

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SANTA CATARINA**

**CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**"ELABORAÇÃO E ANÁLISE DE DIAGRAMAS  
DE FASES NOS SISTEMAS SDS+H<sub>2</sub>O,  
(SDS+H<sub>2</sub>O)+DeOH E (SDS+H<sub>2</sub>O+DeOH)+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
COM AUXÍLIO DE MICROSCOPIA  
PETROGRÁFICA E REFRACTOMETRIA"**

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

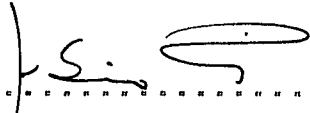
**CARMEM INÊS FELTRIN PEREIRA**

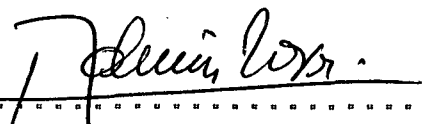
**FLORIANÓPOLIS  
SANTA CATARINA - BRASIL  
FEVEREIRO DE 1991**

ELABORAÇÃO E ANÁLISE DE DIAGRAMAS DE FASES DOS SISTEMAS SDS+H<sub>2</sub>O, (SDS+H<sub>2</sub>O)+DeOH E (SDS+H<sub>2</sub>O+DeOH)+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, COM AUXÍLIO DE MICROSCOPIA PETROGRÁFICA E REFRACTOMETRIA.

CARMEM INES FELTRIN PEREIRA

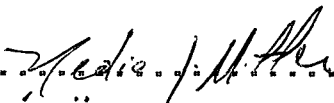
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.

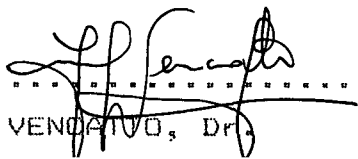
  
.....  
PROF. ÁBIO VALERIANO DE ANDRADES PINTO, Dr .  
ORIENTADOR

  
.....  
PROF. ADEMIR NEVES, Dr .  
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA

  
.....  
PROF. ÁBIO VALERIANO DE ANDRADES PINTO, Dr .

  
.....  
PROF. HÉDIO JOSÉ MÚLHER, Dr .

  
.....  
PROF. IVO VENÇATOVO, Dr .

À minha mãe Rosa  
À meu esposo Waldy  
e minha filha Hanna

#### IV

#### AGRADECIMENTOS

Ao Professor Abio Valeriano de Andrades Pinto pela eficiente orientação e pela atenção e responsabilidade demonstradas durante o trabalho.

Aos Professores Hédio José Mülher e Ivo Vencatto pelo aceite na composição da banca.

Ao Professor Hugo Aljandro Galhardo Olmedo pelo trabalho prestado na elaboração da síntese do anfifílico e purificação do decanol.

Aos coordenadores do curso Hédio José Mülher e Ademir Neves.

Aos colegas Alberto Aparecido Barbosa e Edson Lobo pela amizade e apoio prestados durante o trabalho.

Ao CNPq e CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

No presente trabalho elaboramos diagramas de fases de sistema liotrópicos, usando como surfactante Decilsulfato de Sódio (SDS). Partindo da concentração de 50%, em peso, de SDS e água tridestilada, determinamos uma concentração particular de existência de liomesofases (42,5% de SDS e 57,5% de H<sub>2</sub>O). Mantendo a razão da concentração (SDS/H<sub>2</sub>O) constante, passamos a adição de n-decanol (DeOH), para a formação do sistema ternário. Com base no diagrama de fase do sistema ternário, na região de maior estabilidade do nemático exibido pelo sistema, em temperatura, a razão (SDS+H<sub>2</sub>O)/DeOH foi escolhida para ser mantida constante quando da adição de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para a formação do sistema quaternário.

Em todos os diagramas as fases foram classificadas através de observação de texturas e com auxílio do microscópio petrográfico. Medidas refratométricas foram realizadas para as diferentes fases nemáticas e foram calculadas as birrefringências. Da análise destes resultados uma proposta é apresentada para a descrição da influência do DeOH e do Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sobre o sistema binário (SDS+H<sub>2</sub>O).

## VI

### ABSTRACT

With the objective to study, in isotropic mesophases, the influence of changing the components, we start with a binary system of sodium decyl sulfate, SDS, (50% by weight) and water,  $H_2O$ , (50% by weight). At concentration of 42,5% (SDS) and 57,5% ( $H_2O$ ) a stable lyomesophase was found thereafter.

Keeping the ratio (SDS/ $H_2O$ ) constant, n-decanol, (DeOH), was added to form a ternary system and the ternary phase diagram was determined.

From the phases diagram of the ternary system, we choose the point of maximum stability of the nematic lyomesophase, in temperature, and fix that ratio of concentration ((SDS +  $H_2O$ )/DeOH = 0,87 by weight) and then we formed a quaternary system by adding salt, ( $Na_2SO_4$ ).

The phases were classified by their texture using a polarizing microscope.

In the nematic phases the index of refraction were measured with a refractometer of the pulfrich type, and the birefringence was calculated.

An analysis of the results was made and some conclusions about the general influence of the components, (DeOH) and ( $Na_2SO_4$ ), on the phases are presented.

VII

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	- INTRODUÇÃO.....	1
	1.1 - CRISTAIS LÍQUIDOS.....	1
	1.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS	1
	1.3 - CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS..	4
	1.4 - MICELAS.....	4
	1.5 - MESOFASE LIOTRÓPICAS.....	5
	1.5.1 - FASE NEMÁTICA.....	5
	1.5.2 - FASE HEXAGONAL.....	7
	1.5.3 - FASE LAMELAR.....	7
	1.5.4 - FASES "GEL" E "COAGEL"..	7
	1.5.5 - FASE ISOTRÓPICA.....	9
	1.6 - TEXTURAS.....	9
	1.7 - OBJETIVOS.....	10
CAPÍTULO 2	- FUNDAMENTOS.....	11
	2.1 - MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA..	11
	2.1.1 - MEIOS ISÓTROPOS E ANISÓ-	
	TROPOS.....	11
	2.1.2 - OBSERVAÇÕES ORTOSCÓPICAS	
	E CONOSCÓPICAS.....	11
	2.1.3 - UNIAXIALIDADE.....	12
	2.1.4 - BIAXIALIDADE.....	17
	2.1.5 - ÍNDICES DE REFRAÇÃO.....	20
	2.2 - ESTABILIDADE TÉRMICA DO DECILSUL-	
	FATO DE SÓDIO EM SOLUCÕES.	
CAPÍTULO 3	- PARTE EXPERIMENTAL.....	24
	3.1 - MATERIAIS UTILIZADOS.....	24
	3.1.1 - LIMPEZA DOS MATERIAIS...	24
	3.2 - SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS.....	24
	3.2.1 - MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO	
	DECILSULFATO DE SÓDIO...	25
	3.2.2 - SULFATO DE SÓDIO.....	26

VIII

3.2.3 - N-DECANOL.....	26
3.2.4 - ÁGUA TRIDESTILADA.....	26
3.3 - MÉTODO EXPERIMENTAL.....	27
3.2.1 - MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	27
3.4 - TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ÓPTICA.	28
3.4.1 - OBSERVAÇÃO MICROSCÓPICA E DETERMINAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASE.....	28
3.4.2 - OBSERVAÇÕES ORTOSCÓPICAS	28
3.4.3 - OBSERVAÇÕES CONOSCÓPICAS	30
3.5 - SISTEMAS ESTUDADOS.....	30
3.5.1 - SISTEMA BINÁRIO.....	30
3.5.2 - SISTEMA TERNÁRIO.....	31
3.5.3 - SISTEMA QUATERNÁRIO.....	32
3.6 - MEDIDAS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO	32
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS.....	35
4.1 - FASES IDENTIFICADAS.....	35
4.1.1 - DIAGRAMAS DE FASES.....	35
4.1.1.1- SISTEMA BINÁRIO.....	35
4.1.1.2- SISTEMA TERNÁRIO.....	36
4.1.1.3- SISTEMA QUATERNÁRIO..	38
4.2 - EXISTÊNCIA DA BIAXIALIDADE.....	39
4.3 - SINAL ÓPTICO.....	41
4.4 - ÍNDICES DE REFRAÇÃO E BIRREFRIN- GÊNCIA.....	41
CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO.....	43
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO.....	53
CAPÍTULO 7 - SUGESTÃO.....	54
BIBLIOGRAFIA.....	55



## INDICE DE FIGURAS

FIGURA	1	.....	3
FIGURA	2	.....	6
FIGURA	3	.....	8
FIGURA	4	.....	14
FIGURA	5	.....	16
FIGURA	6	.....	18
FIGURA	7	.....	21
FIGURA	8	.....	37
FIGURA	9	.....	40
FIGURA	10	.....	47
FIGURA	11	.....	51
FIGURA	12	.....	52

INDICE DE QUADROS

QUADRO	1	.....	34
QUADRO	2	.....	34
QUADRO	3	.....	42
QUADRO	4	.....	42
QUADRO	5	.....	42
QUADRO	6	.....	44
QUADRO	7	.....	44

## CAPITULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1 CRISTAIS LIQUIDOS

O estado sólido cristalino representa um estado da matéria no qual existe ordem posicional e orientacional, de longo alcance e a três dimensões, entre seus átomos e /ou moléculas constituintes.

O estado líquido é caracterizado pela ausência de ordenamento de longo alcance entre seus átomos e/ou moléculas constituintes.

O estado líquido-cristalino é caracterizado por apresentar um estado intermediário entre o sólido e o líquido. Esse estado intermediário exhibe a fluidez dos líquidos e as propriedades anisotrópicas ópticas, elétricas, magnéticas etc... comumente presente nos sólidos cristalinos. Um composto que apresente tal estado intermediário é denominado de mesomórfico, e suas fases intermediárias referem-se às mesofases.

Os cristais líquidos são classificados em dois grupos: Cristais Líquidos Termotrópicos (C.L.T.) e Cristais Líquidos Liotrópicos (C.L.L.)<sup>1</sup>.

#### 1.2 CRISTAIS LIQUIDOS TERMOTROPICOS

Os cristais líquidos termotrópicos têm como parâmetro determinante, na formação da mesofase, a temperatura. A unidade estrutural é a molécula, que tem como característica a sua forte anisotropia.

Os cristais líquidos termotrópicos são classificados como: nemáticos, colestéricos e esméticos.

A fase nemática não apresenta ordem posicional de longo alcance, porém apresenta ordem orientacional. As moléculas tendem a ser paralelas ao seu eixo maior, cuja direção média é representada por um vetor unitário chamado de diretor ( $\bar{n}$ ). Os centros de massa das moléculas estão distribuídos ao acaso<sup>1</sup>. (fig.1.a)

A fase colestérica apresenta, localmente, uma estrutura que pode ser vista como nemática. Em cada plano colestérico as moléculas tendem a ser paralelas entre si<sup>2</sup>. A direção preferencial representada pelo diretor ( $\bar{n}$ ) varia formando um ângulo entre planos consecutivos, gerando o aparecimento de uma estrutura helicoidal ao longo da direção perpendicular aos planos que contêm as moléculas<sup>3</sup>. (fig.1.b)

Na fase esmética, as moléculas estão dispostas em camadas podendo, complementarmente, apresentarem alguma ordem orientacional no interior da camada. Dentro da camada as moléculas podem estar arranjadas de várias maneiras dando origem a diferentes tipos de esméticos. (fig. 1-c, 1-d)

Os tipos mais comuns de esméticos são: esmético A ( $S_A$ ), esmético B ( $S_B$ ) e esmético C ( $S_C$ ).

Na fase esmética A ( $S_A$ ) as moléculas estão estratificadas sendo, em média, paralelas entre si e normais em relação à camada, mas dentro da camada a ordem posicional é irrelevante. (1-c)

A fase esmética B ( $S_B$ ) apresenta correlação entre os centros de massa das moléculas, possuindo um arranjo hexagonal.

Na fase esmética C ( $S_C$ ), as moléculas estão inclinadas formando um ângulo em relação à normal da camada. E não apresenta correlação posicional entre os centros de massa das moléculas dentro da camada. (1-d)

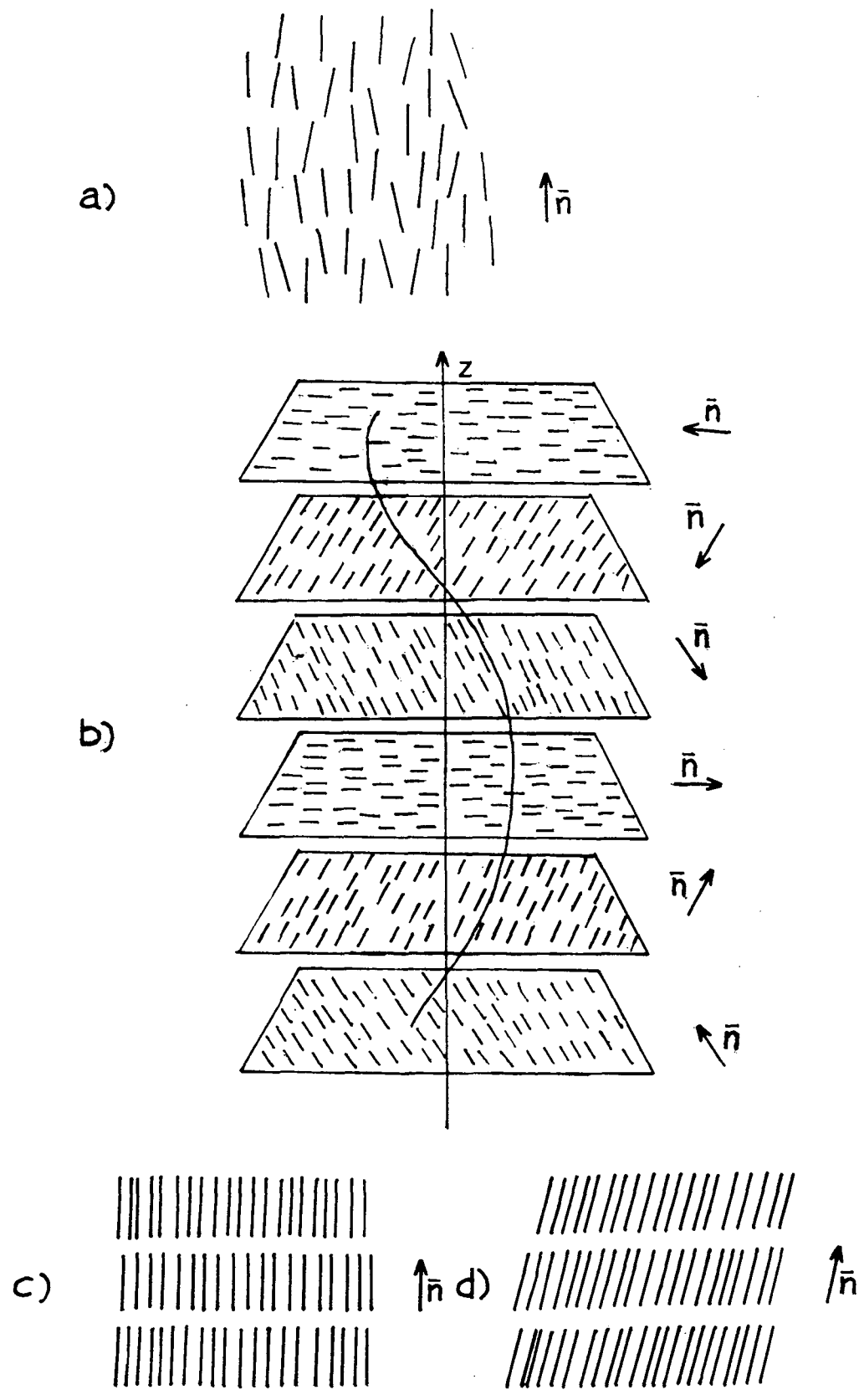


FIGURA 1 - Mesofases termotrópicas

- 1.a) Nemática
- 1.b) Colestérica
- 1.c) Esmética A
- 1.d) Esmética C

### 1.3 - CRISTAIS LIQUIDOS LIOTROPICOS

Os cristais líquidos liotrópicos são sistemas caracterizados por apresentarem dois, três ou mais componentes, sendo que pelo menos um deles possui propriedades anfifílicas (uma molécula anfifílica caracteriza-se por apresentar uma parte polar e outra apolar), e o outro é um solvente, comumente a água ou um líquido orgânico. Considera-se que é o solvente quem dota a mesofase de seu caráter liotrópico<sup>4</sup>. Os demais componentes, em geral um sal e/ou um álcool, são utilizados para particularizar características desejáveis ao sistema.

O parâmetro indutor do mesomorfismo é a concentração dos componentes.

A unidade estrutural é a micela (agregado de moléculas anfifílicas).

De acordo com suas propriedades físicas os cristais líquidos liotrópicos classificam-se em nemáticos ou convencionais. Essa classificação depende da sensibilidade orientacional a campos magnéticos.

A mesofase nemática, normalmente formada por sistemas ternários ou quaternários, orienta-se espontaneamente na presença de um campo magnético<sup>1</sup>.

As fases convencionais, geralmente formadas por sistemas binários, não se orientam espontaneamente na presença de um campo magnético<sup>1</sup>.

### 1.4 - MICELAS

As micelas podem ser definidas como agregados de moléculas anfifílicas que se formam a partir de uma certa concentração de anfifílico, quando se adiciona o anfifílico a um solvente.

A formação de micelas depende principalmente da concentração do anfifílico. Para baixas concentrações do

anfifílico, as moléculas no solvente encontram-se dispersas e somente a partir de uma dada concentração as moléculas se agrupam formando as micelas. A concentração mínima para que ocorra a formação de micelas é chamada de concentração micelar crítica (CMC). Para concentrações pouco acima da CMC, as micelas são de forma esférica. Quando a concentração aumenta as propriedades das soluções indicam mudanças na forma micelar<sup>5</sup>.

## 1.5 - MESOFASES LIOTRÓPICAS

### 1.5.1 - FASE NEMÁTICA

A denominação nemático em liotrópicos, deve-se ao fato deste orientar-se na presença de campos magnéticos, e sua textura ser semelhante à mesofase nemática dos termotrópicos, quando observada em microscopia de luz polarizada<sup>6</sup>. De acordo com suas propriedades orientacionais, os nemáticos classificam-se em tipo 1 e tipo 2<sup>7</sup>. Em relação à anisotropia diamagnética, definida como  $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ , o tipo 1 orienta-se com o diretor ( $\bar{n}$ ) paralelo ao campo magnético,  $\Delta\chi > 0$ . O tipo 2 orienta-se com o diretor ( $\bar{n}$ ) perpendicularmente ao campo magnético, e  $\Delta\chi < 0$ .

A forma micelar para o nemático tipo 1, geralmente é representada por cilindros, sendo denominada de nemático-cilíndrica Nc (fig 2.d). A forma micelar para o nemático tipo 2, geralmente é em forma de discos, e classificada como nemático-discótica Nd<sup>1,8</sup>. (fig 2.c)<sup>8</sup>

Uma fase intermediária entre Nc e Nd, foi constatada por Saupe<sup>9</sup>, em sistemas ternários, denominada de nemático biaxial (Nbx), cuja forma micelar não é conhecida.

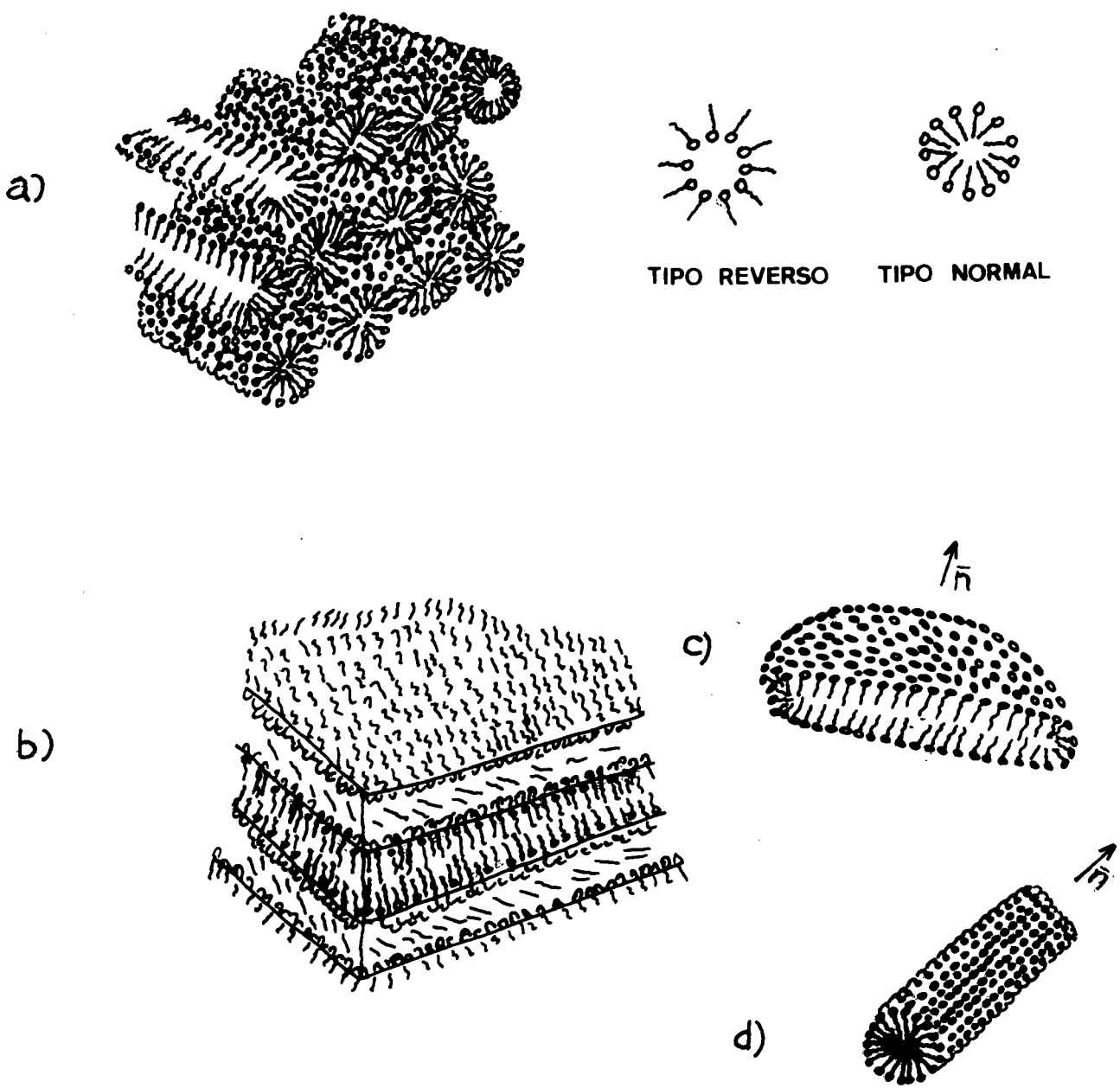


FIGURA 2 - Fases liotrópicas

2.a) Hexagonal

2.b) Lamelar

2.c) Micela-discótica

2.d) Micela-cilíndrica



### 1.5.2 - FASE HEXAGONAL

A unidade básica da fase hexagonal, classificada como normal ou reversa, é formada por micelas em forma de cilindros. (fig 2.a)

Na fase hexagonal normal a parte orgânica (cadeia carbônica) da molécula é direcionada para o centro do cilindro e a parte iônica ( grupo polar) está situada na superfície externa do cilindro<sup>1º</sup>. Na fase hexagonal reversa, a parte iônica da molécula encontra-se direcionada para o centro do cilindro.

A fase hexagonal não flui sob a ação da gravidade.

### 1.5.3 - FASE LAMELAR

A fase lamelar apresenta duplas camadas de anfifílico, alternadas com camadas de água. As moléculas estão, em média, paralelas entre si dentro das camadas e perpendicular à superfície da camada(fig.2.b). A espessura da bicamada é geralmente pelo menos duas vezes o comprimento da molécula e decresce com o aumento da temperatura e da concentração de água<sup>1º</sup>.

A fase lamelar possui uma fluidez relativa podendo fluir sob ação de seu próprio peso<sup>º</sup>.

### 1.5.4 - FASES "GEL" E "COAGEL"

As fases "gel " e "coagel" ocorrem em sistema, nos quais pelo menos parte dos componentes presentes podem estar no estado sólido.

A região de ocorrência destas fases acontecem abaixo da linha Tc, representada na fig. 3 (Tc indica a compressão do ponto de fusão do anfifílico pela água. Para temperaturas superiores de Tc, o anfifílico apresenta sistemas líquido ou líquido-cristalino. Em temperaturas

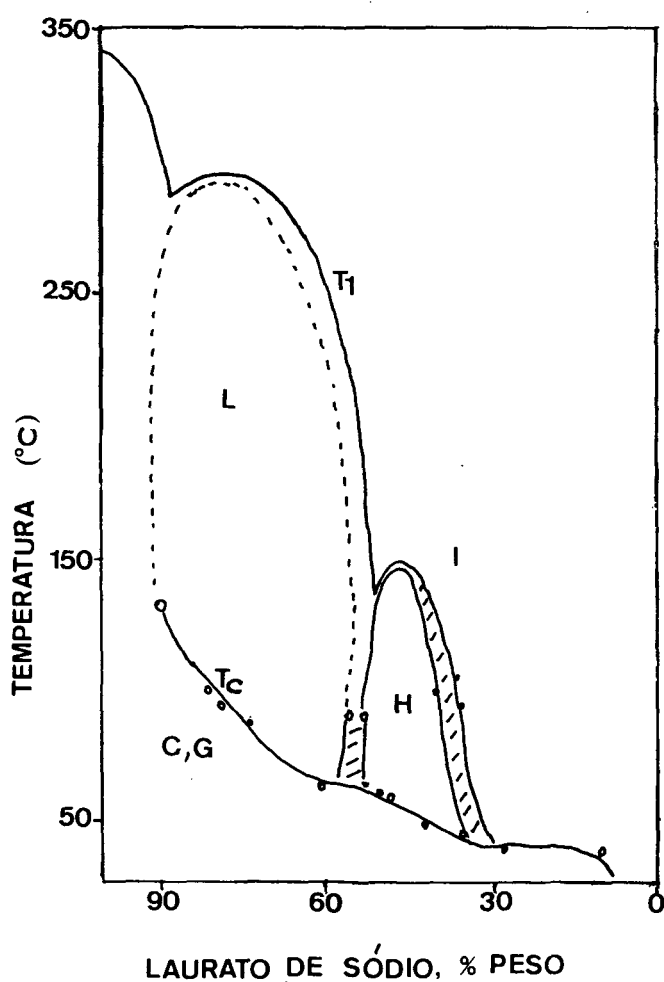


FIGURA 3 - Diagrama de fase do sistema binário, com Laurato de Sódio e água<sup>(5)</sup>

L - Fase lamelar

I - Solução isotrópica

H - Fase hexagonal

C,G - Presença das fases "coagel" ou "gel"

abaixo de  $T_c$ , o anfifílico retém, pelo menos em parte, o estado cristalino)<sup>11</sup>.

Uma mistura de anfifílico e água, quando fortemente aquecida e após resfriada abaixo da temperatura  $T_c$ , pode apresentar duas aparências diferentes. Num dos casos aparece como uma massa opaca sendo tratado como "coagel", no outro uma gelatina transparente, definida como "gel"<sup>11</sup>.

A formação da "fase gel" em sistemas de anfifílico e água depende da natureza do anfifílico. Pode ocorrer que um estado líquido-cristalino passe diretamente para a fase "coagel" não formando a fase "gel"<sup>11</sup>.

#### 1.5.5 - FASE ISOTROPICA

A Fase isotrópica aparece frequentemente em sistemas anfifílicos binários e ternários<sup>4</sup>.

Na fase isotrópica não existe qualquer ordem de longo alcance.

A fase isotrópica não exhibe birrefringência, o que pode ser verificado através do microscópio entre polarizadores cruzados<sup>4</sup>.

#### 1.5.6 - TEXTURAS

Os cristais líquidos apresentam diferentes mesofases que podem ser identificadas através das texturas.

A observação de texturas, para identificação de mesofases ao microscópio, fundamenta-se no reconhecimento de defeitos estruturais característicos de cada fase.

O trabalho de Demus<sup>12</sup> é muito útil no auxílio do reconhecimento de texturas. Porém, esse trabalho limita-se somente aos cristais líquidos termotrópicos. Todavia, devido à similaridade entre os termotrópicos e liotrópicos, o trabalho de Demus pode ser usado para auxiliar na identificação das mesofases liotrópicas<sup>1</sup>.

## OBJETIVOS

O propósito deste trabalho é investigar o comportamento dos sistemas; binário, ternário e quaternário.

-elaborar diagrama de fase do sistema binário SDS/H<sub>2</sub>O;

-elaborar diagrama de fase do sistema ternário SDS/H<sub>2</sub>O/DeOH;

-elaborar diagrama de fase do sistema quaternário SDS/H<sub>2</sub>O/DeOH/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Os diagramas de fase serão apresentados como função da concentração e da temperatura e obtidos pelo exame de texturas no microscópio de luz polarizada.

Com base nos diagramas de fase:

-estudar o comportamento da transição N<sub>c</sub> (nemático cilíndrico) - N<sub>d</sub> (nemático discótico);

-estudar o acondicionamento de amostras que permitam examinar figuras de interferência;

-investigar a existência da liomesofase nemático biaxial(N<sub>bx</sub>) na transição N<sub>c</sub> - N<sub>d</sub>, em concentração e temperatura, no sistema quaternário;

-medir os índices de refração e calcular as birrefringências para os sistemas binário, ternário e quaternário.

## CAPITULO 2

### FUNDAMENTOS

#### 2.1 MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA

##### 2.1.1 MEIOS ISÓTROPOS E ANISÓTROPOS

Nos meios isótipos as ondas de luz monocromáticas propagam-se com velocidade igual em todas as direções (único índice de refração). As ondas de luz, exceto em condições específicas, isto é quando são polarizadas parcialmente pela reflexão ou refração, não são forçadas a se propagarem no meio, com direções particulares de vibrações, podendo ser consideradas não polarizadas. Exemplo: cristais do sistema cúbico.

Nos meios anisótipos a velocidade de propagação (ou índice de refração) de uma onda eletromagnética monocromática, depende da direção de propagação em relação ao eixo óptico, e têm duas direções perpendiculares de vibração entre si.

São exemplos de meios anisótipos: os cristais do sistema tetragonal, hexagonal, ortorrômbico, monoclinico, triclínico e fases mesomórficas<sup>1</sup>.

Os sistemas cristalinos admitem subdivisao das anisotropias em uniaxial (hexagonal, tetragonal e trigonal) e biaxial (ortorrômbico, monoclinico e triclinico).

##### 2.1.2 OBSERVAÇÕES ORTOSCÓPICAS E CONOSCÓPICAS

Um dos métodos utilizados para o estudo dos cristais anisótipos é a microscopia de luz polarizada. O microscópio de polarização possui, além de uma platina circular graduada giratória, um analisador e um polarizador.

Um cristal anisótropo, quando observado em um microscópio de polarização, com iluminação paralela e polarizadores cruzados, pode apresentar cores iridescentes que dependem da orientação, espessura, birrefringência e absorção seletiva do fragmento.

A utilização de um feixe de luz fortemente convergente no microscópio de polarização transforma-o num conoscópio, permitindo examinar um cristal em várias direções ao mesmo tempo. Esta imagem multidirecional e simultânea é denominada de figura de interferência. A figura de interferência consiste de uma série de anéis concêntricos (curvas isocromáticas), que são coloridos no caso de luz branca e alternados com luz e escurecimento (negro) para a luz monocromática, simetricamente dispostos em torno do eixo óptico (uniaxial), quando se tem uma figura de interferência centrada. Justapostos aos anéis concêntricos a figura apresenta dois ramos negros (isogiras). A forma e posição relativa das isogiras, no campo do microscópio, depende da axialidade e posição do cristal, em relação ao eixo óptico do microscópio<sup>1</sup>.

Para observações em cristais líquidos utiliza-se a iluminação ortoscópica na identificação das mesofases. A iluminação conoscópica é usada para determinação do sinal óptico e a classificação da uni ou biaxialidade, tendo como condição que a amostra esteja alinhada.

### 2.1.3 - UNIAXIALIDADE

Os cristais uniaxiais caracterizam-se por apresentar uma única direção de propagação, em que as ondas eletromagnéticas monocromáticas se deslocam com a mesma velocidade. Essa direção particular é chamada de eixo óptico. Para cada comprimento de onda de luz incidente, em qualquer direção não paralela ao eixo óptico, um cristal uniaxial apresenta dois índices de refração principais, ou

seja, há duas velocidades de propagação. Outra característica dos cristais uniaxiais é que a polarização das ondas ocorre de forma plana e perpendicular entre si<sup>12</sup>.

A mudança do índice refrativo com a direção em que a onda se propaga pode ser visualizada pelo uso de uma indicatriz uniaxial. A indicatriz é representada por um elipsóide de revolução, onde cada raio vetor do elipsóide representa uma direção de propagação e seu módulo é proporcional ao índice de refração para tal direção<sup>13</sup>fig.4.

As ondas que vibram em um plano paralelo aos raios da secção equatorial circular (perpendiculares ao eixo óptico), denominam-se de ondas ordinárias(o). As ondas que vibram em um plano contendo a direção de propagação e incluindo o eixo óptico, denominam-se de ondas extraordinárias(e).

A birrefringência de um cristal é definida como a diferença numérica entre seus índices de refração extraordinário( $n_e$ ) e ordinário( $n_o$ ), e o valor máximo será dado por:  $\Delta n = n_e - n_o$ . (2.1)

Um cristal uniaxial pode ser classificado através do sinal de sua birrefringência. Os cristais uniaxiais são positivos quando o índice de refração para as ondas extraordinárias for maior do que para as ondas ordinárias, neste caso temos:  $\Delta n > 0$ , (fig 4.a.). E são negativos se o índice de refração para as ondas extraordinárias for menor do que para ondas ordinárias, e  $\Delta n < 0$  (fig 4.b.).

No microscópio, a determinação do sinal óptico de um cristal birrefringente pode ser realizada com auxílio de acessórios chamados compensadores. Estes dispositivos, feitos de material birrefringente (em geral quartzo, gipso ou mica), são construídos sob a forma de placas, de tal modo que a luz, ao atravessá-los, geralmente estará dividida em dois conjuntos de ondas vibrando em planos perpendiculares entre si. Tendo em conta as

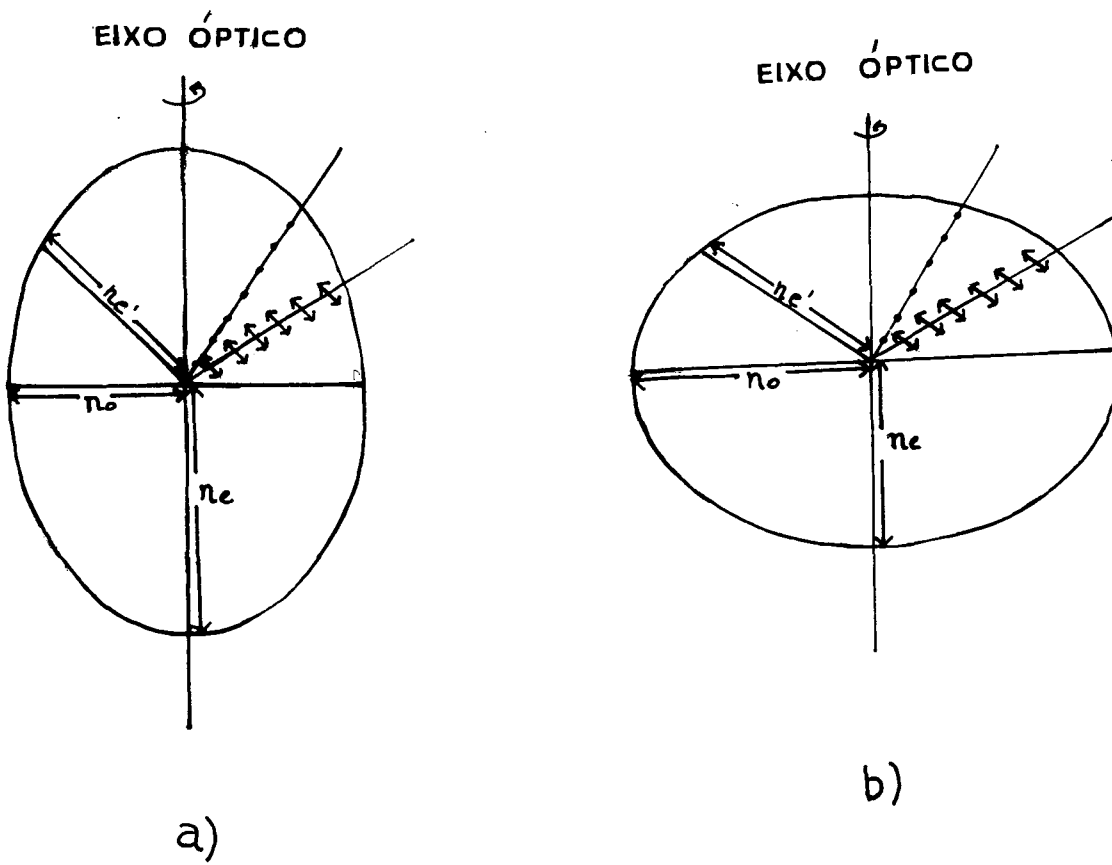


FIGURA 4 - 4.a) Indicatriz uniaxial positiva  
4.b) Indicatriz uniaxial negativa



diferenças de índices de refração do material usado no compensador é possível distinguir os componentes dos conjuntos de ondas em rápidos e lentos. Convencionalmente o componente rápido está associado ao menor índice de refração enquanto o componente lento ao maior índice de refração do compensador<sup>14</sup>

Em particular, o compensador de gipso é constituído de uma placa de espessura conveniente (de modo a se obter a cor de interferência vermelha de primeira ordem). Esta é montada sobre um suporte de metal de tal forma que a direção de vibração do componente rápido (de menor índice de refração) seja paralela à direção de maior extensão do suporte metálico. Um tal dispositivo produzirá um retardo de 5500  $\text{Å}$  entre os componentes rápido e lento do conjunto de onda que o atravessar. Este retardo constante, introduzido pelo compensador de gipso, poderá produzir efeitos aditivos ou subtrativos (em relação à ordem da cor de interferência) dependendo da orientação relativa do cristal anisótropo que se lhe interpor. Como regra geral ocorrerá: adição quando a direção de vibração lenta do compensador coincidir com a direção de vibração do cristal em exame; e subtração quando a direção de vibração lenta do compensador estiver em ângulo reto com a direção lenta do cristal.

Ao examinar os casos particulares, onde se deseje determinar o sinal óptico de um determinado meio birrefringente com figuras de eixo óptico, tem-se duas possibilidades de interesse: Numa delas, considera-se o eixo óptico do cristal paralelo ao eixo óptico do microscópio. Analisando a "fig. 5, a luz emergindo em qualquer ponto sobre o círculo interrompido consiste em dois componentes: o extraordinário(e) contendo ondas em um plano cujo traço é uma linha radial; e o ordinário(o) contendo ondas vibrando em um plano cujo traço é tangente ao círculo"<sup>14</sup>. Insere-se uma placa de gipso no microscópio "de modo que sua direção rápida fica nos quadrantes 2 e 4 paralelos aos traços do planos de vibração dos componentes extraordinários. Nos

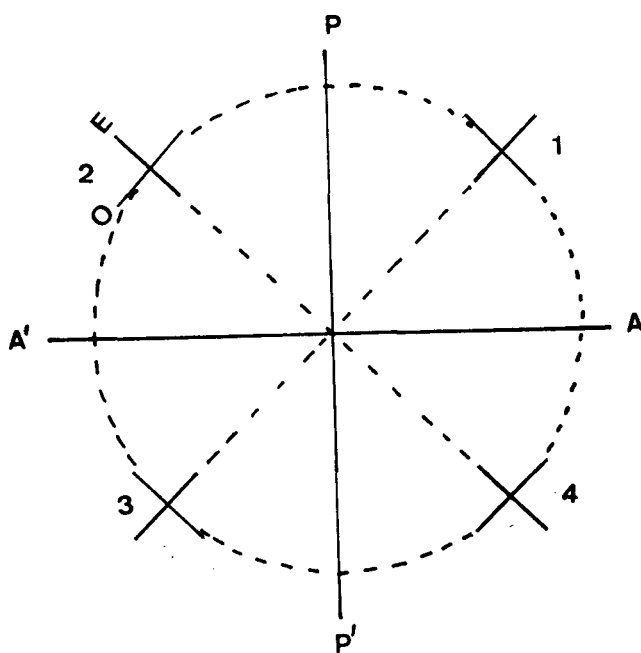


FIGURA 5 - Traços dos planos de vibração dos componentes ordinários e extraordinários nas figuras de interferência de eixo óptico uniaxiais  
P, P' - Polarizador  
A, A' - Analisador

quadrantes 1 e 3 a direção rápida da placa de gipso é paralela aos traços dos planos de vibração dos componentes ordinários. Nos cristais positivos, as ondas dos componentes extraordinário são mais lentas do que as dos componentes ordinários. Os efeitos da introdução de uma placa de gipso faz o vermelho da placa descer em ordem, para o amarelo, nos quadrantes 2 e 4. Nos quadrantes opostos, 1 e 3, os componentes rápidos são paralelos tanto na placa de gipso quanto no cristal, e a cor da placa sobe para o azul." Nos cristais negativos, os efeitos da inserção da placa de gipso são opostos àqueles obtidos nos cristais positivos.

Na outra possibilidade considera-se que o eixo óptico do cristal esteja perpendicular ao eixo óptico do microscópio.

Para determinação do sinal óptico gira-se a platina do microscópio até a posição de extinção e logo a seguir para posição de 45 graus. Neste caso, usado iluminação conoscópica, aparecem figuras do tipo relâmpago. A figura do tipo relâmpago apresenta uma cruz negra mal definida que separa-se em dois segmentos difusos e abandonam o campo do microscópio nos quadrantes que contém o eixo óptico.

Se o componente rápido da placa do cristal coincide com o componente rápido na placa de gipso, a cor da placa sobe em ordem para o azul. Se o componente lento do cristal é paralelo ao componente rápido da placa de gipso, a cor da placa desce em ordem para o amarelo<sup>15</sup>.

#### 2.1.4 - BIAXIALIDADE

Os cristais biaxiais caracterizam-se pelo fato de possuírem duas direções ao longo das quais a velocidade de normal à frente de onda é constante, para luz monocromática.

Os cristais biaxiais apresentam três índices refrativos principais. As relações entre os índices de

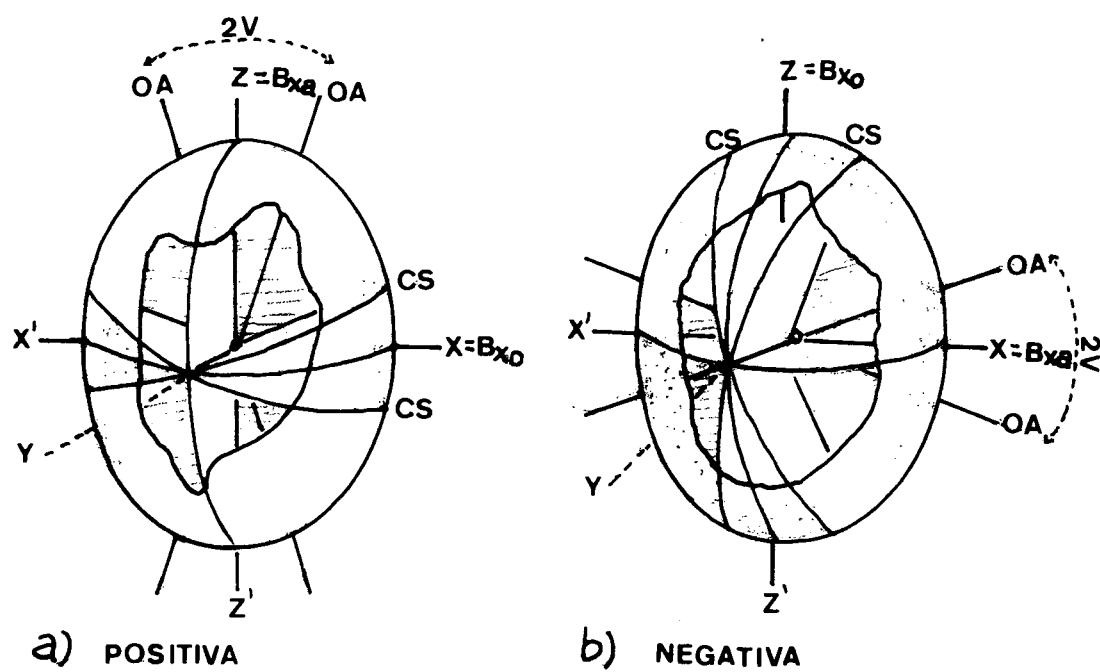


FIGURA 6 - Indicatrizes biaxiais. OA, eixo óptico; CS, seção circular; Bxa, bisettriz aguda; Bxo, bisettriz obtusa.

refração são representadas por uma indicatriz biaxial (fig.6). A indicatriz biaxial é representada por um elipsóide de três eixos e com três planos de simetria, de tal forma que os três índices de refração principais são iguais aos três semi-eixos, OX, OY, OZ, perpendiculares entre si. Os índices de refração são chamados de  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$ , onde  $n_x$  é chamado de índice mínimo,  $n_y$  de índice intermediário e  $n_z$  de índice máximo<sup>10</sup>.

O ângulo óptico  $2V$  é o ângulo menor (agudo) entre os eixos ópticos, definidos como OA da figura 6 situado no plano XZ (plano óptico). E quando as melápodas (áreas escuras ao redor dos pontos de emergência dos eixos ópticos da figura de interferência) estão presentes no campo do microscópio, é possível determinar valores para o ângulo  $2V$ . Nos cristais positivos, o ângulo óptico é dividido ao meio pelo eixo Z da indicatriz. O eixo z é descrito como sendo a bissetriz aguda (fig 6.a). Nos cristais negativos, X é a bissetriz aguda (fig 6.b). O eixo que divide o ângulo maior entre os eixos ópticos é descrito como sendo a bissetriz obtusa. CS é definida como seção circular (fig 6). As seções circulares da indicatriz biaxial passam pelo eixo Y, os eixos ópticos são perpendiculares às seções circulares.

Os valores do ângulo  $2V$  podem ser determinados através da seguinte equação:

$$D = k \operatorname{sen} (E) ; \operatorname{sen} (E) = B \operatorname{sen} (V) \quad (2.2)$$

D representa a metade da distância entre as melápodas, medidas numa escala micrométrica.

K representa uma constante (comumente chamada de constante de Mallard) cujo valor depende da abertura numérica da objetiva e do número de divisões da escala micrométrica correspondente ao diâmetro do campo visível<sup>10</sup>.

B índice de refração intermediário do cristal.

V é o ângulo formado entre a bissetriz aguda e qualquer um dos dois eixos.

E é a metade do ângulo aparente, devido a refração dos raios ao passar de um meio para outro (cristal/ar).

A determinação de sinal óptico dos cristais biaxiais pode ser feita por método semelhante ao dos cristais uniaxiais.

### 2.1.5 - ÍNDICES DE REFRAÇÃO

O Refratômetro de Fulfrich adaptado (RFA) é um dos instrumentos utilizados para as medidas dos índices de refração. O princípio de funcionamento do refratômetro está baseado em ângulos limites como descrito a seguir: coloca-se uma superfície plana de uma placa de cristal de índice de refração desconhecido, sobre uma face de um prisma. Uma gota de óleo de índice de refração alto é usada na interface placa/face, para remover a película de ar no contato. Para se obter resultados nas medidas dos índices de refração é necessário que o prisma tenha índice de refração maior do que o da substância a ser medida. Faz-se incidir um feixe de luz monocromática (i) paralelamente à direção de face (M) do prisma (fig.7), onde se encontra o cristal do qual se deseja determinar o índice de refração.

Quando a luz passa de um meio de índice de refração menor do que o do prisma ela refrata-se penetrando no prisma. Considerando a relação entre os índices de refração da placa e do prisma, mais o comprimento de onda da luz monocromática, nenhum raio luminoso com ângulo de refração superior ao ângulo limite poderá passar através do prisma.

Observando-se através de um telescópio, ver-se-á uma divisão claro/escuro, no campo do telescópio. A posição da linha divisória (claro/escuro) determina o ângulo de emergência em relação à normal à face N.

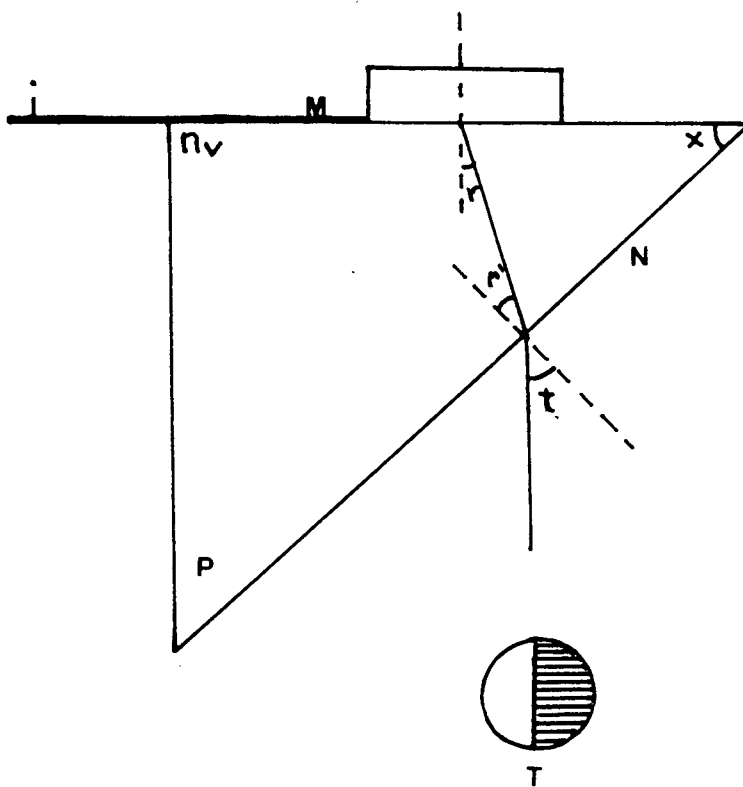


FIGURA 7 - Seção transversal do refratômetro de Fulfrich esquematizado

Os ângulos obtidos da leitura na posição claro/escuro, associado ao ângulo interno do prisma e ao índice de refração do prisma permitem o cálculo de índices de refração através da seguinte equação:

$$n = n_v (x - \text{sen}^{-1}(\text{sen } t/n_v)), \text{ onde:} \quad (2.3)$$

$n_v$  = índice de refração do prisma

$x$  = ângulo interno do prisma

$t$  = ângulo de emergência

O método descrito é adaptável às medidas dos índices de refração em mesofases, através do encapsulamento das amostras em celas planas. As leituras das frentes claro/escuro associadas aos raios extraordinário e ordinário no meio anisótropo, são feitas com auxílio de um polarizador acoplado à ocular do telescópio, e usando uma escala goniométrica.

## 2.2 - ESTABILIDADE TÉRMICA DO DECILSULFATO DE SÓDIO EM SOLUÇÕES.

Soluções nemáticas liotrópicas têm alcançado muito interesse desde a sua descoberta por Lawson e Flautt<sup>17</sup>. Muitas outras variedades de composições foram descobertas e desenvolvidas por Radley e Reeves<sup>7,18</sup>.

Sistemas ternários como descritos por Radley e Reeves, com decilsulfato de sódio, decanol e óxido deutério, origina a fase conhecida como nemática tipo 1, entre 28°C e 45°C<sup>19</sup>. Elevando-se a temperatura, dessa fase, acima da ambiente por várias horas, e logo a seguir abaixando a temperatura, observa-se que a textura no final mostra modificações, comparando-a com a textura inicial. A elevação na temperatura da amostra pode promover hidrólise de decilsulfato de sódio, deteriorando-a. A medida que a temperatura aumenta o tempo para ocorrer hidrólise diminui e



para temperaturas acima de 80 °C, o processo de hidrólise é muito rápido<sup>19</sup>.

O efeito de hidrólise em relação ao tempo, no decilsulfato de sódio, observados em sistemas ternários para diferentes temperaturas é registrado pela mudança do PH, na amostra. Para temperatura de 45 °C ou pouco acima, a hidrólise não é significativa num período de 48 horas. Para temperaturas de 80 °C o efeito começa a pronunciar-se após 6 a 9 horas. E numa temperatura de 105 °C o processo de hidrólise se acentua após 6 horas e se completa rapidamente<sup>19</sup>.

## CAPITULO 3

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1- MATERIAIS UTILIZADOS

No processo de preparação das amostras foram utilizados os seguintes materiais: Tubos de cultura com tampas de baquelite com rosca, seringas, agulhas e fita teflon.

##### 3.1.1-LIMPEZA DOS MATERIAIS

Os tubos de cultura, inicialmente, foram lavados com detergente comum, após mergulhados em solução EXTRAN (MERCK), por 24 horas. Retirados da solução, foram enxaguados e colocados a ferver em água destilada por uma hora. A seguir foram secados em uma estufa a aproximadamente 75 °C. Retirados da estufa foram acondicionados em vidros limpos com tampa de rosca.

Os capilares utilizados eram novos e considerados limpos, porém antes de seu uso, um tratamento térmico (limpeza a rubro), sempre se fez presente. Esse tratamento térmico consiste em passar o capilar através da chama de uma lamparina por duas ou três vezes, tomando cuidado para não ocorrer deformações nas paredes, alterando assim a geometria dos capilares.

#### 3.2- SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes compostos:

-Decilsulfato de sódio (SDS);  
Fórmula molecular  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SO}_4\text{Na}$ ;  
Massa molecular 260 g.

-Sulfato de sódio (sal);  
Fórmula molecular  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  
Massa molecular 142 g.

-n-decanol (DeOH);  
Fórmula molecular  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OH}$ ;  
Massa molecular 158 g.

- Água tridestilada;  
Fórmula molecular  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
Massa molecular 18 g.

### 3.2.1- MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO DECILSULFATO DE SÓDIO

Inicialmente prepara-se uma mistura sulfonante ativa, que consiste em misturar ácido acético (100 g) com ácido clorosulfônico (60 g = 0,5 mol). A adição do ácido clorosulfônico se faz lentamente, sob agitação e em um banho com água e gelo, mantendo-se a temperatura entre 0 °C e 5 °C.

Após este processo adiciona-se à mistura álcool decanólico (79 g = 0,5 mol), sob agitação lenta (à taxa de 15 g/minuto) numa temperatura entre 0 °C e 5 °C. Após o término da adição de decanol prolonga-se a agitação por mais 30 minutos.

A seguir o produto da reação é derramado sobre 300 g de gelo picado e n-butanol é adicionado. A mistura é neutralizada com carbonato de sódio 2N e bicarbonato de sódio o suficiente para saturar a solução com sais inorgânicos. (Devido à grande formação de espuma resultante da neutralização, ela deve ser feita em um recipiente com volume suficiente, para que não ocorra perda do produto). Finalmente, com o uso de um funil apropriado,

separa-se a fase orgânica (n-butanol). Com quatro porções de n-butanol (100 ml cada) remove-se da fase aquosa o anfifílico ainda lá existente. As porções extrativas são misturadas à fase orgânica anteriormente separada. O conjunto concentra-se ao vácuo até aproximadamente 50% do volume inicial, onde terá início a precipitação dos sais inorgânicos. A seguir, com a filtração por sucção os sais inorgânicos são removidos do concentrado. A parte líquida do filtrado é posta no evaporador até a remoção do solvente. (Para todas as etapas de concentração a temperatura não deve elevar-se acima de 60 a 70 °C. Todas as etapas subentendem o uso de vácuo). Após a remoção do solvente o sólido resultante deve ser recristalizado várias vezes em tetrahydrofurano ou uma mistura de etanol/éter etílico (2:1)<sup>20,21</sup>.

Para a realização deste trabalho, o composto foi sintetizado no laboratório de Físico-Química (UFSC), pelo prof. H. A. Gallardo. O processo de purificação foi obtido através de várias recristalizações.

### 3.2.2- SULFATO DE SÓDIO

A procedência deste composto é da MERCK, com pureza de 99%.

### 3.2.3- N-DECANOL

Este composto de procedência da MERCK, foi redistilado para se obter maior pureza.

### 3.2.4- ÁGUA TRIDESTILADA

A tridestilação da água foi preparada no laboratório de Físico-Química (UFSC), e seu uso nunca ultrapassou 60 dias a partir da data da tridestilação.

O permanganato de potássio foi colocado numa das etapas (primeira ou segunda) da tridestilação com a finalidade de oxidar materiais orgânicos eventualmente presentes.

### 3.3-METODO EXPERIMENTAL

#### 3.3.1-METODO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os componentes dos sistemas, SDS, água tridestilada, DeOH, sulfato de sódio, foram pesados em tubos de cultura, com o auxílio de uma balança analítica (METTLER-H51), respeitando sempre um erro máximo de 0,00005 g, que representa para um mínimo de massa do componente que apresenta menor massa (0,001g), um percentual de 5 %. Em seguida foram selados com fita Teflon e fechados com tampa de baquelite com rosca.

Após esse processo a amostra era centrifugada, num centrifugador (FANEM), até que toda a amostra se depositasse no fundo do tubo.

O tempo de pesagem das amostras permaneceu, em média, entre 20 e 30 minutos.

A seguir a amostra era colocada num homogeneizador rotativo, aparelho construído com finalidade de proporcionar um movimento de rotação na amostra<sup>13</sup>. Em média a amostra permanecia no homogeneizador de 24 a 48 horas, dependendo de sua concentração.

Após esse processo a amostra era novamente centrifugada e examinada através de polarizadores cruzados, caso não apresentasse uma boa homogeneização (observando a birrefringência, e também se a amostra apresentasse vestígios de componentes isolados) repetia-se todo o processo de homogeneização.

Para algumas amostras, principalmente em sistemas binários e ternários, o processo descrito não

outros meios como: resfriamento da amostra, agitação manual, ultrassom ou ainda centrifugando a amostra várias vezes.

O preenchimento dos capilares foi feito por sucção lenta, com o auxílio de uma seringa, e um dispositivo de plástico, desenvolvido para este fim. Logo a seguir veda-se uma das extremidades (fechamento a fogo), após coloca-se o capilar no centrifugador, até que toda a amostra se deposite na parte inferior, já fechada, do capilar e em seguida vedando a outra extremidade.

Para se obter maior confiabilidade nos resultados, em cada amostra observada, foram preenchido pelo menos três capilares para a obtenção dos diagramas de fase e quatro capilares para as medidas dos índices de refração.

### 3.4-TECNICAS DE MICROSCOPIA ÓPTICA

#### 3.4.1-OBSERVAÇÃO MICROSCÓPICA E DETERMINAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASE

#### 3.4.2-OBSERVAÇÕES ORTOSCÓPICAS

Logo após o preenchimento dos capilares as amostras foram observadas através de um microscópio de luz polarizada, a temperatura controlada e programável (METTLER FP-5). A identificação das fases foi feita através da observação de texturas e comparando-as com texturas já conhecidas<sup>1,13</sup>.

Inicialmente as amostras foram colocadas no microscópio óptico, com polarizadores cruzados, e sua textura observada à temperatura ambiente, identificando-se a mesofase. A seguir elevava-se a temperatura com velocidade de 3 °C/minuto. Ao observar pequenas modificações na textura, reduzia-se a velocidade para 1 °C/minuto até que toda a amostra apresentasse uma textura com características diferentes da inicial. A seguir baixava-se a temperatura, fazendo a amostra voltar à textura inicial. Repetia-se o

diferentes da inicial. A seguir baixava-se a temperatura, fazendo a amostra voltar à textura inicial. Repetia-se o processo aumentando novamente a temperatura com velocidade, de 1 °C/minuto, e uma observação mais cautelosa era feita, considerando o início da transição a partir das pequenas modificações na textura.

A faixa de temperatura para as observações das fases representadas no diagrama ficou entre 5 °C e 140 °C.

Para observações abaixo da temperatura ambiente, utilizou-se um resfriador de elemento termo elétrico.

Devido à instabilidade térmica do SDS<sup>17</sup> é necessário tomar cuidado com a amostra ao elevar sua temperatura para valores altos. Toda amostra observada, na obtenção do diagrama de fase, na qual elevou-se a temperatura acima de 70 °C, por um tempo considerado grande ( 1 hora) apresentava alterações irreversíveis na textura em relação à inicial, não reproduzindo os dados encontrados na primeira observação. Da mesma forma, para temperaturas acima de 100 °C, num tempo relativamente curto ( 10 minutos ), a amostra apresentava alterações irreversíveis. A alteração na fase num tempo relativamente curto, é alcançada pelo microscópio de polarização, que permite observar qualquer mudança na textura, denunciando o início do processo de hidrólise, o que dificilmente poderia ser alcançado pelo equipamento utilizado para medir a mudança no FH.

Para cada ponto do diagrama de fase observaram-se no mínimo três amostras, tomando a média das temperaturas de transição com desvios não superiores a  $\pm 1$  °C.

#### 3.4.3- OBSERVAÇÕES CONOSCÓPICAS

Para observações usando iluminação conoscóptica, as amostras foram devidamente alinhadas. No

caso onde não se obteve o alinhamento espontâneo desejado, foi necessário colocá-las em presença de um campo magnético de aproximadamente 14 Kgauss, por um tempo suficiente até seu completo alinhamento. A indicação da uniaxialidade ou biaxialidade foi feita pela observação da figura de interferência.

A determinação do sinal óptico através das figuras de interferência, foi obtida usando um compensador de gipso e o método descrito anteriormente.

### 3.5- SISTEMAS ESTUDADOS

Iniciou-se o trabalho com a preparação de uma amostra de um sistema quaternário, com os seguintes componentes e percentuais em peso<sup>1</sup>:

- Decilsulfato de sódio (SDS)	-- 37%
- Água tridestilada (solvente)	-- 51%
- N-Decanol (DeOH)	-- 6%
- Sulfato de sódio (sal)	-- 6%

As seguintes fases e temperaturas de transições foram obtidas:

Coagel 12 °C nemática discótica 63 °C nemática discótica + hexagonal 90 °C lamelar + isotrópico 130 °C isotrópico.

A amostra com as características acima, foi utilizada como referência para o início do trabalho, permitindo a identificação das fases através das modificações nas texturas, partindo assim para o estudo dos seguintes sistemas:

#### 3.5.1- SISTEMA BINÁRIO ( SDS + H<sub>2</sub>O )

A investigação do sistema binário iniciou-se a partir de 50% de H<sub>2</sub>O e 50% de SDS. Como não foi possível aumentar a concentração do SDS, aumentou-se a quantidade de H<sub>2</sub>O.



Nas várias tentativas realizadas para a investigação do sistema binário, o único resultado considerado positivo foi uma bifase (duas fases), nos seguintes percentuais em peso:

- Água tridestilada -- 57,5%
- Decilsulfato de sódio (SDS) -- 42,5%;

cujas temperaturas de transições e fases identificadas são: Isotrópico 30 °C lamelar + isotrópico 91 °C isotrópico.

O limite superior da quantidade de H<sub>2</sub>O e concentração de SDS investigadas no sistema binário, foi estabelecido em 60% de H<sub>2</sub>O, sendo que em 58% de H<sub>2</sub>O, o sistema já apresentava um líquido isotrópico. O limite inferior foi estabelecido em 50% de H<sub>2</sub>O e 50% de SDS. Neste caso se formava uma mistura de alta viscosidade, não homogênea, e com o tempo ( vários dias ) se constatava o aparecimento da fase hexagonal, para uma variação de temperatura entre 5 °C e 130 °C. A fase vai para o isotrópico com temperaturas acima de 130 °C, formando duas substâncias, não retornando à fase hexagonal com a diminuição da temperatura. Devido ao longo tempo para a amostra apresentar esta fase, podendo neste período ter se deteriorado (possibilidade de ter sofrido hidrólise), os dados obtidos para esta amostra não são confiáveis.

### 3.5.2- SISTEMA TERNÁRIO ( SDS + H<sub>2</sub>O ) + DeOH

Para o diagrama de fase do sistema ternário tomou-se como base o ponto encontrado no sistema binário, e mantendo constante a razão SDS/H<sub>2</sub>O (0,74 em peso ou 0,05 em moles), variou-se a concentração do decanol.

Os valores das concentrações encontrados no quadro 1 referem-se ao sistema ternário. Os limites, em relação as concentrações do decanol, referentes ao quadro 1 serão discutidos posteriormente (4.1.2.2).

### 3.5.3- SISTEMA QUATERNARIO ( SDS + H<sub>2</sub>O + DeOH ) + Sal

Com base no diagrama de fase do sistema ternário, selecionou-se um ponto conveniente (região de maior estabilidade da fase nemática em relação à temperatura) e mantendo constante a razão (SDS+DeOH)/H<sub>2</sub>O (0,87 em peso ou 0,066 em moles), variou-se a concentração do sal. Os valores de concentrações encontrados no quadro 2 referem-se ao sistema quaternário. Os limites em relação às concentrações do sal referentes ao quadro 2 serão discutidos posteriormente (4.1.2.3).

### 3.6 - MEDIDAS DOS INDICES DE REFRAÇÃO

Para determinação dos índices de refração utilizou-se uma adaptação do Refratômetro de Pulfrich.

Devido à dificuldade de alinhamento espontâneo da mesofase nemática tipo 1, a amostra foi alinhada através do fluxo de massa. Para realização do fluxo de massa, foi utilizado um porta amostra (cela), desenvolvido especialmente para este fim<sup>12</sup>. O fluxo de massa se faz necessário porque a amostra deve estar alinhada para realizar as medidas dos índices de refração.

O cristal líquido foi introduzido na cela através de uma seringa descartável, conectada à cela. Quando o cristal líquido passa pela cela alinha-se através do fluxo de massa. A constatação do alinhamento do cristal líquido era verificado colocando a cela entre os polarizadores cruzados e observando a birrefringência da amostra. Quando a amostra se apresenta toda negra entre polarizadores cruzados, o alinhamento é considerado satisfatório. Para cada amostra fazia-se necessário o preenchimento de um capilar, para verificação das temperaturas de transição referentes ao diagrama de fases.

Para a mesofase nemática tipo 2, por ter alinhamento espontâneo com as paredes ( 48 horas em média ) ,

utilizou-se capilares planos como porta-amostra. Verificava-se a temperatura de transição da amostra utilizando um capilar, e este não era utilizado para as medidas do índice de refração.

A temperatura da sala, em que as medidas dos índices de refração foram realizadas, foi mantida em  $(23 \pm 1)$  °C, por um condicionador de ar.

Nas medidas realizadas em amostras que o alinhamento era feito através do fluxo de massa, obtinham-se seis tomadas de dados para cada conjunto de medidas, repetindo-se o fluxo para cada tomada de dados.

Para as medidas feitas em capilares, foram tomados dois conjuntos de dados por capilar. Para cada amostra um mínimo de três capilares foram usados na obtenção dos dados.

SISTEMA TERNÁRIO						
AMOSTRA	H <sub>2</sub> O		SDS		DeOH	
	%PESO	%MOLES	%PESO	%MOLES	%PESO	%MOLES
D 3.0	55.77	94.58	41.23	4.84	3.0	0.58
D 3.2	55.66	94.54	41.14	4.84	3.2	0.62
D 3.5	55.49	94.49	41.01	4.83	3.5	0.68
D 3.6	55.43	94.47	40.97	4.83	3.6	0.70
D 3.8	55.31	94.43	40.89	4.83	3.8	0.74
D 4.0	55.20	94.39	40.80	4.83	4.0	0.78
D 4.3	55.03	94.33	40.67	4.83	4.3	0.84
D 4.5	54.91	94.29	40.59	4.83	4.5	0.88
D 4.7	54.80	94.26	40.50	4.82	4.7	0.92
D 5.0	54.62	94.20	40.38	4.82	5.0	0.98
D 5.2	54.51	94.16	40.29	4.82	5.2	1.02
D 5.4	54.40	94.12	40.20	4.82	5.4	1.06
D 5.5	54.34	94.10	40.16	4.81	5.5	1.09
D 6.0	45.05	94.00	39.95	4.81	6.0	1.19
D 6.5	53.76	93.90	39.74	4.80	6.5	1.30
D 7.0	53.48	93.80	39.52	4.80	7.0	1.40
D 7.5	53.19	93.70	39.31	4.80	7.5	1.50
RAZAO	SDS/H <sub>2</sub> O	EM PESO: 0.74	EM MOLES: 0.05			

QUADRO 1 Valores das concentrações dos componentes das amostras, variando a concentração do DeOH, mantida a razão SDS/H<sub>2</sub>O constante.

SISTEMA QUATERNÁRIO								
AMOSTRA	H <sub>2</sub> O		SDS		DeOH		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	%PESO	%MOLES	%PESO	%MOLES	%PESO	%MOLES	%PESO	%MOLES
Na0.1	53.42	93.78	39.49	4.80	6.99	1.40	0.1	0.020
Na0.3	53.31	93.74	39.41	4.79	6.98	1.40	0.3	0.066
Na0.4	53.26	93.72	39.37	4.79	6.97	1.40	0.4	0.090
Na0.5	53.21	93.70	39.33	4.79	6.96	1.40	0.5	0.11
Na0.6	53.15	93.68	39.29	4.79	6.96	1.40	0.6	0.13
Na0.7	53.10	93.65	39.25	4.79	6.95	1.40	0.7	0.16
Na0.9	52.99	93.61	39.17	4.79	6.94	1.40	0.9	0.20
Na1.0	52.94	93.60	39.13	4.79	6.93	1.39	1.0	0.22
Na1.4	52.73	93.51	38.97	4.79	6.90	1.39	1.4	0.31
Na1.5	52.67	93.49	38.93	4.78	6.90	1.39	1.5	0.34
Na1.6	52.62	93.46	38.89	4.78	6.89	1.40	1.6	0.36
Na1.8	52.51	93.42	38.81	4.78	6.88	1.39	1.8	0.41
Na1.9	52.46	93.40	38.77	4.78	6.87	1.39	1.9	0.43
Na2.0	52.41	93.38	38.73	4.78	6.86	1.39	2.0	0.45
Na2.5	52.14	93.27	38.54	4.77	6.82	1.39	2.5	0.57
Na2.65	52.06	93.24	38.48	4.77	6.81	1.39	2.65	0.60
Na2.8	51.98	93.20	38.42	4.77	6.80	1.39	2.8	0.64
Na3.0	51.87	93.16	38.34	4.77	6.79	1.39	3.0	0.68
Na3.2	51.76	93.12	38.26	4.76	6.78	1.39	3.2	0.73
Na4.0	51.34	92.95	37.94	4.75	6.72	1.38	4.0	0.92
Na6.0	50.27	92.49	37.15	4.73	6.58	1.38	6.0	1.40
RAZAO	SDS/H <sub>2</sub> O/DeOH	EM PESO: (SDS + DeOH)/H <sub>2</sub> O = 0.87						
		EM MOLES: (SDS + DeOH)/H <sub>2</sub> O = 0.066						

QUADRO 2 Valores das concentrações dos componentes das amostras, variando a concentração do sal, mantida a razão (SDS + DeOH) / H<sub>2</sub>O constante.

## CAPITULO 4

### RESULTADOS

Os resultados obtidos (identificação das mesofases, temperaturas de transição, reconhecimento da uniaxialidade, biaxialidade, medidas dos índices de refração e birrefringências) serão descritos utilizando os seguintes recursos: gráficos, tabelas e fotografias.

#### 4.1 - FASES IDENTIFICADAS

As fases identificadas no decorrer do trabalho, que aparecem nos sistemas são: nemática cilíndrica (Nc) do tipo 1, nemática discótica (Nd) do tipo 2, nemática biaxial (Nbx), hexagonal (H), lamelar (L), isotrópica (I) e gel (G), classificadas como monofásicas (uma fase). Em algumas regiões dos diagramas de fase estas coexistem, neste caso temos: hexagonal + nemática cilíndrica (H + Nc), nemática discótica + lamelar (Nd + L) e lamelar + isotrópica (L + I), denominadas de bifásicas (duas fases).

##### 4.1.1 - DIAGRAMAS DE FASES

###### 4.1.1.1 - SISTEMA BINÁRIO( SDS + H<sub>2</sub>O )

O resultado considerado positivo na do investigação do sistema binário limitou-se a uma única concentração, aparecendo uma bifase (L+I), não permitindo a elaboração de um diagrama de fase.

A bifase (L+I) foi encontrada para os seguintes percentuais em peso:

-Água	-- 57,5%
-SDS	-- 42,5%

Cujas temperaturas de transição de fases são:

$$I \text{ } \underline{30 \text{ } ^\circ\text{C}} - (I + L) \text{ } \underline{91 \text{ } ^\circ\text{C}} - I$$

#### 4.1.1.2 - SISTEMA TERNÁRIO( SDS + H<sub>2</sub>O ) + DeOH

A figura 8 mostra o diagrama de fase encontrado para o sistema ternário, na razão constante SDS/H<sub>2</sub>O (0,74 em peso ou 0,05 em moles), variando a concentração do DeOH.

Analisando o diagrama observa-se que a fase I é encontrada nos limites superior e inferior de temperatura do diagrama. No primeiro caso é verificada para temperaturas elevadas, até a concentração de 7,5% de DeOH. No limite inferior é observada para temperaturas e concentrações baixas, desaparecendo com o aumento da concentração do DeOH, surgindo a fase gel.

A fase nemática encontrada no sistema ternário é do tipo 1 (N<sub>c</sub>), representada por uma pequena área no diagrama para baixas concentrações de DeOH, tornando-se significativa com o aumento da concentração do DeOH.

Observa-se uma pequena área bifásica N<sub>c</sub>+I, que vai à extinção com o aumento da concentração de DeOH.

A fase H cobre maior área do diagrama, tornando-se instável em relação à concentração do DeOH e desaparecendo completamente a partir da concentração de 7.5%.

A bifase N<sub>c</sub>+H aparece em todo diagrama, com uma área pouco representativa para baixas concentrações de DeOH, crescendo com o aumento da concentração deste.

No limite superior do diagrama, entre a linha da fase I e linha da fase H, observa-se uma área bifásica H+I, que aparece em todo o diagrama.

As limitações do diagrama de fases do sistema ternário obedecem as seguintes variações do DeOH: 3% à esquerda, abaixo desta concentração foi constatado problemas

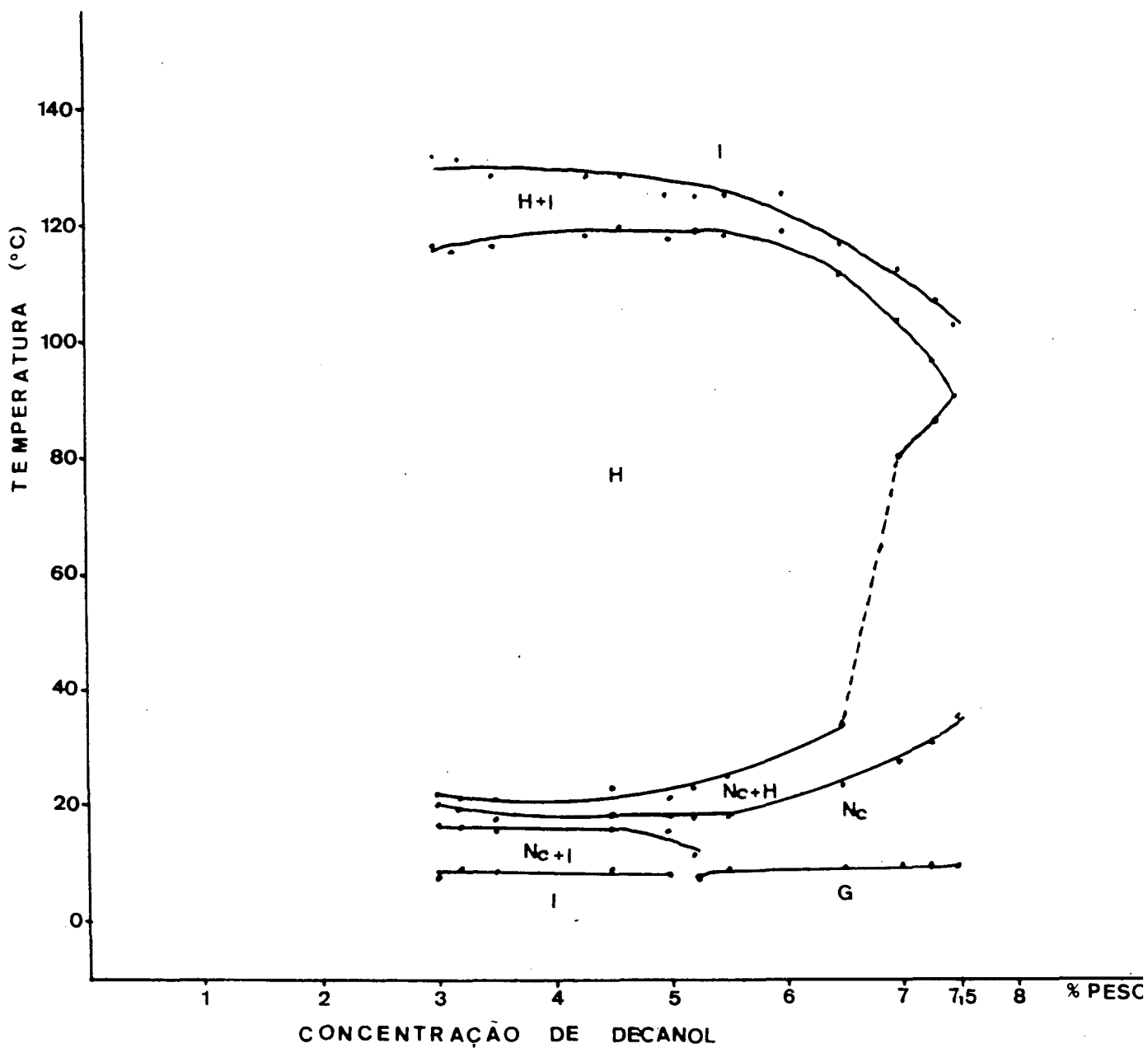


FIGURA 8 - Diagrama de fase do sistema ternário, em função da temperatura e concentração de decanol, mantida a razão SDS/H<sub>2</sub>O = 0,74 (peso) e 0,05 (moles)

de estabilidade nas amostras ( mudança na textura da amostra em relação à temperatura ); e 7,5% à direita para concentrações acima desta não foi possível homogeneizar as amostras.

#### 4.1.1.2 - SISTEMA QUATERNÁRIO( SDS + H<sub>2</sub>O + DeOH ) + Sal

Para a elaboração do diagrama de fase manteve-se constante a razão (SDS+DeOH)/H<sub>2</sub>O (0,87 em peso ou 0,066 em moles), variando a concentração do sal. O diagrama de fase encontrado para o sistema quaternário é mostrado na figura 9.

Para melhor compreensão deste sistema, a análise será feita em três etapas. Primeiro para a região de baixa concentração do sal (0,1% a 0,9% em peso), nesta região aparece a fase nemática N<sub>c</sub>. A seguir, para uma região intermediária(0,9% a 1,8% em peso), aparece a fase nemática N<sub>b</sub>x e, finalmente, para uma região de maior concentração do sal (1,8% a 6% em peso), a fase nemática N<sub>d</sub>.

Inicialmente, observa-se que, para baixas concentrações do sal, o diagrama de fase é semelhante ao diagrama de fase do sistema ternário em concentrações altas do DeOH.

Em 0,6% do sal a linha tracejada representa uma tendência do diagrama de fase. Nesta concentração, ocorrem problemas de estabilidade da amostra. Foram realizadas observações em várias amostras na tentativa de encontrar dados considerados reproduzíveis, e isto não foi possível.

A fase nemática encontrada nesta etapa é do tipo 1 (N<sub>c</sub>).

Na região intermediária, surge a fase nemática biaxial (N<sub>b</sub>x), que aparece no diagrama em função da concentração do sal. ( O reconhecimento da fase biaxial não foi feito através da textura, já que a textura tanto na fase biaxial como na fase uniaxial tipo 2 não apresenta



diferenciação. Neste caso o reconhecimento da fase biaxial foi feito através da iluminação conoscópica, e com a amostra alinhada). Da mesma forma que na região anterior, em 1,4% de concentração de sal, a linha tracejada representa uma tendência do diagrama de fase. A partir desta concentração surge uma bifase Nd+I, cuja área no diagrama cresce com o aumento da concentração do sal.

Na última região, para maiores concentrações do sal, a fase nemática observada é do tipo 2 (Nd).

A bifase Nd+I que aparece na região intermediária continua nesta região, porém com o aumento da concentração do sal ela vai à extinção, surgindo a bifase L+I. Observando-se também o aparecimento da fase L.

A fase G é encontrada em todo diagrama para baixas temperaturas.

O diagrama de fase para o sistema quaternário limitou-se à seguinte variação do sal: 0,1% do sal à esquerda e 6% do sal à direita (percentuais em peso). Para concentrações acima de 6% do sal não foi possível homogeneizar as amostras.

#### 4.2 - EXISTÊNCIA DA BIAxIALIDADE

A fase biaxial foi observada em amostras alinhadas e com auxílio de iluminação conoscópica, entre as transições de fase do nemático tipo 1 para nemático tipo 2, visualizada no diagrama, nas concentrações do sal entre 0,9% a 1,8% em peso. Observa-se também as transições Nbx - Nc e Nbx - Nd sugeridas, como função da temperatura, como é conhecida na literatura<sup>9</sup>.

#### 4.3 - SINAL ÓPTICO

A observação do sinal óptico foi feita pelo método descrito anteriormente.

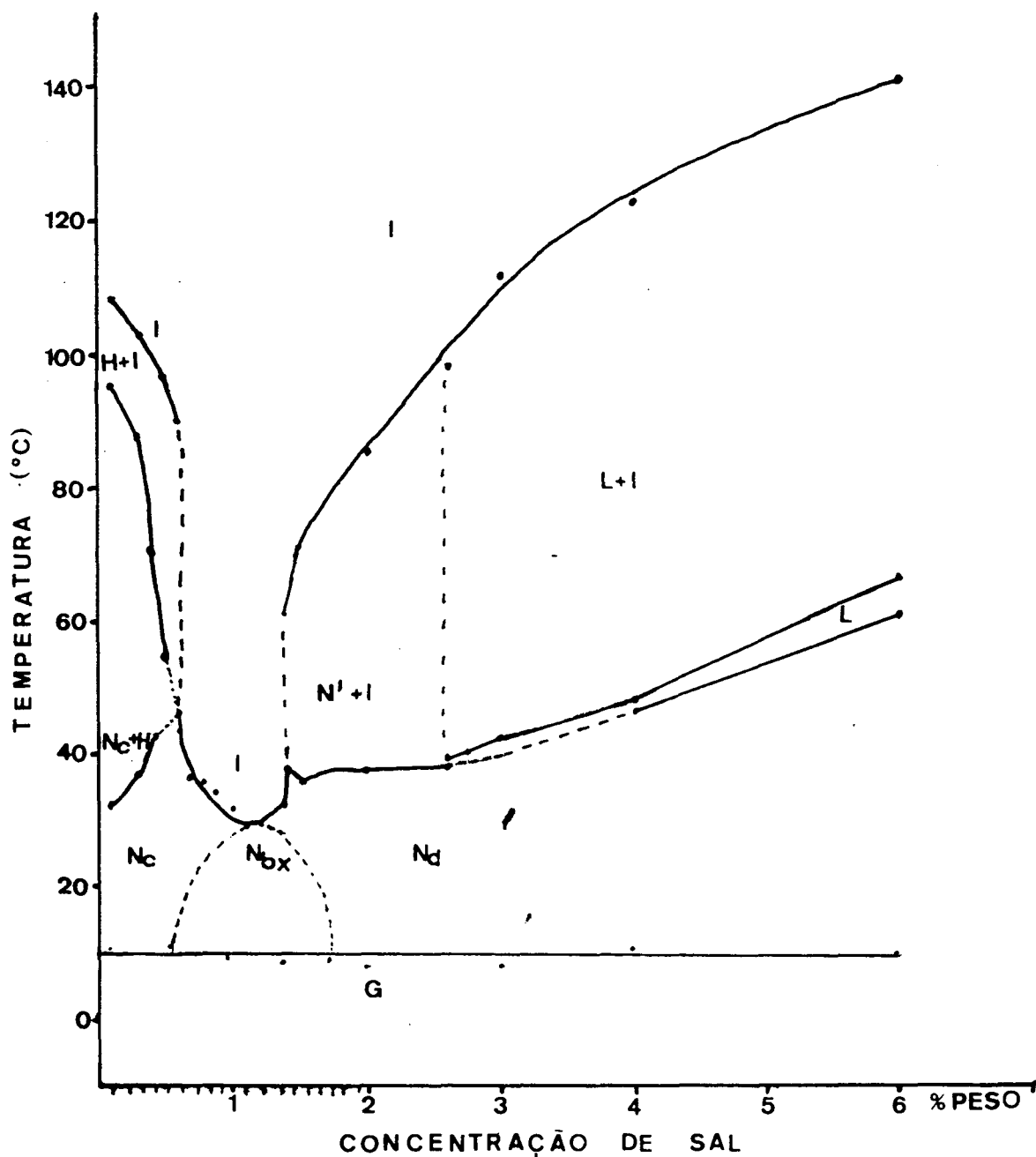


FIGURA 9 - Diagrama de fase do sistema quaternário, em função da temperatura e concentração de sal, mantida a razão SDS/H<sub>2</sub>O/DeOH = 0,87 (peso) 0,066 (moles)

O sinal óptico observado para a fase nemática tipo 1 é negativo. Para fase nemática tipo 2 o sinal óptico é positivo, conforme resultado anterior<sup>1</sup>. Na fase biaxial o sinal óptico é positivo.

#### 4.4 - ÍNDICES DE REFRAÇÃO E BIRREFRINGÊNCIA

Os dados apresentados nos quadros 3 e 4 referem-se às medidas dos índices de refração e aos cálculos das birrefringências, para os sistemas ternário e quaternário. Os gráficos das medidas dos índices de refração e da dependência da birrefringência em função das concentrações dos componentes, estão representados nas figuras 10, 11 e 12.

Para maior confiabilidade nas medidas, os valores foram obtidos fazendo a média das tomadas de dados (seis tomadas de dados por amostra) no caso uniaxial.

Para fase biaxial foram realizadas medidas do ângulo E, pelo "método de Mallard"<sup>14</sup>.

No cálculo da constante de Mallard, o meio birrefringente utilizado para calibração do sistema foi  $\text{CaCO}_3$  com valores já conhecidos, onde B igual 1.393 e 2V igual  $18^\circ 22'$ . D foi medido através de uma lente com escala micrométrica graduada acoplada ao microscópio.

Os dados obtidos estão apresentados no quadro 5.

SISTEMA TERNÁRIO							
AMOSTRA	Conj. de medidas	Índice de Refracção Extraor.	Desvio $10^{-5}$	Índice de Refracção Ordinár.	Desvio $10^{-5}$	Birrefr. $10^{-3}$	Desvio $10^{-5}$
D 6.5	0 8	1.3860	15	1.3889	17	-2.97	3
D 7.0	0 8	1.3860	5	1.3890	5	-3.05	2
D 7.5	0 7	1.3863	8	1.3892	9	-2.93	2

QUADRO 3 Médias dos índices de refração extraordinário e ordinário, e médias das birrefringências.

SISTEMA QUATERNÁRIO							
AMOSTRA	Conj. de medidas	Índice de Refracção Extraor.	Desvio $10^{-5}$	Índice de Refracção Ordinár.	Desvio $10^{-5}$	Birrefr. $10^{-3}$	Desvio $10^{-5}$
Na0.1	0 6	1.3863	5	1.3891	9	-2.79	2
Na0.3	0 6	1.3875	4	1.3900	2	-2.5	1
Na0.5	0 6	1.3867	8	1.3890	6	-2.26	2
Na0.6	0 6	1.3880	2	1.3902	3	-2.19	1
Na2.0	0 6	1.3919	2	1.3888	7	3.07	2
Na3.0	0 6	1.3945	5	1.3901	7	4.42	2
Na4.0	0 6	1.3959	5	1.3907	5	5.21	1
Na6.0	0 6	1.3990	17	1.3927	13	6.37	4

QUADRO 4 Médias dos índices de refração extraordinário e ordinário, e médias das birrefringências.

SISTEMA QUATERNÁRIO			
AMOSTRA	Valores de 'D'	sen E	E
Na 1.0	1	0.0363	2.08
Na 1.2	3	0.1089	6.25
Na 1.6	10	0.3631	21.29
Na 1.8	11	0.3995	23.54

QUADRO 5 Médias do ângulo 'E' para a fase biaxial.

CAPITULO 5DISCUSSÃO

Por ter em conta que a técnica que utilizamos, para elaboração dos diagramas de fases, foi a comparação entre texturas observadas ao microscópio com as disponíveis na literatura<sup>1,12,13</sup>, uma análise quantitativa das texturas está fora de propósitos. Assim, vamos basear nossa discussão quantitativa dos resultados na análise das concentrações relativas dos componentes, nos limites ditados pela existência dos estados mesomórficos identificados. Na esperança de aclarar nossa discussão em relação às diferentes formas de quantificar os dados relativos às concentrações, apresentamos nas tabelas 6 e 7 um resumo onde aparecem as formas que consideramos relevantes para o presente propósito.

Nossa primeira tentativa foi a elaboração de um diagrama binário com SDS + Água. Tomamos como ponto de partida uma mistura inicial de 50% de cada componente. Esta escolha está baseada nos trabalhos de pioneiros como Reeves e Lawson<sup>14,7</sup>, onde o percentual de massa de água, nas fases, gira ao redor deste número. Conforme antecipamos, o único resultado onde o sistema mostra uma fase estável, foi nas concentrações de 57,5% de água e 42,5% de SDS ( em peso ). Fazendo-se os cálculos verificamos que neste caso a razão do número de moléculas de água ( $m_{H_2O}$ ) pelo número de moléculas de surfactante ( $m_{SDS}$ ), isto é,  $(m_{H_2O}/m_{SDS}) = 20$  . Se fixarmos o número de moléculas de SDS por micelas ( $m_{mic}$ ) = 120, (o chamado número de agregação do surfactante) como está sugerido na literatura<sup>23</sup>, teremos aproximadamente  $2,3 \times 10^3$  moléculas de água por micela. Este número será preservado em todos os nossos sistemas. Assim, a par do resultado adverso na determinação de um diagrama de mesofases para o sistema binário, este serviu para fixarmos

SISTEMA TERNÁRIO			
AMOSTRA	número de moléc. ( $10^{10}$ )	número de micelas ( $10^{10}$ )	número de moléculas/micelas
	DeOH	SDS	
D 3.0	114	7.95	14.4
D 3.2	122	7.94	15.4
D 3.5	133	7.91	16.9
D 3.6	137	7.90	17.4
D 3.8	145	7.89	18.3
D 4.0	152	7.87	18.3
D 4.3	164	7.85	20.9
D 4.5	171	7.83	21.9
D 4.7	179	7.82	22.3
D 5.0	190	7.79	24.5
D 5.2	198	7.77	25.5
D 5.4	206	7.76	26.5
D 5.5	210	7.75	27.0
D 6.0	229	7.71	29.7
D 6.5	248	7.66	32.3
D 7.0	267	7.62	35.0
D 7.5	285	7.58	37.7

QUADRO 6

SISTEMA QUATERNÁRIO			
AMOSTRA	número de moléc. ( $10^{10}$ )	número de micelas ( $10^{10}$ )	número de moléculas/micelas
	DeOH	SDS	
Na 0.1	4.24	7.62	0.5
Na 0.3	12.7	7.61	1.7
Na 0.4	16.9	7.60	2.2
Na 0.5	21.2	7.59	2.8
Na 0.6	25.4	7.58	3.3
Na 0.7	29.7	7.57	3.9
Na 0.9	38.2	7.56	5.0
Na 1.0	42.4	7.55	5.6
Na 1.4	59.4	7.52	7.9
Na 1.5	63.6	7.51	8.5
Na 1.6	67.8	7.50	9.0
Na 1.8	76.3	7.49	10.2
Na 1.9	80.6	7.48	10.8
Na 2.0	84.4	7.48	11.3
Na 2.3	106.0	7.44	14.2
Na 2.65	112.4	7.43	15.1
Na 2.8	118.7	7.42	16.0
Na 3.0	127.2	7.40	17.2
Na 3.2	135.7	7.38	18.4
Na 4.0	169.6	7.32	23.2
Na 6.0	254.4	7.17	35.5

QUADRO 7

as condições de concentrações que serão experimentadas sob a ação de aditivos: ( DeOH ) no sistema ternário e ( DeOH + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ) no sistema quaternário.

Para o sistema ternário o parâmetro de controle é a concentração de DeOH. A partir do sistema binário fizemos o crescimento da concentração, em passos de 0,5% ( em peso ), até o aparecimento de mesofases estáveis. A estabilização da mesofase, isto é, a evolução de misturas isotrópicas de componentes para uma mesofase termodinamicamente estável, não ocorre antes que a concentração do DeOH alcance 3% ( em peso ). Uma vez que a razão SDS/Água não foi alterada, mantemos o número de agregação inalterado (120). Isso posto, com 3% de DeOH ( em peso ), vemos que são necessárias ao redor de 14 moléculas de DeOH, por micela, para que se estabilize uma mesofase no sistema ternário em estudo. Ao observarmos o diagrama de fase do sistema ternário (fig 8) constatamos que este valor inicial de 14 moléculas de DeOH por micela parece ser um número crítico, pois todas as tentativas de obter mesofase com valores menores que 3% de DeOH malograram.

Seguindo a linha de aumento de DeOH no sistema observamos que a mesofase nemática (Nc) melhora sua faixa de existência, em temperatura, à medida que o número de moléculas do álcool é aumentada nas micelas até o limite em que o sistema não mais comporta adição de DeOH. Este limite é alcançado em 7,5% ( em peso ) ou ao redor de 38 moléculas de DeOH por micela. Além desta concentração não é mais possível obter um sistema estável com distribuição homogênea dos componentes.

Na análise deste fenômeno é, talvez, elucidativo observar o comportamento da fase hexagonal ( H ) que sucede à mesofase nemática, pelo aumento da temperatura, no diagrama. Charvolin e colaboradores<sup>24</sup> fazem notar que um aumento da concentração de decanol no sistema ternário, para uma temperatura de observação fixa ( 23 °C ), revela, pela análise de espalhamento de nêutrons, um processo degradativo

da fase H. De acordo com a interpretação destes autores, um aumento da concentração do DeOH, acarreta numa alteração da secção circular das micelas cilíndricas. A deformação vai no sentido de um decréscimo da curvatura da interface micela/água. Notadamente, os dados destes autores indicam que, para concentração de 1,4% ( fração molar ), o que corresponde à nossa concentração de 7% ( em peso ) uma nova fase tem lugar com o desaparecimento da hexagonal. Esta nova fase, cuja secção micelar lembra o perfil de um cilindro achatado, foi por eles denominada de  $R_{\infty}^{24}$ . Para concentrações ainda mais altas de DeOH os autores encontram a fase lamelar.

Em nossos dados observamos que, ao redor de 7% da concentração de DeOH, uma alteração significativa aparece no comportamento da fase H, não sendo mais possível sua observação no microscópio. Para concentrações superiores a 7,5% ( em peso ) o sistema não mais permite que se homogeneize os componentes.

Pensamos que a diferença de comportamento de nosso sistema, que não permite o aumento da adição de DeOH além deste valor limite, em relação ao sistema estudado por Charvolin e colaboradores, onde esta restrição não parece existir, uma vez que eles noticiam o aparecimento de uma fase lamelar ao redor de 10% ( em peso ), se deve a que estes autores alteram consideravelmente a razão (  $m_{H_2O}/m_{DeOH}$  ) que em nosso caso é mantida constante. Para este caso, uma comparação mais estreita entre nossos dados e o destes autores, é temerosa pois uma alteração da razão (  $m_{H_2O}/m_{DeOH}$  )  $\neq 20$  foge de nossas condições de contorno onde o parâmetro de controle é a concentração do álcool.

Para este sistema ainda gostaríamos de notar que os dados obtidos com as medidas de birrefringência, onde foi possível o alinhamento da amostra, (dados apresentados na fig 10 ) indicam que um efeito de saturação parece ter sido alcançado. Nossa interpretação desse resultado, em conjunção com o que acabamos de discutir, é que a grande



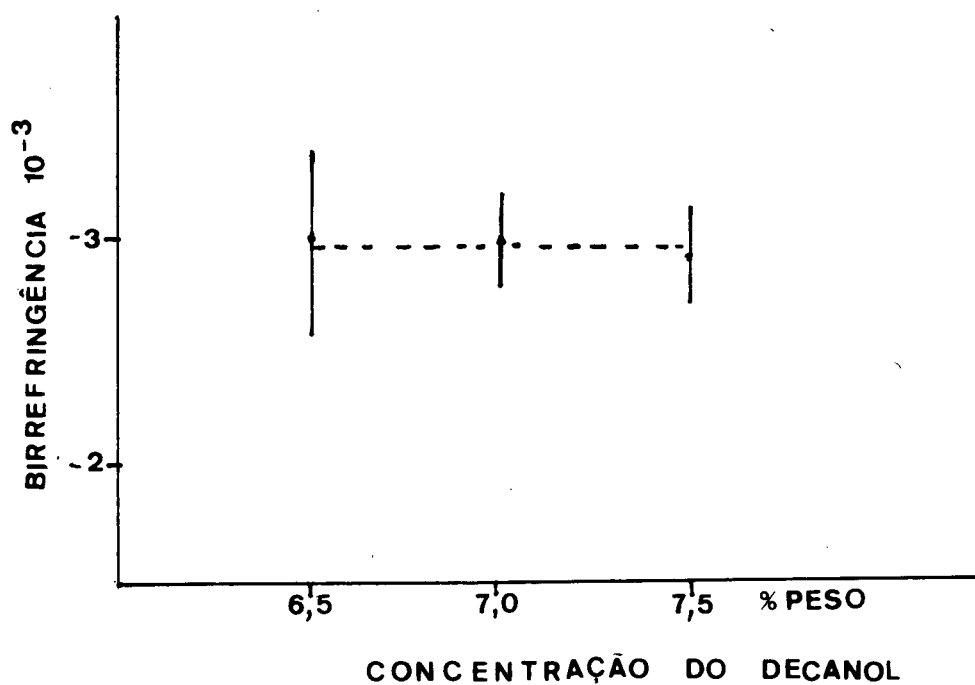


FIGURA 10 - Cálculos da birrefringência ( $\Delta n = n_e - n_o$ ) para o sistema ternário, em função da concentração do decanol, mantida a razão SDS/H<sub>2</sub>O = 0,74 (peso) 0,05 (moles)

alteração promovida pela adição do DeOH, com a inibição da fase H, ao redor de 6,5%, promoveu a derradeira mudança significativa no processo de achatamento do perfil micelar. Assim, a não alteração nos dados de birrefringência espelhariam uma constância da forma micelar. Esta conclusão, relacionando alteração da birrefringência com mudança da forma micelar, será retomada e posteriormente explorada na análise dos dados do sistema quaternário.

No sistema quaternário o parâmetro de controle é a concentração de sal. Observa-se que para pequenas concentrações de sal, em média 1,6 moléculas por micela, não ocorre alterações significativas no sistema em relação ao sistema ternário, quando comparado às altas concentrações de DeOH. Acima desse valor o sistema começa a apresentar alterações com a destruição das regiões bifásicas (Nc+H) e (H+I). Aumentando ainda mais a concentração de sal, observa-se mudança na textura, onde a fase nemática tipo 1 passa para a fase nemática tipo 2, o que evidencia uma mudança na forma micelar, passando de micelas cilíndricas para micelas discóticas. Durante a investigação do sistema, entre o nemático cilíndrico e o nemático discótico foi constatada a existência da fase biaxial.

Analisando o diagrama conclui-se que o aumento da concentração de sal é responsável pela mudança na textura e pelo aparecimento da fase lamelar. Cálculos mostram que são necessários no mínimo 5 moléculas de sal por micela, na passagem do nemático cilíndrico para a fase biaxial, e 10 moléculas de sal por micela na passagem de biaxial para o nemático discótico.

Na expectativa de observar mudanças na textura, o crescimento da concentração de sal foi tomado em intervalos de 0,1% ( em peso ) em grande parte das amostras. A partir de 1,5% de sal o diagrama não apresentou mais linhas abruptas, que ocasionasse grandes alterações. Portanto não foi mais necessário observação em intervalos tão pequenos.

Nas regiões ao redor dos pontos 0.6% e 1.4% de sal representados no diagrama por linhas tracejadas, são regiões do sistema onde encontrou-se dificuldades ao tentar observar as temperaturas de transição das fases, aparecendo misturas de fases, possivelmente pelo fato de não se ter acesso a variações de valores muito pequenos nas pesagens das amostras ( inferiores a 0.1% ), o suficiente para alcançar uma única fase.

Em relação à figura 11, onde estão representados os índices de refração dos raios extraordinário e ordinário do sistema quaternário, nota-se que ocorrem alterações nos valores dos índices de refração, conduzindo a uma inversão dos valores da birrefringência, evidenciando uma mudança na forma micelar.

Constata-se que, para pequenas concentrações de sal, em torno de 0,5 a 5,0 moléculas de sal por micela, que corresponde à região do nemático cilíndrico, as diferenças dos índices de refração permanecem praticamente inalteradas. Entre 5,0 e 10 moléculas de sal por micela, não foram medidos os valores dos índices de refração, pois nesse intervalo apareceu a fase biaxial. A partir de 10 moléculas de sal por micela, onde começa a fase nemática discótica, a diferença dos índices de refração começa a crescer progressivamente .

Nota-se, portanto, que a diferença dos índices de refração aumenta com o aumento da concentração de sal.

Observando a figura 12 nota-se que a birrefringência começa a crescer a partir de baixas concentrações de sal, passando de valores negativos para valores positivos , evidenciando mudança na forma micelar.

Na região limitada pela fase biaxial não foi possível obter valores para as medidas de birrefringência, pois neste caso a presença de três índices de refração dificultam as medidas. Portanto, para a fase biaxial limitou-se as medidas do ângulo E, que estão apresentados

no quadro 5. Esses valores foram obtidos usando a equação 2.2, tomando o valor médio do índice de refração da calcita, no cálculo da constante de Mallard, e assim poder determinar as medidas do ângulo E. Analisando as medidas do ângulo E observa-se que ocorre um aumento da biaxialidade com o aumento da concentração. O comportamento da biaxialidade em função da temperatura não foi investigado neste trabalho. De acordo com a literatura<sup>9</sup>, supõem-se que a biaxialidade varie conforme as linhas tracejadas representadas no diagrama, onde aparecem as transições  $N_{bx} - N_c$  e  $N_{bx} - N_d$  como função da temperatura.

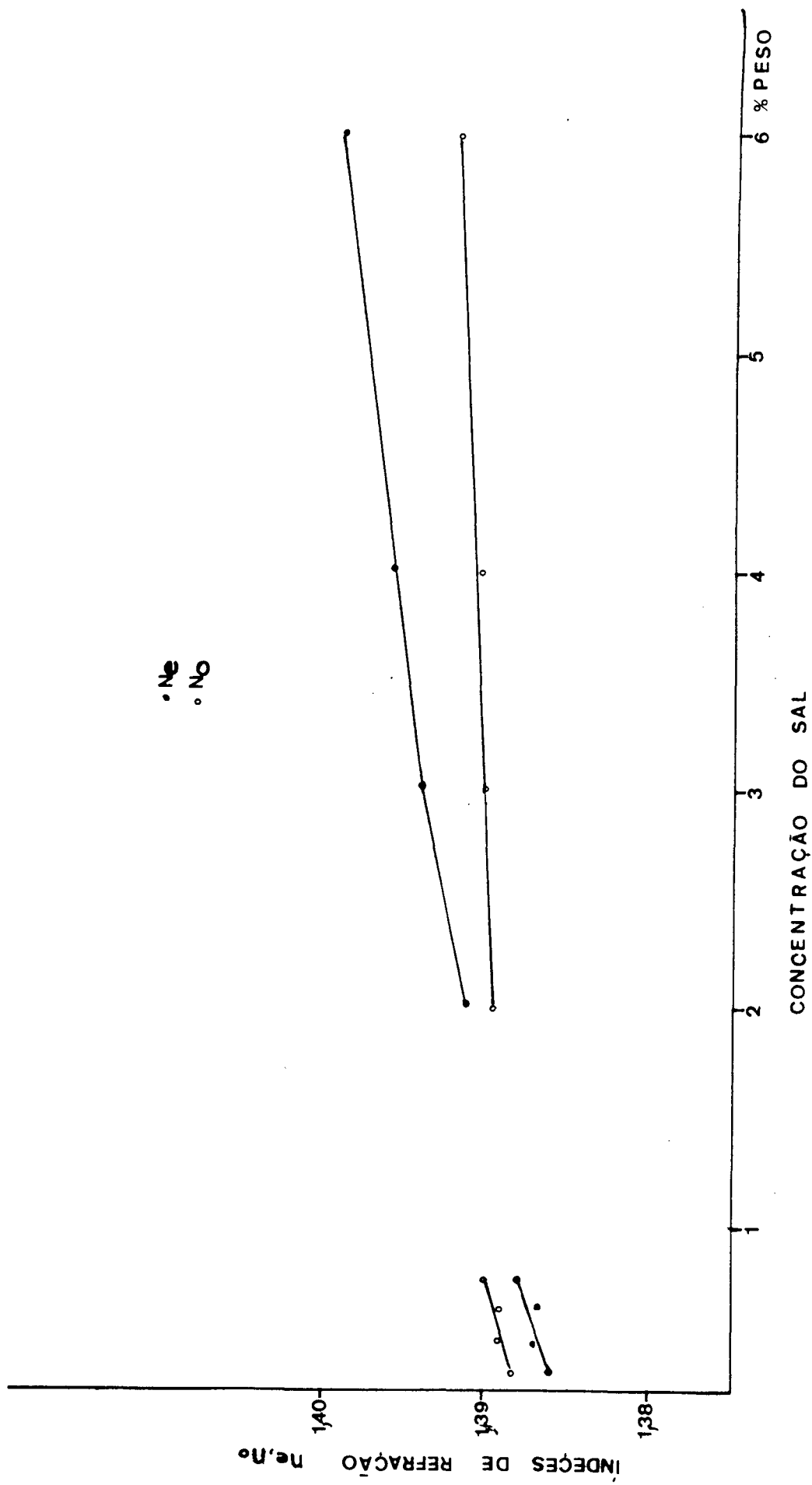


FIGURA 11 - Medidas dos índices de refração para o sistema quaternário em função da concentração de sal.

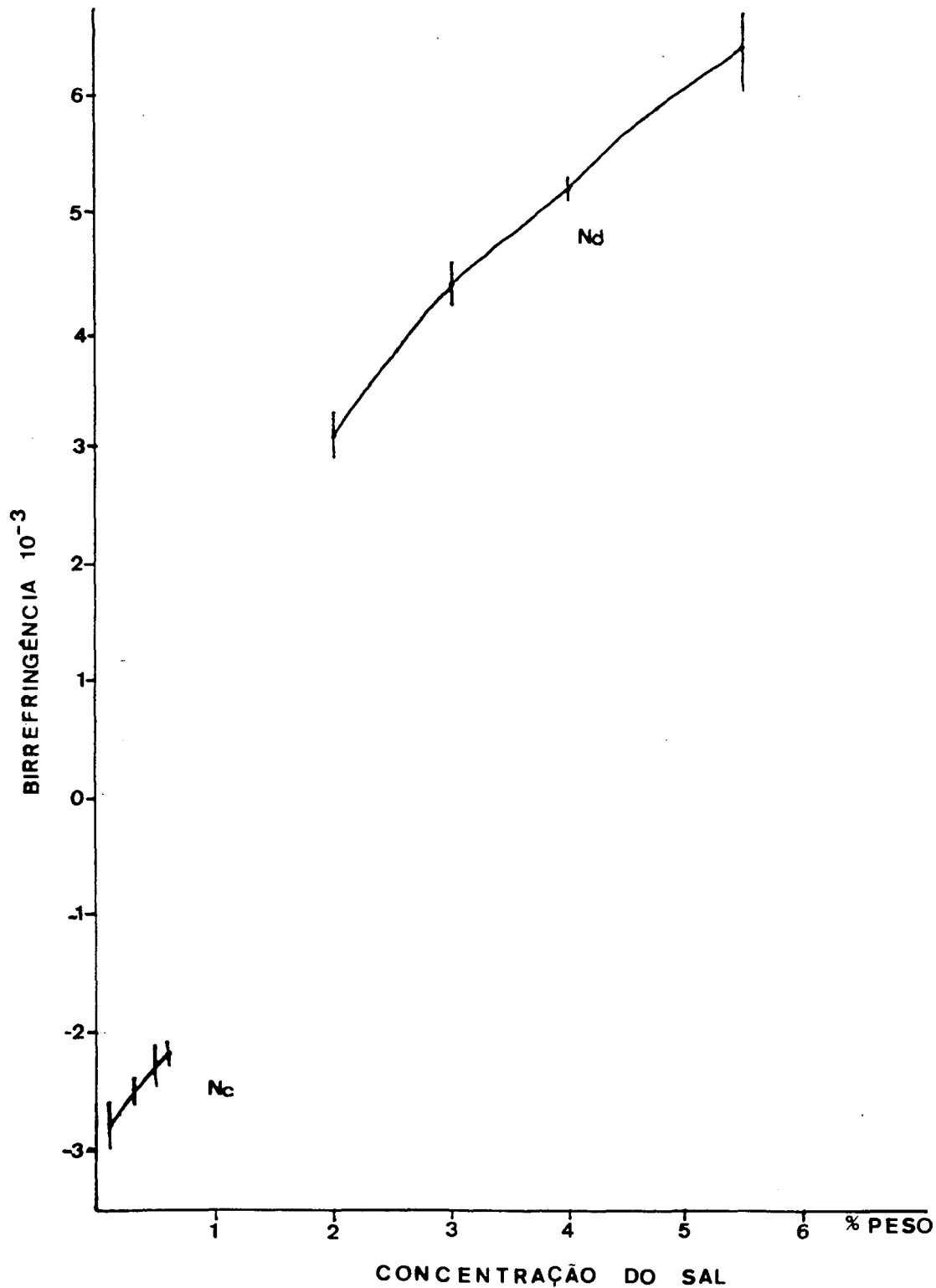


FIGURA 12 - Cálculos da birrefringência ( $\Delta n = n_e - n_o$ ) para o sistema quaternário, em função da concentração de sal, mantida a razão SDS/H<sub>2</sub>O/DeOH = 0,87 (peso) 0,06 (moles)

CAPITULO 6CONCLUSÃO

Os estudos efetuados neste trabalho permitem fazer as seguintes conclusões:

1) Em relação ao sistema binário:

a) Não foi possível a elaboração de um diagrama de fase para este sistema.

b) O sistema binário serviu como base na investigação do sistema ternário.

2) O acréscimo de DeOH no sistema ternário:

a) Parece não modificar a forma micelar da fase nemática;

b) O DeOH parece não exercer influência na birrefringência;

c) Em concentrações altas, o DeOH influencia grandemente na fase H, levando-a a extinção;

d) Não foi observada a fase lamelar encontrada por Charvolin e colaboradores, devido a observação se dar com parâmetros de controle diferentes, em relação a este trabalho;

e) A fase nemática N<sub>c</sub> aumenta a sua faixa de existência em relação a temperatura;

3) O acréscimo de sal no sistema quaternário:

a) Em pequenas concentrações o sistema permaneceu com um comportamento semelhante ao sistema ternário na concentração de 7% de DeOH;

b) Apareceu a fase biaxial;

c) Alterou a birrefringência, provocando uma mudança de sinal na mesma, e esta aumentou significativamente com o aumento da concentração;

d) Modificou a forma micelar da fase nemática.

e) Surge a fase lamelar, não observada no sistema ternário.

CAPITULO 7SUGESTÃO

Para estudos complementares deste trabalho, sugerem-se os seguintes itens:

1) Procurar outra razão SDS/H<sub>2</sub>O/DeOH que tenha maior região da fase nemática biaxial para estudar com espalhamento de baixo ângulo de raio-x, informações sobre a forma das micelas pela relação entre sua área e seu volume, em temperatura ambiente;

2) Realizar a mesma investigação do item anterior para nemático cilíndrico e nemático discótico.



BIBLIOGRAFIA

- 1- PINTO, A. V. A. Propriedades ópticas e magnéticas em liomesofases nemáticas tipo I e tipo II. Tese (D. Sc.), Instituto de Física - U.S.P., São Paulo, 1984.
- 2- KLEMAN, M. Points, line and walls - In liquid crystals, magnetic systems and various ordered media. New York: J. Wiley, 1983.
- 3- JUNIOR, P. R. Ponto tricrítico na transição de fase colesterico-esmético. Diss (M. Sc) Curso de pós-graduação em Físico-Química - UFSC, 1984.
- 4- EKWALL, P. Composition, properties and estructures of liquid crystalline phases in sistemas of amphiphilic compounds. In BROWN I.(ed) Advances in liquids crystals. New York: Academic Press,1975. v.1.
- 5- RIZZATTI, M.R. Diagrama de fases na região micelar nemática do sistema liotrópico cloreto de decilamônio (C.D.A). cloreto de amônia (NH<sub>4</sub>CL) e água. Diss.(M. Sc). Curso de pós-graduação em Físico-Química - UFSC, 1984.
- 6- LEITE, M. A. Diagrama de fases em sistemas liotrópicos, cloreto de octilamônio (C.O.A) e brometo de decilamônio (B.D.A). Diss (M. Sc) Curso de pós-graduação em Físico-Química - UFSC, 1986.
- 7- RADLEY, K. , REEVES, L.W. Studies of ternary nematic phases by nuclear magnetic resonance Alkali metal decyl sulfates/Decanol/D<sub>2</sub>O<sup>1</sup>.Can. J. Chem., v.53, n.20, p.2998-3004, 1975.
- 8- YU, L. J., SAUPE, A. Liquid crystalline phases of the sodium decil-sulfate/decanol/water system nematic - nematic and cholesteric - cholesteric phases transitions. J. Amer. Chem. Soc., v.102, 4879-4883,1980.

- 9- SAUPE, A. BOONBRANM, P, YU, L. J. Biaxial nematic phases in amphiphilic systems. J. Chim. phys. v.80,n.1,p.7-13,1983.
- 10- BROWN, G.H., WOLKEN, J. J. Liquid crystals and biological structures. New York: Academic Press,1979.
- 11- WINSOR, P.A. Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation structure, and theoretical significance of liquid crystalline solutions. Chem. Rev., v.68,n.1,p.1-40,1968.
- 12- DEMUS, D., RICHTER, L. Textures of liquid crystals. New York: Verlag chemie, 1978.
- 13- BARBOSA, A.A. Estudos da influência de solventes (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O) em sistemas liotrópicos ternários, anfífilicos (LK) / sal (KCL) / solvente. Diss (M. Sc). Curso de pós-graduação em Físico-Química - UFSC, 1987.
- 14- BLOSS, F.D. Introduction to the methods of optical crystallography. New York: Holt, Rinehart, c1961.
- 15- WAHLSTROM, E.E. Cristalografia óptica. Rio de Janeiro: Ao Livro Tecnico, 1969.
- 16- HRTSHOORNE, N.H. Ph.D, Formerly Reader in chemical microscopy, university of leeds.
- 17- LAWSON, K.D., FLAUTT, T.J.,Magnetically oriented lyotropic liquid crystalline phases. J. Amer. chem. Soc. v.89,p.5489-5491,1967.
- 18- RADLEY, K. REEVES, L.W. TRACEY, A.S. effect of counterion substitution on the type and nature of nematic lyotropic phases from nuclear magnetic resonance studies. J. Phys. Chem. v.80,n.2,p.174--182,1976

- 19- HOCHAPFEL, A., BOIDART, M., LAURENT, M., Thermal stability in relation to hydrolysis of sodium decylsulfate in a solution with nematic lyotropic properties. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v.75, p.201-209, 1981.
- 20- DREGER, E.E., KLEIM, G.I., MILES, G.D., et al. Sodium alcohol sulfates properties, involving surface activity. J. Phys.chem., v.80, p.610-617, 1976.
- 21- Comunicação pessoal Prof. GALHARD, H.A.- UFSC.
- 22- GAY, P. Introduction to crystals optics. London: Longmans, c1967.
- 23- TANFORD, C. The hydrophobic effect. Formation of micelles and biological membranes. 2.ed. New York: J. Wiley, c1980.
- 24- ALFERINE, S., HENDRIKX, Y., CHARVOLIN, J. Internal structure of aggregates of two amphiphilic species in a lyotropic liquid crystal. J. Phys. Lett., v.46, n.1, p.127-131, 1985.