse se orientar. Para fazer o fluxo o CLL era despejado em uma seringa descartável conectada à cela por um tubo conector flexível (figuras 15a/b); pressionando-se o êmbolo da seringa o CLL passava através da cela do RPA e escoava-se pela agulha da outra extremidade da cela. Em seguida eram lidos três ângulos, dois referiam-se ao contraste claro/escuro (n_e e n_o), a distinção entre as duas posições era conseguida com o auxílio de um polarizador adaptado à ocular do telescópio; e o outro correspondia a determinação da normal à face do prisma (método da auto colimação). Para uma nova medida fazia-se novamente o fluxo do CLL através do porta-amostra, e então o processo de leitura dos ângulos era repetido.

Os ângulos obtidos da leitura na posição de contraste, associado ao ângulo da normal à face do prisma (figura 16), permitem o cálculo dos índices de refração ordinário e extraordinário através da equação³,

$$n = n_v \operatorname{sen} \left(t - \operatorname{sen}^{-1} \left(\frac{\operatorname{sen} s}{n_v} \right) \right) \quad (3)$$

onde: n_v = índice de refração do prisma

t = ângulo interno do prisma

s = ângulo de emergência

III-6-2-2 - Sinal Óptico.

A observação do sinal óptico foi feita paralelamente às medidas dos índices de refração (III-6-2-1). A técnica utilizada foi a observação dos planos de polarização da luz emergente (II-1-2), após passar pela amostra do CLL. Para isto, aferiu-se o polarizador acoplado na ocular do telescópio, de tal forma que fosse possível saber qual o ângulo determinado entre o plano de polarização do polarizador e o plano formado pela direção de polarização da radiação emergente da amostra.

Com o conhecimento da direção do eixo óptico da amostra (figura 15b), associado à posição do polarizador, passou-se a distinção dos índices de refração. Os índices de refração para as ondas extraordinárias (n_e) e para as ondas ordinárias (n_o) caracterizavam-se pelo ângulo formado entre o analisador e a direção do eixo óptico da amostra. Para n_e , o ângulo era de zero graus (0°), e para n_o , de noventa graus (90°).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

Após a observação de texturas (III-6-1) e a identificação das fases, elaboraram-se diagramas de fases para cada conjunto de amostras preparadas. Entende-se por conjunto de amostras, as amostras em que dois de seus componentes foram mantidos à razão constante, enquanto o terceiro tinha a sua concentração variada (III-5).

Tabelas e gráficos foram elaborados com os resultados obtidos das medidas do índice de refração, neles estão os resultados dos cálculos das birrefringências ópticas. Há ainda informação sobre o sinal óptico observado para a fase nemática e valores calculados para a susceptibilidade diamagnética média, utilizando o método de Kirkwood.

IV-1 - Fases.

As fases identificadas foram: nemática (N) tipo I, hexagonal (H), "bolacha" (B) e isotrópica (I).

Maiores informações sobre as fases estão no capítulo V.

IV-2 - Diagramas de Fases.

IV-2-1 - Sistema H_2O .

A figura 3 apresenta sete regiões que podem ser divididas em dois grupos: as regiões monofásicas, formadas apenas por uma fase e as regiões bifásicas, formadas pela coexistência de duas fases. Além destas sete, temos mais uma formada por várias fases.

As regiões monofásicas são formadas pelas fases: N, H, B e I e as bifásicas pelas fases: H + I, N + H e N + B.

A fase nemática aparece em todo o diagrama, quando observada ao longo do eixo das concentrações e em menores temperaturas. A fase aumenta de estabilidade, com relação a temperatura, conforme há um aumento de concentração de H_2O , até atingir um ponto de máxima estabilidade relativa e então decair.

A fase hexagonal localiza-se em concentrações menores de H_2O e em temperatura intermediária. Esta fase perde estabilidade e vai a extinção conforme aumenta-se a concentração de H_2O .

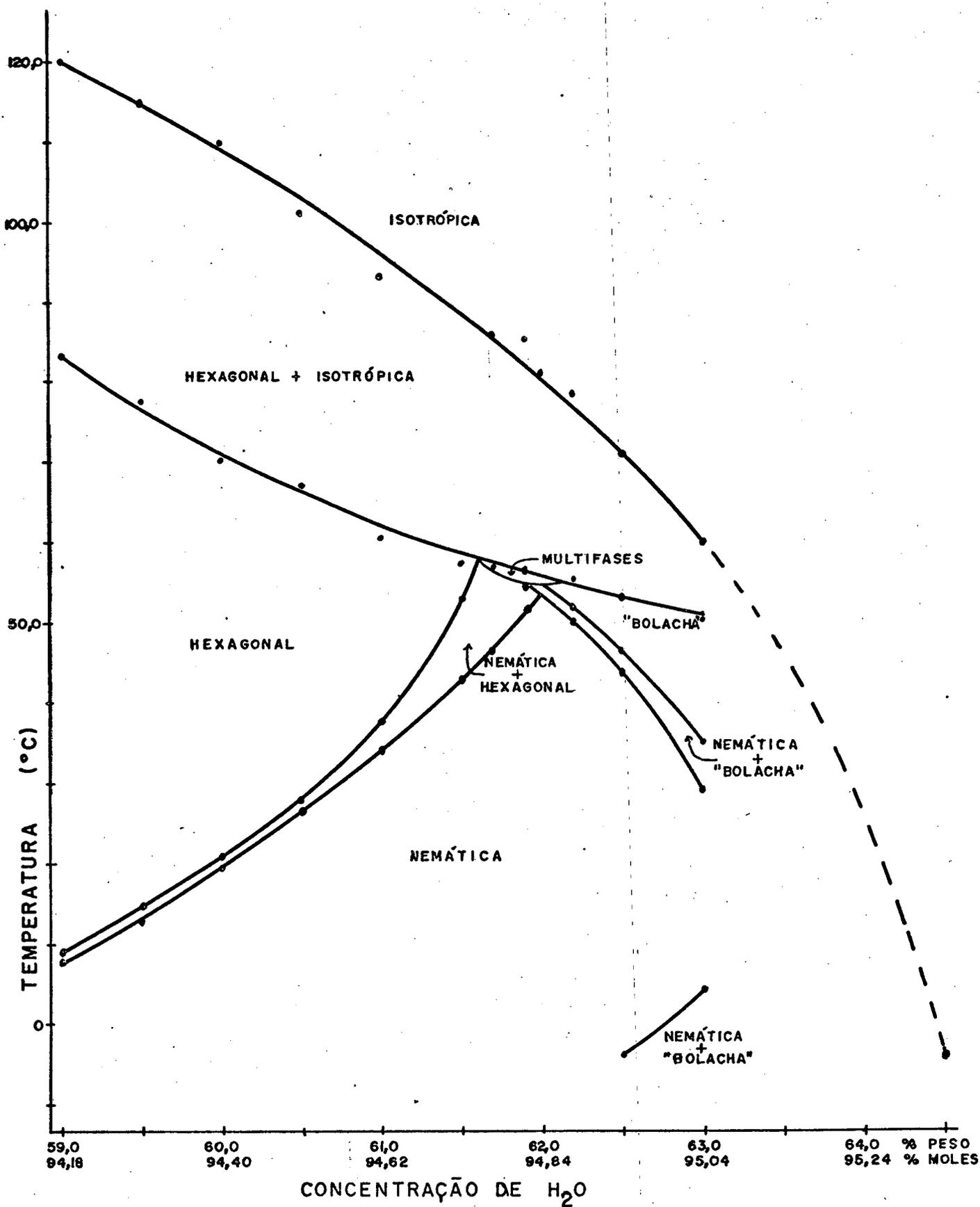


FIGURA 3 - Diagrama de fases do sistema ternário LK/KCl/H₂O, com a razão LK/KCl = 11.5 (em peso) e 3.60 (em moles).

A fase "bolacha", ao contrário da hexagonal, localiza-se em concentrações maiores de H_2O , aumentando a sua estabilidade conforme há o aumento de concentração de H_2O .

A região bifásica hexagonal+isotrópica, encontra-se em maiores temperaturas, e ao longo de todo o eixo de variação da concentração de H_2O e perde estabilidade conforme a concentração é aumentada. As outras duas regiões bifásicas representam a coexistência das fases nemática e hexagonal e das fases nemática e "bolacha". Além destas, encontra-se a fase isotrópica, que é a última observada dentro do limite superior de variação da temperatura.

IV-2-2 - Sistema D_2O .

O diagrama de fases da figura 4 tem oito regiões.

As regiões que apresentam maiores áreas são descritas conforme segue: ao longo de todo o eixo de concentrações, em temperaturas inferiores, encontra-se uma região monofásica formada pela fase nemática. Esta fase apresenta um ponto de máxima estabilidade relativa em concentrações intermediárias; a região formada pela fase hexagonal encontra-se em menores concentrações de D_2O e em temperaturas intermediárias; a região formada pela fase "bolacha" aparece em maiores concentrações de D_2O (aproximadamente na região onde termina a fase hexagonal), em temperaturas intermediárias e inferiores; a região bifásica formada pelas fases hexagonal + isotrópica, situa-se ao longo de toda a variação de concentração de D_2O , imediatamente acima das regiões formadas pelas fases hexagonal e "bolacha"; finalmente pode-se observar a fase isotrópica em todas as concentrações de D_2O , e em temperaturas superiores.

Neste diagrama as outras regiões bifásicas são inexpressivas. A região nemática + "bolacha" situa-se em duas posições no diagrama, ambas em maiores concentrações de D_2O , sendo separadas pela fase nemática; enquanto a região "bolacha" + isotrópica foi observada apenas na maior concentração de D_2O e antecede a região isotrópica.

Foram preparadas amostras além do limite apresentado no diagrama (linhas cheias) entretanto não puderam ser aproveitadas por não ter sido possível homogeneizá-las. Apenas para complementar o diagrama foi utilizada a amostra que apresentou-se na

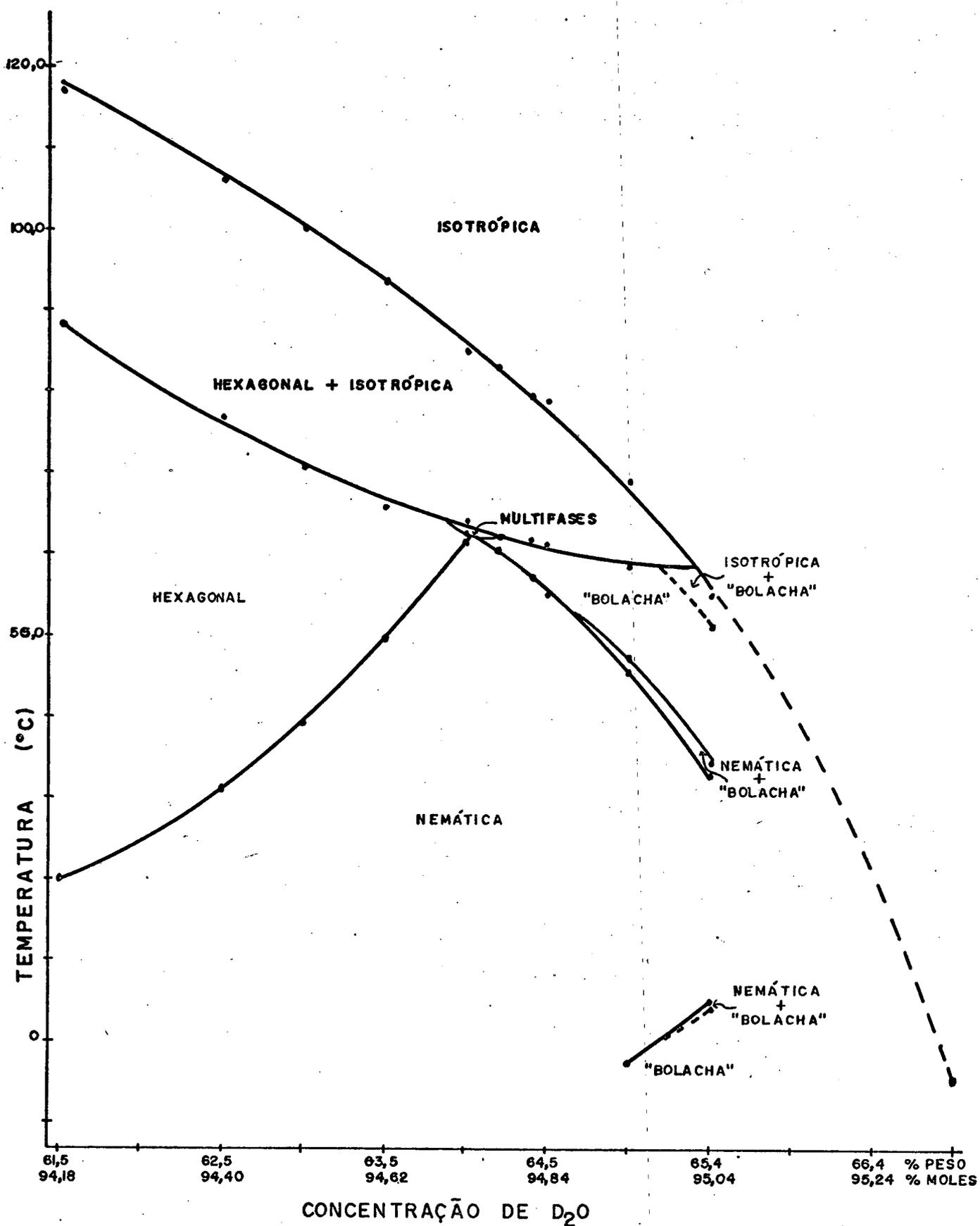


FIGURA 4 - Diagrama de fases do sistema ternário LK/KCl/D₂O, com a razão LK/KCl = 11.5 (em peso) e 3.60 (em moles).

fase isotrópica ao longo de toda a variação de temperatura (amostra D-66.9).

IV-2-3 - Sistema LKH.

O diagrama da figura 5, sistema com variação de concentração de LK e mantida a razão H_2O/KCl constante. Apresenta comportamento similar ao do diagrama da figura 3 (IV-2-1); lembrando apenas que o comportamento observado ao longo do sentido crescente de concentração de água, do diagrama da figura 3, acontece ao longo do sentido decrescente de concentração de laurato de potássio, para este diagrama.

IV-2-4 - Sistema LKD.

O diagrama da figura 6, sistema com variação de concentração de LK e mantida a razão D_2O/KCl constante, apresenta comportamento similar ao do diagrama da figura 4 (IV-2-2); lembrando apenas que o comportamento observado ao longo do sentido crescente de concentração de água deuterada, no diagrama da figura 4, acontece ao longo do sentido decrescente de concentração de laurato de potássio, para este diagrama.

IV-2-5 - Sistema KClH.

Na figura 7, diagrama de fases da variação de concentração de KCl e com a razão H_2O/LK constante, verifica-se a presença de quatro fases. Estas fases aparecem isoladas, formando regiões monofásicas, ou coexistindo, dando origem a regiões bifásicas.

A fase nemática situa-se ao longo de toda a variação de concentração do sal e em temperaturas inferiores. Também aparece coexistindo com a fase "bolacha" em menores concentrações do sal.

Acima da fase nemática e ao longo de todas as concentrações do sal, encontra-se a fase "bolacha". Esta fase dá origem a duas regiões bifásicas quando há um aumento de temperatura. Em menores concentrações do sal a transição leva à região formada pelas fases hexagonal + isotrópica, que vai à extinção conforme a concentração de KCl é aumentada; em maiores concentrações de KCl (a partir do ponto de extinção da região H + I) origina a região bifásica "bolacha" + isotrópica.

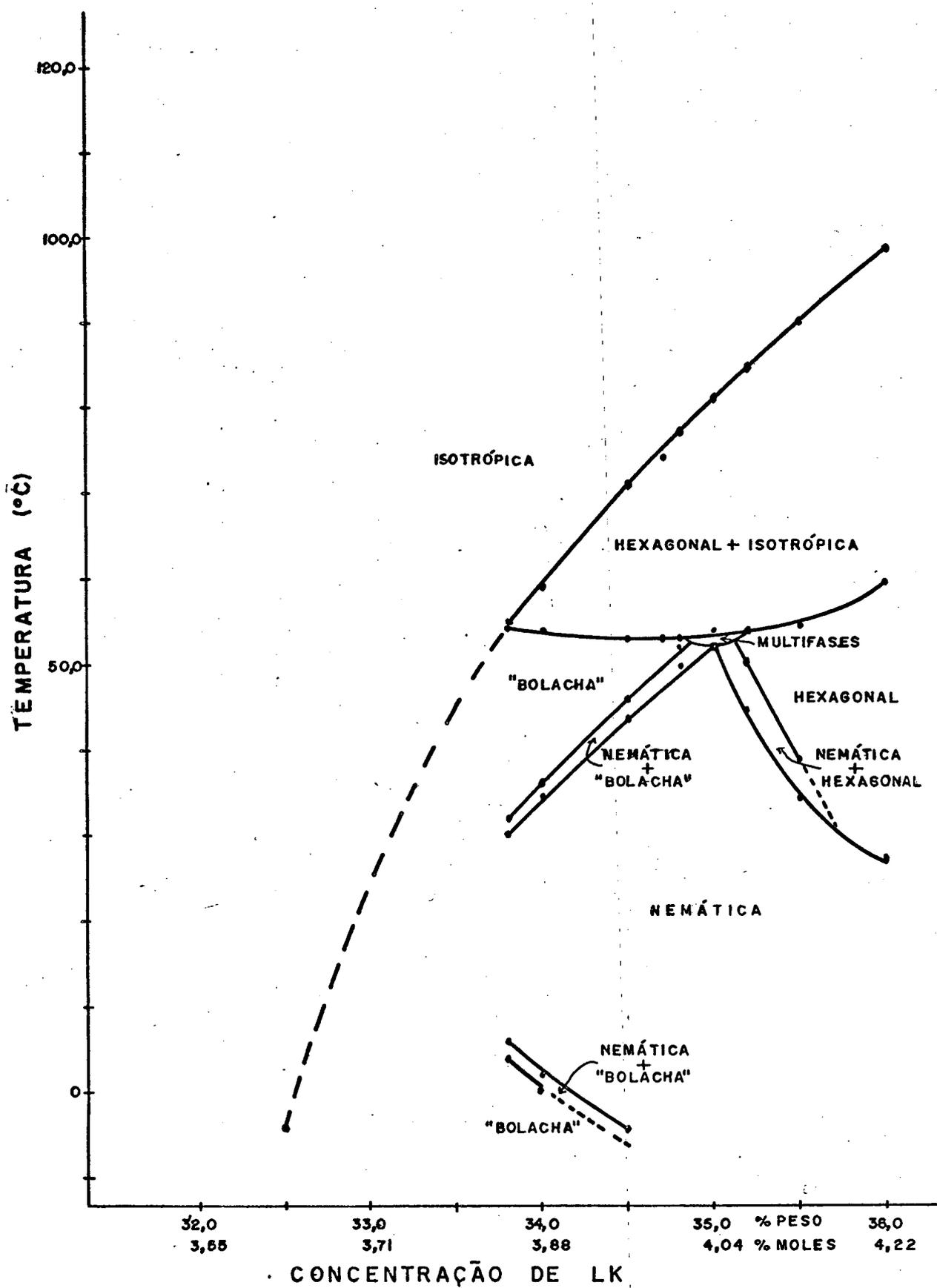


FIGURA 5 - Diagrama de fases do sistema ternário LK/KCl/H₂O, com a razão H₂O/KCl = 20.8 (em peso) e 86.23 (em moles).

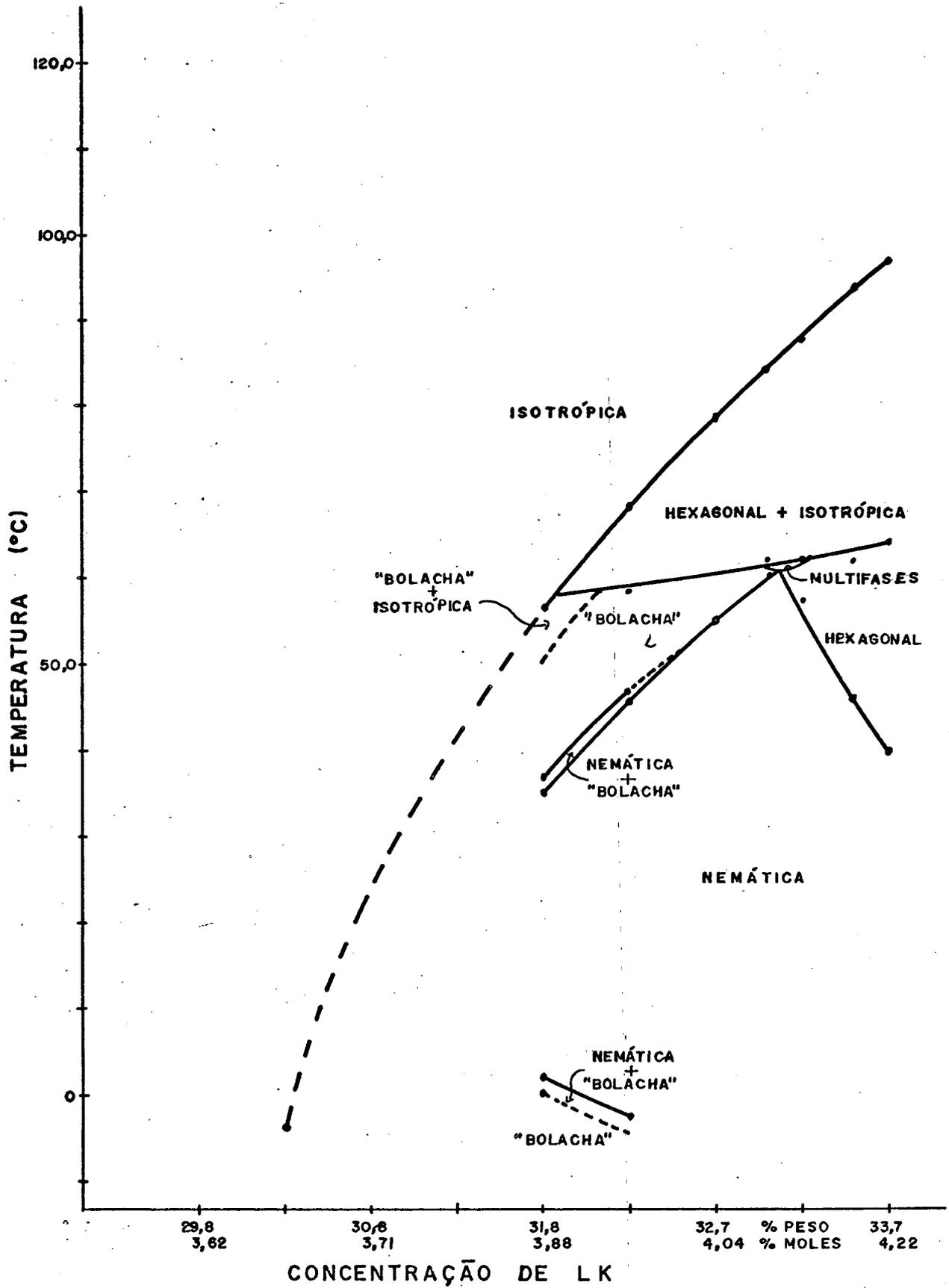


FIGURA 6 - Diagrama de fases do sistema ternário LK/KCl/D₂O, com a razão D₂O/KCl = 23.2 (em peso) e 86.23 (em moles)

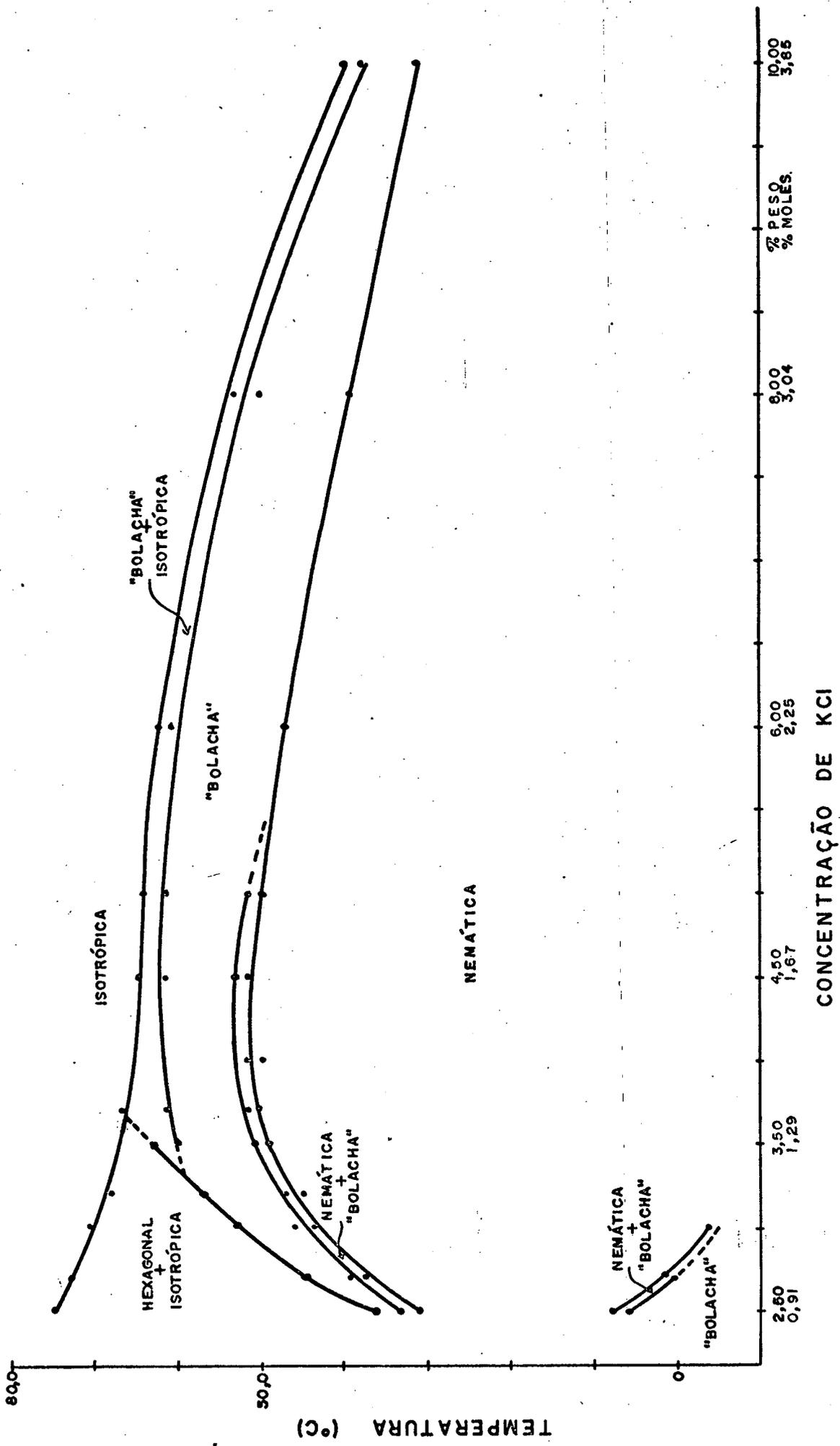


FIGURA 7 - Diagrama de fases do sistema ternário LK/KCl/H₂O, com a razão H₂O/LK = 1.81 (em peso) e 24.00 (em moles).

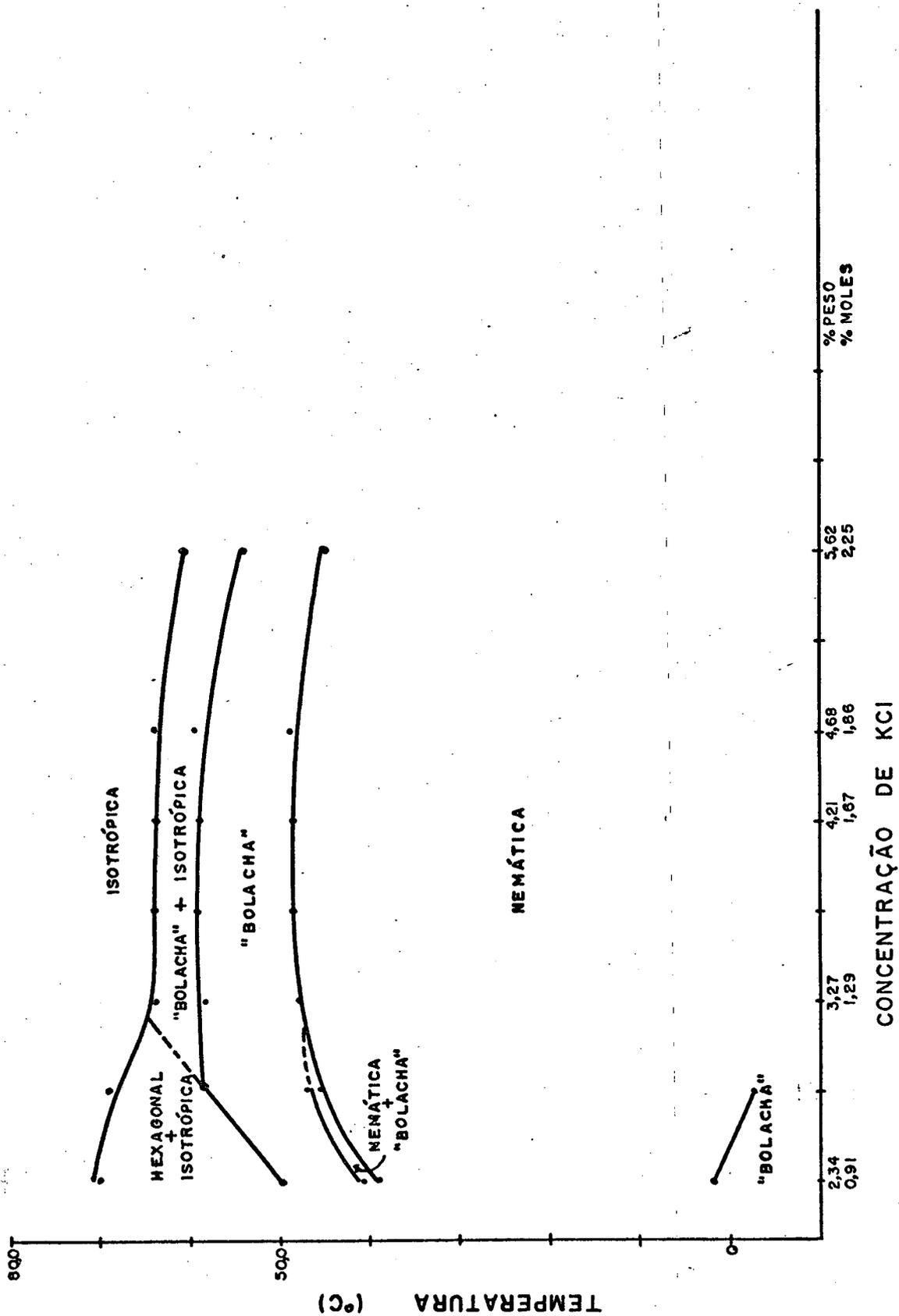


FIGURA 8 - Diagrama de fases do sistema ternário LK/KCl/D₂O, com a razão D₂O/LK = 2.01 (em peso) e 24.00 (em moles).

Finalmente, observa-se a fase isotrópica ao longo de toda a variação de concentração do sal e em temperaturas superiores. No sentido crescente da concentração de KCl não foi possível atingir a fase isotrópica (em qualquer temperatura deste diagrama) devido a impossibilidade de homogeneização das amostras (apresentavam-se pastosas).

Como mostra o quadro 5, foram preparadas outras amostras que não aparecem no diagrama de fases. Estas amostras não foram utilizadas por apresentarem sempre fases separadas (não homogeneizáveis).

IV-2-6 - Sistema KClD.

A figura 8 representa o diagrama de fases para o sistema com variação de concentração de KCl mantida a razão D_2O/LK constante.

Para este diagrama não esgotou-se a possibilidade de homogeneização, no sentido crescente de concentração do sal mas por apresentar comportamento similar ao seu equivalente com solvente água (figura 7) não foi experimentalmente explorado. Portanto o comportamento das fases deste diagrama (KClD), pode ser extraído das informações fornecidas no item (VIII-2-5). Lembrando que entre os dois sistemas a diferença é o solvente, neste água deuterada e no outro água.

IV-3 - Sinal Óptico.

O sinal óptico observado, à temperatura de (27 ± 1) °C, na fase nemática alinhada por fluxo (III-6-2-1), para as amostra dos quadros 7, 8 e 9, é negativo.

Este é um resultado esperado para este tipo de fase (nemática cilíndrica tipo I) e tem a finalidade de confirmar resultado anterior³.

IV-4 - Índices de Refração e Birrefringência.

A seguir apresentam-se os dados referentes as medidas dos índices de refração, bem como as birrefringências calculadas. Na seqüência encontrar-se-ão os gráficos da dependência da birrefringência em função das concentrações dos componentes, à temperatura de (27 ± 1) °C, para os três sistemas estudados (Sistema H_2O , Sistema D_2O e Sistema KClH). Maiores informações sobre os sistemas podem ser encontradas em III-5.

SISTEMA H ₂ O									
Amos tra	Con jun to de medidas	Quan tida de	Indice de refração extraordinário (n _e)	Des vio 10 ⁻⁵	Indice de refração ordinário (n _o)	Des vio 10 ⁻⁵	Birre fringên cia. 10 ⁻³	Des vio 10 ⁻⁵	
H-61.0	a	06	1.38507	1	1.38804	1	-2.97	1	
	b	06	1.38493	1	1.38786	1	-2.93	2	
	a+b	12	1.3850	10	1.3880	10	-2.95	2	
H-61.5	a	10	1.38413	4	1.38692	3	-2.79	2	
	b	09	1.38419	3	1.38702	2	-2.83	2	
	a+b	19	1.38416	5	1.3870	10	-2.81	3	
H-62.0	a	09	1.38352	1	1.38620	2	-2.68	1	
	b	12	1.38364	3	1.38628	4	-2.64	3	
	a+b	21	1.38625	5	1.3836	10	-2.66	3	
H-62.5	a	12	1.38295	3	1.38543	4	-2.48	2	
	b	12	1.38339	4	1.38586	5	-2.47	2	
	a+b	24	1.3832	20	1.3856	20	-2.47	2	

QUADRO 7 - Médias dos índices de refração extraordinário e ordinário, e médias das birrefringência.

SISTEMA D ₂ O									
Amos tra	Con jun to de medidas	Quan tida de	Indice de refração extraordinário (n _e)	Des vio 10 ⁻⁵	Indice de refração ordinário (n _o)	Des vio 10 ⁻⁵	Birre fringên cia. 10 ⁻³	Des vio 10 ⁻⁵	
D-63.5	a	06	1.38206	7	1.38493	4	-2.87	5	
	b	06	1.38174	6	1.38467	4	-2.93	3	
	a+b	12	1.3820	20	1.3848	20	-2.90	5	
D-64.0	a	12	1.38156	4	1.38431	4	-2.75	2	
	b	06	1.38145	1	1.38418	1	-2.73	1	
	a+b	18	1.3815	10	1.3843	10	-2.75	2	
D-64.5	a	06	1.38118	2	1.38381	3	-2.63	3	
	b	08	1.38092	2	1.38354	4	-2.62	2	
	a+b	14	1.3810	20	1.3837	20	-2.62	3	
D-65.0	a	12	1.38017	3	1.38262	3	-2.46	2	
	b	06	1.38057	2	1.38302	5	-2.45	4	
	a+b	18	1.3803	20	1.3828	20	-2.45	3	

QUADRO 8 - Médias dos índices de refração extraordinário e ordinário, e médias das birrefringências.

SISTEMA KClH									
Amos tra	Con jun to de medidas	Quan tida de	Indice de refração extraordinário (n _e)	Des vio 10 ⁻⁵	Indice de refração ordinário (n _o)	Des vio 10 ⁻⁵	Birre fringên cia. 10 ⁻³	Des vio 10 ⁻⁵	
CH-2.5	a	09	1.38281	4	1.38518	5	-2.37	2	
	b	09	1.38270	2	1.38507	2	-2.37	2	
	a+b	18	1.3828	10	1.3851	10	-2.37	2	
CH-3.0	a	12	1.38295	3	1.38543	4	-2.48	2	
	b	12	1.38339	4	1.38596	5	-2.47	2	
	a+b	24	1.3832	20	1.3856	20	-2.47	2	
CH-4.5	a	09	1.38444	1	1.38707	1	-2.63	1	
	b	09	1.38474	2	1.38737	2	-2.63	1	
	a+b	18	1.3846	20	1.3872	20	-2.63	1	
CH-6.0	a	09	1.38577	3	1.38840	3	-2.63	3	
	b	09	1.38571	3	1.38830	3	-2.59	2	
	a+b	18	1.38574	4	1.38835	5	-2.61	3	

QUADRO 9 - Médias dos índices de refração extraordinário e ordinário e médias das birrefringências.

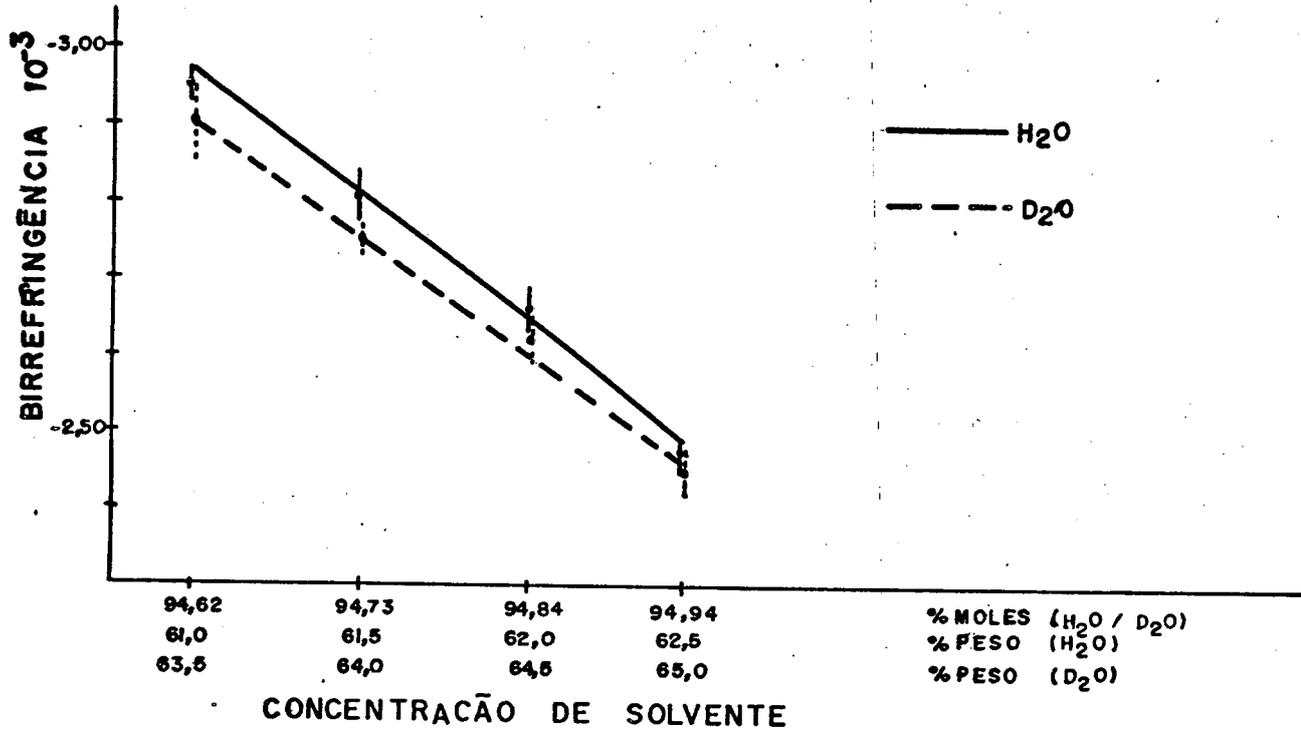


FIGURA 9 - Dependência da birrefringência óptica ($\Delta n = n_e - n_o$) em função de concentração de solvente (água e água deu terada). Para sistemas ternários LK/KCl/H₂O ou D₂O man mantida a razão LK/KCl = 11.5 (peso) 3.596 (moles).

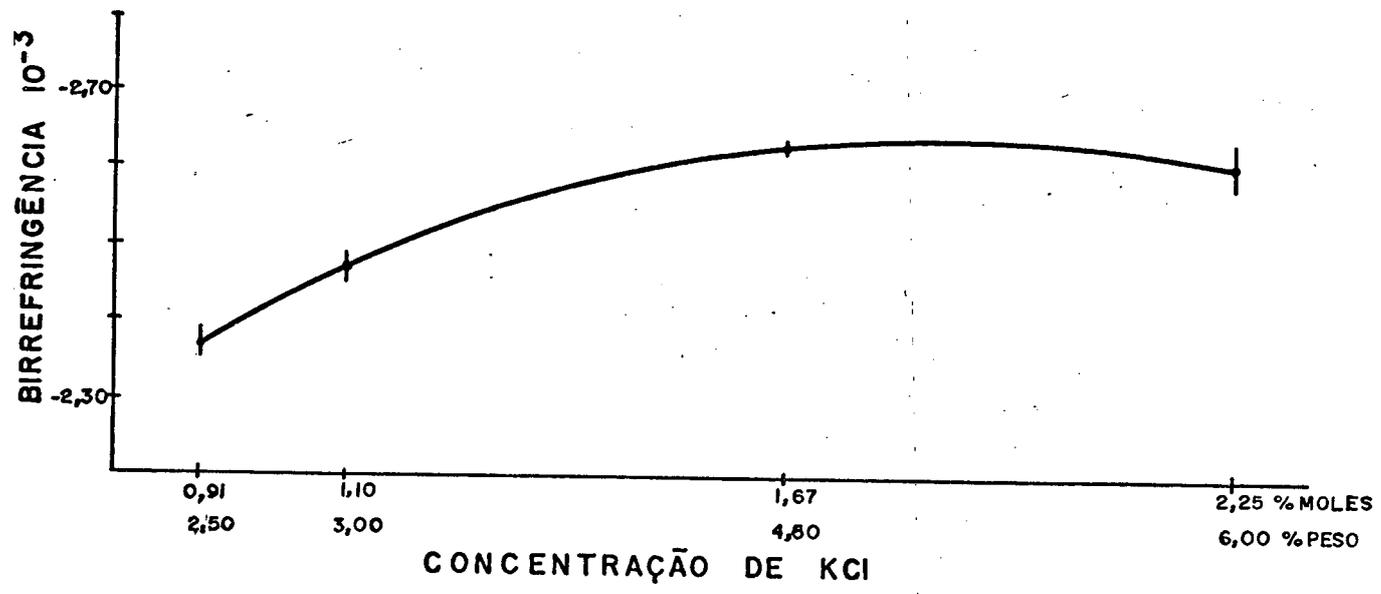


FIGURA 10- Dependência da birrefringência óptica ($\Delta n = n_e - n_o$) em função da concentração do sal. Para sistema ternário LK/KCl/H₂O, mantida a razão H₂O/LK = 1.81 (peso) e 23.98 (moles).

Em todos os quadros (7, 8 e 9) apresentam-se três médias, para cada amostra. As duas primeiras, média (a) e média (b), correspondem a dois conjuntos de medidas, da mesma amostra, feitos em instantes distintos (cada conjunto foi feito considerando que o paralelismo entre as faces da cela e do prisma do RPA não se alterou), as médias tem o objetivo de mostrar o grau de precisão conseguido nas tomadas de dados. A terceira, (a+b) corresponde a média sobre todas as tomadas de dados realizadas (conjunto (a) mais conjunto (b)) e os seus valores foram os utilizados nos gráficos das figuras 9 e 10.

IV-5 - Susceptibilidade Diamagnética Média ($\bar{\chi}_k$).
(Método de Kirkwood)

O quadro 10 contém os resultados calculados para as susceptibilidades diamagnéticas médias ($\bar{\chi}_k$), utilizando o método de Kirkwood (II-3).

Em todos os casos, os valores de massa molecular (M), densidade (ρ) e número de elétrons (k) dos sistemas usados nos cálculos foram ponderados, em peso, para cada componente da amostra.

Para calcular o índice de refração médio (\bar{n}), utilizou-se a equação ($\bar{n} = 1/3 (n_e + 2n_o)$); os índices de refração (n_e e n_o), usados nos cálculos, representam a média sobre todas as tomadas de dados (conjunto (a+b)) dos quadros 7, 8 e 9.

Os valores de M, ρ e k de cada componente, foram extraídos do (Handbook of Chem. Phys. 62nd Ed.), com exceção da densidade do laurato de potássio (LK) ($\rho = 1.048 \text{ g/cm}^3$). A densidade do LK foi calculada desde os dados experimentais fornecidos por Ábio V. A. Pinto, o qual fez medidas de densidades (Densímetro Digital, modelo DMA-45, AP-PAAR) na liomesofase nemática para um sistema equivalente a amostra (H-62.5) deste trabalho. A densidade medida para a liomesofase à temperatura de $(27 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, foi ($\rho = 1.044 \text{ g/cm}^3$).

Amostra	$\bar{\chi}_k \cdot 10^{-7} \text{ g}^{-1}$	Amostra	$\bar{\chi}_k \cdot 10^{-7} \text{ g}^{-1}$	Amostra	$\bar{\chi}_k \cdot 10^{-7} \text{ g}^{-1}$
H-61.0	-6.85	D-63.5	-6.59	CH-2.5	-6.86
H-61.5	-6.84	D-64.0	-6.58	CH-3.0	-6.86
H-62.0	-6.83	D-64.5	-6.58	CH-4.5	-6.80
H-62.5	-6.86	D-65.0	-6.58	CH-6.0	-6.78

QUADRO 10 - Valores calculados da susceptibilidade diamagnética média ($\bar{\chi}_k$), via método de Kirkwood, para as amostras que foram medidos índices de refração.

CAPÍTULO V

DISCUSSÕES

É conveniente definir um nome de referência para cada diagrama ou gráfico deste capítulo. Tal definição se faz necessária, pois eles serão citados e/ou comparados por várias vezes.

Os diagramas de fases denominar-se-ão, Diag., e os gráficos de birrefringência, Graf.. Para as diferentes variações de concentração dos componentes, será usada a classificação dada para os sistemas em (III-5).

V-1- Liomesofases.

A técnica utilizada para elaboração dos diagramas de fases, foi a comparação entre as texturas observadas no microscópio de polarização e as apresentadas na literatura^{9.4.3.17}. Porém a fase classificada como "BOLACHA", não adveio destas comparações, pois na literatura consultada não se encontrou nenhuma textura similar a esta fase (ver figuras 11c, 11e e 12c); portanto a denominação "BOLACHA" caracteriza uma fase, por hipótese, ainda não mencionada na literatura.

Com o objetivo de facilitar o entendimento, através da visualização das texturas, e caracterizar a semelhança das fases entre os sistemas com o solvente água (H_2O) e o com água deuterada (D_2O), apresenta-se nas figuras 11 e 12 uma série de microfotografias de texturas ilustrando fases características dos sistemas.

A figura 11a, mostra a textura da fase nemática, para a amostra LH-35.0 (quadro 3), à temperatura de 23.5 °C. Esta textura característica da fase nemática tipo I, apresenta grandes regiões contínuas (cores uniformes) e entre elas "linhas" de descontinuidade.

Na figura 11b, temos a transição da fase nemática para a fase hexagonal, da amostra LH-35.0 (quadro 3), à temperatura de 35.0 °C (temperatura imediatamente superior a da transição de fase). Observa-se nesta figura que a matriz da fase nemática ainda pode ser visualizada ao fundo.

A figura 11c, caracteriza a transição da fase nemática para a fase "bolacha", a amostra é a H-62.5 (quadro 1), à temperatura de 44.5 °C. Pode-se observar que há um aparecimento

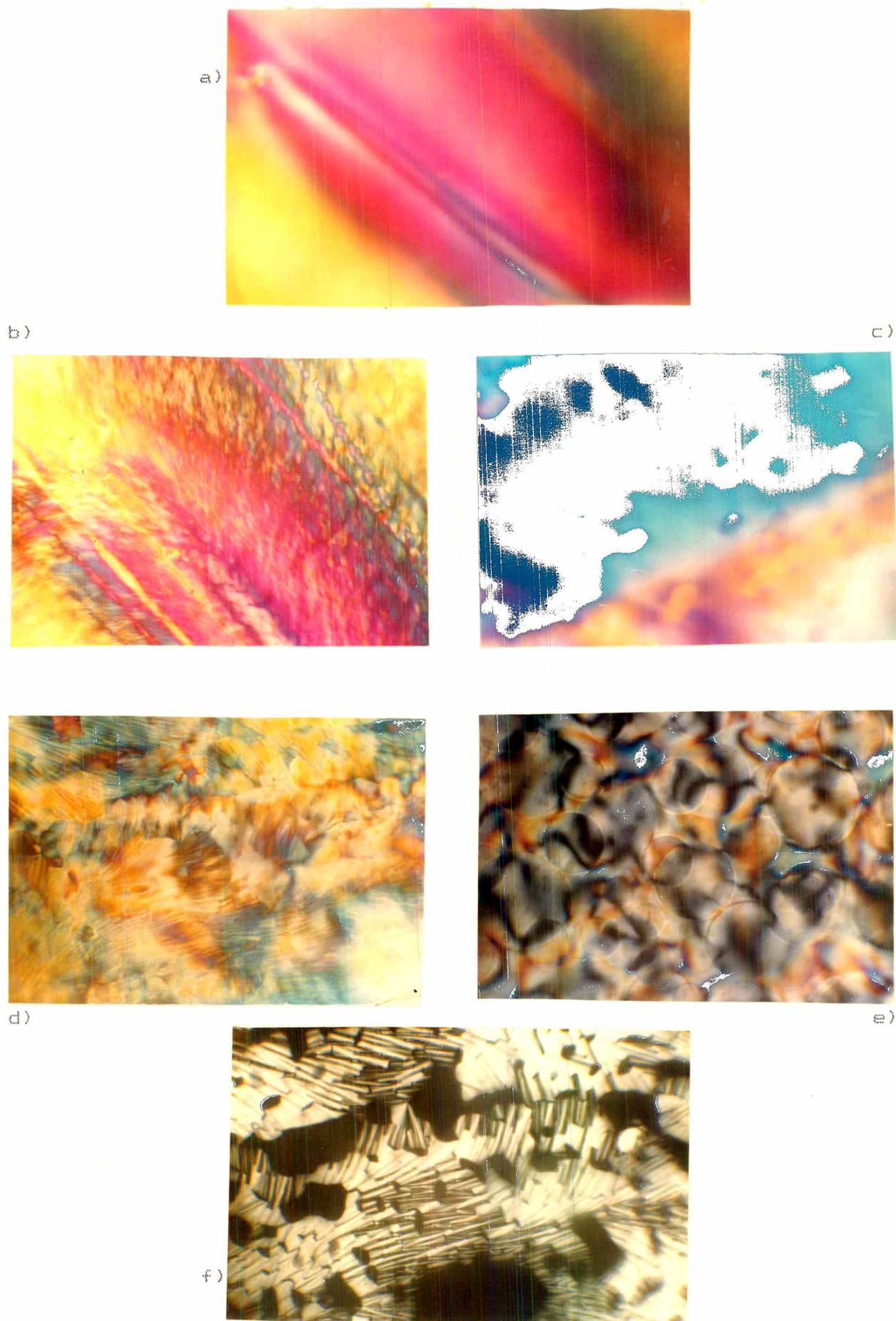


FIGURA 11 - Microfotografias de texturas, de sistemas com solvente água (H_2O), em diferentes temperaturas. Ver detalhes no texto.

de manchas (geometria circular) dentro da fase nemática.

A figura 11d, mostra a plenitude da fase hexagonal para a amostra H-61.0 (quadro 1), à temperatura de 45.0 °C.

A figura 11e, mostra a fase "bolacha" em sua plenitude, para a amostra H-62.5 (quadro 1), à temperatura de 50.0 °C. É fácil constatar a geometria circular das manchas, citadas na figura 11c; também pode-se observar que a matriz nemática não mais existe.

A figura 11f, fornece a textura da região de coexistência das fases hexagonal e isotrópica, para a amostra H-61.0 (quadro 1), à temperatura de 90.0 °C.

Conforme adiantado, a figura 11 constitui-se de amostras que tem como solvente a água (H₂O). A literatura³ fornece microfotografias de texturas do sistema ternário LK(34.5%)/KCl(3%)/H₂O(62.5%), em peso, equivalente a amostra H-62.5 (quadro 1). Nesta referência, as fases identificadas, conforme aumenta a temperatura, são:

N --40°C--> H --60°C--> H + "D" --63°C--> "D" + I;

ao passo que as da amostra H-62.5, são:

N + B --(-4)°C --> N --43°C--> N + B --46°C--> B --53°C-->
H + I --71°C--> I.

Estas duas seqüências de fases são diferentes, porém a seqüência da literatura pode ser observada para a concentração de 61.0% de H₂O no diagrama de fases da figura 3, considerando que a fase "D" (desconhecida) classificada na literatura³ é similar a fase (H+I) deste trabalho (figura 12d). Entretanto deve ser ponderado nesta comparação o fato dos lauratos de potássio utilizados serem de procedências diferentes.

A figura 12, é ilustrada com microfotografias dos sistemas que têm como solvente água deuterada (D₂O). Esta figura tem o objetivo de mostrar as semelhanças das texturas, entre estes sistemas e os que utilizam água (H₂O) como solvente.

A microfotografia que ilustra a figura 12a, mostra a fase nemática tipo I, para a amostra D-65.0 (quadro 2), à temperatura de 27.0 °C. A textura menos uniforme, quanto as cores, desta figura, com relação a textura da figura 11a, deve-se ao fato desta amostra já ter sofrido um aquecimento até atingir a fase isotrópica, destruindo o melhor alinhamento proveniente do fluxo no preenchimento do porta-amostra.

Na figura 12b, amostra D-63.0 (quadro 2), à temperatura de 60.0 °C, temos a textura característica da fase hexa-

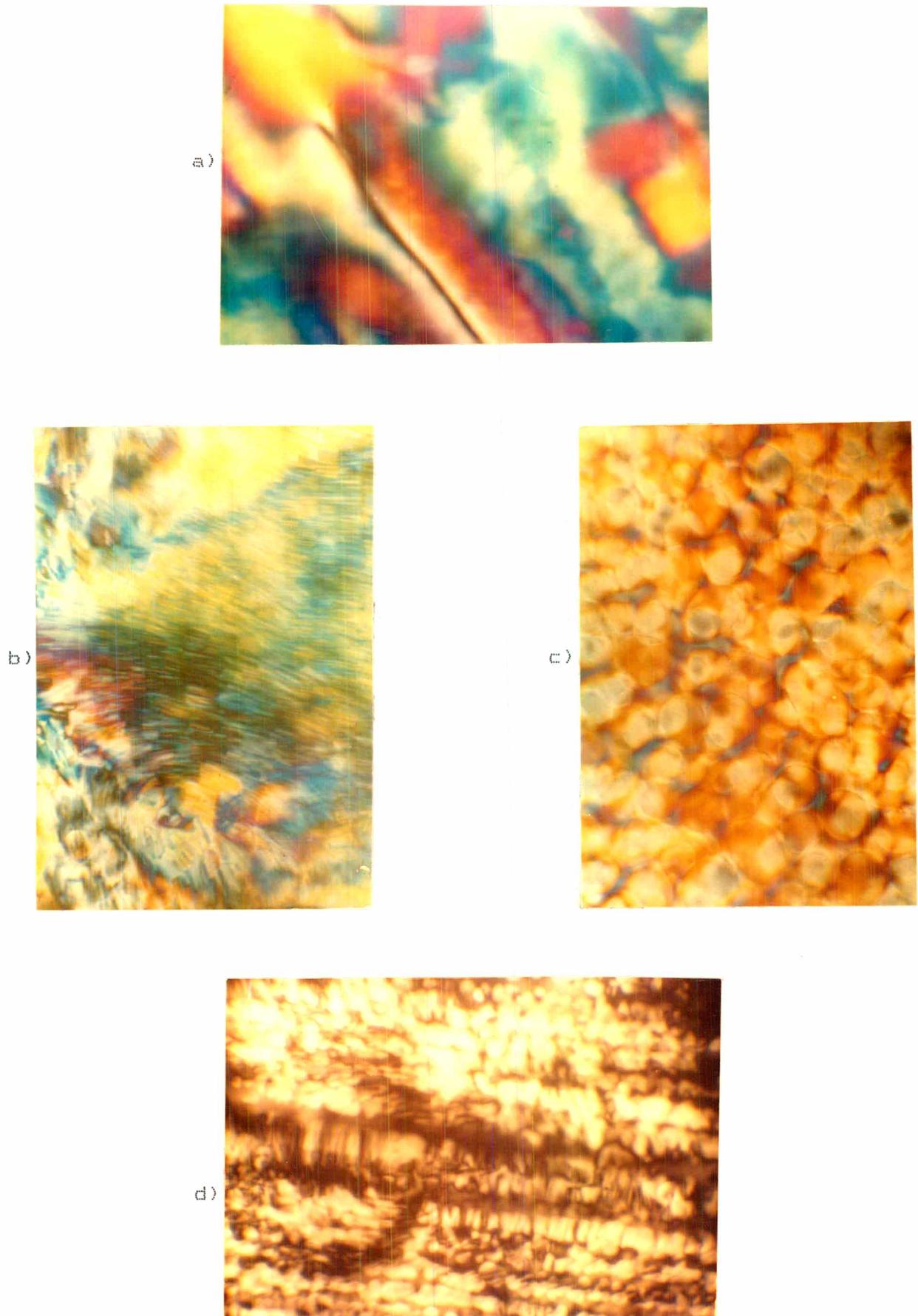


FIGURA 12 - Microfotografias de texturas, de sistemas com solvente água deuterada (D_2O), em diferentes temperaturas. Ver detalhes no texto.

gonal, que deve ser comparada com a textura da figura 11d.

A figura 12c, amostra D-65.0 (quadro 2), à temperatura de 50.0 °C, mostra as "bolachas" (geometria circular) que denominou a fase. Sua textura é, nitidamente, similar à da figura 11e.

Na figura 12d, amostra D-65.0 (quadro 2), à temperatura de 60.0 °C, tem-se a transição da fase "bolacha" (B) para a região bifásica (H + I). A dificuldade aqui, é a não nitidez da microfotografia, mesmo assim é possível visualizar a textura característica da fase hexagonal (regiões claras), bem como, as regiões negras que caracterizam a fase isotrópica entre polarizadores cruzados. As regiões negras, que nesta figura apresenta superfícies ínfimas, darão origem as regiões negras como as mostradas na figura 11f.

V-2- Diagramas de Fases.

Pode-se constatar da comparação dos diagramas de fases, que a troca do solvente H_2O por D_2O , não deu origem à novas fases e nem destruiu as já existentes. Mas, inibiu e até destruiu as regiões bifásicas, comumente encontradas nos diagramas onde o solvente é água (H_2O). Deste comportamento geral excetua-se apenas a região bifásica (B + I) do Diag. KClD, pois esta apresenta até um certo crescimento. Esta constatação não pode ser comparada com a literatura, por não ter sido encontrado dois sistemas onde a única diferença, entre eles, fosse os solventes (H_2O ou D_2O).

Constatou-se, também, que as temperaturas de transições de fases são sistematicamente maiores no Diag. D_2O , com relação ao Diag. H_2O , e no Diag. LKD, com relação ao Diag. LKH, com exceção a temperatura de transição para a fase isotrópica, que é sistematicamente menor. Tal situação não se repete para o Diag. KClD, com relação ao Diag. KClH, no qual, em menores concentrações esta característica se mantém, mas com o aumento da concentração há uma inversão de comportamento das temperaturas de transições. Excetua-se novamente a transição para a fase isotrópica, que permanece ao longo de todo o diagrama, sempre menor que a temperatura de transição do Diag. KClH.

O comportamento das temperaturas de transições de fases, não ratificou nenhuma das duas expectativas: a primeira advinda do trabalho de Saupe e outros⁴, que para sistemas ternários compostos por $DACl$, NH_4Cl e H_2O ou D_2O , as temperaturas

de transições para o sistema com solvente D_2O foram sempre maiores que as temperaturas do sistema com solvente H_2O (aproximadamente oito graus centígrados); a segunda de um contato entre Ábio Valeriano de Andrades Pinto e o Dr. José Atilio Vanin, ocasião em que o Dr. José Atilio Vanin afirmou não esperar nenhuma alteração nas temperaturas de transições de fases, quando da troca do solvente H_2O por D_2O . Entretanto, a inversão de comportamento nas temperaturas de transições de fases do Diag. KClD, com relação ao Diag. KClH, quando variada a concentração do sal, permite inferir que uma alteração da razão sal/anfifílico dos Diag. H_2O e Diag. D_2O , poderá alterar os valores relativos das temperaturas de transições de fases entre eles, quando da variação de concentração do solvente. Os valores das temperaturas de transições do Diag. H_2O e Diag. D_2O deverão aproximar-se conforme acrescida a razão KCl/LK, até um provável ponto de saturação dos efeitos do sal.

Outra expectativa era uma alteração no comportamento da fase hexagonal (H), no diagrama de fases onde a concentração do sal varia (Diag. KClH e Diag. KClD). Neste caso, a literatura^{17,19} indica que, esta fase deve ser inibida quando a concentração de sal for aumentada. Constata-se nos diagramas (Diag. KClH e KClD), que a fase H da região bifásica (H+I) foi à extinção quando a concentração do sal (KCl) foi aumentada. Mostrando que o comportamento é coerente com a literatura citada, porém deve ser salientado que os diagramas de fases da literatura não têm os mesmos componentes dos sistemas deste trabalho.

Conforme adiantou-se, a grande dificuldade é a inexistência de diagramas de fases com os mesmos componentes, para fazer-se análises e/ou comparações. Contudo, um diagrama binário²¹ LK/ H_2O chamou a atenção, para a concentração de água (aproximadamente 65% em peso) que deixa o diagrama na fase isotrópica, tanto para concentrações maiores como para toda a variação de temperatura. Esta concentração de água está próxima da concentração de água do Diag. H_2O (aproximadamente 64.5%), o qual permanece na fase isotrópica ao longo de toda a variação de temperatura. A diferença de 0.5%, a menor no diagrama deste trabalho, possivelmente deve-se a presença do sal.

V-3- Índices de Refração e Birrefringências.

Os índices de refração da fase nemática cilíndrica tipo I foram medidos à temperatura de $(27,0 \pm 1) ^\circ C$, ver os

quadros 7, 8 e 9.

Das medidas, pode-se constatar que o valor absoluto do índice de refração, quando tomado sobre todas as medidas, apresenta desvio da ordem de 10^{-4} que difere em uma ordem de grandeza dos conjuntos de medidas individuais (10^{-5}). O motivo da não reprodução do índice de refração absoluto, nos diferentes conjuntos de medidas, está ligado a não reprodução do paralelismo entre as faces da cela e do prisma do Refratômetro de Pulfrich Adaptado (figura 15a). Tal dificuldade não pôde ser contornada por inteira, mas parcialmente, graças a introdução no sistema experimental de um tubo conector flexível de náilon, que evita os possíveis deslocamentos da cela quando do contacto manual com a seringa, para fazer fluxo no cristal líquido (figura 15a).

Na literatura³ encontrou-se índices de refração para uma das concentrações deste trabalho (amostra H-62.5). Estes índices são: (1.383 ± 0.001) para o índice extraordinário e (1.386 ± 0.001) para o ordinário; e os dados deste trabalho, são: (1.3832 ± 0.0002) para o extraordinário e (1.3856 ± 0.0002) para o ordinário. A comparação dos valores citados mostra que as medidas são iguais, dentro do grau de menor precisão.

Se os valores absolutos dos índices de refração, nos diferentes conjuntos de medidas, não apresentaram resultados que permitissem um desvio máximo de $5 \cdot 10^{-5}$, os seus valores relativos o permitem. O que pode ser verificado, analisando os resultados dos cálculos das birrefringências ópticas, que são mostrados nos quadros 7, 8 e 9.

Comparando os gráficos de birrefringência Graf. H₂O e Graf. D₂O (figura 9), observa-se um comportamento equivalente, ou seja, a birrefringência de ambos decresce conforme aumenta-se a concentração do solvente.

Para a variação de concentração do sal, Graf. KClH, figura 10, os valores da birrefringência crescem para as concentrações do sal entre 2.5% e aproximadamente 5.0%, em peso; acima de aproximadamente 5.0% do sal há uma inversão de comportamento, e a birrefringência começa a decrescer.

O comportamento decrescente das birrefringências dos Graf. H₂O e D₂O poderia ser explicado considerando o seguinte fato: se é o anfifílico o responsável pela introdução do caráter anisotrópico ao sistema, logo um acréscimo de concentração de solvente leva a um decréscimo de concentração do anfifílico, portanto a birrefringência deve diminuir. Mas apenas esta argumen-

tação não explicaria o comportamento das birrefringências quando há variação da concentração do sal (Graf. KClH), pois a concentração de anfifílico também está decrescendo mas a birrefringência apresenta um crescimento. Portanto, acreditamos que o comportamento apresentado pelas birrefringências, deve-se a uma provável variação de forma e/ou tamanho das micelas.

Da literatura podem ser destacados dois pontos: o primeiro qualitativo, visto que o sistema da comparação⁴ é formado por DACl/NH₄Cl/H₂O, logo contendo anfifílico e sal diferentes dos utilizados neste trabalho, porém a tendência em função da concentração é concordante, ou seja, a birrefringência cresce conforme cresce a quantidade de anfifílico do composto; o segundo, refere-se ao valor da birrefringência calculada³ ($\Delta n = -(3.4 \pm 1)$), que tem resultado coerente com o deste ($\Delta n = -(2.47 \pm 0.02)$), dentro do grau de confiabilidade apresentado. Neste caso a comparação pode ser direta, pois as amostras estudadas são equivalentes em componentes e ponderações (LK(34.5)/KCl(3)/H₂O(62.5)), em peso.

V-4- Sinal Óptico.

O sinal óptico observado (V-6-2-1), na fase nemática, é negativo.

Para a amostra equivalente a H-62.5, a literatura³ mostra que o sinal óptico observado na fase nemática tipo I, observação ortoscópica usando cunha de quartzo e o auxílio da escala de cores de Newton, é também negativo. Mostrando concordância de resultados obtidos por métodos diferentes.

V-5- Susceptibilidade Diamagnética Média.

Foram feitos cálculos para a susceptibilidade diamagnética média, via método de Kirkwood³ (\bar{X}_K). Os resultados estão no quadro 10.

Para amostra H-62.5 (quadro 1), o valor da susceptibilidade ($\bar{X}_K = -6.86 \times 10^{-7} \text{ g}^{-1}$) pode ser comparado diretamente com as susceptibilidades médias medida (\bar{X}) e calculada (\bar{X}_d), via método de Kirkwood, apresentadas na literatura³, que são: ($\bar{X} = -6.49 \times 10^{-7} \text{ g}^{-1}$) e ($\bar{X}_d = 6.77 \times 10^{-7} \text{ g}^{-1}$). O valor de \bar{X}_K deste trabalho é maior que o da literatura, elevando o erro percentual de 4% para 6%, com relação a (\bar{X}). Esta diferença dos resultados calculados não é preocupante, por dois aspectos: primeiro porque o método de Kirkwood tem uma limitação de aproximadamente 5%,

devido a não consideração das assimetrias eletrônica dos átomos; segundo porque uma inspeção nos dados que originaram esses valores (4% e 6%), mostra que a discrepância pode ser devida apenas ao valor da densidade ponderada (ρ), da amostra utilizada nos cálculos (literatura ($\rho = 1.07 \text{ g/cm}^3$) e utilizada neste trabalho ($\rho = 1.04 \text{ g/cm}^3$)).

Constata-se também coerência interna dos dados, pois a troca de solvente alterou as susceptibilidades diamagnéticas, entretanto a alteração de $(\bar{\chi}_K)$ vai de encontro aos valores de $(\bar{\chi})$ dos componentes predominantes (Handbook of chem. phys. 62nd ed.). No Sistema H_2O , solvente água, $(\bar{\chi}_K)$ vale aproximadamente $(-6.84 \times 10^{-7} \text{ g}^{-1})$ e $(\bar{\chi})$ da água vale $(-7.19 \times 10^{-7} \text{ g}^{-1})$; para o sistema D_2O , solvente água deuterada, $(\bar{\chi}_K)$ vale aproximadamente $(-6.58 \times 10^{-7} \text{ g}^{-1})$ e $(\bar{\chi})$ da água deuterada vale $(-6.35 \times 10^{-7} \text{ g}^{-1})$.

Para o Sistema KClH , $(\bar{\chi}_K)$ decresce conforme há o aumento de concentração do sal, que também está coerente, pois $(\bar{\chi})$ do sal vale $(-5.27 \times 10^{-7} \text{ g}^{-1})$.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem fazer a seguinte sintetização das conclusões:

1^a) A troca do solvente água (H_2O) por água deuterada (D_2O):

- a) Não destruiu nem criou novas regiões monofásicas;
- b) Inibiu e/ou destruiu regiões bifásicas;
- c) Modificou, sensivelmente, as temperaturas de transições de fases;
- d) Não influenciou sensivelmente nas birrefringências ópticas, embora tenha alterado os valores absolutos dos índices de refração;
- e) Deslocou o ponto de maior estabilidade da fase nemática tipo I, para valores menores de concentrações de solvente (em moles);
- f) Influenciou sensivelmente na susceptibilidade diamagnética média.

2^a) A redução na concentração do anfifílico (LK) na fase:

- a) Inibiu a fase hexagonal, chegando a destruí-la;
- b) Baixou a temperatura de transição para a fase isotrópica.

3^a) Para determinadas concentrações e temperaturas, existe uma fase com textura não citada na literatura, que neste trabalho foi denominada de fase "BOLACHA".

CAPÍTULO VII

SUGESTÕES

Sugerimos a seguir, alguns itens, para estudos complementares deste trabalho:

- 1^a) Estudo detalhado da fase "BOLACHA", com o objetivo de caracterizá-la (DSC, Raio-X, ρ (densidade));
- 2^a) Elaboração de diagramas de fases com variação de concentração dos solventes, para outras razões LK/KCl constante. Com o objetivo de comprovar a previsão, deste trabalho, que a alteração da razão LK/KCl mudará os valores das diferenças de temperaturas constatadas neste;
- 3^a) Estudo do(s) motivo(s) de alteração das temperaturas de transição quando da troca do solvente H_2O por D_2O .

APÊNDICE

EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

As informações sobre os equipamentos utilizados seguirão a ordem de utilizações neste trabalho. Os equipamentos e/ou sistemas serão caracterizados como industrializados (IND), desenvolvidos (DES) e adaptados (ADP).

1º) Confecção e Homogeneização das Amostras.

- a) Balança Analítica (IND)
Mettler - H51 - Germany
Precisão: 0.05 mg
- b) Ultrassom (IND)
Ultra Cleaner - Ind. Cardio Eletrônica - Brasil
- c) Centrífuga (IND)
Fanem - 209N - (Brasil)
- d) "Homogeneizador Rotativo" (DES)

O "Homogeneizador Rotativo" é um sistema desenvolvido com o objetivo de homogeneizar as amostras através de movimento de rotação do tubo de cultura.

O sistema de funcionamento consiste, basicamente, em um motor elétrico para acionamento do conjunto, a velocidade de rotação do motor é controlada pela intensidade de corrente fornecida por uma fonte. O motor é fixo no suporte geral e o suporte de sustentação da parte superior do conjunto é fixo no motor.

A parte superior é formada por um disco, que é rotacionado por atrito entre o eixo do motor e um anel de borracha (o-ring) acoplado no eixo do disco; suportes reguláveis e encostos para sustentação do tubo de cultura.

O movimento de rotação do tubo de cultura é feito por atrito entre um anel de borracha (o-ring) que envolve o tubo de cultura e a superfície do disco de rotação (lixa).

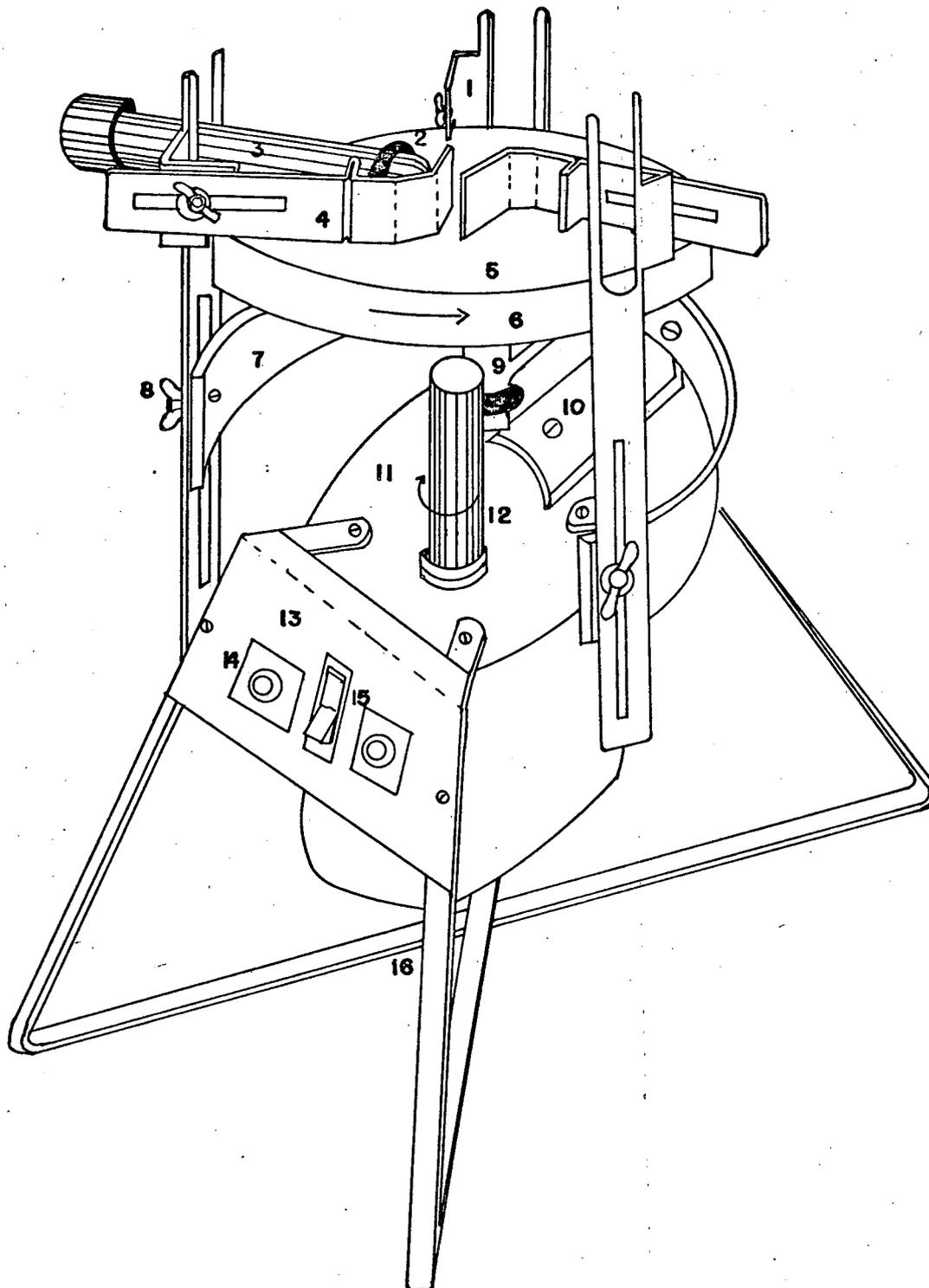
O "Homogeneizador Rotativo" está esboçado na figura 13.

2º) Preenchimento dos porta-amostras.

- a) Porta-Amostra 0.3 mm
- a - 1) Seringa de Vidro (IND)
B-D Yale - 3 ml - Brasil
- a - 2) Microslides (IND)
Vitro Dynamics Inc. - 3530 - U.S.A.
- a - 3) Agulha de Náilon (DES)

As agulhas de náilon foram construídas a partir de tubos de caneta esferográfica. A construção consiste em uma molda-

"HOMOGENEIZADOR ROTATIVO"



- | | | |
|---------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 1 - SUPORTE DO TUBO DE CULTURA | 6 - DISCO ROTATIVO | 11 - MOTOR |
| 2 - ANEL DE BORRACHA | 7 - CHAPA FIXAÇÃO SUPERIOR | 12 - EIXO DO MOTOR |
| 3 - TUBO DE CULTURA | 8 - BORBOLETA REGULAGEM | 13 - CHAPA PARA FIXAÇÃO |
| 4 - ENCOSTO DE TUBO DE CULTURA | 9 - SUPORTE SUPERIOR | 14 - PLUG PARA CONEÇÃO |
| 5 - SUPERFÍCIE DE ATRITO (LIXA) | 10 - PARAFUSO DE FIXAÇÃO | 15 - INTERRUPTOR |
| | | 16 - SUPORTE GERAL |

FIGURA 13 - Esboço do "Homogeneizador Rotativo".

gem a quente do encaixe, introduzindo uma ponta de seringa de vidro no tubo de náilon aquecido. A ponta para introdução no interior do porta-amostra, é feita puxando-se o tubo de náilon após um aquecimento local, próximo do término do encaixe moldado a quente.

A figura 14 mostra a agulha de náilon desenvolvida para preenchimento dos porta-amostras 0.3 mm (microslides).

b) Porta-Amostras 0.2 mm.

b - 1) Seringa Descartável (IND)
B-D Yale - Plastipak (1ml) - Brasil

b - 2) Fita Teflon (IND)
Tigre - Veda rosca - Brasil

b - 3) Microslides (IND)
Vitro Dynamics Inc. - 3520 - U.S.A.

3º) Observação de Texturas.

a) Microscópio de Polarização (IND)
Ernest Leitz - GMBH Ortholux, no 769403 - Germany
Ocular: 10x ; Objetiva: 5x, 10x, 20x, 40x e 50x.

b) Câmera Fotográfica (IND)
Leica - DPB, MDA, 1379062 - Germany

c) Controlador de Temperatura (IND)
Mettler - FP5 - Germany
Velocidades: (0.2, 1, 2, 3 e 10) °C/min
Precisão: 0.1 °C

d) Aquecedor/Resfriador de Elemento Termoelétrico²¹ (DES)

e) Medidor de Temperatura Digital (IND)
Rifran Eletrônica Ltda - Brasil

4º) Medidas dos Índices de Refração e Sinal Óptico.

a) Espectrômetro Goniômetro (IND)
VEB Freiburger - SGO 1.1 - Germany

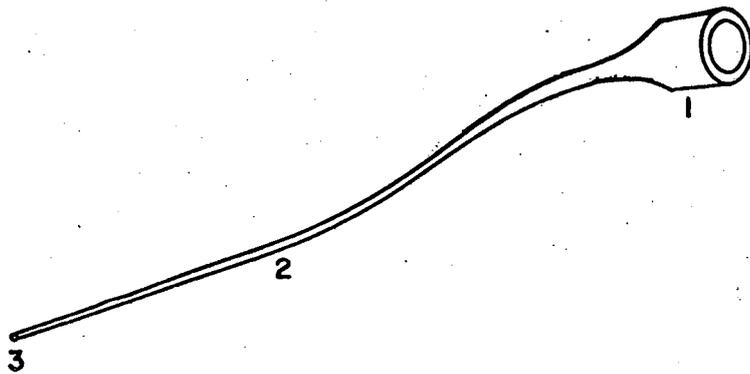
b) Monocromador (IND)
Bausch Lomb - U.S.A
Lâmpada: Tungstênio

c) Medidor de Temperatura (IND)
Keithley Instruments - 177 Microvolts DMM - U.S.A.

d) Refratômetro de Pulflich (ADP)

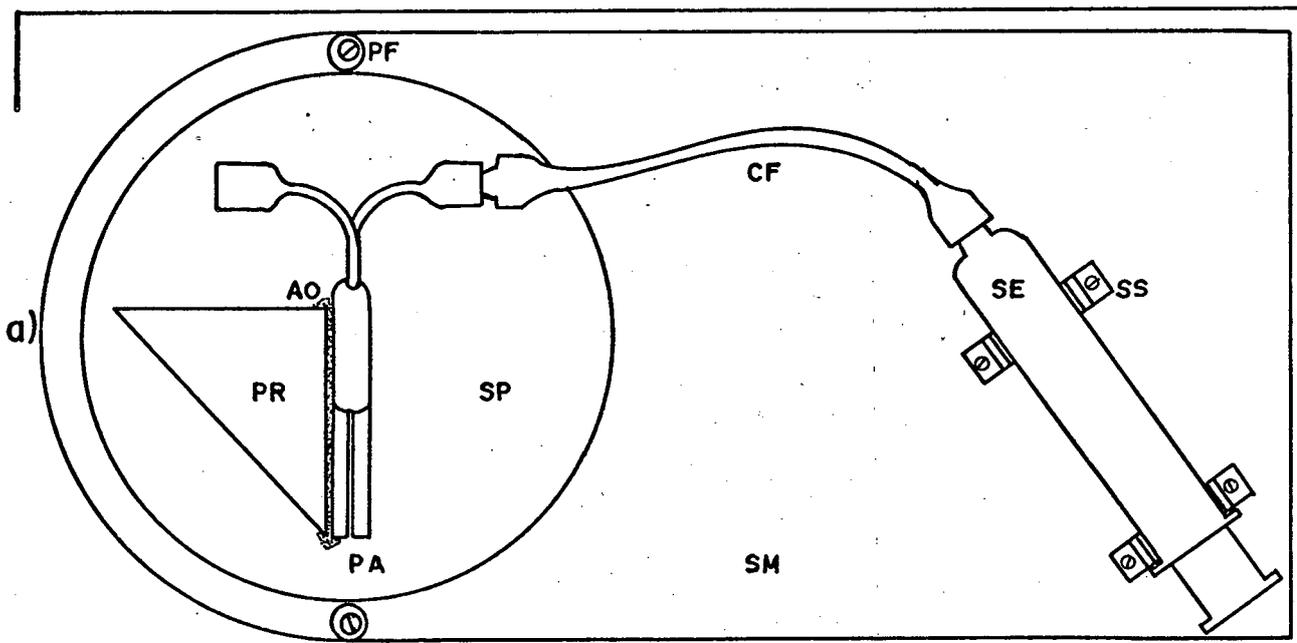
A adaptação consiste na substituição do sólido que deseja-se medir o índice de refração por um porta-amostra especial (cela) com cristal líquido liotrópico (CLL) e um dispositivo auxiliar para dar orientação ao CLL.

A cela (figura 15 a/b) é constituída por duas lâminas de vidro, afastadas por separadores, fixas entre si; um cilindro de vidro (difusor de luz) para dar uma boa iluminação no interior da cela; e duas agulhas que permitem o fluxo do CLL, o fluxo é feito em sistema aberto para a minimização dos refluxos caracterís-



- 1- ENCAIXE PARA FIXAÇÃO NA SERINGA
 2- PONTA PARA INTRODUÇÃO NO INTERIOR DO PORTA AMOSTRA
 3- ORIFÍCIO PARA ESCOAMENTO DO C.L.L.

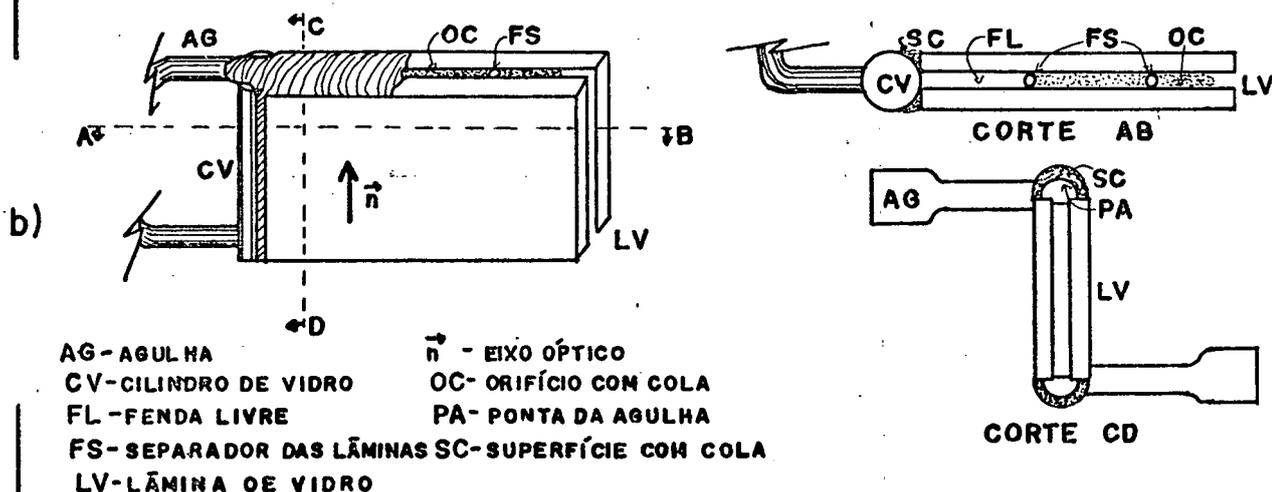
FIGURA 14 - Agulha de náilon desenvolvida.



AO - ACOPLAMENTO ÓPTICO
 CF - TUBO CONECTOR FLEXÍVEL
 PA - PORTA AMOSTRA
 PF - PARAFUSO DE FIXAÇÃO

SE - SERINGA
 SM - SUPORTE DE MADEIRA
 SP - SUPORTE DO PRISMA
 SS - SUPORTE DA SERINGA

PR - PRISMA



AG - AGULHA
 CV - CILINDRO DE VIDRO
 FL - FENDA LIVRE
 FS - SEPARADOR DAS LÂMINAS
 LV - LÂMINA DE VIDRO
 \vec{n} - EIXO ÓPTICO
 OC - ORIFÍCIO COM COLA
 PA - PONTA DA AGULHA
 SC - SUPERFÍCIE COM COLA

FIGURA 15 - Refratômetro de Pulfrich Adaptado. a) Sistema de fluxo; b) Detalhes do porta-amostra (cela).

ticos dos sistemas fechados.

O sistema de fluxo (figura 15a) é constituído por um suporte de madeira (SM) que é fixado, por parafusos (PF), na plataforma do espectrômetro goniômetro; uma seringa descartável (SE), presa à dois fixadores (SS) fixos no suporte de madeira, para fazer o fluxo do CLL através de pressão no êmbolo; e um tubo conector flexível (CF), que liga a seringa à cela, sua finalidade é minimizar as alterações da posição relativa entre a cela e o prisma de vidro (PR), oriundas do atrito com a seringa no instante de fazer fluxo.

A figura 16 mostra um diagrama esquemático do Refratômetro de Pulfrich.

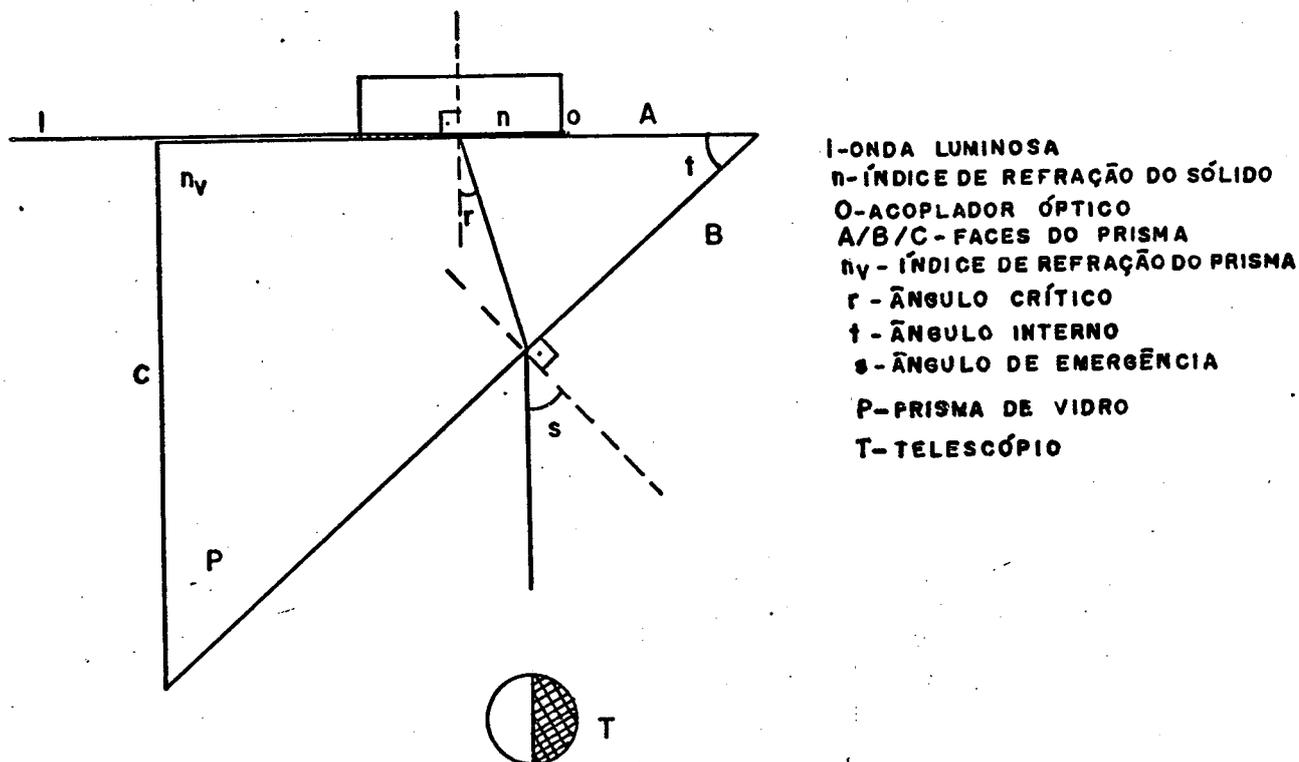


FIGURA 16 - Diagrama esquemático do Refratômetro de Pulfrich.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FIGUEIREDO, A. M. and AMARAL, L. O. Study of type in lyomesophases by X-ray diffraction. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 74: 109-19, 1981.
2. LAWRENCE, A. S. C. Lyotropic mesomorphism in lipid water systems. In: BROWN, G. H. Liquid crystals 2. New York, Gordon and Breach, c1969. pt. 1., p. 1-57.
3. PINTO, A. V. A. Propriedades ópticas e magnéticas em liomesofases nemáticas tipo I e tipo II. Tese (D. Sc) Instituto de Física - USP, São Paulo, 1984.
4. HAVEN, T.; RADLEY, K. and SAUPE, A. Refractive index and deuterium resonance measurements on nematic decylammoniumchloride, ammoniumchloride, water mixtures. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 75: 87-94, 1981.
5. FORREST, B. J. and REEVES, L. W. New lyotropic liquid crystals composed of finite nonspherical micelles. Amer. Chem. Soc., 81(1): 1-14, 1981.
6. DEMUS, D. and RICHTER, L. Textures do liquid crystals. New York, Verlag chemie, 1978.
7. WAHLSTROM, E. E. Optical crystallography. New York, J. Wiley, 1969.
8. FUJIWARA, F. et alii. In: MITTAL, K.L. Solution chemistry of surfactants. New York, Pergamon Press, 1979. v.1, p.63-79.
9. ROSEVEAR, F.B. The microscopy of the liquid crystalline neat and middle phases of soaps and synthetic detergents. J. Amer. Chem. Soc., 31: 628-39, 1954.
10. KELKER, H. History of liquid crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 21: 1-48, 1972.
11. CHARVOLIN, J.; LEVELUT, A. M. and SAMULSKI, E. T. Lyotropic nematics: molecular aggregation and susceptibilities. J. Phys. Lett., 40: L587-L592, 1979.
12. RADLEY, K. and SAUPE, A. The structure of lyotropic nematic decylammoniumchloride and bromide systems by PMR of monomethyltin complexes and by microscopic studies. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 44: 227-36, 1978.

13. RADLEY, K.; REEVES, L. W. and TRACEY, A. S. Effect of Counterion Substitution on the Type and Nature of Nematic Lyotropic Phases from Nuclear Magnetic Resonance Studies. J. Phys. Chem., **80**: 174-82, 1976.
14. AMARAL, L.O.; PIMENTEL, C.A. and TAVARES, M.R. Acta Cryst., **A34(54)**: 188, 1978.
15. AMARAL, L.O.; PIMENTEL, C.A.; TAVARES, M.R. and VANIN, J.A. Study of a magnetically oriented lyotropic mesophase. J. Chem. Phys., **71(7)**: 2940-45, 1979.
16. YU, L.J. and SAUPE, A. Observation of a Biaxial Nematic Phase in Potassium Laurate-1-Decanol-Water Mixtures. Phys. Rev. Lett., **45**: 1000-3, 1980.
17. LEITE, M. A. Diagramas de fases em sistemas liotrópicos, cloreto de octilamônio (COA) e brometo de decilamônio (BDA). Tese (M. Sc.) Curso de Pós-graduação em Físico-Química - UFSC, Florianópolis, 1986.
18. RIZZATTI, M. R. Diagramas de fases na região micelar nemática do sistema liotrópico cloreto de decilamônio (CDA), cloreto de amônia (NH₄Cl) e água. Tese (M. Sc.) Curso de Pós-graduação em Físico-Química-UFSC, Florianópolis, 1984.
19. RIZZATTI, M. R. and GAULT, J. D. Phase diagrams of the decylammonium chloride/ammonium chloride/water systems in the nematic micellar region. J. Colloid Interface Sci., **110(1)**: 258-62, 1986.
20. HARTSHORNE, N.H. and STUART, A. Crystals and the polarising microscope. London, Edward Arnold, 1970.
21. EKWALL, P. Composition, properties, and structure of liquid crystalline phases in systems of amphiphilic compounds. Adv. Liq. Cryst., **1**: 1, 1975.
22. GALERNE, Y. and MARCEROVV, J. P. Temperature behavior of the order-parameter invariants in the uniaxial and biaxial nematic phases of a lyotropic liquid crystal. Phys. Rev. Lett., **51(23)**: 2109-111, 1983.
23. FIGUEIREDO, A. M. Formação de agregados de micelas em cristais líquidos liotrópicos tipo I - estudo por difração de raio-X e outras técnicas. Tese (D. Sc.) Instituto de Física - USP, São Paulo, 1981.