

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

"PREPARAÇÃO DE ANFIFÍLICOS POTENCIALMENTE GERADORES
DE MESOMORFISMOS E ESTUDO DE SUAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS"

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA OBTENÇÃO DE GRAU DE DOUTOR EM QUÍMICA

ALUNO: ALBERTO APARECIDO BARBOSA
ORIENTADOR: Prof. Dr. ABIO V. A. PINTO

Florianópolis
Santa Catarina - Brasil
Abril - 1995

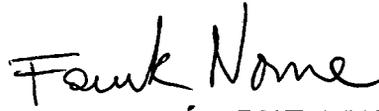
**"PREPARAÇÃO DE ANFIFÍLICOS POTENCIALMENTE GERADORES
DE MESOMORFISMOS E ESTUDO DE SUAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS"**

ALBERTO APARECIDO BARBOSA

**Esta Tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo Orientador
e membros da Banca Examinadora.**



Prof. Dr. ABIO VALERIANO DE ANDRADES PINTO
Orientador



Prof. Dr. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA
Cordenador

Banca Examinadora:



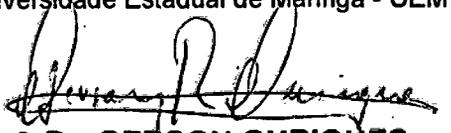
Prof. Dr. ABIO VALERIANO DE ANDRADES RINTO
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



Prof. Dr. FRED YUKIO FUJIWARA
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Prof. Dr. ANTONIO JOSÉ PALANGANA
Universidade Estadual de Maringá - UEM



Prof. Dr. GERSON OURIQUES
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof. Dr. HUGO ALEJANDRO GALLARDO OLMEDO
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

**À minha esposa Clarice e as
minhas filhas Priscila, Valéria
e Milena, que tanto amo.**

**Aos meus pais Manoel (in memoriam)
e Maria Santana, que mostraram-me
que o sonho nunca deve acabar.**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Abio Valeriano de Andrades Pinto pela firme e competente orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hugo Gallardo pela orientação durante a etapa de preparação dos anfílicos e pelas inúmeras discussões que tanto contribuíram para o êxito deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Fred Y. Fujiwara, Antonio José Palangana, Gerson Ouriques, Hugo Gallardo e Ted Taylor por aceitarem compor a banca examinadora. Em especial ao Prof. Dr. Fred Y. Fujiwara, relator deste trabalho.

Aos funcionários da secretaria de Pós-Graduação, da vidraria, do centro de análises químicas, da oficina mecânica, da biblioteca setorial e do laboratório de cristais líquidos, pela atenção e amizade.

A todos os colegas de curso pela amizade demonstrada. Em especial aos amigos: Aloir Merlo, Ieda Begnini, Santiago Yunes e Sônia Santos, pelo apoio quando as dificuldades em química se fizeram presentes.

À minha esposa Clarice e as minhas filhas Priscila, Valéria e Milena, pelo amor e compreensão demonstrados ao longo desta jornada.

Aos órgãos de apoio financeiro CNPq, FUNCITEC e aos outros que indiretamente apoiaram este trabalho.

RESUMO

Com o objetivo de estudar comparativamente propriedades físico-químicas de sistemas liotrópicos, elaborados com anfifílicos de estruturas similares, fixou-se a cadeia alquílica (n-decil) e variou-se a parte polar (PO_4^- , PO_3^- e SO_3^-). O anfifílico escolhido como referência, devido a sua sólida base de investigação experimental em liomesofases, foi o n-decil sulfato de sódio (SDS).

Os sistemas liotrópicos binários (anfifílico/água) a base de n-decil fosfato de monossódio produziram mesomorfismos. Os outros dois anfifílicos preparados: n-decil fosfonato de monossódio e n-decil sulfonato de sódio, não produziram mesomorfismos em sistemas liotrópicos binários. Somente os sistemas liotrópicos ternários (binário mais n-decanol) e quaternário (ternário mais sal inorgânico) a base de n-decil sulfonato de sódio apresentaram comportamento mesomórfico.

Para os sistemas liotrópicos que produziram mesomorfismos, elaboraram-se diagramas de fases com o auxílio das técnicas de: análise de textura; espalhamento de raios X em baixo ângulo; densimetria e refratometria.

A técnica de difração de raios X foi decisiva na detecção de regiões de coexistência de fases. O tratamento matemático dos dados densimétrico, tornou-se instrumento adequado para a determinação dos limites de regiões de coexistência de fases. Com os resultados de densimetria e refratometria, foram calculados o coeficiente de expansão térmica e a refratividade molecular.

Os resultados de densimetria obtidos, nos sistemas liotrópicos estudados, sugerem fortemente que o densímetro de amostra vibrante não é indicado para estudo de transição de fase em sistemas liotrópicos estruturados.

ABSTRACT

Our objective was to prepare surfactants whose molecular structure was similar to the SDS molecule, and to study and compare the physico-chemical properties of their lyotropic systems. On preparing the surfactants we maintained unchanged the n-decyl chain of the SDS and changed the polar head: (SO_4^- to PO_4^- ; PO_3^- or SO_3^-). The choice of SDS was that, in lyotropic systems with SDS, almost all types of measurements have been performed and thus would be a good standard for comparison.

With Sodium Decylphosphate we were able to produce mesomorphism in binary (surfactant+water) lyotropic system. For the other two surfactants prepared: Sodium Decylphosphonate and Sodium Decylsulphonate, did not produce binary lyotropic systems that were mesomorphic. Only in ternary (binary plus n-decanol) and quaternary (ternary plus an inorganic salt) systems of Sodium Decylsulphonate presented mesomorphic behaviour.

In all cases where the mesomorphism was present we constructed phase diagrams. The limits of existence of the lyomesophases was determined by examining and comparing the textures using polarizing microscopy and by complementary techniques (x-ray small angle scattering, density and refractometry measurements).

X-ray scattering and mathematical treatment of density data was also decisive in the determination of two phase regions. Using density and refractometric data we calculated values of the thermal expansion coefficient and molecular refractivity.

Finally, our density measurements clearly show that the vibrating sample densimeter is not indicated for study of phase transitions involving structured phases in lyotropic systems.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
I-1- Mesofases.....	1
I-2- Cristais Líquidos Termotrópicos.....	1
I-3- Cristais Líquidos Liotrópicos.....	2
I-4- Objetivos.....	6
CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS.....	7
II-1- Microscopia de Luz Polarizada.....	7
II-1-1- Meios Anisótropos.....	7
II-1-2- Uniaxialidade.....	7
II-1-2-1- Figura de Interferência Uniaxial.....	8
II-1-3- Biaxialidade.....	10
II-1-3-1- Figura de Interferência Biaxial.....	11
II-1-3-2- Cálculo do ângulo 2V.....	13
II-1-4- Texturas.....	15
II-1-5- Sinal Ótico.....	15
II-2- Índice de Refração.....	16
II-3- Raios X.....	17
II-4- Densidade.....	20
II-5- Volume Específico.....	22
II-6- Coeficiente de Expansão Térmica.....	23
II-7- Refratividade Molar.....	25
II-8- Tratamento Matemático de dados densimétricos.....	25
CAPÍTULO III - EXPERIMENTAL.....	27
III-1 - Sínteses.....	27
III-1-1 - DPNa.....	27
III-1-2 - DPNaNa.....	28
III-1-3 - DPNaNa ₂	31
III-1-4 - DSNaNa.....	31
III-2 - Substâncias Utilizadas.....	32
III-3 - Preparação de Amostras.....	34
III-4 - Texturas.....	35
III-4-1- Equipamentos.....	35
III-4-2- Sistemas estudados.....	35
III-4-2-1- DPNa-B.....	35
III-4-2-2- DPNa-T.....	35
III-4-2-3- DPNaNa.....	35
III-4-2-4- DPNaNa ₂	36
III-4-2-5- DSNaNa-T.....	36
III-4-2-6- DSNaNa-Q.....	36

III-4-3- Preenchimento dos Porta Amostras.....	36
III-4-4- Classificação das Texturas.....	37
III-5 - Sinal Ótico.....	38
III-6 - Biaxialidade.....	39
III-6-1- Equipamentos.....	39
III-6-2- Sistemas Medidos.....	39
III-7 - Índices de Refração.....	40
III-7-1- Equipamentos.....	40
III-7-2- Sistemas Medidos.....	40
III-8 - Raios X.....	41
III-8-1- Equipamentos.....	41
III-8-2- Distância Amostra/Filme.....	41
III-8-3- Preenchimento de Porta Amostras.....	41
III-8-4- Análise do difratograma.....	42
III-9 - Densidade.....	42
III-9-1- Equipamentos.....	43
III-9-2- Constante do Aparelho.....	43
III-9-3- Preenchimento do Densímetro (DMA-602).....	44
III-9-4- Leitura de Dados e Variação de Temperatura.....	44
III-9-5- Sistemas medidos.....	44
III-10- Volume Específico.....	45
III-10-1-Equipamentos.....	46
III-10-2-Preenchimento do dilatômetro.....	46
III-10-3-Leitura de Dados e Variação de Temperatura.....	46
III-10-4-Sistemas Medidos.....	47
III-11- Diagramas de Fases.....	47
III-12- Limpeza dos Materiais.....	47
III-12-1-Tubos de Cultura e Seringas.....	47
III-12-2-Capilares Planos e Cilíndricos.....	47
III-12-3-Densímetro, Dilatômetro e Agulhas.....	48
 CAPÍTULO IV - RESULTADOS.....	 49
IV-1- Diagramas de Fases.....	49
IV-1-1- Fases.....	49
IV-1-2- Sistema DPNa-B.....	49
IV-1-2-1- Instabilidade Térmica.....	52
IV-1-3- Sistemas a Base de DPNaNa e DPNaNa ₂	52
IV-1-4- Sistema a Base e DSnaNa.....	54
IV-1-5- Sistema DSnaNa-T.....	56
IV-1-6- Sistema DSnaNa-Q.....	58
IV-2- Sinal Ótico.....	58
IV-3- Biaxialidade.....	58
IV-4- Raios X.....	60
IV-4-1- Concentração do Anfifílico.....	65
IV-4-2- Concentração de DeOH.....	65
IV-4-3- Concentração de Sal (Na ₂ SO ₄).....	65
IV-4-4- Influência das Paredes no Sistema OACI-B.....	69
IV-5- Índices de Refração e Birrefringências.....	69

IV-5-1- Sistema DPNa-B.....	71
IV-5-2- Sistema DSnaNa-T.....	71
IV-5-3- Sistema DSnaNa-Q.....	71
IV-5-4- Distema SDS-Q.....	75
IV-6- Densidades.....	75
IV-6-1- Sistema DACI-T.....	75
IV-6-2- Sistema CsPFO-B.....	77
IV-6-3- Sistemas DACI-B e OACI-B.....	81
IV-6-3-1- Separação de Fases.....	81
IV-6-3-2- Condição de Equilíbrio.....	81
IV-6-4- Sistemas DPNa-B e DSnaNa-T.....	84
IV-6-5- Sistema SDS-T.....	88
IV-7- Volumes Específicos.....	90
IV-8- Coeficiente de Expansão.....	91
IV-9- Refratividade Molar.....	92
CAPÍTULO V - DISCUSSÃO.....	95
V-1- Síntese de Anfifílicos.....	95
V-1-1- DPNa.....	95
V-1-2- DPnaNa e DPnaNa ₂	96
V-1-3- DSnaNa.....	96
V-2- Diagramas de Fases.....	97
V-3- Densidades e Volumes Específicos.....	100
V-4- Biaxialidade.....	103
V-5- Raios X.....	104
V-6- Índices de Refração e Birrefringências.....	104
V-7- Coeficiente de Expansão Térmica.....	105
V-8- Refratividade Molar.....	106
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES.....	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01 - Termomesofases.....	03
Figura 02 - Micelas e mesofases.....	05
Figura 03 - Indicatrizes uniaxiais e figura de interferência.....	09
Figura 04 - Indicatrizes biaxiais e figuras de interferências.....	12
Figura 05 - Relação do ângulo 2E com 2V.....	14
Figura 06 - Diagrama de um refratômetro de Abbe.....	14
Figura 07 - Esquema do dilatômetro.....	24
Figura 08 - Microfotografias de texturas.....	50
Figura 09 - Diagrama de fase binário DPNa/H ₂ O.....	51
Figura 10 - Alteração nos limites das transições de fase, sistema DPNa/H ₂ O.....	53
Figura 11 - Diagrama de fase supostamente ternário (DSnaNa/H ₂ O)+DeOH.....	55
Figura 12 - Diagrama de fase ternário (DSnaNa/H ₂ O)+DeOH.....	57
Figura 13 - Diagrama de fase quaternário ((DSnaNa/H ₂ O)+DeOH)+Na ₂ SO ₄	59
Figura 14 - Fotomicrografias da alteração da axialidade.....	
Figura 15 - Comportamento do ângulo 2E em função da temperatura.....	61
Figura 16 - Comportamento do ângulo 2E em função do tempo.....	63
Figura 17 - Difratoogramas de raios X dos sistemas liotrópicos.....	64
Figura 18 - s em função da temperatura e concentração de DPNa, sistema binário DPNa/H ₂ O.....	66
Figura 19 - s em função da temperatura, sistema ternário (DSnaNa/H ₂ O)+DeOH.....	67
Figura 20 - s em função da concentração de Na ₂ SO ₄ , sistema quaternário ((DSnaNa/H ₂ O)+DeOH)+Na ₂ SO ₄	68

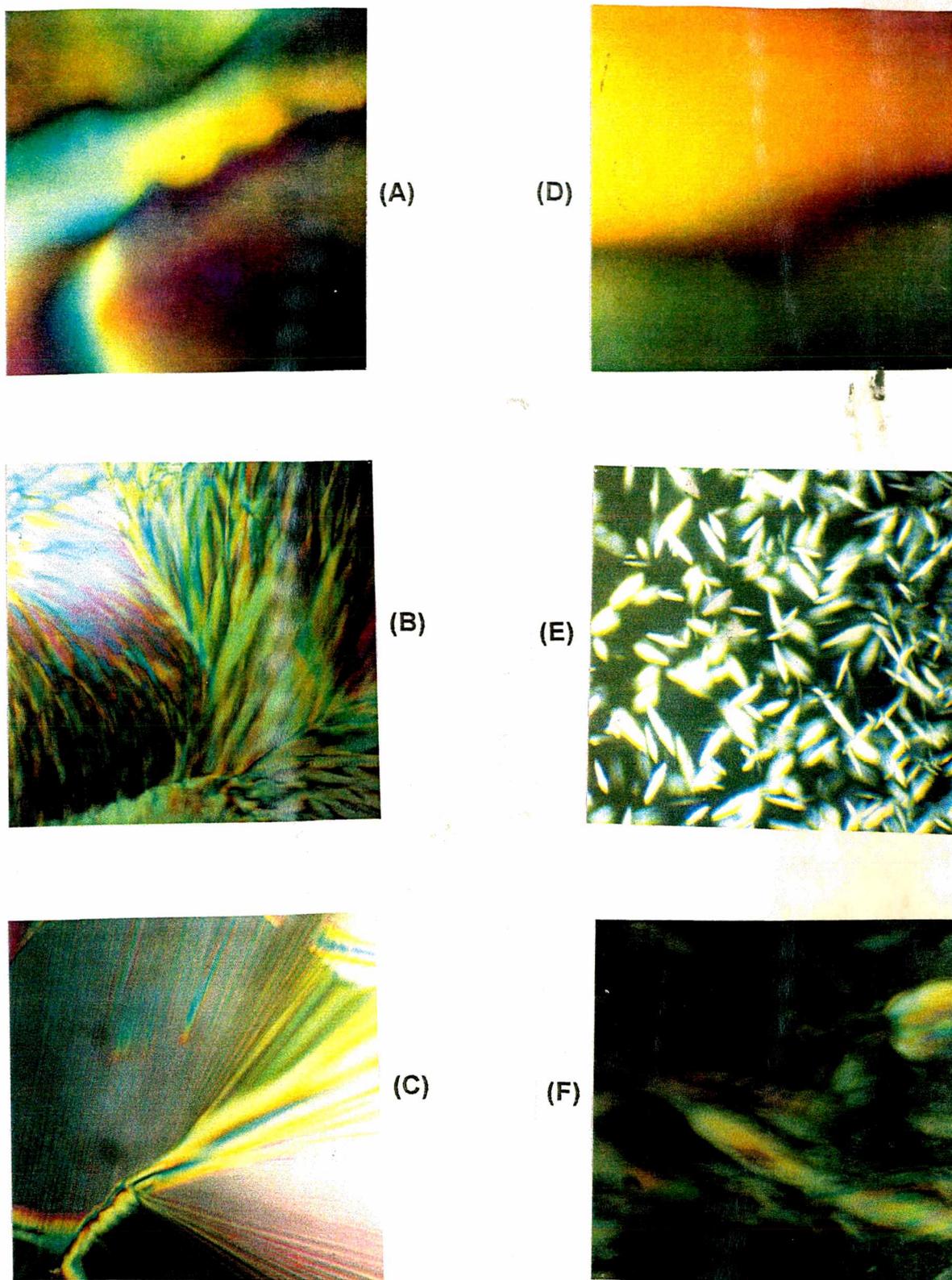


FIGURA 08

Microfotografias de texturas (50x). A) nemática cilíndrica (N_c), B) hexagonal (H), após transição, C) H, após repouso, D) nemática discótica (N_D), E) Lamelar (L) mais isotrópica (I), após transição e F) L+I, após repouso.

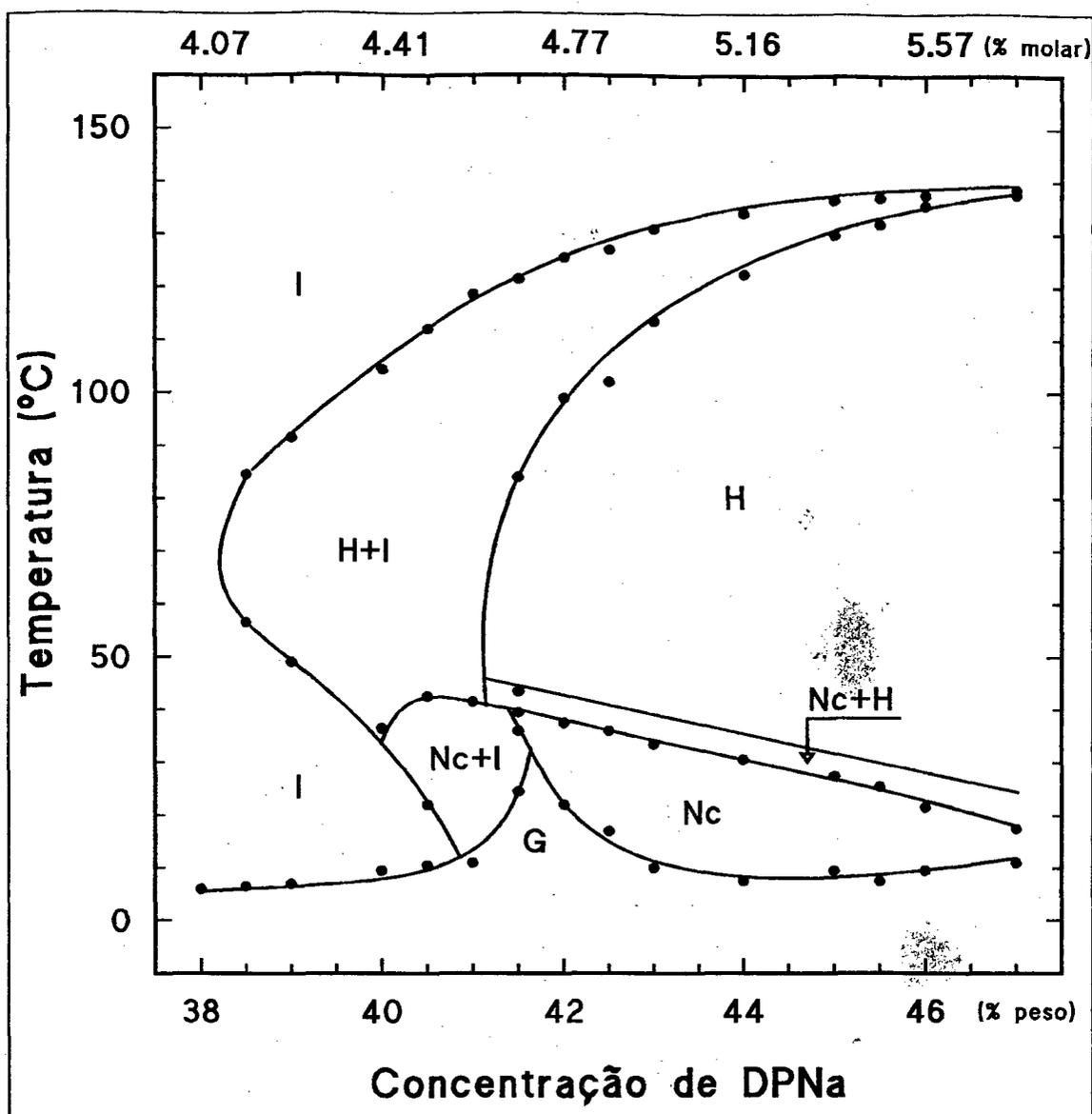


FIGURA 09

Diagrama de fase para o sistema binário DPNa/H₂O. (N_c) nemática cilíndrica, (H) hexagonal, (I) isotrópica e (G) gel. Observe que a escala em (% molar) não é linear.

IV-1-2-1- Instabilidade Térmica.

Após o primeiro aquecimento o sistema DPNa-B(43,0%) apresentou alterações nas temperaturas de transições de fases, provavelmente devido a hidrólise do anfifílico. Os limites de existência da liomesofase N_c foram deslocados para temperaturas maiores, dependendo do tempo e da temperatura a que o sistema ficou submetido, figura 10 (pg. 53).

Abaixo de 80 °C, o sistema permaneceu por três horas em cada uma das temperaturas: 40, 50, 60 e 70 °C; e nenhum deslocamento nos limites de existência da liomesofase N_c , em temperatura, foi constatado.

A adição de decanol (DeOH) e ácido dihidrogênio fosfato de sódio (NaH_2PO_4), em quantidade equivalente a hidrólise de até 5% do anfifílico, também, deslocou os limites de existência da fase nemática para temperaturas superiores. Efeito equivalente ao apresentado quando a amostra foi aquecida.

IV-1-3- Sistemas a base de DPNaNa e DPNaNa₂.

A preservação da estrutura básica do DPNa, para uma possível manutenção da liomesofase N_c em sistema binário, e a possibilidade de minimizar a hidrólise do anfifílico em sistemas liotrópicos a base de fósforo, levaram à síntese do DPNaNa. Por não conter oxigênio entre a cadeia alquílica e a cabeça polar, a expectativa era que o DPNaNa fosse ser menos suscetível à hidrólise.

A solubilização do DPNaNa em água só foi possível a quente (~50 °C) e, mesmo com a adição de substâncias que normalmente induzem o aparecimento de liomesofases (DeOH e/ou Na_2PO_4), somente a fase isotrópica foi observada. Para concentrações superiores a ~55% de anfifílico não foi possível homogeneizar amostras.

Um aumento de solubilidade, devido a presença de mais um sódio como contraion, foi a expectativa que levou a tentativa de preparação do DPNaNa₂, reabrindo a possibilidade de aparecimento de fases líquido cristalina.

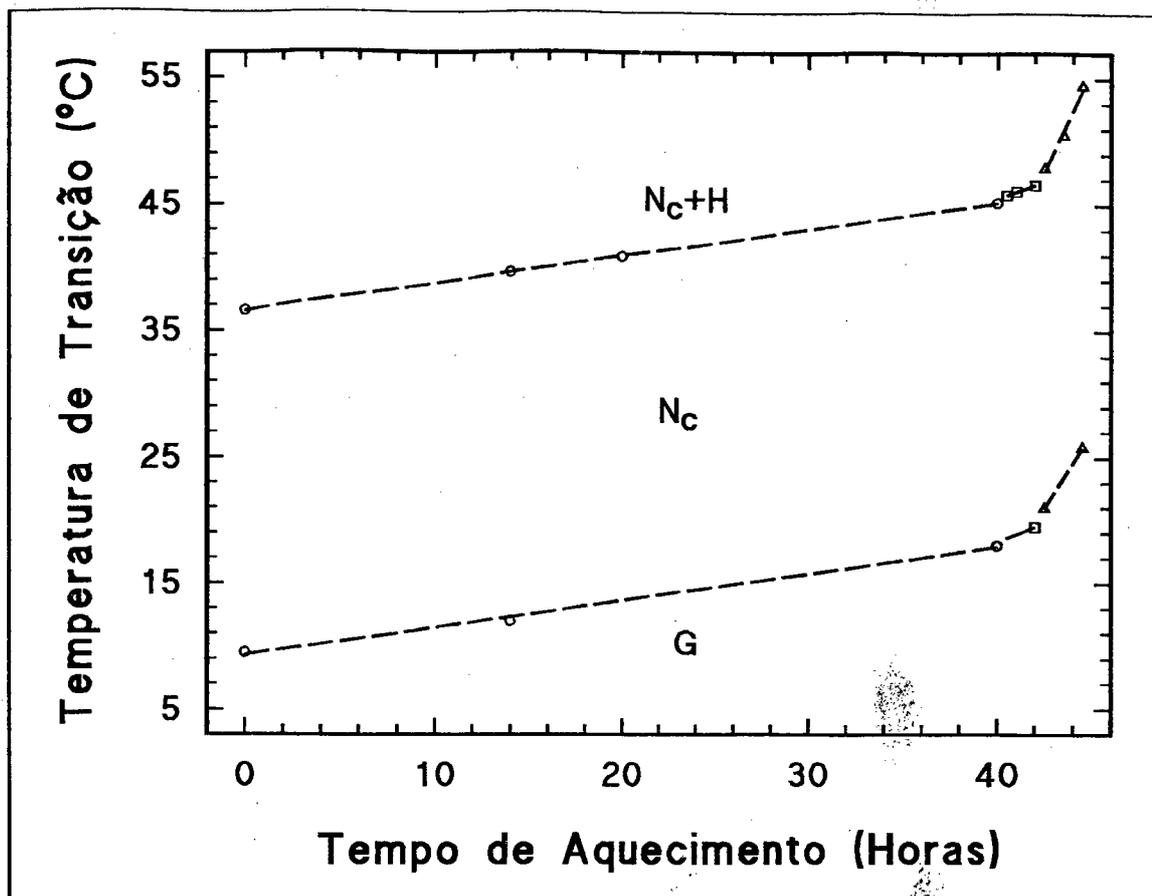


FIGURA 10

Alteração nos limites das transições de fase, da liomesofase nemática cilíndrica (N_c), em função do tempo de aquecimento. Sistema binário DPNa/H₂O, com 43% de anfílico (em peso). (H) hexagonal e (G) gel. Onde (o), (□) e (Δ) representam as temperaturas de transição de fase em função do tempo que a amostra permaneceu em 80 °C, 90 °C e 100 °C respectivamente.

Entretanto, conforme já citado (III-1-3, teste de CHN, pg. 31) na preparação do anfifílico o $DPnNa_2$ não foi obtido.

IV-1-4- Sistemas a base de $DSnNa$.

É sabido que as liomesofases são sensíveis a impurezas⁴⁴, a seguir descreveremos os primeiros resultados obtidos em um sistema supostamente ternário, com o objetivo de evidenciar a necessidade de purificação criteriosa dos componentes.

Fixada a razão $DSnNa/H_2O$ e adicionado $DeOH$, algumas amostras foram preparadas. Após a verificação de texturas características de liomesofases e suas temperaturas de transição de fase, se esquematizou um provável diagrama de fase, figura 11 (pg. 55). Na região nemática o sinal ótico passou de negativo (6% $DeOH$), associado a forma micelar cilíndrica, para positivo (7% $DeOH$), associado a forma micelar discótica; e a figura de interferência apresentou características de cristais biaxiais¹⁵.

A adição de $DeOH$, em sistemas ternários (SDS/H_2O)+ $DeOH$ da literatura³⁵, não alterou a anisometria das micelas na fase nemática. Mas, o aumento da concentração de sal (Na_2SO_4), no sistema quaternário, alterou a anisometria das micelas na liomesofase nemática, passando de $\Delta n < 0$ para $\Delta n > 0$ com $\Delta n = n_E - n_O$ - o mesmo efeito foi reportado por Fujiwara e Reeves⁴⁵. A observação da troca do sinal ótico de negativo para positivo, com o aumento da concentração de $DeOH$, no diagrama de fases supostamente ternário, figura 11 (pg. 55), e o cotejamento deste diagrama com o diagrama do sistema quaternário a base de SDS da literatura³⁵, levou-nos a conclusão de que, muito provavelmente, nosso sistema deveria ser originário de sistema quaternário e não de sistema ternário, conforme fora classificado.

A similaridade topológica dos diagramas de fase e a inversão do sinal ótico na liomesofase nemática no diagrama supostamente ternário, em comparação com o diagrama quaternário da literatura³⁵, e a turbidez observada

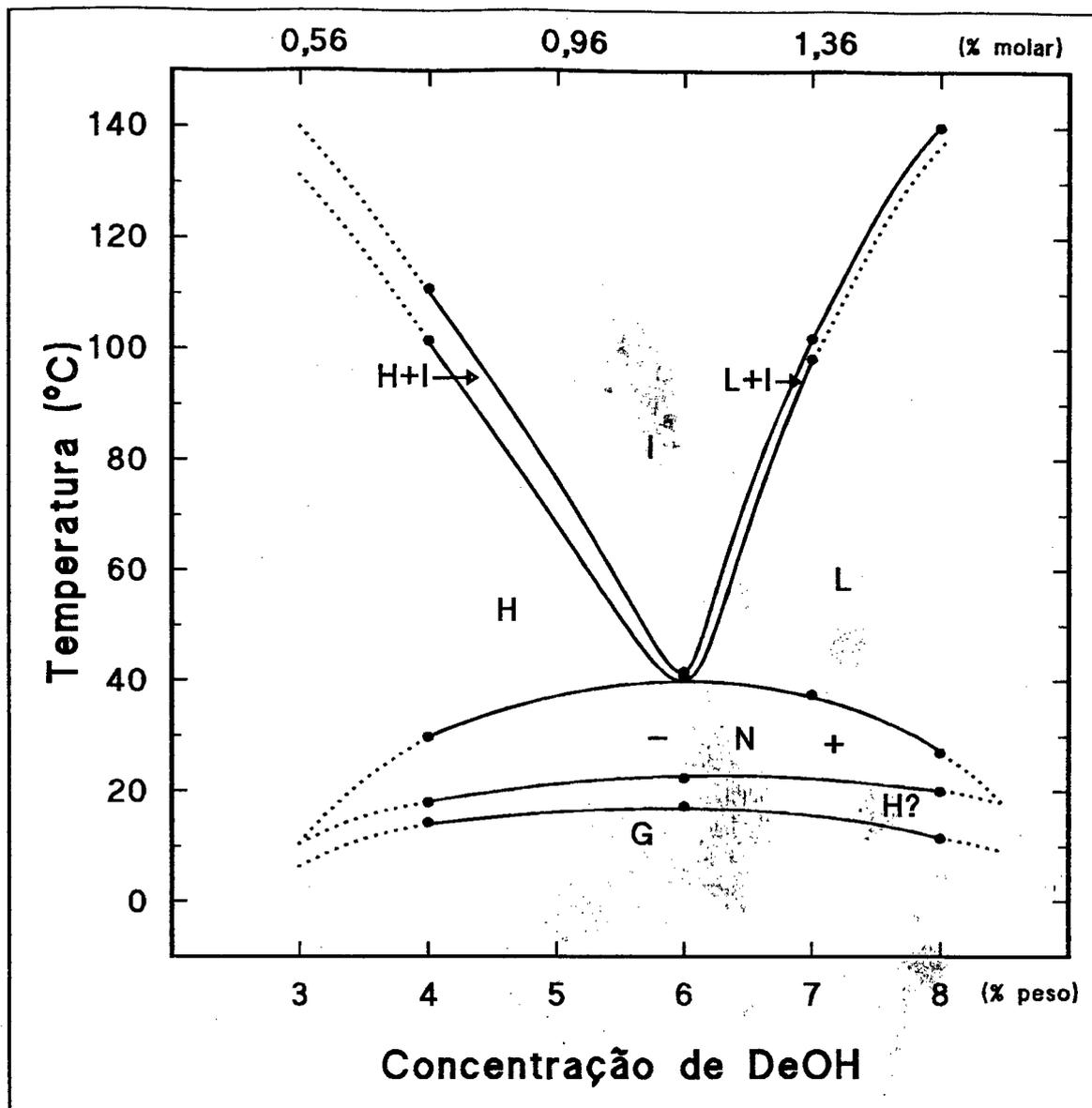


FIGURA 11

Diagrama de fase para o suposto sistema ternário ((DSNaNa/H₂O)+DeOH), com a razão de fração molar DSNaNa/H₂O = 0,051. (N) nemática, (H) hexagonal, (I) isotrópica, (L) lamelar e (G) gel. Os sinais ótico, positivo (+) e negativo(-), estão indicados na região nemática. Diagrama ilustrativo (não reproduzível) devido a ação de impurezas contidas no anfifílico (ver detalhes no texto).

na solução de recristalização Etanol/DSNaNa, determinaram a necessidade de purificação do DSNaNa. A turbidez da solução EtOH/DSNaNa foi eliminada, e o DSNaNa obtido foi caracterizado por RMN e análise elementar de CHN. A análise elementar de CHN apresentou os seguintes resultados para os percentuais calculados e (medidos):

antes filtragem: C, 49,16 (48,25); H, 8,66 (8,58)

após filtragem: C, 49,16 (49,08); H, 8,66 (8,86)

indicando melhoria na qualidade do DSNaNa obtido após filtragem, quando analisado em relação ao percentual de carbono presente.

A reprodução das características do diagrama de fases supostamente ternário, figura 11 (pg. 55), através da adição dos prováveis resíduos provenientes de componentes da preparação do DSNaNa (brometo de sódio (NaBr) ou bissulfito de sódio (HSO_3Na)), no anfifílico filtrado, não foi conseguida. Nos itens IV-1-5 (pg. 56) e IV-1-6 (pg. 58) apresentaremos os resultados obtidos com os sistemas preparados com o DSNaNa repurificado (após filtragem a quente), sendo estes resultados reprodutíveis.

IV-1-5- Sistema DSNaNa-T.

Das sete regiões que apresenta o diagrama de fase ternário (DSNaNa/ H_2O)+DeOH, figura 12 (pg. 57), quatro são monofásicas: N_c , H, G e I; três são bifásicas: H+I, N_c +H e N_c +I. Os limites de existência de cada região, em concentração e em temperatura, podem ser visualizados diretamente no diagrama.

Os limites de elaboração do diagrama de fases ficaram entre 0,0% e 8,0%, em peso, de DeOH e entre 3 °C e 110 °C. Em 0% de DeOH, tem-se a amostra padrão binária, que é isotrópica no intervalo de temperatura observado, e acima de 8,0% de DeOH a homogeneização da amostra ficou comprometida.

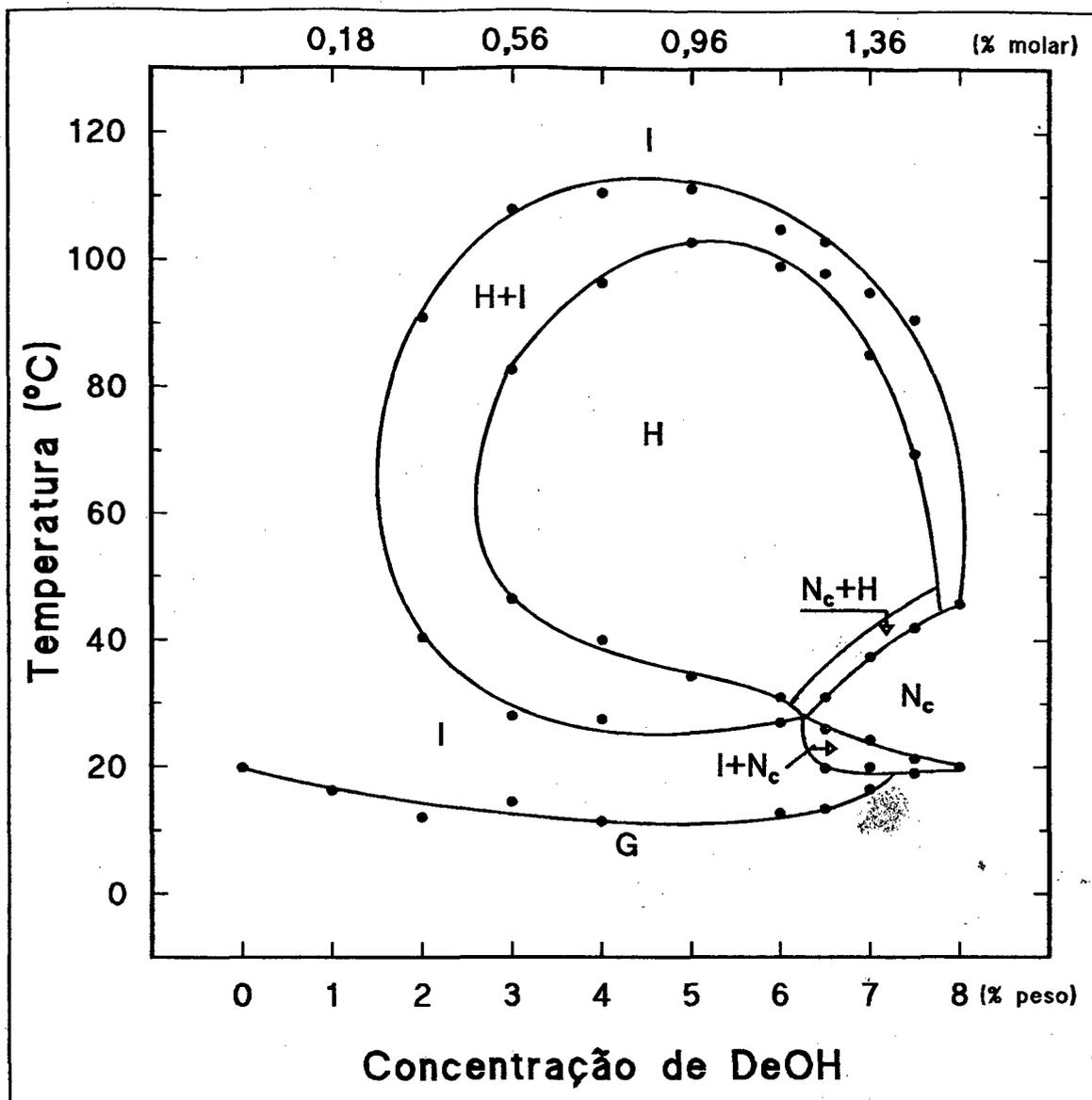


FIGURA 12

Diagrama de fase para o sistema ternário (DSNaNa/H₂O)+DeOH, com a razão de fração molar DSNaNa/H₂O = 0,051. (N_c) nemática cilíndrica, (H) hexagonal, (I) isotrópica e (G) gel. Observe que a escala superior em (% molar) não é linear.

IV-1-6- Sistema DSnaNa-Q.

O diagrama de fase quaternário ((DSnaNa/H₂O)+DeOH)+Na₂SO₄, obtido através da adição de sal (Na₂SO₄) ao sistema ternário (DSnaNa/H₂O)+DeOH com 7,2% de DeOH, figura 13 (pg. 59), é composto por dez regiões, sendo seis monofásicas: N_C, N_D, H, G e duas isotrópicas (I); quatro são bifásicas: H+I, N_C+H, N_C+I e L+I. Os limites de existência de cada região, em concentração e em temperatura, podem ser visualizados diretamente no diagrama.

Os limites de elaboração do diagrama de fases ficaram entre 0% e 3,5%, em peso, de Na₂SO₄ e entre 3 °C e 100 °C. Em 0% de Na₂SO₄, tem-se a amostra padrão ternária com 7,2% de DeOH (IV-1-3, pg. 52).

IV-2- Sinal Ótico.

Os sinais ótico observados nas liomesofases nemáticas, nos sistemas DPNa-B, DSnaNa-T, DSnaNa-Q, SDS-T e SDS-Q, refletem essencialmente as simetrias das micelas e são compatíveis com os sistemas micelares cilíndrico e discótico, e confirmam a classificação prévia das liomesofases, feita por análise de texturas, como N_C (sinal negativo) e N_D (sinal positivo).

IV-3- Biaxialidade.

Conforme descrito em II-1-3-e (pg. 10) e III-6 (pg. 39), a alteração da axialidade, observada em amostras orientadas, está fundamentada na observação de figuras de interferência características. Observamos alterações na axialidade em função da variação de temperatura e do tempo de repouso.

Tendo em conta o acima exposto, faremos duas considerações. A primeira consiste em manter a classificação feita por análise de texturas, ou seja,

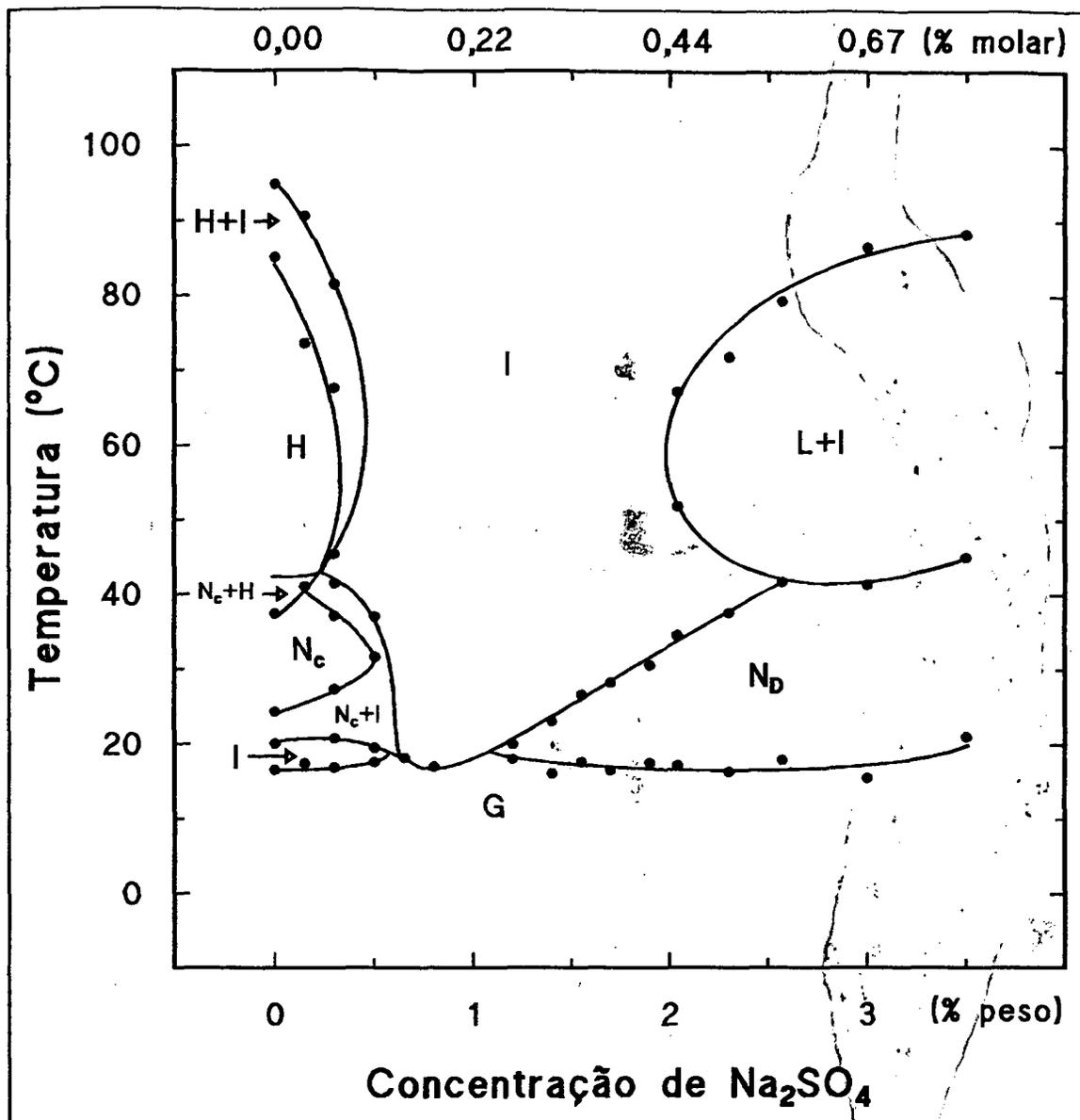


FIGURA 13

Diagrama de fase para o sistema quaternário ((DSnaNa/H₂O)+DeOH)+Na₂SO₄, com as razões de fração molar DSnaNa/H₂O=0,051 e (DSnaNa+H₂O)/DeOH=70. (N_c) nemática cilíndrica, (N_d) nemática discótica, (H) hexagonal, (L) lamelar, (I) isotrópica e (G) gel. Observe que a escala superior em (% molar) não é linear.

a classificação das liomesofases nemáticas em N_c e N_D , nos sistemas DSnaNa-T e DSnaNa-Q (figuras 12, pg. 57, e 13, pg. 59). A segunda consiste em considerar que, ao ser variada a temperatura, o sistema entra em desequilíbrio termodinâmico, e o equilíbrio termodinâmico só é restaurado, ou quase, após o sistema permanecer algum tempo em repouso com temperatura controlada. Assim a indução de biaxialidade deve ser vista como condição de que o equilíbrio termodinâmico do sistema não foi alcançado.

A figura 14 (pg. 61) apresenta uma sequência de fotomicrografia que ilustra o comportamento da figura de interferência biaxial, quando estimulada com variação de temperatura ($3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Próximo da temperatura de repouso (temperatura que o sistema permanece no mínimo por 24 horas), a figura de interferência mostra características de uniaxialidade (ver II-1-2-1, pg. 8).

A figura 15 (pg. 62) apresenta o gráfico do comportamento do ângulo $2E$ em função da temperatura, para os sistemas DSnaNa-T(8,0) e DSnaNa-T(7.2). Um possível retorno dos sistemas às condições iniciais, quando medida a variação do ângulo $2E$, em função do tempo, está representado na figura 16 (pg. 63).

IV-4- Raios X

Além de auxiliarem na classificação final das liomesofases, os difratogramas obtidos (ver figura 17, pg. 64), também auxiliaram na definição dos limites de existência das regiões de coexistência de fases nos diversos sistemas estudados.

Para alguns sistemas, foi verificado o comportamento do $|s|$, em função da concentração de anfílico e da temperatura. Os resultados obtidos estão descritos a seguir.

Figura 21 - Volume específico em função da temperatura, sistema OACI-B(55,0), medidos no Densímetro e dilatômetro.....	70
Figura 22 - Índice de refração, em função da temperatura, sistema DSnaNa-T(7,2).....	72
Figura 23 - Índice de refração e birrefringência, em função da temperatura, sistema DSnaNa-T(8,0).....	73
Figura 24 - Índice de refração, em função da temperatura, sistema DSnaNa-Q(2,7).....	74
Figura 25 - Índice de refração, em função da temperatura, sistema SDS-Q(2,3).....	76
Figura 26 - Densidade, em função da temperatura, sistema DACI-T(43,2).....	78
Figura 27 - Dependência da descontinuidade na densidade como função da inclinação do Densímetro.....	79
Figura 28 - Densidade, em função da temperatura, sistema CsPFO-B(52,0).....	80
Figura 29 - Densidade, em função da temperatura, sistema DACI-B(49,0).....	82
Figura 30 - Densidade, em função da temperatura, sistema OACI-B(55,0).....	83
Figura 31 - Densidade e resultado do tratamento matemático da densidade, em função da temperatura, sistema DPNa-B(42,5).....	85
Figura 32 - Densidade e resultado do tratamento matemático da densidade, em função da temperatura, sistema DSnaNa-T(7,2).....	86
Figura 33 - Densidade e resultado do tratamento matemático da densidade, em função da temperatura, sistema DSnaNa-T(8,0).....	87
Figura 34 - Densidade e resultado do tratamento matemático da densidade, em função da temperatura, sistema SDS-T(7,0).....	89
Figura 35 - Coeficiente de expansão térmica (α), em função da temperatura, para o sistema DSnaNa-T(7,2) e água.....	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Coeficientes de expansão térmica médio (α_M).....	94
Tabela 2 - Refratividade molecular (R_M).....	94

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I-1- Mesofases.

No final do século XIX, Reinitzer¹ observou um estado intermediário da matéria na transição sólido/líquido em substâncias orgânicas. Este estado intermediário por apresentar a fluidez dos líquidos e a anisotropia ótica dos sólidos cristalinos, foi denominado "Cristal Líquido".

Esta descoberta levou um grande número de pesquisadores a estudar estas fases, teóricamente e experimentalmente. Entretanto o advento dos "Cristais Plásticos"², leva a uma nova denominação das substâncias 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).

Nos CLT a variável determinante do mesomorfismo é a temperatura e a unidade básica é a molécula. Originam-se normalmente de um sólido que ao fundir apresenta mesofase(s).

A mesofase nemática 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 da direção média do eixo maior das moléculas e determina a direção do diretor (n), que é o eixo de simetria da mesofase. A denominação nemática (grego = fio) deve-se a textura característica

observada no microscópio de polarização. A figura 1A (pg. 3) mostra uma esquematização desta mesofase.

A mesofase colestérica (observada pela primeira vez no benzoato de colesterila) apresenta, como característica essencial, atividade ótica, exigindo com isto que as moléculas, ou parte delas, sejam quirais. Localmente esta mesofase apresenta as mesmas características da mesofase nemática (ordem orientacional de longo alcance e desordem dos centros de massa das moléculas), porém admite-se que as moléculas se disponham de forma que o diretor (n) descreva um comportamento helicoidal, numa direção perpendicular a ordem nemática local (eixo z), a cada rotação de 180° do diretor corresponde a um passo. A esquematização da mesofase colestérica encontra-se na figura 1D (pg. 3).

A mesofase esméctica (grego = sabão) tem suas moléculas dispostas de forma lamelar. A variedade de arranjos das moléculas nas lamelas dão origem a diversos tipos de esmécticos. Como exemplos apresentam-se as esquematizações estruturais: na esméctica A (S_A) o diretor da fase faz, em média, um ângulo de 90° com o plano da lamela (figura 1B, pg. 3); na esméctica C (S_C) o diretor da fase faz um ângulo menor que 90° com o plano da lamela (figura 1C, pg. 3).

Os CLT podem apresentar polimorfismos, ou seja, o composto passa por várias mesofases entre o sólido e o líquido isotrópico. As transições de 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).

Nos CLL o parâmetro indutor do mesomorfismo é a concentração dos componentes. A unidade estrutural básica é a "micela", isto é, um agregado

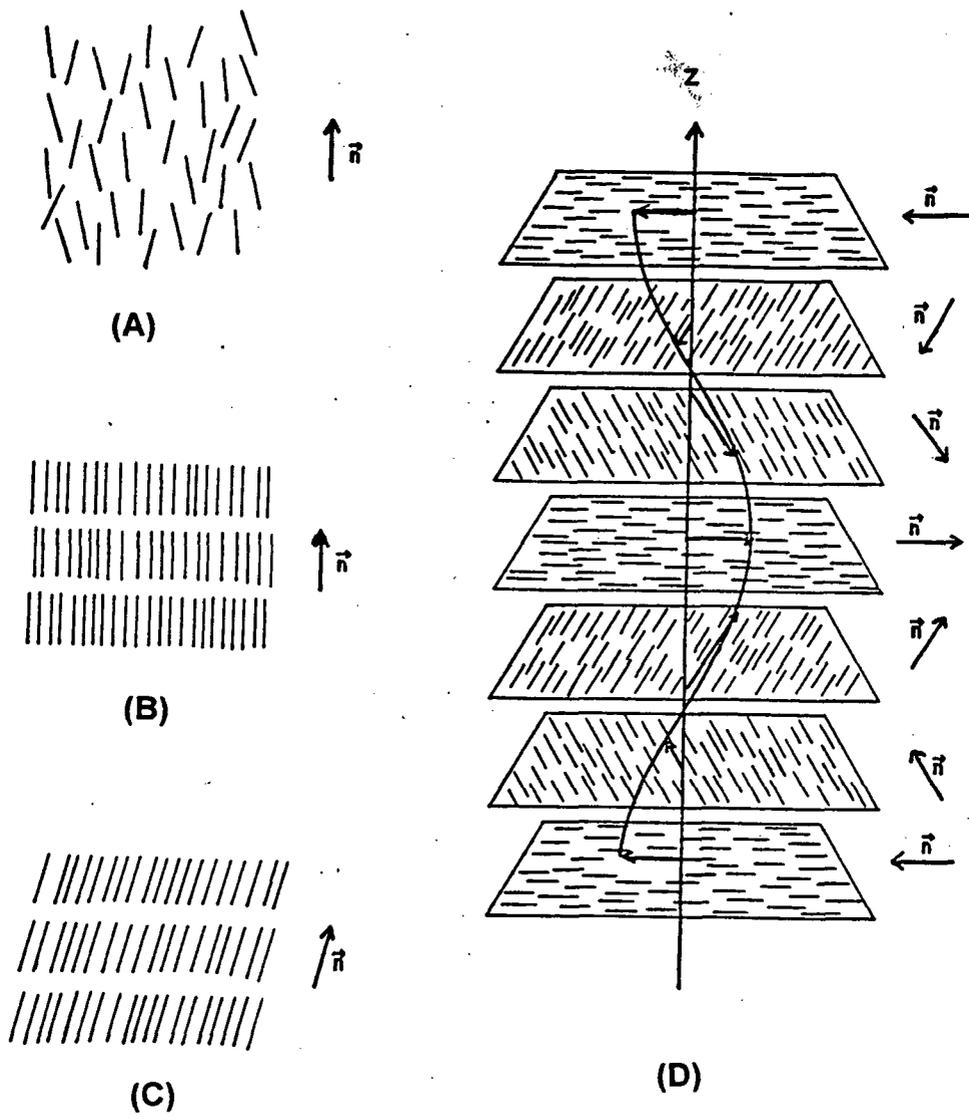


FIGURA 01

Representação de termomesofases. A) nemática (N), B) esméctica A (S_A), C) esméctica C (S_C) e D) colestérica (Ch).

molecular de anfifílico cuja integridade e morfismo são determinantes para a existência das diferentes liomesofases. Os compostos anfifílicos são substâncias que têm, como propriedade relevante da estrutura molecular, a presença de duas regiões com comportamentos distintos em relação ao solvente. Estas moléculas são formadas, basicamente, por uma região hidrofóbica (cadeia hidro/fluorocarbônica) e uma região hidrofílica (polar ou iônica). O dualismo na molécula anfifílica permite que, em solução (normalmente água), e acima da CMC, as moléculas se agrupem de forma a minimizar o contato de solvente com a parte hidrofóbica da molécula, originando a micela.

As liomesofases podem ser formadas por dois ou mais componentes, sendo que no mínimo um dos componentes deve apresentar propriedades anfifílicas e o outro deve ser um solvente (geralmente água ou um composto orgânico). As micelas não se formam pela simples presença do anfifílico na mistura, e sim dependem da Concentração Micelar Crítica (CMC). A CMC define um valor relativamente pequeno de concentração de anfifílico, abaixo do qual não são detectadas micelas e acima do qual elas se fazem presentes.

Quanto as liomesofases a de maior interesse é a chamada liomesofase nemática -descoberta na década de sessenta³. A designação, liomesofase nemática, vem da semelhança existente com a mesofase termotrópica nemática (orientação em presença de campos magnéticos e textura exibida no microscópio de polarização⁴).

Reeves e colaboradores^{5,6} classificaram as liomesofases nemáticas, com relação a anisotropia diamagnética ($\Delta X = X_{//} - X_{\perp}$), utilizando ressonância magnética nuclear (RMN), 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, $\Delta X < 0$).

Na figura 2A (pg. 5) encontram-se os esquemas de micela discótica e da mesofase nemática discótica propostas por Amaral e colaboradores^{7,8}, após

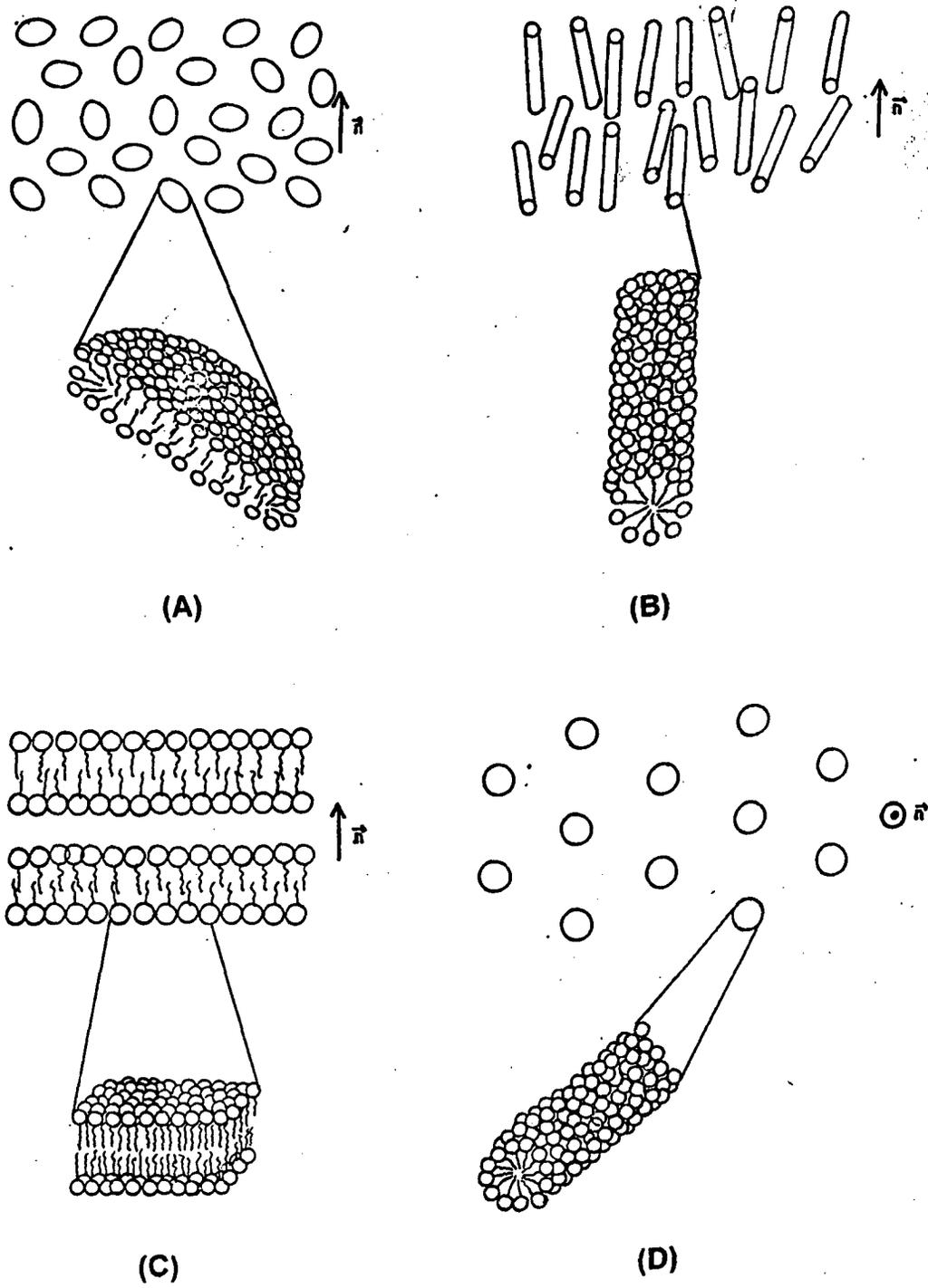


FIGURA 02

Representação de micelas e mesofases. A) micela discótica e mesofase nemática discótica (N_D), B) micela cilíndrica e mesofase nemática cilíndrica (N_C), C) mesofase lamelar (L) e D) mesofase hexagonal (H).

estudos em mesofases tipo II utilizando difração de raios X; figura 2b (pg. 5) mostra os esquemas de micela cilíndrica e da mesofase nemática cilíndrica proposta por Reeves e colaboradores⁹, por ser esta estrutura compatível com a anisotropia diamagnética oriunda dos estudos de RMN (que foi confirmada por difração de raios X em duas mesofases nemáticas tipo I por Charvolin e colaboradores¹⁰ e Amaral e colaboradores¹¹); figura 2c (pg. 5) mostra o esquema da mesofase lamelar e a figura 2d (pg.5) o esquema da mesofase hexagonal.

I-4- Objetivos.

1) Preparar, purificar e analisar anfifílicos, com a parte polar à base de PO_4^- , PO_3^- e SO_3^- examinando-lhes as potencialidades como geradores de liomesofases.

2) Para os anfifílicos selecionados: preparar sistemas e obter diagramas de fase, mapeando as liomesofases com uso da técnica de exame de texturas no microscópio petrográfico.

3) Caracterizar liomesofases de interesse por:

- refratometria (medidas de índices de refração, sinais óticos e birrefringências);

- densimetria (medidas de densidades, volumes específicos e coeficientes de dilatação);

- difratometria de raios X em baixo ângulo (medidas de parâmetros de periodicidade característicos em liomesofases).

4) Estudar a viabilidade do uso de técnicas densimétricas na caracterização de limites de regiões de coexistência de fases em diagramas liotrópicos.

5) Oferecer dados e uma interpretação coerente que possa contribuir no esclarecimento da controvérsia sobre o uso do densímetro versus uso do dilatômetro em liomesofases^{12,13,14}.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS

II-1- Microscopia de Luz Polarizada.

II-1-1- Meios Anisótropos.

Quanto a propagação de ondas eletromagnéticas monocromáticas (doravante chamadas apenas de ondas) os meios óticos podem ser divididos em: isótropos e anisótropos.

Os primeiros são caracterizados pela isotropia espacial apresentada na velocidade de propagação de uma onda e também pela não alteração do estágio de polarização desta onda, salvo em condições particulares originadas por reflexão e/ou refração em interfaces. A isotropia espacial na velocidade da onda é equivalente a existência de um único índice de refração.

Diferentemente dos anteriores, nos meios anisótropos a velocidade de uma onda é dependente da direção de propagação, isto é, as 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 estes meios influenciam na direção de vibração da onda levando-as a polarizações particulares.

II-1-2-Uniaxialidade.

Os cristais uniaxiais^{15,16} recebem esta denominação por apresentarem uma única direção de propagação na qual uma onda apresenta apenas uma velocidade, ou seja, um único índice de refração. À esta direção particular de propagação da onda denomina-se eixo ótico. Afora desta direção particular, cada onda incidente apresentará dois índices de refração, isto é, dois conjuntos de trens de ondas com velocidades diferentes. Outra característica

dos cristais uniaxiais é a polarização das ondas que se dá de forma plana e perpendicular entre si.

Para representar esta variação do índice de refração, conforme a direção em que a onda se propaga ou vibra, será usada a indicatriz uniaxial¹⁷ (figura 3, pg. 9). Esta indicatriz é representada por um elipsóide de revolução onde cada raio vetor do elipsóide representa uma direção de vibração e seus comprimentos os índices de refração. As ondas que vibram paralelamente aos raios da seção circular (seção perpendicular ao eixo ótico) são denominadas ondas ordinárias, e os índices de refração dessas ondas de índices de refração ordinários (n_o). As ondas que vibram em uma seção principal (seção elíptica que contém o eixo ótico) são denominadas ondas extraordinárias, e seus índices de refração de índices de refração extraordinários (n_E).

Os cristais uniaxiais podem ser positivos ou negativos. Quando positivos (figura 3A, pg. 9) n_E está associado ao eixo maior da indicatriz, neste caso $\Delta n > 0$ (problato). Se negativo (figura 3B, pg. 9) n_E está associado ao eixo menor da indicatriz, portanto $\Delta n < 0$ (oblato); sendo $\Delta n = n_E - n_o$.

II-1-2-1- Figura de Interferência Uniaxial.

Um microscópio devidamente adaptado transforma-se em um conoscópio¹⁷. Ao conoscópio, entre polarizador e analisador cruzados, uma amostra de cristal uniaxial pode apresentar a figura de interferência¹⁷ (figura 3c, pg. 9). A figura de interferência constitui-se de isogiras e curvas isocromáticas. As isogiras são áreas negras ou cinzentas que podem ou não se deslocar quando a platina do conoscópio é girada; as curvas isocromáticas são faixas ou áreas que se distribuem sistematicamente em relação as isogiras. As curvas isocromáticas nem sempre são alcançadas em figura de interferência formada por cristais com baixa birrefringência e/ou pequena espessura.

A figura de interferência pode apresentar-se de várias formas, dependendo da posição do eixo ótico do cristal, com relação ao eixo ótico do

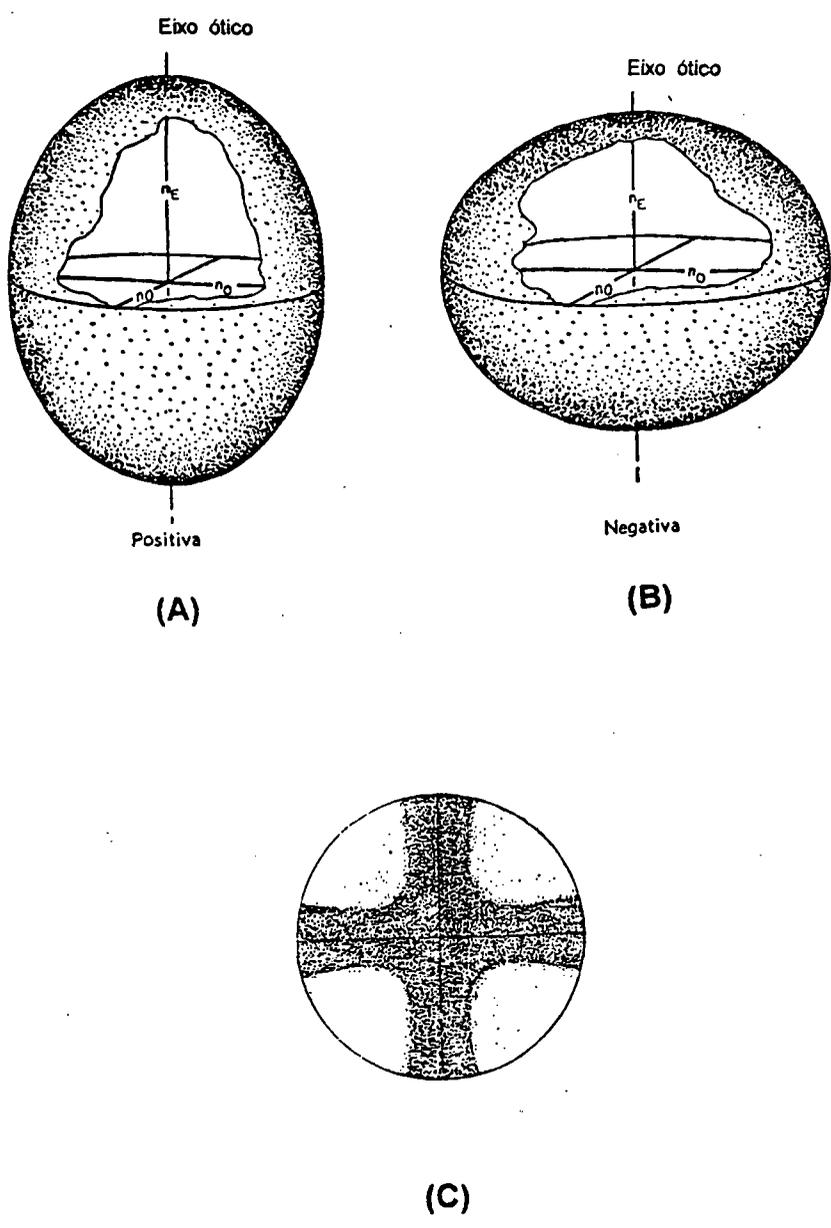


FIGURA 03

Representações das indicatrizes uniaxiais, onde: (n_E) índice de refração extraordinário e (n_O) índice de refração ordinário, e da figura de interferência, obtida quando o eixo ótico do cristal está paralelo ao eixo ótico do conoscópio e entre polarizadores cruzados. A) indicatriz uniaxial positiva, B) indicatriz uniaxial negativa e C) figura de eixo ótico uniaxial (isogira).

conoscópio, da birrefringência e espessura do cristal.

A figura de interferência conhecida como Figura de Eixo Ótico¹⁷ (figura 3c, pg. 9), é formada quando o eixo ótico do cristal for paralelo ao eixo ótico do conoscópio. Esta figura permanece inalterada quando a platina do conoscópio é girada. Entretanto, se a condição de paralelismo não estiver satisfeita, e o eixo ótico do cristal continuar no campo do conoscópio, a figura de interferência aparecerá descentrada, e o ponto de emergência do eixo ótico descreverá um círculo quando a platina do conoscópio for girada de 360°. Estas figuras de interferência são conhecidas como Figuras de Eixo Ótico Não-Centrada¹⁷.

A Figura de Tipo Relâmpago¹⁷ é formada quando o eixo ótico do cristal é colocado perpendicular ao eixo ótico do conoscópio. Estando o eixo ótico do cristal paralelo ao polarizador ou analisador, a figura de interferência formada é similar a figura de eixo ótico. Mas, se a platina do conoscópio for ligeiramente girada, as isogiras separam-se e abandonam o campo do conoscópio rapidamente nos quadrantes contendo o eixo ótico.

Um exame detalhado de outras formas de figuras de interferência, devido a posições diferentes do eixo ótico do cristal com relação ao eixo ótico do conoscópio, pode ser feito com auxílio da referência 17.

11-1-3-Biaxialidade.

Os cristais biaxiais^{15,17} recebem esta denominação por apresentarem duas direções de propagação nas quais uma onda, independentemente da direção de vibração, apresenta apenas uma velocidade, ou seja, um único índice de refração. Estas direções particulares de propagação da onda denominam-se eixos óticos. Os cristais biaxiais caracterizam-se por apresentar três índices de refração principais.

A representação da variação de índices de refração, conforme as direções em que as ondas vibram, será feita com o auxílio da indicatriz biaxial¹⁷

(figura 4, pg.12). Esta indicatriz é representada por um elipsóide de três eixos, com três planos de simetria, onde cada eixo do elipsóide representa uma direção de vibração da onda, e os comprimentos de seus semi eixos os índices de refração principais.

Os três índices de refração principais, para as ondas em suas direções de vibração, são definidos como n_x , n_y e n_z e serão iguais, respectivamente, aos semi eixos OX, OY e OZ do elipsóide, onde: n_x será o índice de refração mínimo, n_y o intermediário e n_z o máximo.

Os dois eixos óticos (OA) situam-se no plano xz da indicatriz -também chamado de plano ótico- e são perpendiculares às seções circulares (CS) que contém o eixo Y. O ângulo agudo formado pelos dois eixos óticos é denominado de ângulo ótico (2V), e o eixo (x ou z) que divide este ao meio será a bissetriz aguda (Bxa).

Os cristais biaxiais podem ser positivos (figura 4A, pg. 12) ou negativos (figura 4B, pg. 12). Se o cristal for positivo a Bxa será o eixo z, e se ele for negativo a Bxa será o eixo x.

II-1-3-1- Figura de Interferência Biaxial.

Quando observada com iluminação conoscópica, uma amostra de cristal biaxial mostra uma figura de interferência¹⁷. A figura de interferência biaxial pode ser constituída por isogiras, curvas isocromáticas (ver II-1-2-1, pg 8) e melatopos -que são as áreas escuras ao redor do ponto de emergência dos eixos óticos. Nem sempre é possível alcançar todos estes constituintes básicos da figura de interferência, pois esta será função da birrefringência, da espessura e da posição do cristal, esta última com relação ao eixo ótico do conoscópio.

As figuras de interferência oriundas de algumas posições particulares do cristal em relação ao eixo ótico do conoscópio, estão descritas como: Figura de Bissetriz Aguda, Figura de Bissetriz Obtusa, Figura de Eixo Ótico e Figura de Normal Ótica. Uma breve descrição da figura de bissetriz

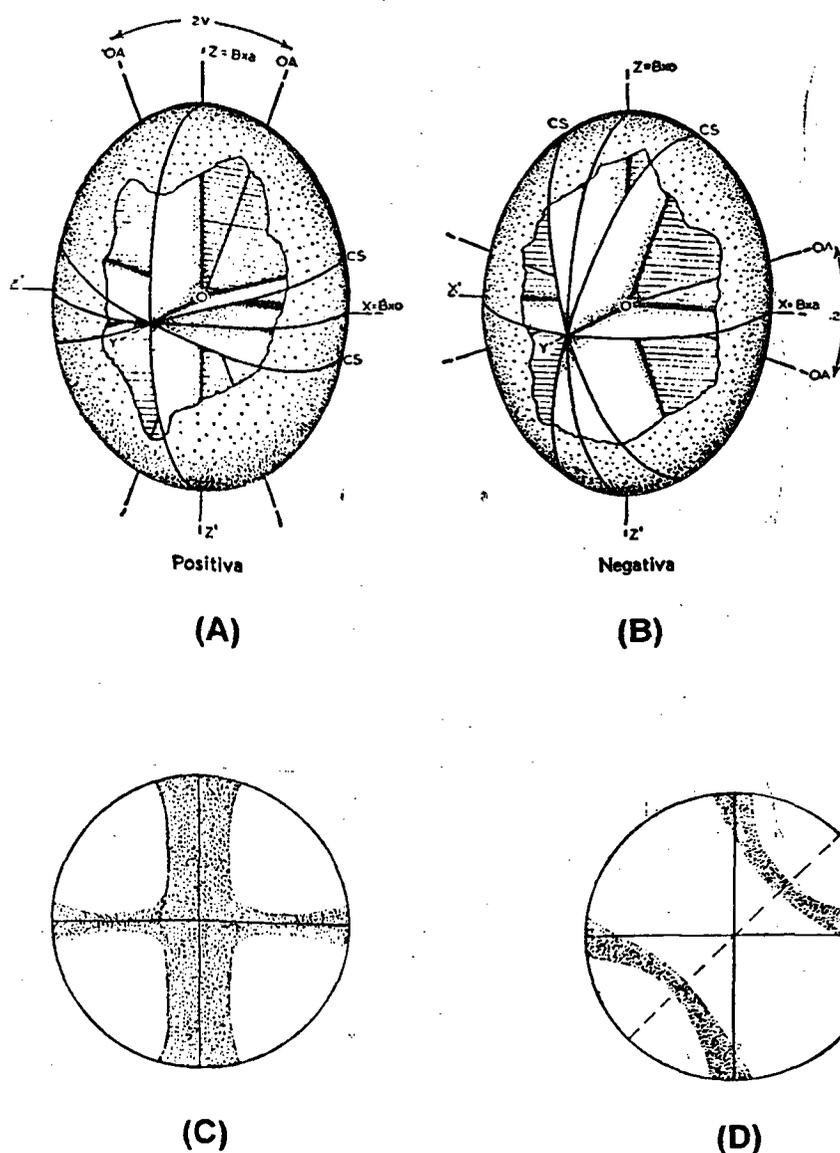


FIGURA 04

Representações das indicatrizes biaxiais, onde: (OA) eixo ótico, (CS) seção circular, (B_{XA}) bissetriz aguda e (B_{XO}) bissetriz obtusa, e das figuras de interferência, obtidas quando B_{XA} ou B_{XO} do cristal está paralelo ao eixo ótico do conoscópio e entre polarizadores cruzados. A) indicatriz biaxial positiva, B) indicatriz biaxial negativa, C) figura de bissetriz aguda, com o plano ótico (plano que contém os dois eixos óticos) paralelo a um dos polarizadores e D) figura de bissetriz aguda, com o plano ótico a 45° dos polarizadores.

aguda e de seu comportamento será feita a seguir, por ser de interesse deste trabalho. Dados mais detalhados da figura de bisettriz aguda e informações sobre outras figuras de interferência podem ser alcançados na referência 17.

A figura de bisettriz aguda será observada quando a bisettriz aguda do cristal for paralela ao eixo ótico do conoscópio. Estando o plano ótico do cristal paralelo ao polarizador ou ao analisador do conoscópio, a figura de interferência se apresentará com as isogiras centradas sobrepostas as curvas isocromáticas, posição de extinção, (figura 4c, pg. 12). Partindo da condição anterior, se a platina do conoscópio for girada as isogiras se afastarão, e a distância máxima entre os melatopos será atingida na posição de 45° (figura 4b, pg.12).

II-1-3-2- Cálculo de 2V.

A partir de uma figura de bisettriz aguda, pode-se determinar o ângulo 2V (figura 5, pg 14) utilizando as seguintes equações:

$$D = k \text{ sen } E \quad (2.1)$$

$$V = \text{arc sen } [(\text{sen } E) / B] \quad (2.2)$$

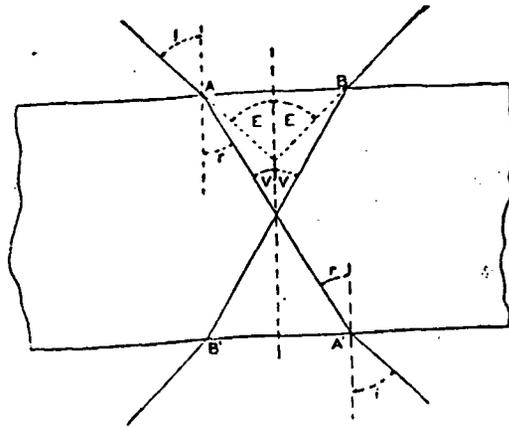
onde:

D é a metade da distância entre os melatopos, quando a figura de bisettriz aguda está na posição de 45°;

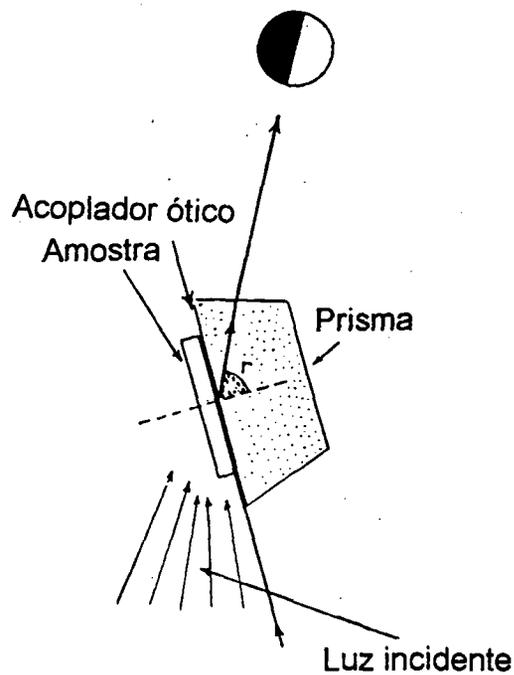
E é a metade do ângulo aparente (figura 5, pg. 14), gerado pela refração das ondas ao passar do cristal, com índice de refração maior, para o ar, com índice de refração menor;

k é uma constante (constante de Mallard¹⁷). Esta constante depende da abertura numérica da objetiva, da escala da ocular e da amostra padrão;

B é o índice de refração intermediário (n_y).

**FIGURA 05**

Relação de $2E$ com $2V$, onde: (AA') e (BB') indicam as direções dos eixos óticos, (I) ângulo de incidência, (r) ângulo de refração, (V) é a metade do ângulo verdadeiro entre os eixos óticos e (E) é a metade do ângulo aparente observado, devido a refração.

**FIGURA 06**

Seção transversal em diagrama de um refratômetro de Abbe, onde (r) é o ângulo de refração máximo, chamado ângulo crítico.

II-1-4-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 comparada com as 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 identificação de fases através de texturas, especialmente em regiões de coexistência de fases, não reflete a palavra final sobre elas, ficando a decisão 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.

A identificação de liomesofases através da observação de texturas, depende do treino do observador. Boa memória visual e experiência na observação de texturas de mesofases são pré requisitos básicos, para se obter sucesso na classificação. O trabalho de Demus¹⁸ é, possivelmente, o mais completo na tentativa de sistematização de observação de texturas de cristais líquidos termotrópicos. Graças à similaridade de textura entre os cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos, este trabalho é utilizado no auxílio de identificação de liomesofases. Não há na literatura, até a presente data, nenhum trabalho equivalente ao de Demus para os cristais líquidos liotrópicos, talvez o mais completo seja o trabalho de Rosevar¹⁹.

II-1-5-Sinal Ótico.

Conforme já mencionado (ver II-1-2, pg. 7 e II-1-3, pg. 10) os cristais uniaxiais e biaxiais podem ser positivos ou negativos. Neste trabalho a determinação do sinal ótico do sistema mesomórfico foi feita através do exame

das cores de interferência da figura de interferência (ver II-1-2-1, pg. 8 e II-1-3-1, pg. 11), com o auxílio da placa de gipso.

Muitos são os acessórios óticos, mas dentre eles, a cunha de quartzo, a placa de mica e a de gipso, são os mais utilizados¹⁷. A escolha da placa de gipso baseou-se no fato desta ser o acessório ótico recomendado para meios óticos que têm pequena espessura e/ou baixa birrefringência.

A placa de gipso é constituída de cristal birrefringente, que divide a onda de luz incidente em dois conjuntos de ondas que vibram em planos perpendiculares entre si. Considerando que os dois conjuntos percorrem a placa com velocidades diferentes, eles são distinguidos como: direção rápida, associada ao menor índice de refração; e direção lenta, associada ao maior índice de refração.

Em termos práticos, quando a direção rápida da placa de gipso está paralela a direção rápida do cristal em observação, a cor vermelha da placa sobe na escala de cores de Newton passando para azul, e quando a direção rápida da placa coincide com a lenta do cristal a cor diminui na escala de cores de Newton, indo para o amarelo.

Neste trabalho considerou-se que a determinação dos sinais óticos¹⁷ foram realizados com base nas figuras de eixo ótico e de tipo relâmpago, para os cristais uniaxiais, e na figura de bissetriz aguda, para os biaxiais. Nas três figuras de interferência citadas, e considerando que a direção rápida da placa de gipso foi inserida na direção dos quadrantes 2 e 4 (direção 45° NO); a influência do cristal sobre a cor vermelha da placa de gipso foi: para os cristais positivos, azul nos quadrantes 1 e 3 e amarelo nos quadrantes 2 e 4; para os cristais negativos, as cores apresentam-se invertidas com relação aos quadrantes.

II-2- Índice de Refração.

Muitos são os métodos de medir índice de refração, neste trabalho

será utilizado o método baseado no ângulo crítico, em particular, o refratômetro de Abbe¹⁷.

O funcionamento do refratômetro de Abbe (figura 6, pg. 14) consiste basicamente em colocar uma parte plana da amostra sólida (placa) sobre uma das faces de um prisma de índice de refração elevado ($\sim 1,85$), acopladas por uma película líquida (acoplador ótico), também com índice de refração necessariamente maior que o índice de refração da amostra. Através do método da incidência rasante, incide-se luz monocromática ($\lambda_D = 5890 \text{ \AA}$) sobre a amostra transparente, a luz ao passar de um meio de índice de refração menor (amostra) para um de maior índice de refração (prisma), refrata-se e aproxima-se da normal da face do prisma. Como o ângulo máximo de incidência de luz é de 90° , com relação à normal à face do prisma, nenhuma luz passará através do prisma com ângulo superior ao ângulo de refração (r) proveniente da luz em incidência rasante. Este ângulo crítico de passagem de luz define uma fronteira nítida claro/escuro, que permite a leitura direta do índice de refração desconhecido em uma escala.

Para medir índices de refração de líquidos, coloca-se um prisma auxiliar (substituindo a amostra sólida), sobre o qual a luz incidirá, e a amostra líquida entre os dois prismas -como se fosse um acoplador ótico. O restante dos procedimentos é igual ao descrito para medidas em sólidos.

11-3- Raios X.

Difração de raios X é uma técnica largamente utilizada na caracterização de estrutura de materiais²⁰. Um sólido cristalino, com uma distribuição regular de suas unidades básicas (átomos ou moléculas), constitui redes de difração tridimensional para os raios X. Quando um feixe de raios X atravessa sucessivos planos de unidades básicas de um cristal, as unidades básicas alcançadas pela radiação incidente são transformadas em centros de

espalhamentos em todas as direções, ocorrendo o fenômeno da difração com feixes reforçados em certas direções.

Se um feixe de raios X monocromático atinge os planos de difração com ângulo θ e se as distâncias entre os planos de difração adjacentes for d , a condição de interferência construtiva, é dada pela lei de Bragg:

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (2.3)$$

onde n é um número inteiro.

Para um sólido cristalino, com ordem orientacional e posicional em três dimensões, é aceitável dizer que uma estrutura "única" pode ser determinada. Ao contrário destes sólidos, os líquidos não guardam nenhuma ordem de longo alcance entre as suas unidades básicas -devido a constante movimentação destas-, ficando a investigação estrutural limitada, por exemplo, ao estabelecimento de médias temporais e distribuições estatísticas.

O estado mesomórfico apresenta arranjo estrutural intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Suas unidades básicas guardam entre si algum grau de ordem orientacional e/ou posicional. Dentre as substâncias que apresentam mesomorfismos encontram-se os Cristais Líquidos^{20,21} (ver I-1, pg. 1). Para os cristais líquidos, assim como para todos os sistemas parcialmente ordenados, é improvável a dedução de um único arranjo estrutural²¹ baseado no difratograma de raios X. Logo é comum que se procure um provável arranjo estrutural que satisfaça uma dada figura de difração.

O difratograma de amostra desalinhada de cristal líquido termotrópico²², normalmente apresenta dois máximos de difração em forma de anel. O anel externo é mais difuso na mesofase nemática que na mesofase esméctica. A distância calculada a partir do ângulo θ de espalhamento para o anel externo, está relacionada à distância entre as moléculas vizinhas, no sentido lateral; e a distância calculada a partir do anel interno está relacionada ao comprimento da molécula e ao espaçamento entre camadas adjacentes na

liomesofase esmética. No cálculo de distâncias características entre unidades básicas, de cristais líquidos, normalmente se utiliza a lei de Bragg (equação 2.3).

Para amostras alinhadas os difratogramas de raios X podem apresentar-se de várias formas. A forma da figura de difração depende de vários fatores, como: a posição de incidência do feixe de raios X (em relação ao eixo ótico do cristal líquido), o grau de alinhamento da amostra, a mesofase, etc. A literatura^{21,22,23,24} mostra algumas das várias formas de figuras de difração, bem como modelos de estruturação de mesofases que podem satisfazer estas figuras de difração.

Os cristais líquidos liotrópicos, sistemas estudados neste trabalho, apresentam comportamento similar aos termotrópicos. Mas cabe salientar que a unidade básica de cristais líquidos liotrópicos é a micela (agregado molecular) e não a molécula como nos cristais líquidos termotrópicos. Assim, devido as dimensões das micelas, a difração se dará em ângulos pequenos, exigindo a utilização de técnica de difração que permite alcançar pequenos ângulos de espalhamento de raios X.

Utilizamos neste trabalho a técnica de baixo ângulo²³, que é indicada no estudo de substâncias que apresentam estruturas com espaçamentos interplanares da ordem de dezenas/centenas de vezes as distâncias interatômicas, tais como, sistemas biológicos, coloidais e cristais líquidos²¹. A difração de raios X foi utilizada como técnica auxiliar na caracterização de liomesofases. Os resultados quantitativos serão representados pelo vetor espalhamento $|\mathbf{s}|$, sendo:

$$|\mathbf{s}| = (2 \operatorname{sen} \theta) / \lambda \quad (2.4)$$

onde, θ é o ângulo de Bragg, e $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ é o comprimento de onda da linha K_{α} do cobre com filtro de Ni. Em nosso arranjo experimental $|\mathbf{s}|_{\min} = 12 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.

11-4- Densidades.

Vários são os métodos utilizados para medir densidades de líquidos²⁵, porém o método de medida da massa de um líquido que ocupa um volume conhecido é o mais utilizado. Dentre as várias formas de determinar a densidade, através deste método, a que usa o picnômetro²⁵ é a mais utilizada. Quando deseja-se a densidade em função da temperatura é conveniente utilizar o dilatômetro²⁵.

Neste trabalho foi utilizado um conjunto Anton Paar DMA-602 e DMA-60 para medir densidades, doravante chamado apenas de Densímetro. O princípio de funcionamento do Densímetro, conforme manual do fabricante, baseia-se na troca da frequência natural de um oscilador oco, quando preenchido com diferentes líquidos ou gases. A forma com que se alcança a densidade final, pode ser melhor compreendida, considerando um sistema equivalente representado por um corpo oco de massa (M), suspenso por uma mola com constante elástica (C), com volume (V) preenchido com amostra de densidade (ρ). A frequência natural (f) do sistema é dada por:

$$f = (1 / 2\pi) \cdot [C / (M + \rho V)]^{1/2}$$

de onde podemos deduzir que o quadrado do período (T^2) é:

$$T^2 = (4\pi^2 M / C) + (4\pi^2 V \rho / C)$$

fazendo,

$$A = (4\pi^2 V / C) \text{ e } B = (4\pi^2 M / C)$$

temos,

$$T^2 = A\rho + B$$

fazendo a diferença de densidade para duas amostras, obtemos,

$$\rho_1 - \rho_2 = A^{-1} [(T_1)^2 - (T_2)^2]$$

como as constantes A e B contém o volume, a massa e a constante da mola, elas podem ser consideradas como constantes do aparelho, e podem ser determinadas desde a calibração com duas amostras de densidades conhecidas.

O funcionamento específico do Densímetro (DMA-602) consiste de um porta amostra, tubo de vidro em forma de U com uma extremidade livre (curva), que vibra quando o imã fixo na extremidade livre do porta amostra é excitado pela passagem de corrente elétrica em uma bobina. Um sensor “mede” o período de oscilação do porta amostra e registra-o em um equipamento auxiliar (DMA-60). O DMA-602 pode ser utilizado entre -10 °C e 70 °C e demanda 0,7 ml de amostra.

Quando comparado com o picnômetro o Densímetro é extremamente mais prático, pois apresenta uma série de vantagens, como: tem precisão, em condições experimentais normais, de $\pm 1,5 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ -exceto em condições de extremo controle experimental, o picnômetro tem precisão em torno de 1.10⁻³ g/cm³-; demanda uma quantidade relativamente pequena de amostra; o volume efetivo de vibração não é afetado pelo excesso de amostra; perdas na superfície da amostra, por evaporação, não afetam os resultados; a amostra não precisa ser removida do ambiente de controle de temperatura, pois não há necessidade de pesagem de massa; o preenchimento e a limpeza do porta amostra são de fácil execução; etc.

As densidades foram calculadas, conforme manual do equipamento, através da seguinte equação:

$$\rho_{AM} = K [(T_{AM})^2 - (T_{AG})^2] + \rho_{AG} \quad (2.5)$$

sendo:

$$K = (\rho_{AG} - \rho_{AR}) / [(T_{AG})^2 - (T_{AR})^2] \quad (2.6)$$

$$\rho_{AR} = [(0,0012930) / (1 + 0,00367 T)] \cdot (p / 760) \quad (2.7)$$

onde:

ρ_{AM} é a densidade calculada da amostra;

ρ_{AG} é a densidade tabelada da água²⁶;

ρ_{AR} é a densidade calculada do ar;

T_{AM} é o período medido da amostra;

T_{AG} é o período medido da água;

- T_{AR} é o período medido do ar;
 K é a constante do aparelho;
 p é a pressão ambiente (mmHg);
 T é a temperatura ($^{\circ}C$).

11-5- Volume Específico.

Tendo em conta que o volume específico é por definição, o inverso da densidade (ρ^{-1}), os métodos empregados para medi-lo podem ser os mesmos utilizados para medir densidade.

Além dos resultados oriundos de medidas densimétricas, fizemos medidas de variação de volume utilizando a técnica dilatométrica²⁵ (ver II-4, pg. 20). Como o objetivo das medidas de volume específico com o dilatômetro era verificar a existência de "descontinuidades" em transições de fases, procurou-se determinar apenas seus valores relativos com precisão equivalente a do Densímetro. Para viabilizar as medidas, um dilatômetro que demanda pouca quantidade de amostra e tem precisão equivalente a do Densímetro, foi desenvolvido.

Resumidamente, o funcionamento de um dilatômetro de precisão absoluta baseia-se na pesagem da massa de uma substância padrão, normalmente mercúrio, em cada temperatura. Uma parte do porta amostra é preenchido com mercúrio e o restante do volume com a amostra de volume específico desconhecido. Quando a temperatura é aumentada, o mercúrio é colocado fora através de um capilar. Pesando-se a massa de mercúrio deslocado, é possível calcular o novo valor do volume específico da amostra. Em alguma temperatura o dilatômetro deve ser utilizado como um picnômetro, ou seja, o sistema deve ser pesado para que se possa conhecer a massa da amostra de volume específico desconhecido.

Uma variação do dilatômetro absoluto, consiste na medição da variação de volume (ΔV) diretamente em um capilar, de área conhecida, solidário ao porta amostra, com o auxílio de um catetômetro¹⁴. A precisão deste sistema depende do diâmetro do capilar e de sua regularidade, da precisão do catetômetro e da massa da amostra.

Com o objetivo de adequar a quantidade de amostra demandada pelo dilatômetro às nossas necessidades momentânea, desenvolvemos um sistema dilatométrico que substitui o telescópio do catetômetro por um microscópio com ocular graduada. A utilização do microscópio permitiu atingir a precisão desejada ($\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$), utilizando quantidade reduzida de amostra (entre 1g e 5g). Um diagrama do dilatômetro desenvolvido encontra-se na figura 7 (pg. 24).

Todo o processo de medição e detalhes do equipamento utilizado, estão descritos em III-10 (pg. 45).

II-6- Coeficiente de Expansão Térmica (α).

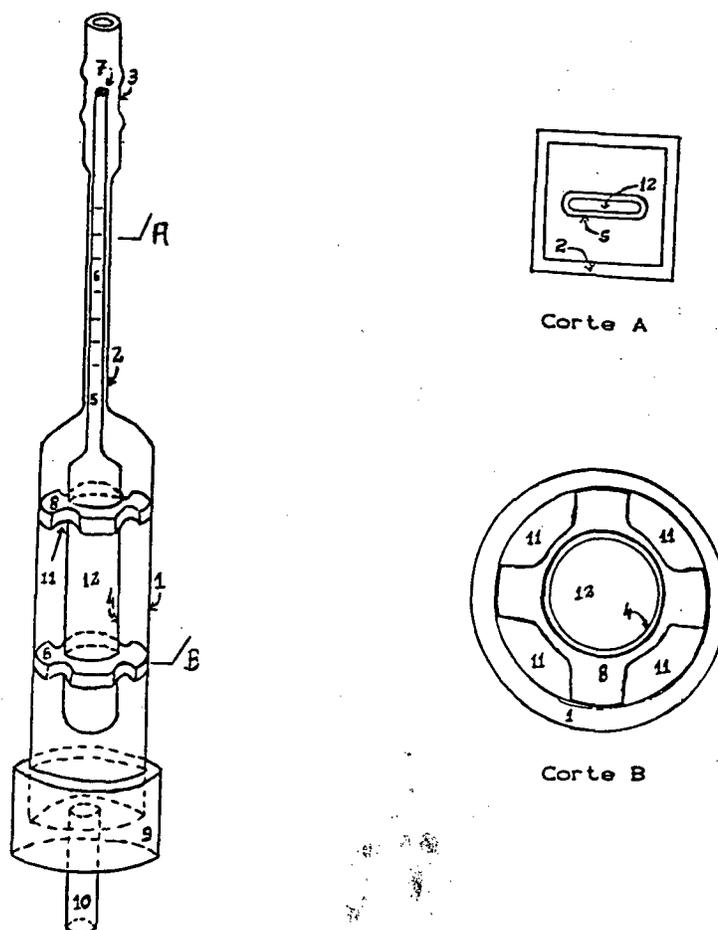
Por definição:

$$\alpha \equiv (1/V) \cdot (\delta v / \delta T)_P = (1/V) \cdot (\delta V / \delta T)_{P,N} \quad (2.7)$$

todavia operacionalmente é frequente o uso da equação

$$\alpha = - (\delta \ln \rho / \delta T)_P \quad (2.8)$$

quando medidas de densidade como função da temperatura são os dados disponíveis. Em particular referenciamos²⁶, para uso em análise posterior, valores de $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = f(T)$, no intervalo de -30 a 150 °C, obtidos com o uso da equação 2.8.



- 1 - Cápsula de vidro cilíndrica ($\phi=24$ mm, $L=17$ cm), para circulação de água do controlador de temperatura (CT).
 - 2 - Cápsula de vidro quadrada (aresta=5 mm, $L=20$ cm), para observação microscópica.
 - 3 - Cápsula de vidro cilíndrica, para conexão com o CT.
 - 4 - Porta amostra de vidro cilíndrico ($\phi=(3$ a $8)$ mm, $L=12$ mm).
 - 5 - Microslide para observação microscópica.
 - 6 - Linhas de referência, no microslide.
 - 7 - Extremidade livre do microslide.
 - 8 - Suportes para conexão do porta amostra à cápsula de vidro.
 - 9 - Borracha para conexão da cápsula de vidro com o CT.
 - 10 - Tubo de metal para fixação de mangueira.
 - 11 - Aberturas para circulação de água.
 - 12 - Amostra.
- A - Corte horizontal (Corte A).
 B - Corte horizontal (Corte B).

FIGURA 07

Esquema da versão básica do dilatômetro.

II-7- Refratividade Molecular (R_M)

A refratividade molecular foi calculada através da equação de Lorentz e Lorenz²⁷, dada por:

$$R = [(n^2 - 1) / (n^2 + 2)] \cdot (M / \rho) \quad (2.9)$$

onde:

M é a massa molecular;

ρ é a densidade;

n é o índice de refração.

A massa molecular (M) utilizada nos cálculos de R_M , para os sistemas liotrópicos, foi tomada como sendo a soma do produto da massa molecular pela fração de peso de cada componente. Para as liomesofases uniaxiais, por apresentarem dois índices de refração (ver II-1-2, pg. 7), n_E e n_O , n foi representado pelo valor médio destes dois índices de refração, através da seguinte equação¹⁷:

$$n = 1/3 (n_E + 2n_O) \quad (2.10)$$

II-8- Tratamento Matemático de Dados Densimétricos.

Para estudo dos limites de existência das fases, especialmente para delimitação das regiões de coexistência de fases, nos diagramas de fases, desenvolvemos um tratamento matemático de dados com a finalidade de sistematizar nosso procedimento de investigação.

Por ter em conta o comportamento quase linear da dependência da densidade com a temperatura numa mesma fase, dentro da margem de erro experimental de $\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$, um tratamento analítico dos dados pode converter-

se num instrumento bastante sensível para denunciar mudança de fase em sistemas liotrópicos.

Nosso processo de sistematização consiste basicamente:

- Ajustar pelo método dos mínimos quadrados o conjunto de dados de uma fase aos limites ditados pelas observações de texturas;

- Afastamento sistemático de dados experimentais, do comportamento linear ditado pela fase, maior que o erro experimental admitido, será usado como marcador de existência de início de transição de fase;

- Durante o intervalo de temperatura que persistir o comportamento sistemático de afastamento da linearidade o sistema será considerado em transição;

- O processo de transição será considerado terminado quando novo comportamento linear, representativo da nova fase -quando for o caso de existir uma nova fase única- for retomado. Operacionalmente isso será alcançado quando o desvio do valor experimental, na nova fase, diferir de um valor constante em relação ao ajuste extrapolado da fase anterior.

A execução dos cálculos foi realizada com o auxílio do programa GraphPAD, versão 2.0 série 11356. Utilizando o comando "Regression" o conjunto de dados foi ajustado pelo método dos mínimos quadrados. Através dos comandos "Curvas" e "Não linear regression" pode-se alcançar a equação "K", que permite a extrapolação linear dos dados ajustados, no intervalo de temperatura desejado, quando inserido os coeficientes de ajuste linear obtidos via "Regression". Ao conjunto de dados e valores extrapolados, foi juntado o restante dos dados experimentais, através dos comandos "File" e "Merge". A diferença entre o valor da densidade extrapolada (ρ_E) e o da densidade medida (ρ_C) além da transição, é calculada para cada temperatura medida pelo comando "Residual", onde $\Delta\rho_{C-E} = \rho_C - \rho_E$.

CAPÍTULO III EXPERIMENTAL

III-1- Preparação de Anfílicos.

III-1-1- n-Decil Fosfato de Monossódio (DPNa).

A preparação do ácido n-decil dihidrogênio fosfato foi feita conforme descrita por Arthur K. Nelson e A.D.F. Toy²⁸.

Em um balão de 1000 ml foi colocado 1,137 moles (202,4 g) de ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$) em 450 ml de benzeno e, em seguida, 0,812 mol (128,6 g) de n-decanol. A mistura ficou sob agitação por seis dias, em temperatura ambiente. O solvente foi evaporado em um rotavapor restando um líquido viscoso, ao qual foi juntado 500 ml de éter. A solução obtida foi colocada em um funil de decantação e, então, adicionou-se 810 ml de solução de NaOH a 1,5 N. À fase aquosa, separada por decantação, foi adicionado HCl concentrado baixando o seu pH de 12.5 para 0.5. O n-decil dihidrogênio fosfato precipitado foi extraído com 600 ml de éter. Após a evaporação do éter o produto foi secado em um dessecador, na presença de ácido sulfúrico, e recristalizado em hexano, formando um sólido branco. O ácido foi estequiometricamente neutralizado com solução de NaOH gerando o DPNa, com rendimento de 93%.

Fórmula molecular	$CH_3(CH_2)_9OPO_3H^- Na^+$
Massa molecular	260 g

O espectro de 1H RMN (200MHz), em D_2O , apresentou os seguintes deslocamentos químicos característicos: em 0,9 ppm um triplete de integração três, correspondente aos prótons do grupo metila; em 1,3 ppm um multiplete de integração quatorze, correspondente aos prótons dos grupos metilenos; em 1.6

ppm um quinteto de integração dois, correspondente aos prótons do grupo metileno vizinho ao $\text{CH}_2\text{-O}$; e em 3,9 ppm um quarteto de integração dois, correspondente aos prótons do grupo metileno ligado ao oxigênio ($\text{CH}_2 - \text{O}$), evidenciando que o produto esperado foi alcançado.

A análise elementar de CHN indicou boa concordância entre os valores calculados e medidos. Calculado(medido): C, 46,15(46,02); H, 8,52(8,66).

A verificação do ponto de fusão e calor de transição (DSC-2, Perkin-Elmer), não foi possível, devido a decomposição da substância. Os dois picos presentes, no termograma, 106,0 °C e 188,0 °C são, provavelmente, devido a transição cristal/cristal.

A concentração micelar crítica (CMC) medida, pelo método da condutividade, foi de $3,4 \cdot 10^{-2}$ M, em 25 °C. Indicando boa concordância com o da literatura^{29,30} ($3,6 \cdot 10^{-2}$ M em 60 °C, ref. 29, e $3,4 \cdot 10^{-2}$ M em 50 °C, ref. 30).

III-1-2- n-Decil Fosfonato de Monossódio (DPNaNa).

A preparação foi feita, basicamente, conforme descrita por P.C. Schultz³¹. Todavia, algumas modificações foram necessárias para que os resultados fossem alcançados.

A seguir descreveremos cada etapa da preparação:

a) Ácido dibutil fosfito.

Em um balão de três bocas colocou-se 3,0 moles (222 g) de n-butanol anidro e 200 ml de éter etílico anidro. Com o auxílio de um funil de decantação, foi gotejado 1,0 mol (137,5 g) de tricloreto de fósforo (PCl_3), dissolvido em 100 ml de éter etílico anidro, sobre o n-butanol, em aproximadamente duas horas. Durante o gotejamento a temperatura do balão foi mantida abaixo de 0 °C. Tanto o balão quanto o funil de decantação estavam

providos com tubo de vidro com cloreto de cálcio, para permitir a saída de gases e evitar a agregação de umidade à solução. Para eliminar o HCl formado foi passado nitrogênio seco e, então, borbulhado amoníaco seco. O cloreto de amônio, precipitado em forma de um sólido branco ao borbulhar o amoníaco seco, foi separado por filtração, e o líquido remanescente foi concentrado e destilado a baixa pressão ($\sim 0,9$ mmHg), obtendo-se o ácido di-n-butil fosfito.

O amoníaco seco foi gerado em um Kipp contendo hidróxido de sódio e solução de hidróxido de amônio comercial. Inicialmente fez-se passar o amoníaco por duas torres de secagem, a primeira com hidróxido de potássio e a segunda com cloreto de cálcio mas, nesta condição, não houve êxito na secagem do amoníaco. Então, a torre de secagem com cloreto de cálcio foi substituída por outra com hidróxido de potássio, e o amoníaco seco foi obtido.

b) Di-n-butil fosfito de sódio.

Em um balão de 1000 ml, colocou-se sódio metálico em 250 ml de tolueno anidro e juntou-se o ácido di-n-butil fosfito, obtido na etapa anterior. O balão foi equipado com condensador, agitador magnético, e tubo de vidro com cloreto de cálcio. O conjunto foi aquecido até ~ 100 °C, e mantido nesta temperatura, até ser observado o fim da reação do sódio metálico (~ 10 horas). O excesso de sódio metálico foi retirado com o auxílio de uma concha de vidro.

c) n-Decil fosfonato de di-n-butila.

Ao sistema da etapa anterior foi acrescentado um funil de decantação com n-decil brometo equimolar ao di-n-butil fosfito de sódio obtido. O n-decil brometo foi gotejado sobre o di-n-butil fosfito, e a temperatura do balão mantida em ~ 110 °C, sob agitação magnética. O brometo de sódio formado foi retirado por lavagem com água destilada fria em um funil de decantação. O solvente foi evaporado em um vaporizador rotatório (rotavapor) e o éter remanescente foi destilado a 1 mm de Hg.

d) Ácido n-decil fosfônico.

Ao n-decil fosfonato de di-n-butila foi juntado três volumes de ácido clorídrico concentrado -em um balão de 1000 ml equipado com condensador, agitador magnético e tubo de vidro com cloreto de cálcio. O líquido foi refluxado por quatro dias e, resfriado à temperatura ambiente obtendo-se um sólido branco, que foi separado por filtração. Finalmente o ácido n-decil fosfônico foi recristalizado em éter de petróleo.

O ponto de fusão, verificado em um microscópio petrográfico, ficou entre 101,0 °C e 101,5 °C, o que indica excelente concordância com os da literatura: 97,5 /98,0 °C por Schultz³¹ e 102,0/102,5 °C por Kosolapoff³².

e) n-Decil fosfonato de monossódio.

O ácido n-decil fosfônico foi solubilizado em metanol e neutralizado estequiometricamente com uma solução de hidróxido de sódio em metanol.

Fórmula molecular	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{PO}_3\text{H}^- \text{Na}^+$
Massa molecular	244 g

O espectro de ^1H RMN (200MHz), em D_2O , apresentou os seguintes deslocamentos químicos característicos: em 0,9 ppm um triplete de integração três, correspondente aos prótons do grupo metila; em 1,3 ppm um multiplete de integração quatorze, correspondente aos prótons dos grupos metilenos; em 1.5 ppm um multiplete de integração quatro, correspondente aos prótons dos grupos metilenos ligados ao fósforo ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$), evidenciando que o produto esperado foi alcançado.

A análise elementar de CHN indicou boa concordância entre os valores calculados e medidos. Calculado(medido): C, 49,18(48,88); H, 9,08(9,19).

III-1-3- n-Decil Fosfonato de Dissódio (DPNaNa₂).

A neutralização foi feita exatamente como descrito para o DPNaNa (ver III-1-2-e, pg. 30), utilizando parte do ácido n-decil fosfônico preparado. Entretanto, a análise elementar de CHN indicou que o sal desejado não foi conseguido.

Fórmula molecular	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{PO}_3^- \text{Na}_2^+$
Massa molecular	266 g

Análise elementar de CHN, Calculado(medido): C, 45,12(30,02); H, 7,95(5,06).

III-1-4- n-Decil Sulfonato de Sódio (DSNaNa).

A preparação foi feita pelo método de Strecker, conforme descrito na referência 33, páginas 625-626.

Em um balão de 1000 ml equipado com condensador, foi juntado 250 ml de solução aquosa saturada de bissulfito de sódio e 0,27 mol (60 g) de n-decil bromo, ficando nitidamente separadas as fases aquosa e orgânica. O sistema foi aquecido e permaneceu em refluxo por seis dias, quando toda a camada orgânica inicial desapareceu. Resfriado à temperatura ambiente, precipitou um sólido branco que foi separado por filtração, lavado com éter de petróleo e secado em dessecador na presença de ácido sulfúrico. O DSNaNa foi solubilizado em etanol aquecido (~70 °C), filtrado a quente e recristalizado com o resfriamento da solução à temperatura ambiente. Finalmente o DSNaNa foi extraído por filtração da solução e secado em um dessecador, na presença de ácido sulfúrico.

Fórmula molecular	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Massa molecular	244 g

O espectro de ^1H RMN (200MHz), em D_2O , apresentou os seguintes deslocamentos químicos característicos: em 0,9 ppm um triplete de integração três, correspondente aos prótons do grupo metila; em 1,3 ppm um multiplete de integração quatorze, correspondente aos prótons dos grupos metilenos; em 1,8 ppm um quinteto de integração dois, correspondente aos prótons do grupo metileno vizinho ao grupo $\text{CH}_2\text{-S}$; e em 2,9 ppm um triplete de integração dois, correspondente aos prótons do grupo metileno ligado ao enxofre ($\text{CH}_2\text{-S}$), evidenciando que o produto esperado foi alcançado.

A análise elementar de CHN indicou boa concordância entre os valores calculados e medidos. Calculado(medido): C, 49,16(49,08); H, 8,66(8,86).

A concentração micelar crítica (CMC) medida, pelo método da condutividade, foi de $4,0 \cdot 10^{-2}$ M, em 25°C . Indicando boa concordância com o da literatura³⁴ ($4,3 \cdot 10^{-2}$ M em 60°C).

III-2- Substâncias Utilizadas.

a) n-Decil fosfato de monossódio (DPNa).

Ver item III-1-1 (pg. 27).

b) n-Decil fosfonato de monossódio (DPNaNa).

Ver item III-1-2 (pg. 28).

c) n-Decil fosfonato de dissódio (DPNaNa₂).

Ver item III-1-3 (pg. 31).

d) n-Decil sulfonato de sódio (DSnaNa).

Ver item III-1-4 (pg. 31).

e) n-Decil sulfato de sódio (SDS).

Sintetizado no laboratório de Cristais Líquidos da UFSC³⁵.

f) Cloreto de n-decilaônio (DACI).

Sintetizado no laboratório de Cristais Líquido da UFSC³⁶. E para a confecção de uma das amostras DACI-T(43,2), foi utilizado DACI, gentilmente, cedido pelo Prof. Dr. Panos Photinos¹².

g) Cloreto de n-octilaônio (OACI).

Sintetizado no laboratório de Cristais Líquidos da UFSC³⁷.

h) Perfluorooctanoato de Césio (CsPFO).

Cedido pelo Prof. Gerson R. Ouriques, na época, doutorando na Inglaterra.

i) n-Decanol (DeOH)

De procedência Merck, pureza >97%.

j) Cloreto de amônio (NH₄Cl).

De procedência Merck e recristalizado no laboratório de Cristais Líquidos da UFSC.

l) Sulfato de sódio (Na₂SO₄).

De procedência Merck, PA.

m) Água (H₂O).

Destilada com permanganato de potássio, para oxidar resíduos orgânicos presentes, e posteriormente tridestilada.

III-3- Preparação das Amostras.

As amostras foram preparadas através da pesagem de seus componentes em tubos de cultura. Em seguida foram vedadas com fita teflon e tampa de baquelite rosqueável com proteção de borracha.

A massa de cada amostra preparada variou conforme a finalidade de uso: ~0,6 g, para utilização em capilares planos e cilíndricos; ~1,5 g, para medidas de densidade e índice de refração e de 1,0 g a 5,0 g para preenchimento do porta amostras do dilatômetro. O tempo gasto na pesagem de cada amostra foi de ~20 minutos, à temperatura ambiente, respeitando um erro máximo de 0,1 mg.

Para atingir a homogeneidade as amostras foram colocadas em um aparelho que proporciona movimento de rotação nos tubos de cultura³⁸. E para garantir que não ficariam resíduos de componentes preso nas paredes, provenientes da preparação da amostra, os tubos de cultura eram "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/ou entre polarizadores cruzados em banho termostaticado e se não considerada de boa qualidade repetia-se o processo de homogeneização. O exame da amostra no microscópio, como critério de homogeneidade, consistia na observação cuidadosa do cristal líquido, próximo da parede do tubo de cultura, normalmente na liomesofase nemática ou na fase isotrópica, verificando se existia, ou não, aglomerados de componentes não solubilizados. E o exame da amostra, no tubo de cultura entre polarizadores cruzados e banho termostaticado, para verificar se a transição de fase ocorria homogeneamente ao longo de toda a amostra, só era feito quando a transição para a fase isotrópica ficava abaixo de 90 °C.

Em casos de amostras que só o procedimento de homogeneização anterior não dava bons resultados, usaram-se outros métodos, como: aquecimento, resfriamento, agitação manual e ultra-som.

III-4- Texturas.

III-4-1- Equipamentos.

- Microscópio petrográfico (Leitz Wetzlar, Ortholux).
- Controlador de temperatura (Mettler FP-5/FP52, precisão 0.1 °C).
- Aquecedor/resfriador de elemento termoeletrico³⁹.

III-4-2- Sistemas Estudados.

III-4-2-1- DPNa-B

Sistema binário composto por DPNa/H₂O. A amostra padrão deste sistema foi composta com 42,5%, em peso, de DPNa e 57,5% de H₂O.

A escolha das concentrações dos componentes que originaram a amostra padrão, teve como critério a manutenção da razão de fração molar dos componentes, SDS/H₂O = 0,051, da amostra binária da literatura³⁵. E objetivou a possibilidade de cotejamento de nossos resultados diretamente com os resultados existentes³⁵.

III-4-2-2- DPNa-T

Sistema ternário composto por (DPNa/H₂O)+DeOH. À amostra padrão binária de III-4-2-1 (pg. 35) foi adicionado DeOH.

III-4-2-3- DPnaNa

Com este anfílico foi tentado conseguir liomesofases em: sistemas binários a base de água; sistemas ternários, adicionando DeOH ou Na₂PO₄; e,

ainda, sistemas quaternários adicionando ambos. Entretanto em nenhuma das tentativas foi possível verificar a presença de liomesofases.

III-4-2-4- DPNaNa₂

Conforme descrito em III-1-3 (pg. 31) o anfifílico desejado não foi obtido.

III-4-2-5- DSNaNa-T

A partir do sistema binário composto por DSNaNa/H₂O, tendo a amostra padrão 41,0%, em peso, de DSNaNa e 59,0% de H₂O, foi adicionado DeOH.

A escolha da amostra padrão binária a base de DSNaNa, seguiu os mesmos critérios descritos em (III-4-2-1, pg. 35) para a amostra padrão binária a base de DPNa.

III-4-2-6- DSNaNa-Q

A partir do sistema ternário DSNaNa-T com 7.2% de DeOH, em peso, foi adicionado Na₂SO₄, dando origem ao sistema quaternário formado por ((DSNaNa/H₂O)+DeOH)+Na₂SO₄.

A escolha da amostra padrão ternária (DSNaNa-T(7.2)), para a adição de sal, teve como critério a manutenção da razão de fração molar dos componentes da amostra ternária (SDS/H₂O)+DeOH, com 7.0% de DeOH em peso, da literatura³⁵. E objetivou a possibilidade de cotejamento de nossos resultados diretamente com os resultados apresentados na citada literatura³⁵.

III-4-3- Preenchimento dos porta amostras.

Os capilares planos (microslides de procedência Vitro Dynamics Inc) utilizados como porta amostras, foram cortados com comprimento de (32 ± 2) mm -para que todo o porta amostra ficasse dentro do forno do controlador de

temperatura, evitando gradientes de temperatura ao longo da amostra, espessura interna de 0,3 mm e largura de 3.0 mm. Para cada amostra preparada foram preenchidos, no mínimo, dois capilares, na temperatura ambiente.

Após a diminuição das aberturas das extremidades dos capilares a fogo e uma prévia limpeza a rubro, a amostra era sugada para o interior do capilar. A extremidade livre de amostra era vedada a fogo e a amostra centrifugada, sendo então vedada a outra extremidade, também, a fogo. A quantidade de amostra depositada era sempre o suficiente para que o capilar tivesse ~23 mm de seu comprimento preenchido. Este valor foi escolhido com a finalidade de garantir uma região de segurança para as observações. 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 também a região do menisco (amostra/ar), por apresentar uma textura diferenciada do restante da amostra no capilar.

III-4-4- Classificação das Texturas.

Através de observação em um microscópio petrográfico com iluminação ortoscópica, e do auxílio de um controlador de temperatura programável (Mettler FP-5/FP52), utilizado acima da temperatura ambiente e um aquecedor/resfriador de elemento termoelétrico utilizado abaixo da ambiente, fez-se o levantamento das fases existentes, em diferentes temperaturas, para cada amostra preparada. As amostras foram aquecidas até ~10 °C acima da temperatura de transição para a fase isotrópica ou, no mínimo, até 100 °C, quando a fase isotrópica situava-se abaixo desta temperatura. A temperatura limite inferior foi 3 °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^{18,19,37,38,39,40}, na qual, fases com as mesmas características observadas neste trabalho, já haviam sido classificadas. Nem sempre foi possível reconhecer

as fases apenas por análise de texturas, principalmente nas regiões de coexistência de fases. Além da dificuldade de reconhecer as fases coexistentes, também não é trivial definir os limites de existência destas regiões. Nos casos em que a determinação dos limites de coexistência de fases por análise de texturas não eram evidentes, outros métodos foram utilizados na tentativa de dirimir dúvidas, como: difração de raios X em baixo ângulo (ver II-3, pg. 17) e tratamento matemático de dados densimétricos (ver II-8, pg. 25).

Para cada amostra foram observados pelo menos 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 já obtidas pelo primeiro capilar, novos capilares eram feitos e o processo era repetido. Em caso de divergências contínuas entre os resultados de diversos capilares, ou quando os valores das temperaturas de transições de fases ficavam afastados dos valores esperados, com base nas tendências de comportamento das temperaturas de transições de fases do diagrama de fase em elaboração, substituía-se a amostra e, em alguns casos, utilizava-se outra forma de preenchimento de porta amostras³⁸.

III-5- Sinal Ótico.

O equipamento, acrescido de uma placa de gipso e condensador auxiliar, é o mesmo descrito em III-4-1 (pg. 35).

Para a determinação dos sinais óticos (ver II-1-5, pg. 15), inseriu-se a placa de gipso no conoscópio, com a direção rápida na direção dos quadrantes 2 e 4, obtendo-se a seguinte influência do cristal (liomesofase) sobre a cor vermelha da placa: azul nos quadrantes 1 e 3, indicou sinal ótico positivo; e azul nos quadrantes 2 e 4, indicou sinal ótico negativo.

III-6- Biaxialidade.

A posição relativa entre os eixos óticos de sistemas biaxiais (biaxialidade), em geral, não é função da temperatura. A variação da biaxialidade induzida por variação de temperatura (ver III-6-2, pg. 39), será creditada a uma, possível, condição de desequilíbrio termodinâmico da amostra.

III-6-1- Equipamentos.

Ver III-4-1 (pg. 35).

III-6-2- Sistemas Medidos.

Para os sistemas medidos, DSnaNa-T e DSnaNa-Q, as amostras foram acondicionadas em capilares planos (ver III-4-3, pg. 36) e o alinhamento espontâneo nas liomesofases nemáticas (N_c e N_D) foi alcançado normalmente entre um e cinco dias.

As amostras alinhadas foram observadas conoscopicamente, e as distâncias entre os melatopos (2D) medidas, com uma ocular graduada (7x) e objetiva (50x) com abertura numérica de 0,60. As distâncias 2D foram medidas em função da temperatura e do tempo.

Para medir 2D em função da temperatura, a amostra foi deixada em repouso por um longo tempo (~24 horas). Na temperatura de repouso, ou muito próximo dela, a figura de interferência apresenta características similares as observadas em cristais uniaxiais (Figura de Eixo Ótico). A partir da temperatura do repouso, o sistema foi aquecido até a temperatura em que os melatopos permaneciam dentro do campo do conoscópio e os valores de 2D foram tomados no resfriamento. Entre as temperaturas máxima e mínima, o sistema passa pela, acima citada, temperatura de repouso (uniaxialidade).

Os procedimentos para medir 2D em função do tempo foram os mesmos descritos no parágrafo anterior, até a colocação do sistema na chamada temperatura máxima. Nesta temperatura os melatopos estão afastados, mas

continuam dentro do campo do conoscópio, então o sistema é deixado em repouso, e as distâncias 2D medidas em função do tempo.

Os ângulos 2E foram estimados a partir dos valores medidos de 2D, utilizando a equação 2.1 (item II-1-3-2, pg. 13). Como não foi possível acessar aos três índices de refração principais (ver II-1-3, pg. 10), que permitiria a medida de n_V , não foi possível determinar 2V.

III-7- Índices de Refração.

III-7-1- Equipamentos.

- Refratômetro de Abbe (Atago/3T, precisão de $2 \cdot 10^{-4}$).
- Controlador de temperatura (Heto/CB-7, controle de $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Placa polarizadora.
- Acoplador Ótico (Bálsamo do Canada, $n=1,530$).

III-7-2- Sistemas Medidos.

As primeiras medidas de índices de refração, no refratômetro de Abbe, foram realizadas depositando a amostra diretamente na superfície do porta amostra do refratômetro, com seringa e agulha de nailon. Mas, ao invés de serem obtidos dois índices de refração, conforme esperado⁴¹, apenas um se fez presente, provavelmente devido a falta de alinhamento das amostras.

A alternativa, para alcançar os dois índices de refração, foi utilizar a técnica de medir sólidos no refratômetro de Abbe. Para isto as amostras foram acondicionadas em capilares planos onde eventualmente poderão ser mantidas até o alinhamento espontâneo e/ou com auxílio de campos magnéticos (ver III-4-3, pg 36), e acopladas à superfície do porta amostras do refratômetro através de um acoplador ótico (ver II-2, pg.16).

Como é necessário que a amostra esteja alinhada dentro dos capilares planos, para que se possa alcançar os dois índices de refração, só foi

possível tomar medidas nos sistemas DSnaNa-T, DSnaNa-Q e SDS-Q. A distinção entre os dois índices de refração, quando presentes, era feita com o auxílio de uma placa de polarização. Após a leitura de um índice de refração a placa era girada de 90° e, então, o outro índice de refração era lido.

III-8- Raios X

III-8-1- Equipamentos.

- Gerador (Siemens/Kristalloflex).
- Câmara de baixo ângulo com temperatura controlada por ar circulante⁴² com $|s|_{\text{MIN}} = 12 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ e suporte de porta amostras com regulagem micrométrica.

III-8-2- Distância Amostra/Filme.

Medida direta da distância amostra/filme (D_{AF}) forneceu $D_{AF} = 180 \pm 3$ mm. Na aferição feita usando um composto conhecido (ácido láurico com $d_{001} = 27,5 \text{ \AA}$) se obteve, identificando a raia mais intensa²⁶, como d_{001} ($I/I_0 = 100$), $D_{AF} = 181 \pm 6$ mm. Por entender que o terceiro dígito carece de significado físico na medida do valor da distância amostra filme, $D_{AF} = 180$ mm será adotada como verdadeira para todos os cálculos. A equação que permite determinar o ângulo de Bragg (θ) desde a medida do diâmetro ϕ da figura de difração será:

$$\theta = (1/2) \cdot [\text{tg}^{-1}(\phi / 2D_{AF})] \quad (3.1)$$

III-8-3- Preenchimento dos Porta Amostras.

Os capilares cilíndricos (Mark-Röhrchen) com comprimento de ~80 mm e diâmetros interno de 0,3, 0,5, 0,7 e 1,0 mm, foram preenchidos com o auxílio de seringa de nylon (2,0 ml) e agulha flexível de nylon³⁸. A amostra foi depositada na parte superior do capilar cilíndrico (diâmetro ~3,0 mm), vedada

com fita teflon e centrifugada. Em alguns casos a amostra foi depositada ao longo do capilar cilíndrico, usando-se uma agulha de nylon com diâmetro adequado para tal finalidade. Após a centrifugação o porta amostra foi selado a fogo e a amostra foi observada no microscópio petrográfico, para verificar se as texturas e as temperaturas de transições estavam coerentes com as dos respectivos diagramas de fase.

III-8-4- Análise dos Difractogramas.

A classificação das liomesofases por difração de raios X -em liomesofases pré classificadas por análise texturas (ver III-4-4, pg. 37)-, foi feita através da comparação das figuras de difração obtidas, com as figuras de difração características apresentadas na literatura^{10,11,21,22,24,43}. Em especial, para a comparação da figura de difração obtida na região de coexistência de fases L+I (sistema DSNaNa-Q), levantamos a figura de difração na região de coexistência de fases L+I do sistema binário DACl(52,5)/H₂O(47,5), em peso, com concentrações de componentes equivalentes às da literatura⁴⁴. Na identificação da liomesofase hexagonal e suas misturas, é decisivo considerar que a razão entre anéis sucessivos do difratograma deve guardar a relação de $\sqrt{3}$.

Para calcular $|s|$, vetor de espalhamento característico para diversos sistemas (ver IV-4, pg. 60), foram utilizadas as equações 3.1 e 2.4.

III-9- Densidades.

Inicialmente o Densímetro (DMA-602) foi utilizado conforme especificação do fabricante, e a reprodução do comportamento da densidade, do sistema ternário a base de DACl, mostrados na literatura¹² não foi possível. A reprodução do comportamento da densidade da literatura (ver IV-6-1, pg. 75) só foi possível quando o Densímetro foi utilizado fora da especificação do fabricante (inclinado), conforme informação de um dos autores da referência 12. Segundo

este autor, o Densímetro era utilizado inclinado para que eventuais bolhas de ar pudessem ser retiradas pela ação da gravidade. Além do uso inclinado, também foram adaptados polarizadores no visor do porta amostras para viabilizar a observação de transições de fases, com base nas alterações de texturas das amostras.

Todos os conjuntos de medidas foram checados com o Densímetro inclinado, geralmente 90° , para verificar se os efeitos observados nas transições de fases eram inerente à amostra ou causados por separação de fases coexistentes nas regiões de transição de fase.

III-9-1- Equipamentos.

- Densímetro de amostra vibrante (Density Measuring Cell, DMA-602, temperatura de utilização entre -10°C a 70°C).

- Registrador do período de vibração (Density Meter, DMA-60, resolução de 1.10^{-6}).

- Controlador de temperatura (Heto/CB-7, controle de 0.01°C).

-Termômetro de quartzo (Hewlet-Packard/2804A, precisão $0,005^\circ\text{C}$).

III-9-2- Constante do Aparelho (DMA-602).

A constante do aparelho foi calculada através da equação 2.6 (item II-4, pg. 20).

A água deve ser degaseificada para que em temperaturas elevadas ($T > 40^\circ\text{C}$) não apareçam bolhas de ar. A degaseificação da água se fez em uma câmara de vácuo (dessecador).

A densidade do ar (ρ_{Ar}) foi calculada para cada temperatura (T), considerando a pressão ambiente (p) - medida com manômetro de Hg-, através da equação 2.7.

III-9-3- Preenchimento do Densímetro (DMA-602).

O tubo em U do DMA-602 foi preenchido lentamente com auxílio de uma seringa e um suporte. O preenchimento lento é necessário para não criar bolhas de ar entre a amostra e as paredes do tubo em U.

Após o preenchimento, tampa-se a extremidade superior do tubo em U, para que a amostra não escorra e em seguida retira-se a seringa, tampando a outra extremidade do tubo em U.

III-9-4- Leitura dos Dados e Variação de Temperatura.

A temperatura foi variada através de um controlador de temperatura e monitorada por um termômetro de quartzo acoplado ao controlador.

Após a temperatura ter sido variada no controlador e o equilíbrio térmico atingido, foi feita a leitura do período de vibração (T_{AM}) e o valor de ρ_{AM} calculado através da equação 2.5.

III-9-5- Sistemas Medidos.

Os sistemas medidos estão apresentados da seguinte forma: nome do sistema preparado; componentes do sistema e seus percentuais em peso; e as fases -lamelar (L), nemática cilíndrica (N_C), nemática discótica (N_D), hexagonal (H) e isotrópica (I)- e suas temperaturas de transições, em graus centígrados.

a) DACI-T(43.2)

DACI (43.2) / NH_4Cl (4.8) / H_2O (52.0)

L (38,9) N_D (60,1) N_D+I (62,4) I

b) DACI-B(49.0)

DACI (49.0) / H_2O (51.0)

L (18,3) N_D (20,6) I (39,8) H+I (42,0) H (81,2) H+I (82,4) I

c) OACI-B(55.0)

OACI (55.0) / H_2O (48.0)

H (35,3) H+I (36,2) I

- d) CsPFO-B(52.0)
CsPFO (52.0) / H₂O (48.0)
L (32,0) N_b (37,9) I
- e) DPNa-B(42.5)
DPNa (42.5) / H₂O (57.5)
N_c (36,3) N_c+H (~41,0) H (101,4) H+I (127,2) I
- f) DSnaNa-T(7.2)
DSnaNa (38.0) / DeOH (7.2) / H₂O (54.8)
I (19,0) I+N_c (23,0) N_c(38,5) N_c+H (~43,0) H (88,0) H+I (94,0) I
- g) DSnaNa-T(8.0)
DSnaNa (37.7) / DeOH (8.0) / H₂O (54.3)
N_c (45,5) I
- h) SDS-B(42.5)
SDS (42.5) / H₂O (57.5)
I (38,3) I+H (90,0) I
- l) SDS-T(7.0)
SDS (39.5) / DeOH (7.0) / H₂O (53.5)
N_c (28,2) N_c+H (~33,0) H (96,6) H+I (111,5) I

III-10- Volume Específico.

O dilatômetro desenvolvido (ver II-5, pg. 22), consiste basicamente de:

- cápsula de vidro, cobrindo o porta amostra, que permite a circulação de água responsável pelo controle da temperatura;
- porta amostras cilíndrico em vidro, finalizado por um microslide de paredes planas.

A parte inferior (cilíndrica) do porta amostras tem a finalidade de armazenar amostra, e a parte superior (microslides de paredes planas) de

adequar a sensibilidade do dilatômetro e permitir a leitura de variação de volume. A precisão do sistema depende da combinação do volume de amostra e da área interna do microslide, basicamente duas combinações foram utilizadas: uma com a parte cilíndrica de $\sim 5,0 \text{ cm}^3$ e área do microslide de $0,9 \text{ mm}^2$, e outra com a parte cilíndrica de $\sim 1,0 \text{ cm}^3$ e $0,1 \text{ mm}^2$ de área do microslide.

Um esquema do dilatômetro é mostrado na figura 7 (pg. 24):

III-10-1- Equipamentos.

- Dilatômetro (resolução de $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$).
- Controlador de temperatura (Heto/CB-7, controle de $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Termômetro de quartzo (Hewlet-Packard/2804A, precisão $0,005^\circ\text{C}$).
- Sistema ótico adaptado a um catetômetro, permitindo resolução de $8 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$ por divisão.

III-10-2- Preenchimento do Dilatômetro.

O porta amostra do dilatômetro foi preenchido com seringa e agulha de nylon e, em seguida, fechado. O fechamento foi feito primeiramente a fogo e em uma nova versão com cola (Araldite secagem rápida), pois esta última permitia o reaproveitamento do porta amostras. Cuidado extremo deve ser tomado para não deixar bolhas de ar dentro da amostra.

III-10-3- Leitura dos Dados e Variação de Temperatura.

A temperatura foi variada através do controlador de temperatura e monitorada pelo termômetro de quartzo.

A leitura só foi feita quando, após a variação de temperatura, o menisco mostrava-se estável (variação menor que $8 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$), quando observado no microscópio do sistema ótico.

III-10-4- Sistemas Medidos.

Ver III-9-5 de (a) até (d) (pg. 44).

III-11- Diagramas de Fase.

A elaboração dos diagramas de fase foi feita, primeiramente através de observações de texturas características em microscópio petrográfico, conforme descrito em III-4 (pg. 35). Confirmações/identificações de algumas fases, especialmente em regiões de coexistência de fases, foram feitas por comparação das figuras de difração de raios X obtidas, com as apresentadas na literatura (ver III-8-4, pg. 42). Limites de coexistência de fases foram explorados com o auxílio das medidas de densidades e tratamento matemático (ver II-8, pg. 25).

III-12- Limpeza dos Materiais.**III-12-1- Tubos de Cultura e Seringas.**

Lavados com detergente e escova, enxaguados em água corrente, etanol -para retirar o n-decanol- e reenxaguados com água destilada. Em seguida, colocados em uma solução de óxido de sódio por 24 horas, enxaguados várias vezes apenas com água destilada e colocados para secagem em uma estufa à ~75 °C.

III-12-2- Capilares Planos e Cilíndricos.

Em todo o desenvolvimento deste trabalho os capilares utilizados eram novos, e foram considerados satisfatoriamente limpos. Para os capilares planos, momentos antes de sua utilização, era 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 objetivou eliminar tensões e evaporar e/ou fixar resíduos orgânicos que porventura existissem. O mesmo tratamento não foi aplicado nos capilares cilíndricos (capilares para raios X) pois a temperatura da chama da lamparina era suficientemente alta para deforma-los.

III-12-3- Densímetro, Dilatômetro e Agulhas.

Inicialmente foram feitos fluxos com água comum, através dos porta amostras do densímetro, do dilatômetro e das agulhas, para remover resíduos de amostra, em seguida foram lavados com etanol -com o objetivo de retirar o n-decanol-, e reenxaguados com água destilada e por último com acetona -para acelerar a secagem. Finalmente foram secados com fluxo de ar ou em estufa (~75 °C). Os fluxos de líquidos limpantes foram feitos com seringa (densímetro e agulha) ou por sucção a vácuo (dilatômetro) utilizando uma trompa de água.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

IV-1- Diagramas de Fases.

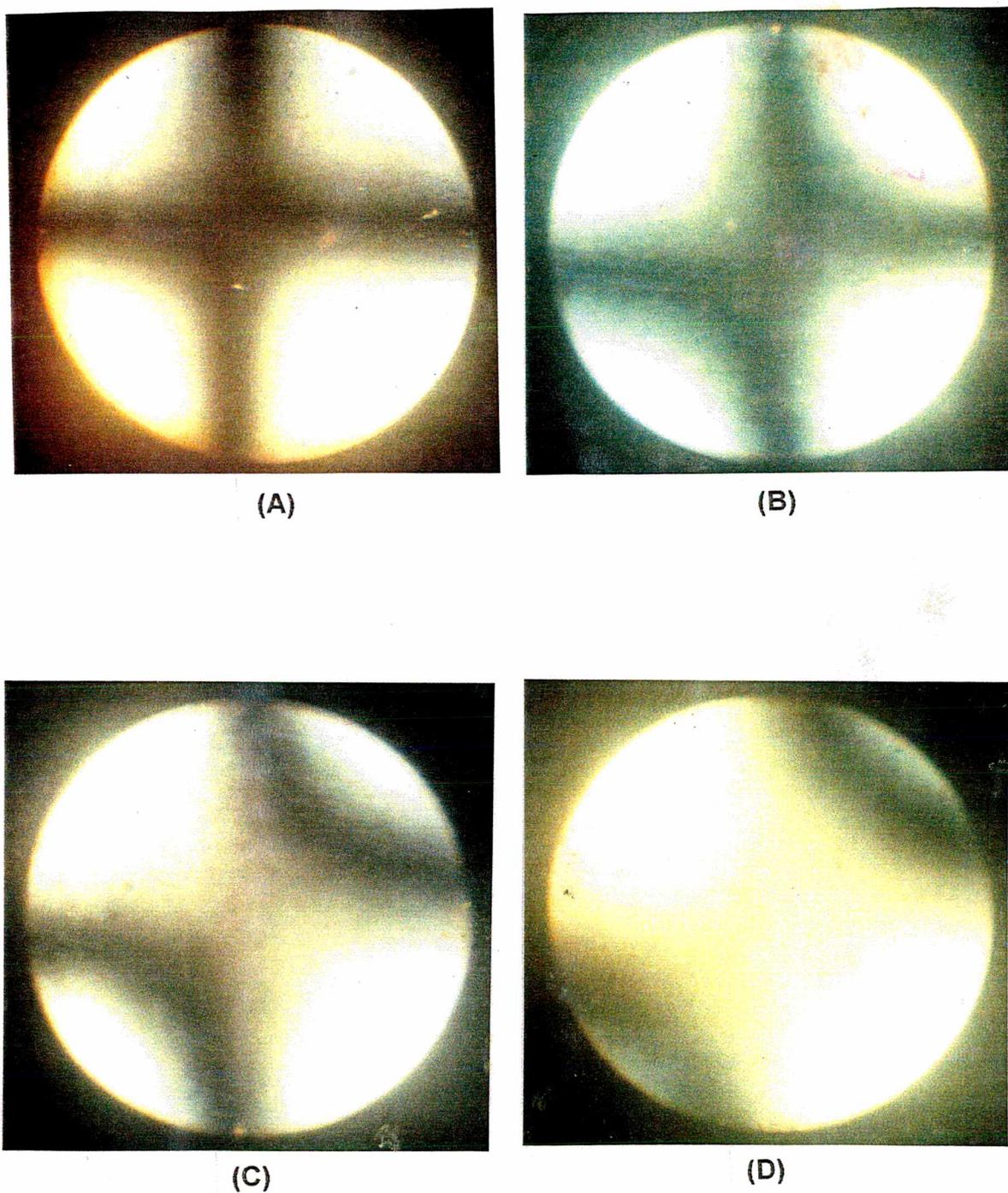
IV-1-1- Fases.

Usando os procedimentos já discutidos (textura, raios X e densidade) identificamos nos diferentes sistemas examinados as seguintes fases: lamelar (L), nemática discótica (N_D), nemática cilíndrica (N_C), hexagonal (H), isotrópica (I) e gel (G) e regiões de coexistência de fases. Nas fronteiras de três ou mais fases é extremamente difícil definir quais são exatamente as fases existentes, a classificação foi baseada na predominância das fases, pequenos "pontos" isolados de uma determinada fase foram descartados. Ilustração das texturas características das liomesofases relacionadas estão na figura 8 (pg. 50).

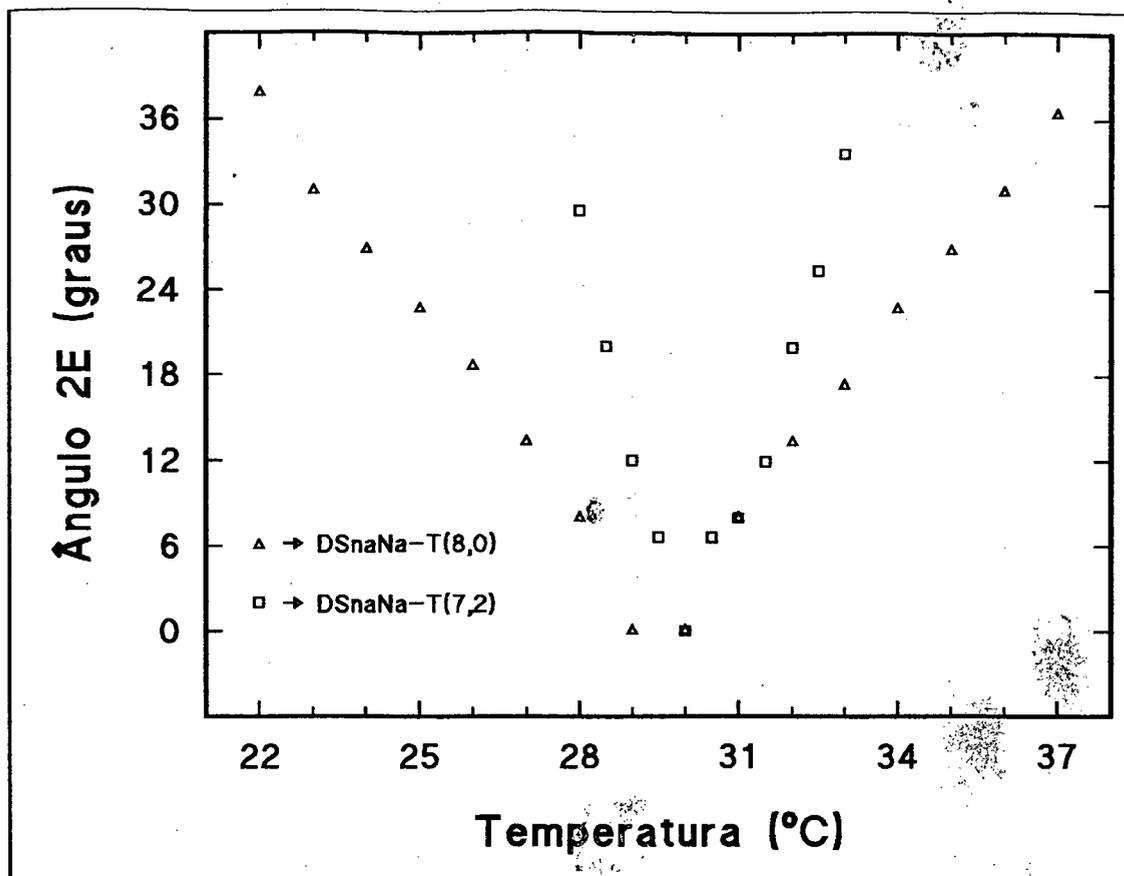
IV-1-2- Sistema DPNa-B.

O diagrama de fase da figura 9 (pg. 51) apresenta quatro regiões monofásicas: N_C , H, G e I; três bifásicas: N_C+I , N_C+H e $H+I$. A fase G, normalmente aparece em temperaturas abaixo de 10 °C. Os limites de existência de cada região, em concentração e em temperatura, podem ser visualizados diretamente no diagrama.

Os limites de elaboração do diagrama de fase ficaram entre 38,0% e 47,0%, em peso, de DPNa e entre 3 °C e 140 °C, como limites de temperatura. Em 38,0% de DPNa o sistema apresentou-se isotrópico, enquanto que acima de 47,0% não foi possível homogeneizar amostras. Não foram explorados sistemas com concentrações inferiores a 38% de DPNa, pois estes sistemas serão isotrópicos nos limites de temperaturas do estudo.

**FIGURA 14**

Fotomicrografias (350x/0,60) do comportamento da axialidade induzida por variação de temperatura, do sistema DSnaNa-T(8,0). Amostra mantida em repouso à temperatura de ~ 30 °C. A) 29,5 °C representa uma possível condição de uniaxialidade, B) 28,0 °C, C) 26,5 °C e D) 23,5 °C, representam a evolução da biaxialidade induzida por variação de temperatura.

**FIGURA 15**

Comportamento do ângulo 2E, em função da temperatura. Amostras mantidas em repouso à temperatura de ~ 30 °C. O sistema ternário DSnaNa-T(8,0) foi resfriado até 22,0 °C, e as medidas de 2E tomadas no aquecimento. O sistema ternário DSnaNa-T(7,2) foi aquecido até 33 °C, e as medidas de 2E tomadas no resfriamento. As composições dos sistemas encontram-se em III-9-5-f e g (pg.44).

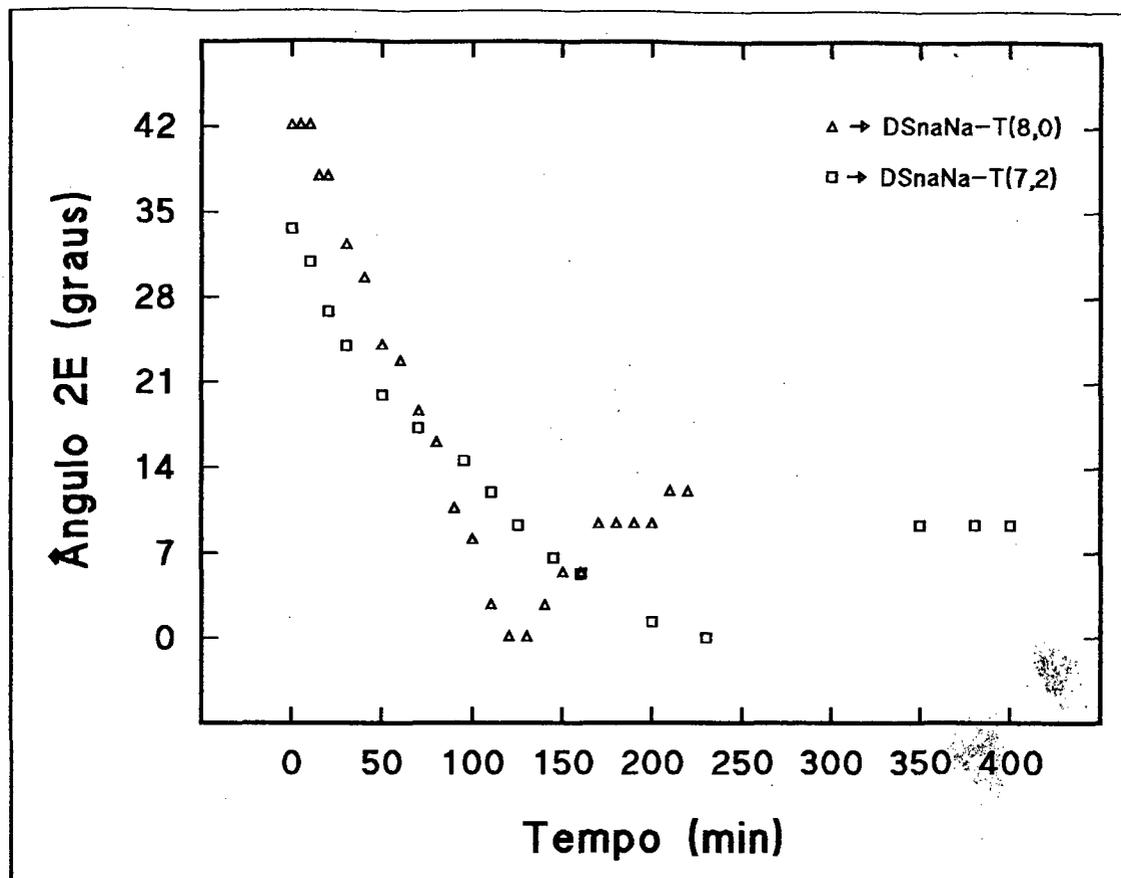


FIGURA 16

Comportamento do ângulo 2E, em função do tempo. O sistema ternário DSnaNa-T(8,0), após repousar à temperatura de ~ 25 °C, foi aquecido até 28,0 °C e as medidas de 2E tomadas nesta temperatura. O sistema ternário DSnaNa-T(7,2), após repousar à temperatura de ~ 30 °C, foi aquecido até 32 °C, e as medidas de 2E tomadas nesta temperatura. As composições dos sistemas encontram-se em III-9-5-f e g (pg. 44).

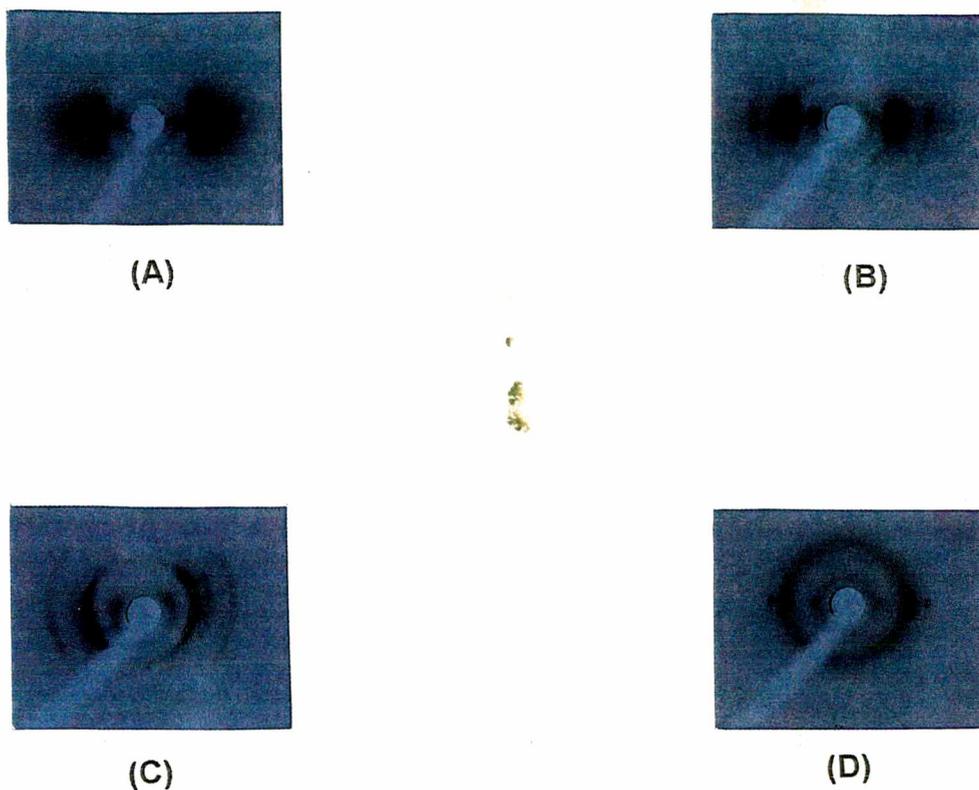


FIGURA 17

Difratogramas de raios X em baixo ângulo, representativas de regiões de liomesofases únicas e de coexistentes. A) nemática, mostra duas “manchas” simétricas (tipo meia lua) na direção equatorial, B) nemática+hexagonal, mostra, além das “manchas” características de fase nemática, a segunda reflexão, característica da presença de hexagonal, C) H, mostra um semi anel granuloso interno (tipo pontos de Bragg), como primeira reflexão, e um semi anel externo, como segunda reflexão; a razão entre os anéis é $\sqrt{3}$, valor característico da fase hexagonal e D) lamelar+isotrópica, mostra dois pontos simétricos no equador, que indica a presença da fase lamelar, e uma anel difuso sobreposto, que indica a presença de fase isotrópica.

IV-4-1- Sistema DPNa-B

Os valores experimentais indicam que na liomesofase N_c , entre 43,0% e 45,0% de anfifílico, o valor de $|s|$, dentro da tolerância experimental, é independente da concentração do anfifílico, figura 18A (pg. 66). Para a mesma região de concentração citada, $|s|$ também é independente da temperatura entre 20 °C e 40 °C nas liomesofases N_c e H. A figura 18B (pg. 66) mostra os valores de $|s|$ para a amostra com 43% de concentração de DPNa. Em ambos os casos tem se $|s| = (25 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.

IV-4-2- Sistema DSnaNa-T

O comportamento de $|s|$ em função da concentração de DeOH (7,2% a 8,0%) na liomesofases N_c , indicou que este é independente da concentração (sistemas DSnaNa-T(7,2) e DSnaNa-T(8,0)). O $|s|$ também é independente da temperatura entre 25 °C e 55 °C, figura 19 (pg. 67), para o sistema DSnaNa-T(7.2) nas liomesofases N_c e H. Em ambos os casos tem se $|s| = (25 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.

IV-4-3- Sistema DSnaNa-Q

Conforme pode ser observado no diagrama de fase da figura 13 (pg. 59), o aumento da concentração de sal (Na_2SO_4) transforma a liomesofase N_c em N_D . A transformação de N_c para N_D faz-se através de uma região isotrópica, situada entre aproximadamente 1,0% e 2,0% de sal, em 30 °C. Nós verificamos o comportamento de $|s|$ como função da concentração do sal entre 0,0% e 4,0%. Conforme pode ser observado na figura 20 (pg. 68), o $|s|$ apresenta tendência a crescer, quando passa da liomesofase N_c para N_D .

A classificação da região de coexistência de fases lamelar mais isotrópica (L+I) da figura 13 (pg. 59), foi feita comparando o difratograma desta região (figura 17D, pg.64), com um difratograma padrão. O difratograma padrão, obtido na região de coexistência de fases L+I do sistema DACI-B(52,5)

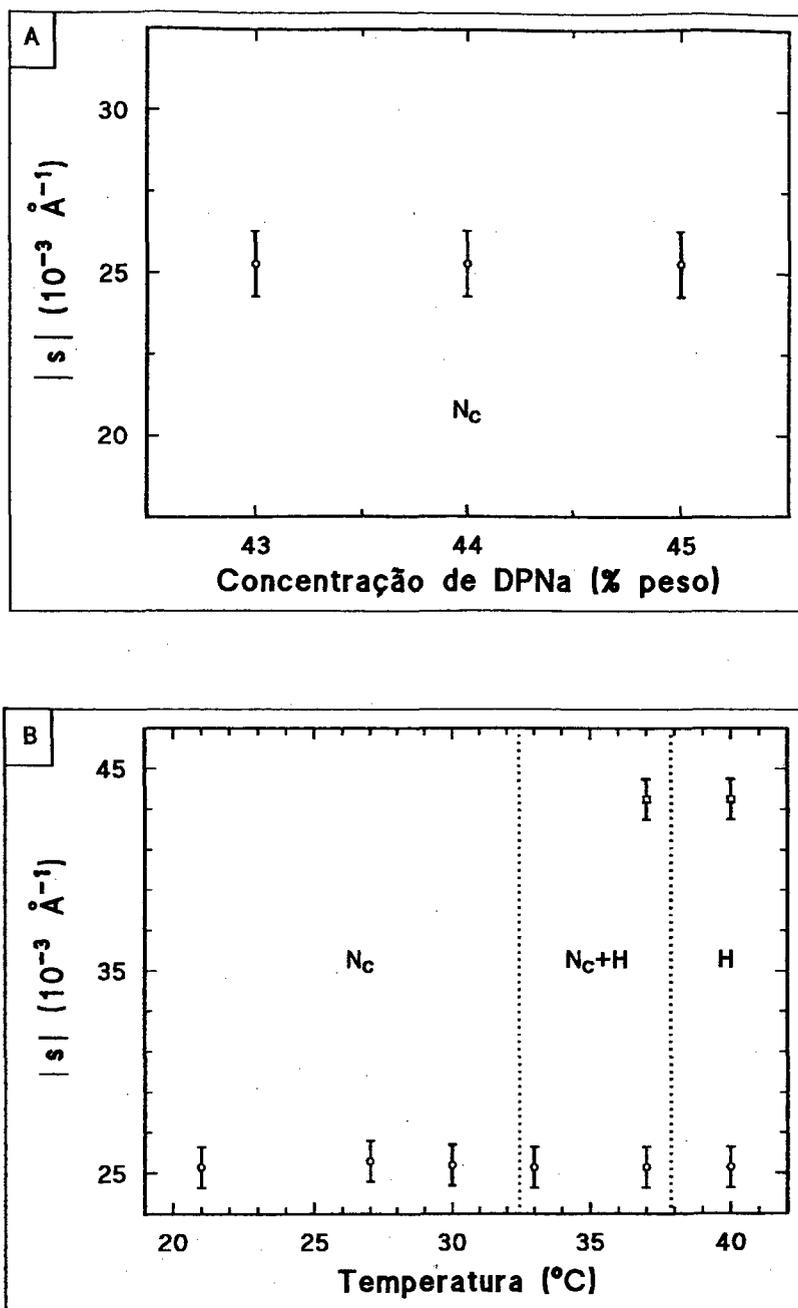


FIGURA 18

Valores do vetor espalhamento $|s|$, para o sistema binário DPNa/H₂O: A) em função da concentração de DPNa e B) em função da temperatura, para o sistema binário com 43,0% de DPNa, em peso, sendo $|s|_{\square} \approx \sqrt{3} |s|_{\circ}$. (N_c) nemática cilíndrica e (H) hexagonal.

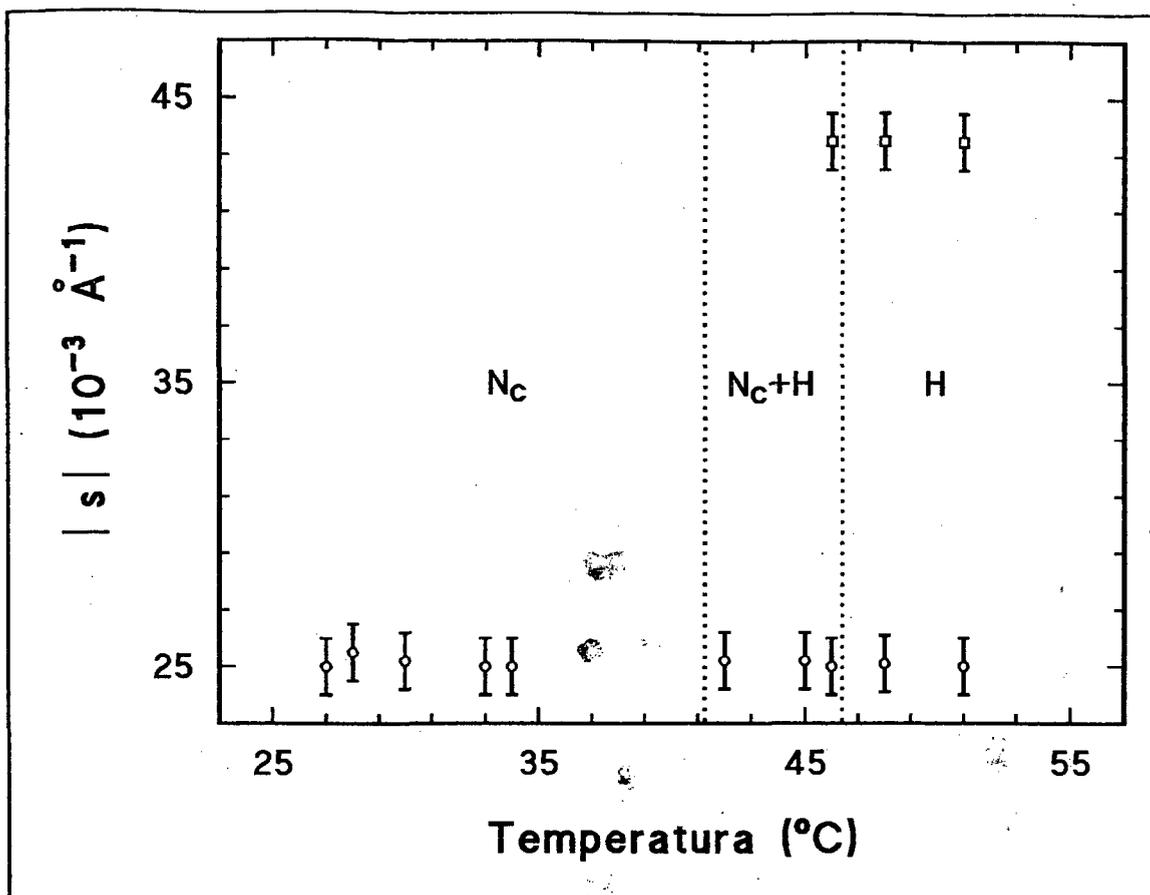


FIGURA 19

Valores de $|s|$ medidos como função da temperatura, para o sistema ternário (DSNaNa/H₂O)+DeOH com 7,2% de DeOH em peso (ver III-4-2-5, pg. 36), sendo $|s|_{\square} \approx \sqrt{3} |s|_{\circ}$. (N_c) nemática cilíndrica e (H) hexagonal.

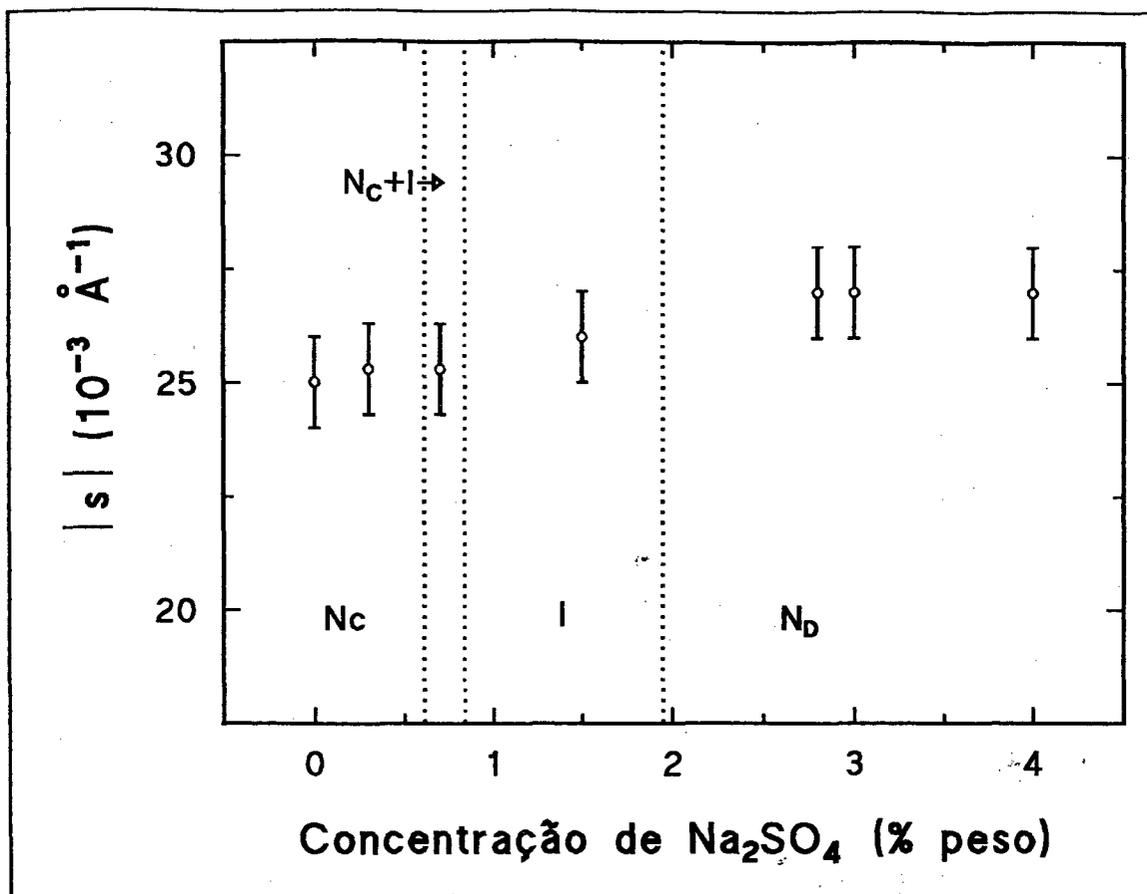


FIGURA 20

Valores de $|s|$ medidos como função da concentração de Na_2SO_4 , para o sistema quaternário $((\text{DSnaNa}/\text{H}_2\text{O})+\text{DeOH})+\text{Na}_2\text{SO}_4$ (ver III-4-2-6, pg. 36).

(N_c) nemática cilíndrica, N_d nemática discótica e (I) isotrópica.

(ver III-8-4, pg. 42), mostrou difratograma quase pontual na direção equatorial, indicando a presença da liomesofase lamelar, sobreposto a um anel difuso, que indica a presença da fase isotrópica.

IV-4-4- Sistema OACL-B.

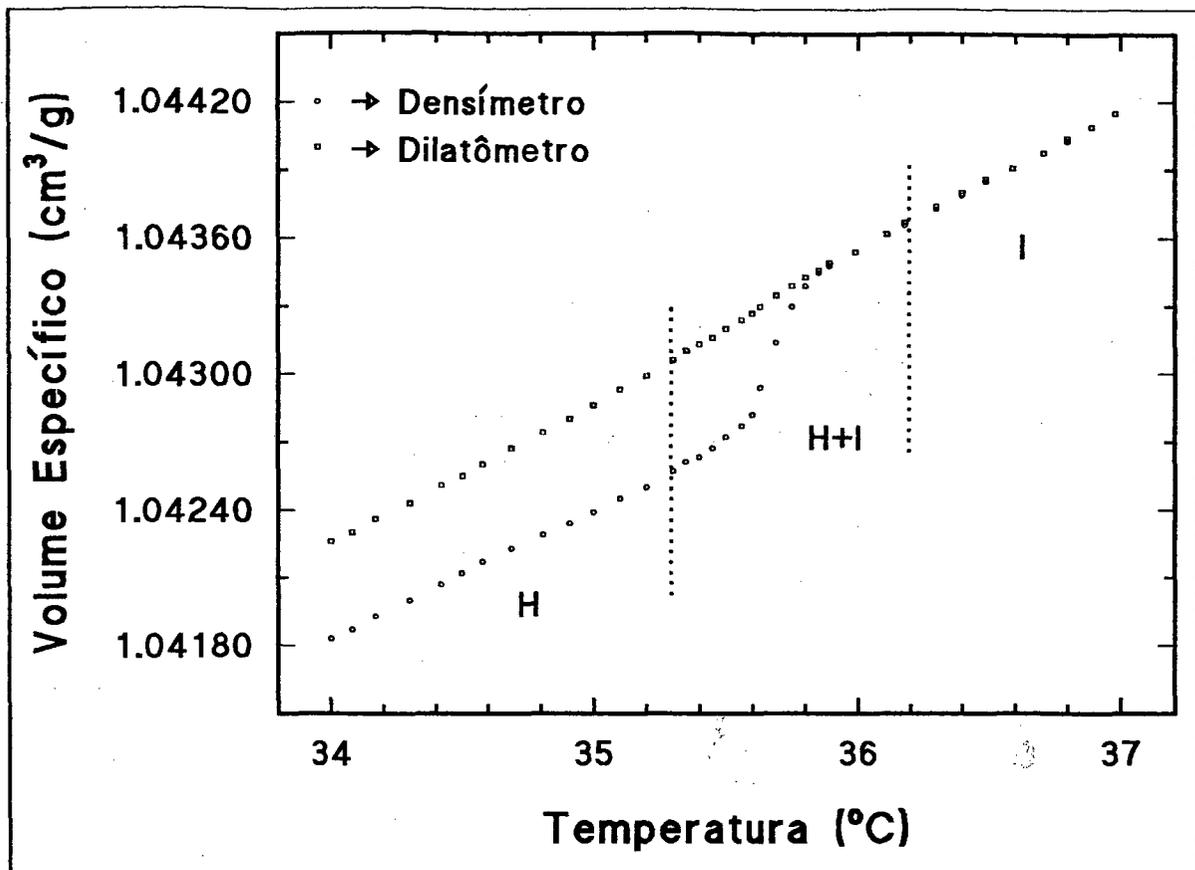
O estudo deste sistema teve como objetivo, obter resultados que pudessem auxiliar na elucidação das diferenças apresentadas nas medidas de densidades realizadas com o Densímetro DMA-602 e o dilatômetro (ver item IV-7, V-3 e V-5, pgs. 90, 100 e 104 respectivamente).

Nossa expectativa, com base nos resultados obtidos com medidas de densidades, é que, próximo da parede do porta amostras do densímetro, a densidade da liomesofase seja diferenciada da densidade do restante da amostra. A alteração na densidade, próxima das paredes, aliada a sensibilidade diferenciada ao longo do porta amostras, poderiam explicar as diferenças quantitativas de resultados obtidos entre as medidas densitométricas e as dilatométricas, figura 21 (pg. 70).

Infelizmente, os dados obtidos com a difração de raios X não são conclusivos. A dificuldade está centrada no controle fino de posicionamento da amostra em relação ao feixe da radiação. Algum esforço ainda deverá ser realizado nesta direção na tentativa de elucidar a questão.

IV-5- Índices de Refração e Birrefringências.

Medir os dois índices de refração de cristais líquidos uniaxiais^{41,46}, no refratômetro de Abbe, utilizando a técnica de medidas de líquidos (ver II-2, pg. 16), seria um bom caminho experimental, se o alinhamento da liomesofase fosse alcançado, provavelmente, pelo fluxo de massa da amostra quando comprimida entre os prismas do refratômetro. Exceto pelo aparecimento, não reproduzível, de duas fronteiras de contraste claro/escuro, quando a amostra foi

**FIGURA 21**

Volumes específico, em função da temperatura, para o sistema binário OACI-B(55,0) (ver III-9-5-c, pg. 44), na transição de fase hexagonal(H)/isotrópica(I), medidos simultaneamente no Densímetro e no dilatômetro. Taxa de resfriamento: $0,15^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Taxa de aquisição de dados: uma medida a cada 10 min.

observada com polarizador em duas posições distintas por um giro de 90° da placa polarizadora, em amostras do sistema DPNa-B, nenhum resultado foi obtido para os outros sistemas. A alternativa foi encapsular as amostras e utilizar a técnica de medir sólidos, descrita em II-2 (pg. 16) e III-7 (pg. 40). Em todas as medidas admite-se que o erro experimental foi de $\pm 2 \cdot 10^{-4}$.

IV-5-1- Sistema DPNa-B.

Os índices de refração n_E e n_O para o sistema DPNa-B(42,5), foram medidos e os valores obtidos em $27,0^\circ\text{C}$ foram: 1,3920 para n_E e 1,3930 para n_O .

IV-5-2- Sistema DSnaNa-T.

Neste sistema as medidas de índices de refração foram realizadas em função da variação de temperatura e em duas concentrações, 7,2% e 8,0% de DeOH.

O gráfico da figura 22 (pg. 72) mostra os valores dos índices de refração, ordinário e extraordinário, em função da temperatura, na liomesofase N_C , da amostra padrão (DSnaNa-T(7,2)). Como se pode inferir no gráfico a birrefringência não depende significativamente da temperatura.

O gráfico da figura 23A (pg. 73) mostra os índices de refração, em função da temperatura, nas fases N_C e I, da amostra DSnaNa-T(8,0). A birrefringência, figura 23B (pg. 73), é independente da temperatura entre $\sim 25^\circ\text{C}$ e $\sim 34^\circ\text{C}$, é sensível a esta entre $\sim 34^\circ\text{C}$ e $\sim 44^\circ\text{C}$ e, conforme o esperado, anula-se na fase isotrópica.

IV-5-3- Sistema DSnaNa-Q.

Os valores dos índices de refração medidos, em função da temperatura, na amostra DSnaNa-Q(2,7), estão no gráfico na figura 24 (pg. 74).

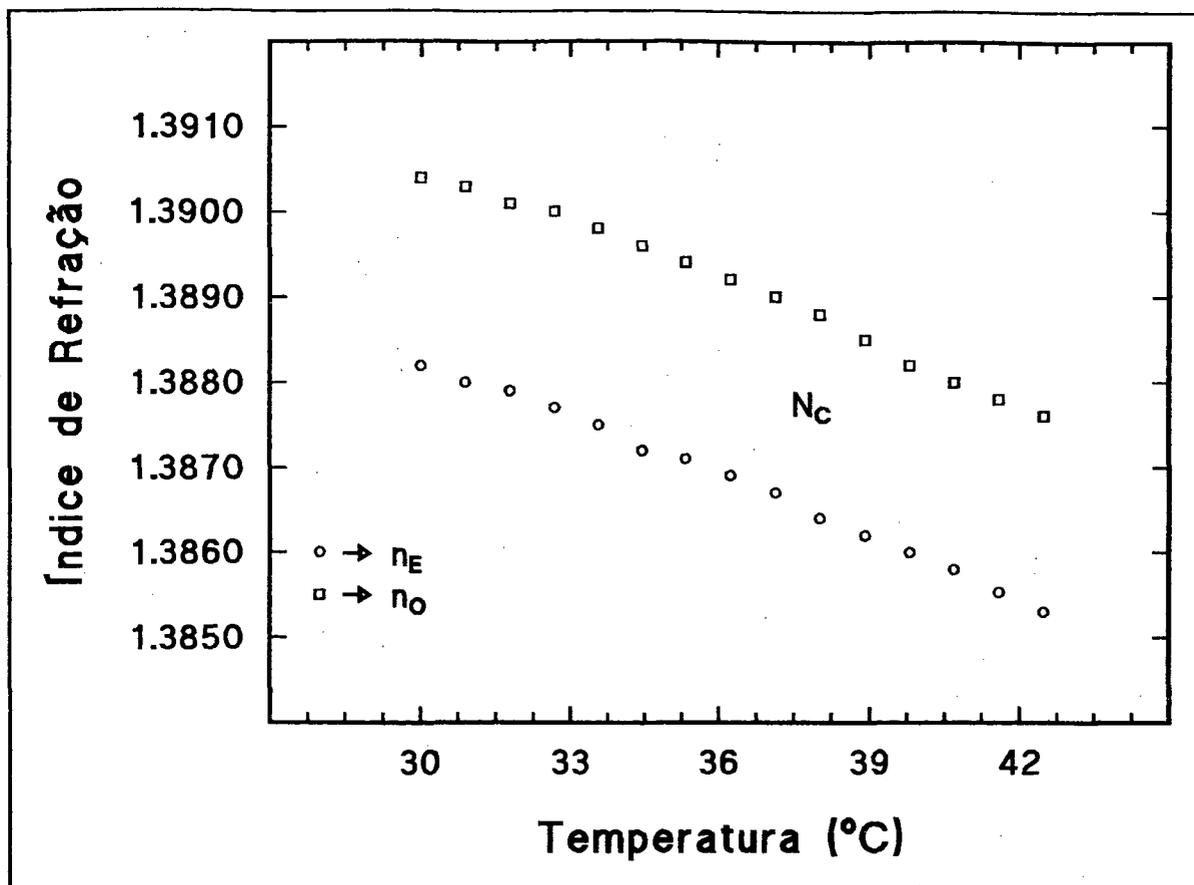


FIGURA 22

Comportamento dos índices de refração extraordinário (n_E) e ordinário (n_O), em função da temperatura, para o sistema ternário (DSNaNa/H₂O)+DeOH com 7,2% de DeOH em peso (ver III-4-2-5, pg. 36). Taxa de aquecimento: 0,8 °C/min. Taxa de aquisição de dados: uma medida a cada 10 min. (N_C) nemática cilíndrica.

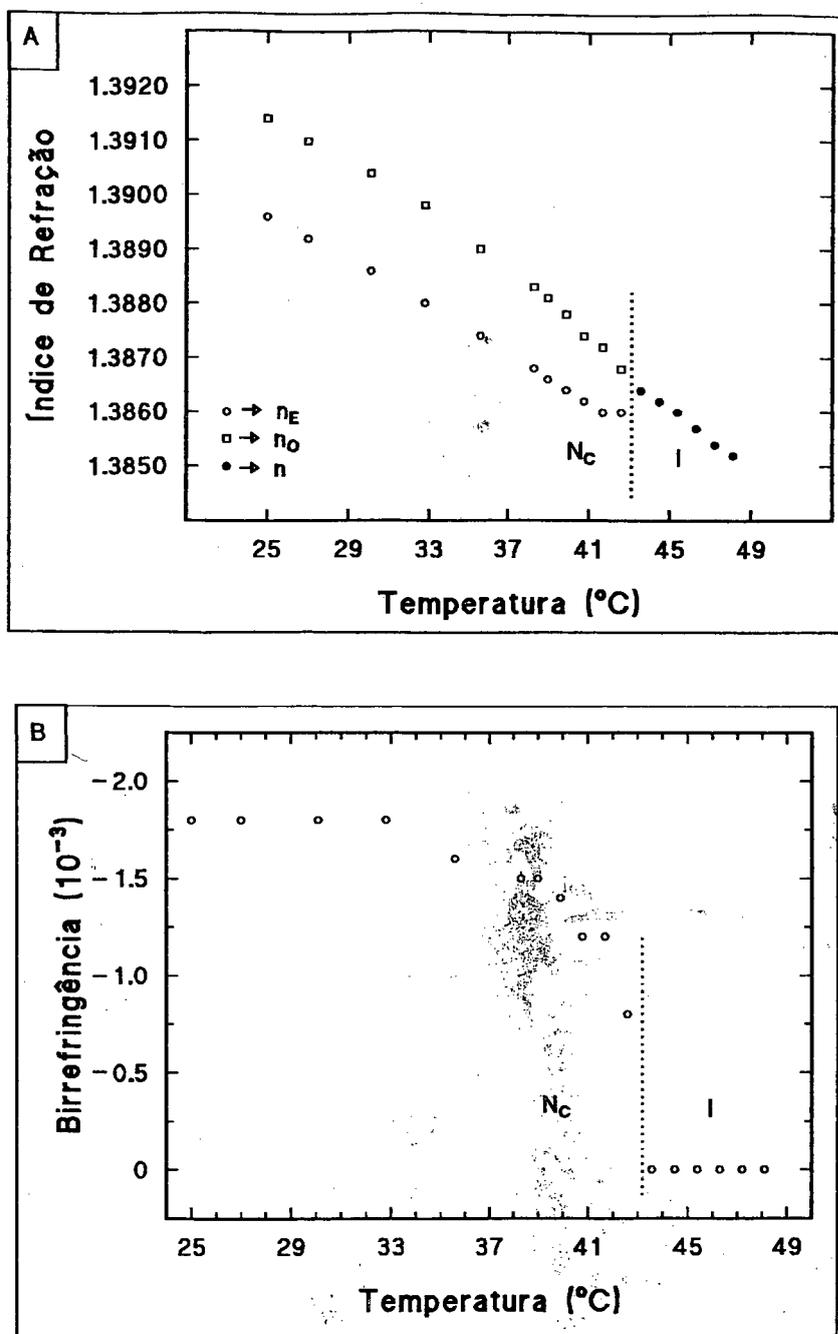


FIGURA 23

Comportamento dos índices de refração extraordinário (n_E) e ordinário (n_O) e da birrefringência, em função da temperatura, para o sistema ternário (DSnNa/H₂O)+DeOH com 8,0% de DeOH em peso (ver III-4-2-5, pg. 36). Taxa de aquecimento: 0,8 °C/min. Taxa de aquisição de dados: uma medida a cada 10 min. (N_c) nemática cilíndrica e (I) isotrópica. A) índices de refração e B) birrefringência.

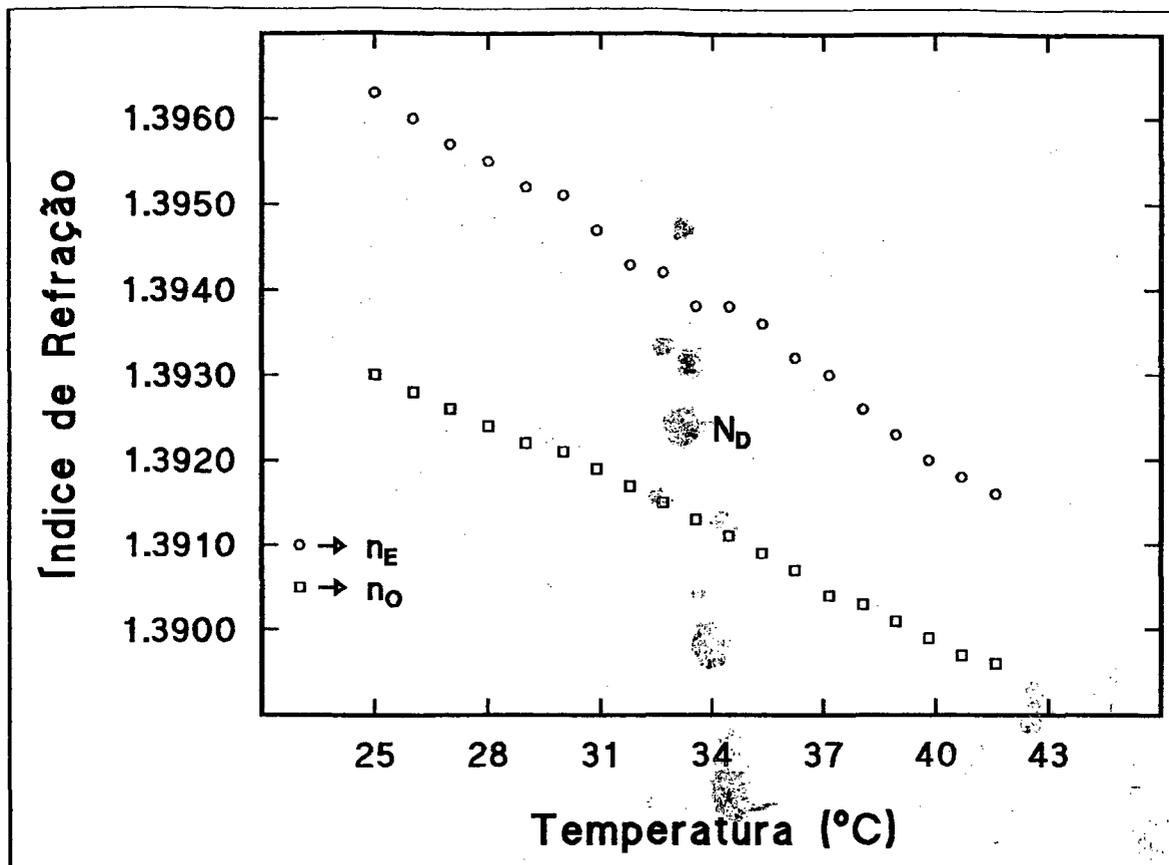


FIGURA 24

Comportamento dos índices de refração extraordinário (n_E) e ordinário (n_O), em função da temperatura, para o sistema quaternário ((DSnaNa/H₂O)+DeOH)+Na₂SO₄ com 2,7% de Na₂SO₄ em peso (ver III-4-2-6, pg. 36). Taxa de aquecimento: 0,8 °C/min. Taxa de aquisição de dados: uma medida a cada 10 min. (N_D) nemática discótica.

Os índices de refração só foram medidos na liomesofase N_D . Após a transição da fase N_D para L+I em 41,8 °C, nenhum índice de refração pode ser medido, mesmo sendo significativa a presença da fase isotrópica (ver IV-5-4, pg. 75).

IV-5-4- Sistema SDS-Q.

O objetivo das medidas de índices de refração neste sistema (SDS-Q), foi o de comparar o comportamento dos índices de refração, dos sistemas DSNaNa-Q(2,7) (ver IV-5-3, pg. 71) e SDS-Q(2,3), em fases similares -os sistemas ternários que deram origem as amostras SDS-Q(2,3) e DSNaNa-Q(2,7), são equivalentes nas concentrações molares de seus componentes.

Os valores dos índices de refração, em função da temperatura, estão no gráfico da figura 25 (pg. 76). As medidas foram realizadas na liomesofase N_D e na região de coexistência de fases L+I. Diferentemente do observado na amostra DSNaNa-Q(2,7), para o sistema SDS-Q(2,3) um índice de refração pôde ser medido na região de coexistência de fases L+I. As observações de texturas, mostraram que as dimensões nos domínios (ilhas) lamelares, na região de coexistência de fase L+I, na amostra SDS-Q(2,3), são muito menores que os domínios lamelares da amostra DSNaNa-Q(2,7). Esta diferença de dimensões nos domínios lamelares, na região L+I, pode ser a causa que possibilitou determinar um índice de refração na amostra a base de SDS. O cotejamento do comportamento dos índices de refração na fase N_D , de ambas as amostras, não indicou nenhuma diferença importante.

IV-6- Densidades.

IV-6-1- Sistema DACI-T

As tentativas de reproduzir o comportamento da densidade, como função da temperatura, para o sistema ternário a base de DACI, como mostrado

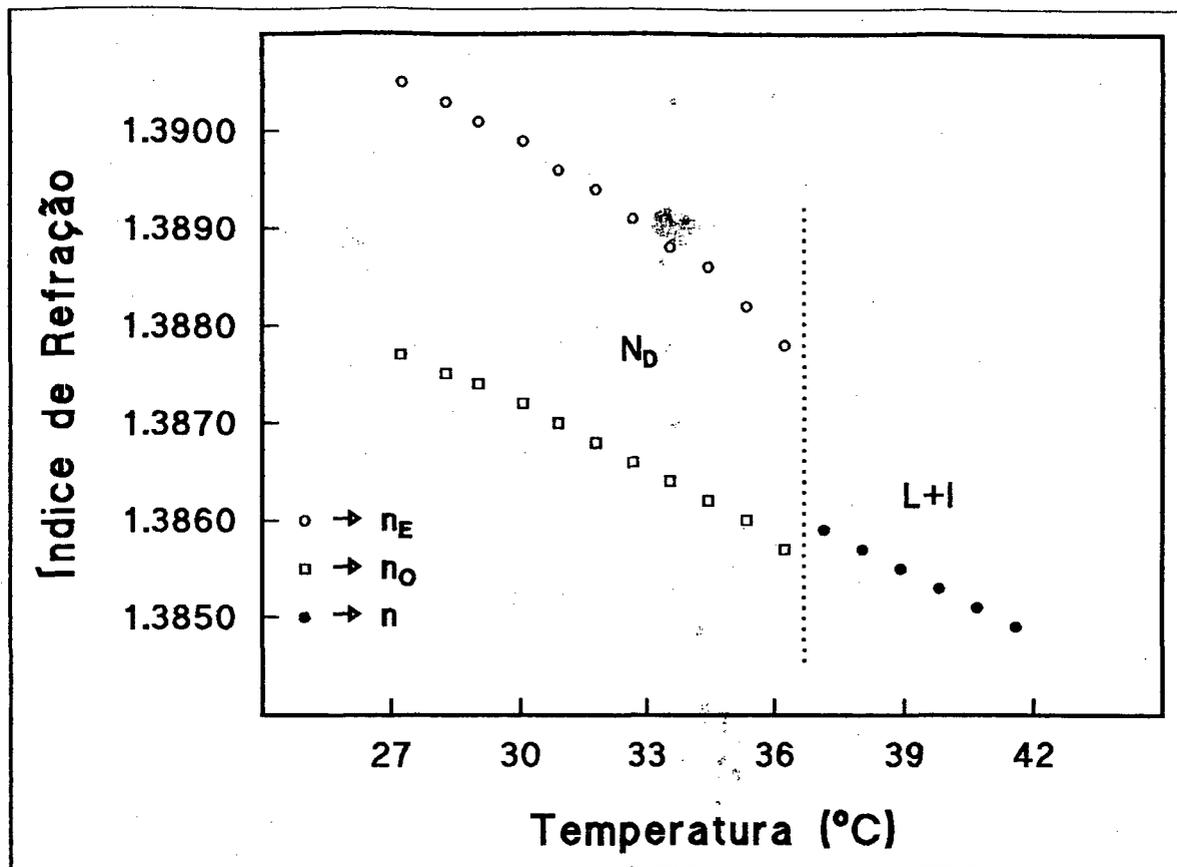


FIGURA 25

Comportamento dos índices de refração extraordinário (n_E) e ordinário (n_O), em função da temperatura, para o sistema quaternário ((SDS/H₂O)+DeOH)+ Na₂SO₄ com 2,3% de Na₂SO₄ em peso (ver IV-5-4, pg. 75). Taxa de aquecimento: 0,8 °C/min. Taxa de aquisição de dados: uma medida a cada 10 min. (N_D) nemática discótica e (L+I) lamelar mais isotrópica.

na literatura¹², utilizando equipamento e sistema liotrópico ternário similares (Densímetro Anton Paar DMA-602 e DMA-60 e sistema DACI-T(43,2)), não lograram êxito. A não observação de descontinuidade na densidade, na transição de fase nemática/isotrópica, figura 26 (pg. 78), colocou em dúvida a qualidade do anfifílico (DACI_{UFSC}) e/ou o equipamento (Densímetro).

O primeiro a ser analisado foi o anfifílico (DACI), porém o resultado proveniente do uso de DACI de mesma procedência do utilizado na literatura¹² (DACI_{LIT}) também não mostrou descontinuidade na densidade na transição de fase, figura 26 (pg. 78). A ausência de descontinuidade, nas transição de fase nemática/isotrópica, tanto no sistema a base de DACI_{UFSC} quanto no sistema a base de DACI_{LIT}, desfez a hipótese de que o DACI_{UFSC} poderia ser a causa dos diferentes resultados experimentais.

A utilização do Densímetro (DMA-602) fora das especificações do fabricante (inclinado) e a observação da amostra através de polarizadores cruzados adaptados ao Densímetro (ver III-9, pg. 42), elucidaram a questão. A diferença de comportamento da densidade, na transição de fase, existente entre os nossos dados e os da literatura¹², figura 26 (pg. 78), foi entendida quando da detecção de separação de fases na amostra (referência 47, publicação reinterpretando o efeito apresentado na literatura). Este sistema liotrópico torna-se uma mistura não homogênea na transição de fase, devido a coexistência de fases, propiciando a separação por gravidade. A combinação da sensibilidade diferenciada ao longo do porta amostras do Densímetro (ver III-9, pg. 42) e a separação de fases do sistema, induz o aparecimento de descontinuidade na densidade. O valor quantitativo da descontinuidade da densidade, na transição de fase, é função da inclinação do Densímetro, figura 27 (pg. 79), e da taxa de aquecimento/resfriamento utilizada nas medidas.

IV-6-2- Sistema CsPFO-B

A figura 28 (pg. 80), mostra o conjunto de medidas de densidade, no

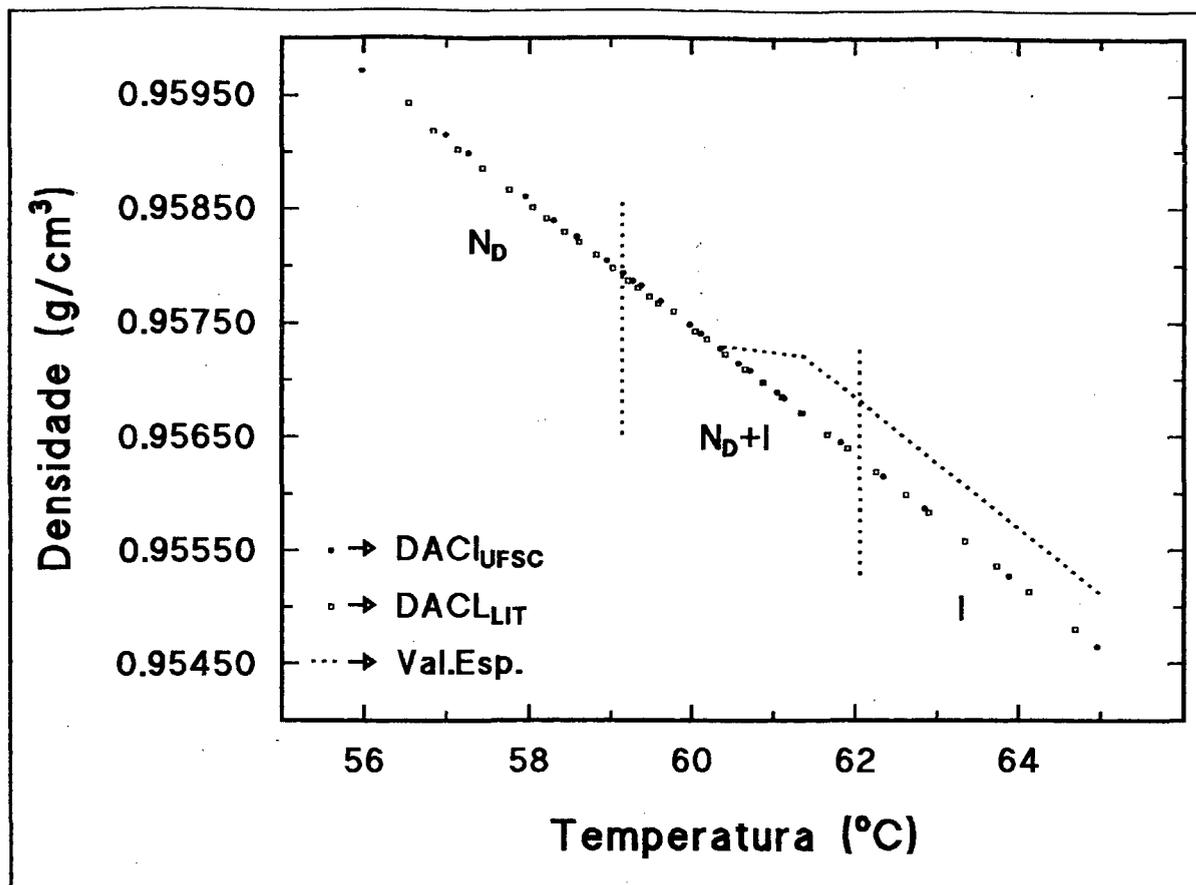


FIGURA 26

Densidades, em função da temperatura, para o sistema ternário DACI-T(43,2) (ver III-9-5-a, pg. 44), na transição de fase nemática discótica(N_D)/isotrópica(I). Medidas provenientes de sistemas confeccionados com DACI_{UFSC} e DACI_{LIT} (ver IV-6-1, pg. 75), e o valor esperado conforme literatura (linha pontilhada). Taxa de aquecimento: 0,8 °C/min. Taxa de aquisição de dados: uma medida a cada 10 min.

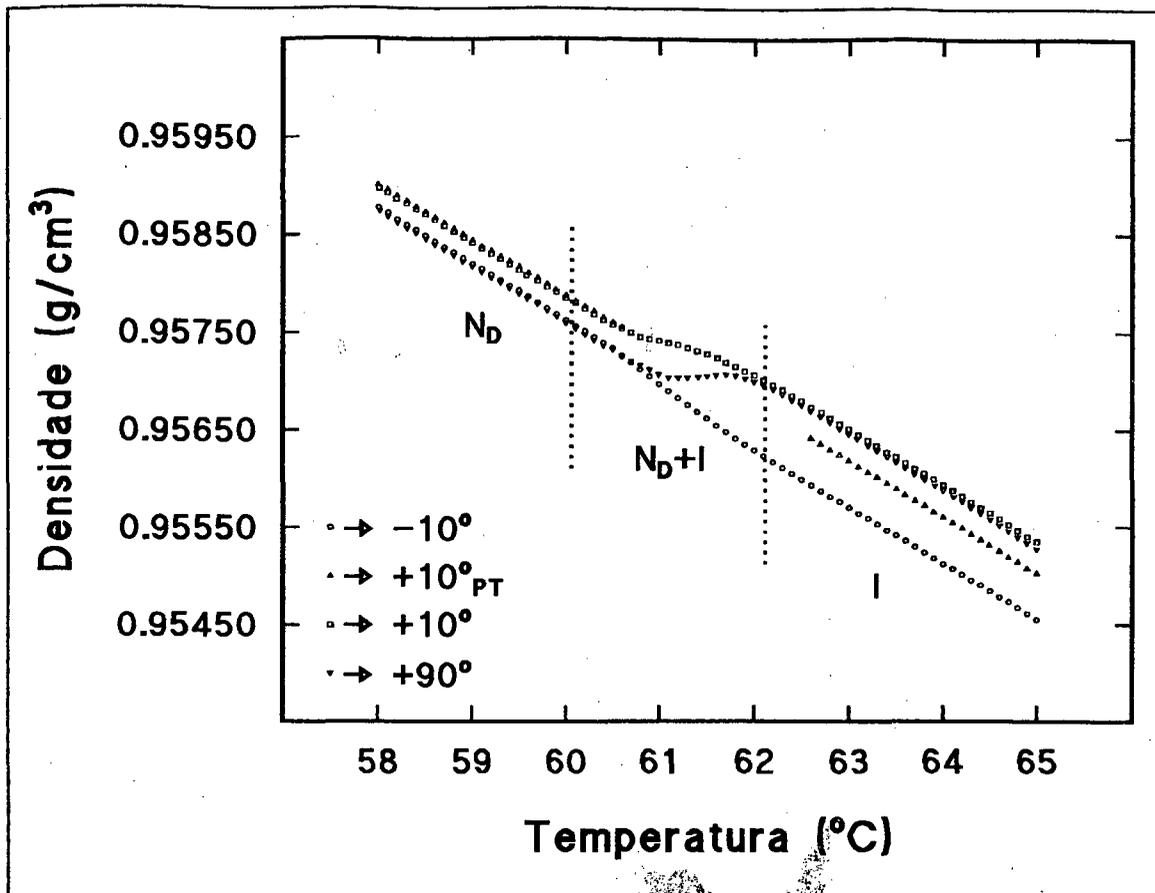
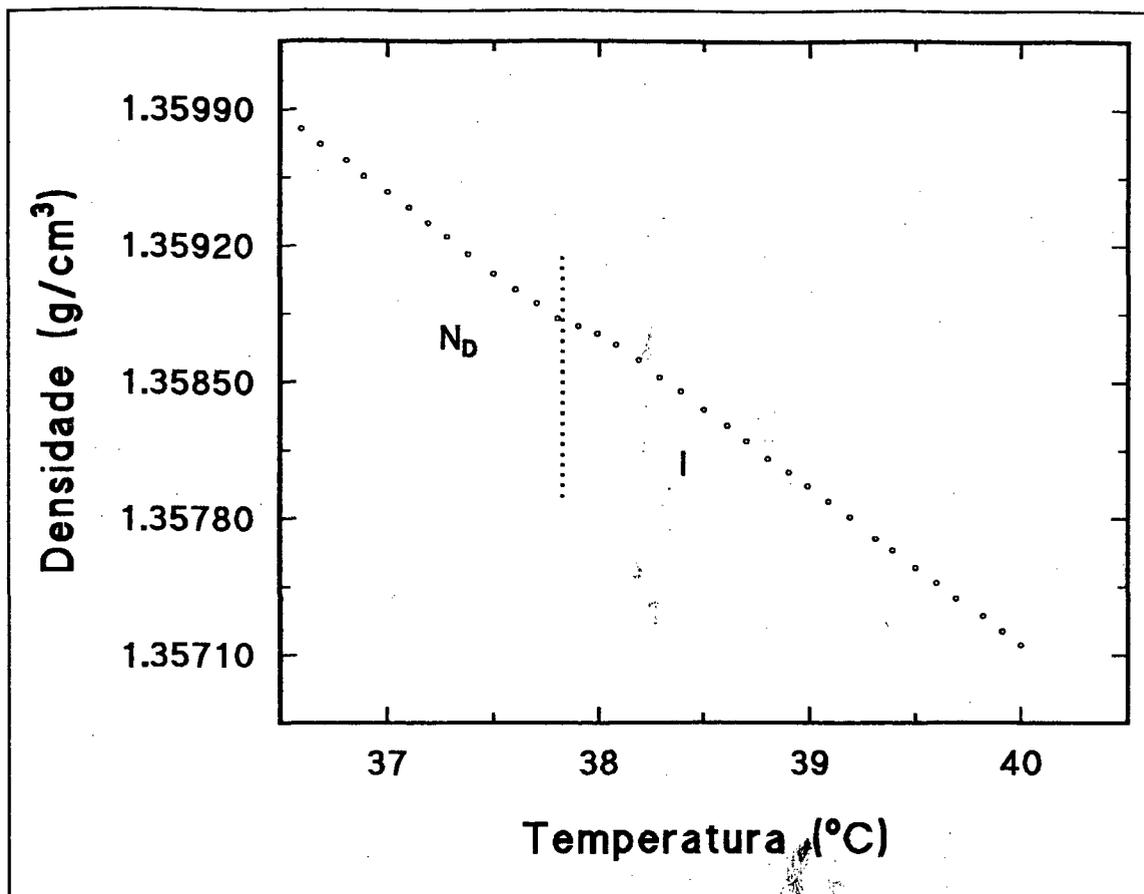


FIGURA 27

Dependência da descontinuidade na densidade como função da inclinação do Densímetro, da taxa de aquecimento/resfriamento e da separação de fase. Sistema DACI-T(43,2) (ver III-9-5-a, pg. 44), na transição de fase nemática discótica(N_D)/ isotrópica(I). Inclinação do densímetro com relação a horizontal de: -10 graus; 10 graus; 90 graus e 10 graus "pulando transição". Detalhes no item IV-6-1 (pg. 75).

**FIGURA 28**

Densidade, em função da temperatura, para o sistema binário CsPFO-B(52,0) (ver III-9-5-d, pg. 44), na transição de fase nemática discótica(N_D)/isotrópica(I).

Taxa de resfriamento: 0,15 °C/min. Taxa de aquisição de dados: uma medida a cada 10 min.

resfriamento, para o sistema CsPFO-B(52,0). Conforme pode ser observado, a descontinuidade da densidade na transição de fase nemática/isotrópica, apresentada na literatura¹², também foi por nós detectada. A inexistência de temperatura de coexistência de fases no diagrama⁴⁸, e a reversibilidade da descontinuidade, independente do ângulo de inclinação do Densímetro e da taxa de aquecimento/resfriamento, na densidade de transição de fase¹², para o sistema CsPFO/H₂O, indicam que a descontinuidade na densidade não pode ser devida a separação de fases na amostra, como detectado para o sistema DACI-T(43,2) (IV-6-1, pg. 75).

IV-6-3- Sistemas DACI-B e OACI-B.

IV-6-3-1- Separação de Fases.

Medidas de densidade para os sistemas DACI-B(49,0) e OACI-B(55,0), com variação de temperatura, apresentaram descontinuidade nas densidades nas transições de fase hexagonal/isotrópica, figuras 29 (pg. 82) e 30A (pg. 83). Assim como para o sistema CsPFO-B (IV-6-2, pg. 77), neste caso, a descontinuidade na densidade na transição de fase, independente do ângulo de inclinação do Densímetro e da taxa de aquecimento/resfriamento, também não deve ser oriunda de separação de fases na amostra. Pois, é possível a reprodução dos dados experimentais fora da região de coexistência de fases H+I, no aquecimento e resfriamento, figura 30A (pg. 83).

Além das evidências acima citadas, medidas dilatométricas também foram realizadas, e confirmaram a existência de descontinuidade na densidade na transição de fase H / I, no sistema OACI-B(55,0) (ver-IV-7, pg. 90).

IV-6-3-2- Condição de Equilíbrio.

A figura 30B (pg. 83) mostra dois conjuntos de medidas de densidade, em função da temperatura, no aquecimento e resfriamento, para o

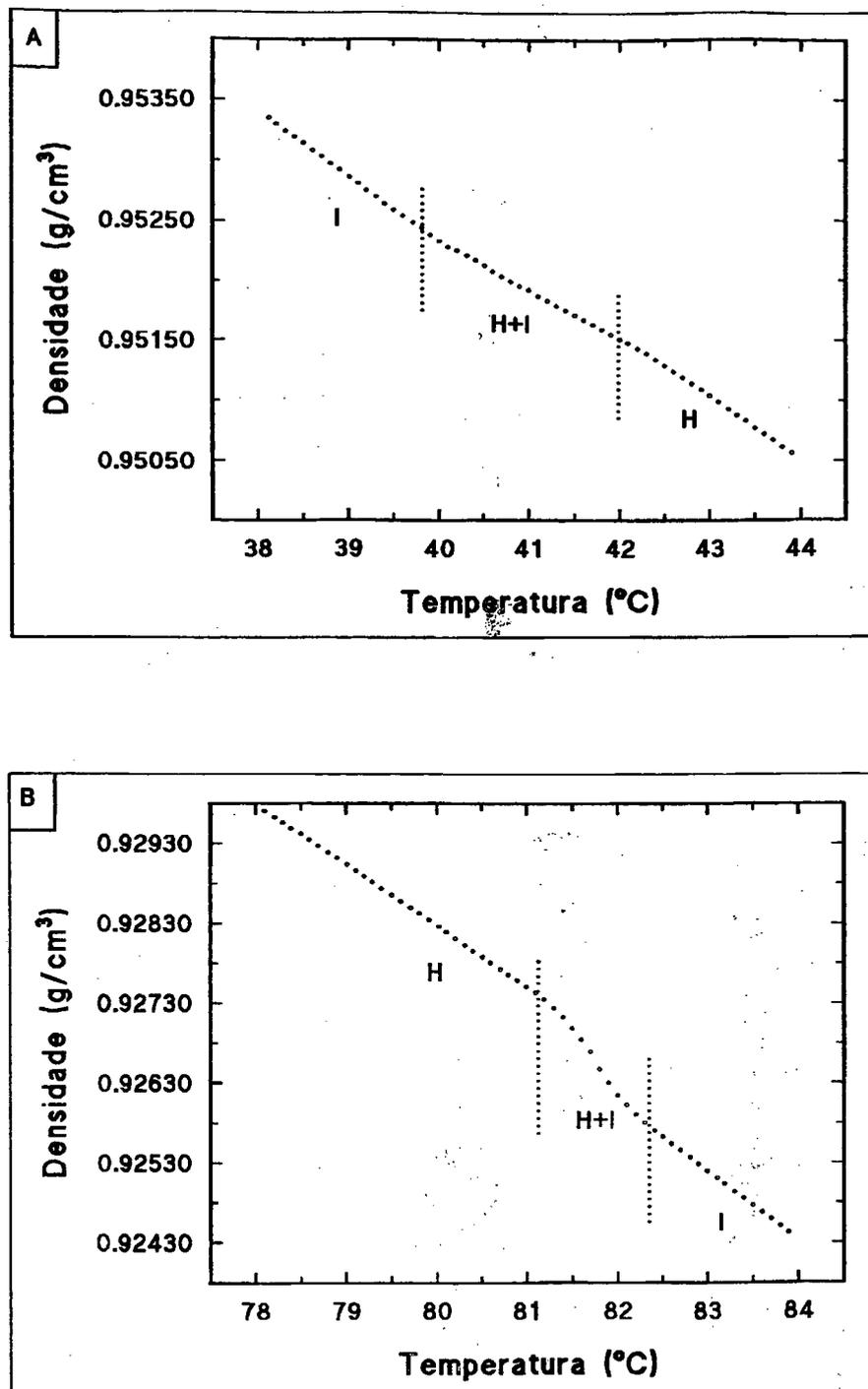


FIGURA 29

Densidade em função da temperatura para o sistema binário DACI-B(49,0) (ver III-9-5-b, pg. 44). Taxa de aquecimento: 0,8 °C/min. Taxa de aquisição de dados: uma medida a cada 5 min. Densímetro com inclinação de 90 graus.

A) transição de fase isotrópica(I)/hexagonal(H) e B) transição de fase H/I.

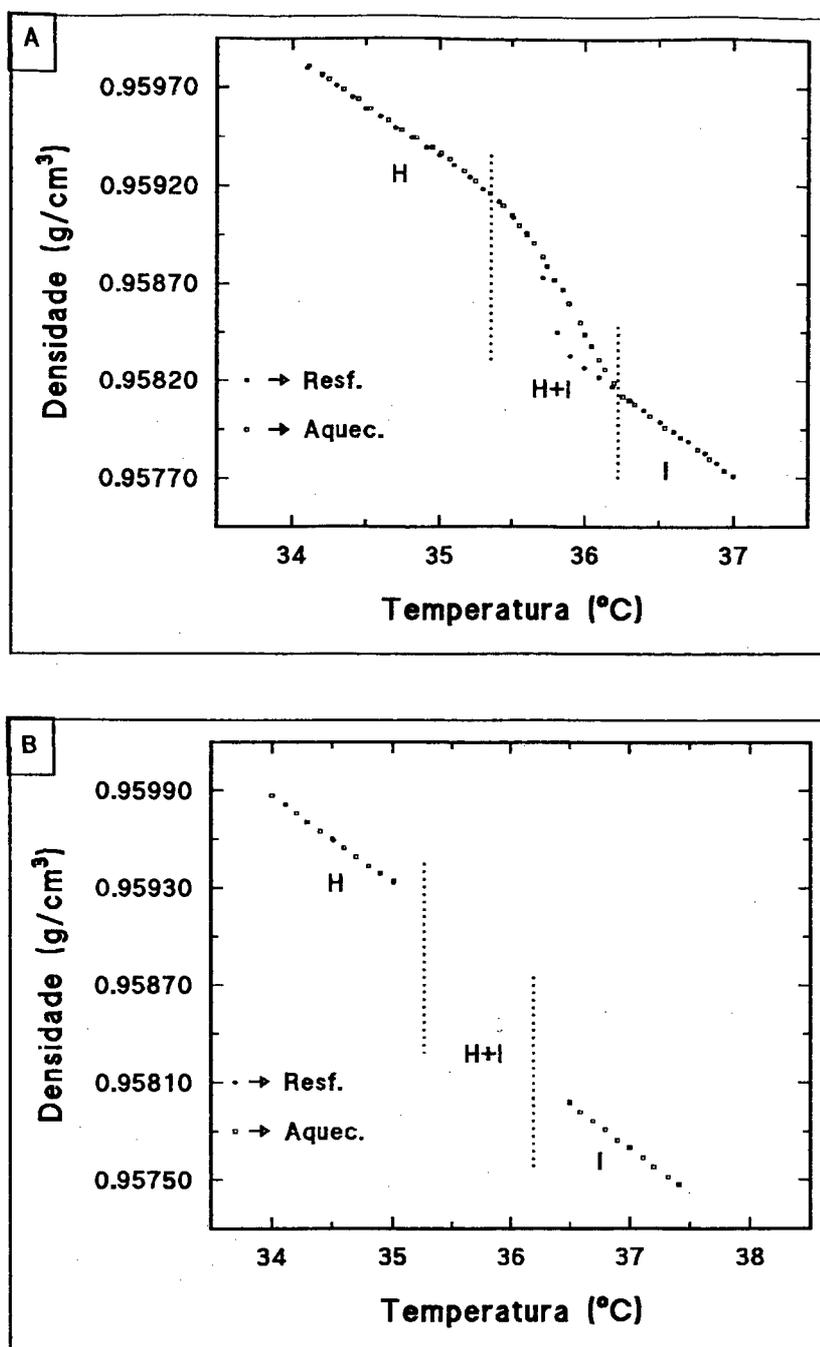


FIGURA 30

Densidade em função da temperatura para o sistema binário OACI-B(55,0) (ver III-9-5-c, pg. 44), na transição de fase hexagonal(H)/isotrópica(I). A) Taxas de: resfriamento $0,15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e aquecimento $0,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Taxa de aquisição de dados: uma medida a cada 20 min. B) "Pulando a transição", no aquecimento e resfriamento, com taxa de $0,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Taxa de aquisição de dados: uma medida a cada 5 min.

sistema OACL-B(55,0). Em ambos os casos, foi passado pelas regiões de coexistência das fases hexagonal e isotrópica (as regiões foram puladas) no menor intervalo de tempo possível, dentro das nossas condições experimentais.

A reprodução das densidades, como função da temperatura, das fases hexagonal e isotrópica, quando passa-se pela transição, no resfriamento e aquecimento, com tempos diferenciados (300 min, figura 30A, a 5 min, figura 30B, pg. 83), indica que as densidades das liomesofases hexagonais, dos sistemas DACI-B(49,0) e OACI-B(55,0), atingem a condição de equilíbrio quase instantaneamente quando comparadas com as liomesofases lamelares⁴⁹ (~100 horas) dos sistemas DACL-T(43.2) e CsPFO-B(52.0).

IV-6-4- Sistemas DPNa-B e DSnaNa-T.

Os indícios de uma região de coexistência de fases N_c+H , na transição de fase nemática/hexagonal, nos sistemas DPNa-B e DSnaNa-T, observados nos difratogramas de raios X (IV-4, pg 60) e não alcançados na observação de texturas por microscopia ótica, levaram às medidas de densidades, nestes sistemas. Na tentativa de elucidar a questão desenvolvemos um tratamento matemático de dados densimétricos (ver II-8, pg 25) e os resultados obtidos confirmaram a presença da região de coexistência de fases.

As figuras 31A (pg. 85) e 32A (pg.86) mostram os conjuntos de medidas de densidade para os sistemas DPNa-B(42,5) e DSnaNa-T(7,2) respectivamente. As figuras 31B (pg. 85) e 32B (pg.86) mostram os resultados do tratamento matemático ($\Delta\rho_{C-E}$) sobre os dados de densidades, tomados em relação à liomesofase hexagonal. Em ambos os sistemas, a descontinuidade em $\Delta\rho_{C-E}$ na transição de fase nemática/hexagonal, indica a existência de uma região de coexistência de fases que se estende por aproximadamente 4 °C.

No sistema DSnaNa-T(8,0), as medidas de densidade foram tomadas no aquecimento desde a fase N_c até a fase isotrópica. A figura 33A (pg. 87) mostra o conjunto de medidas de densidade, como função da

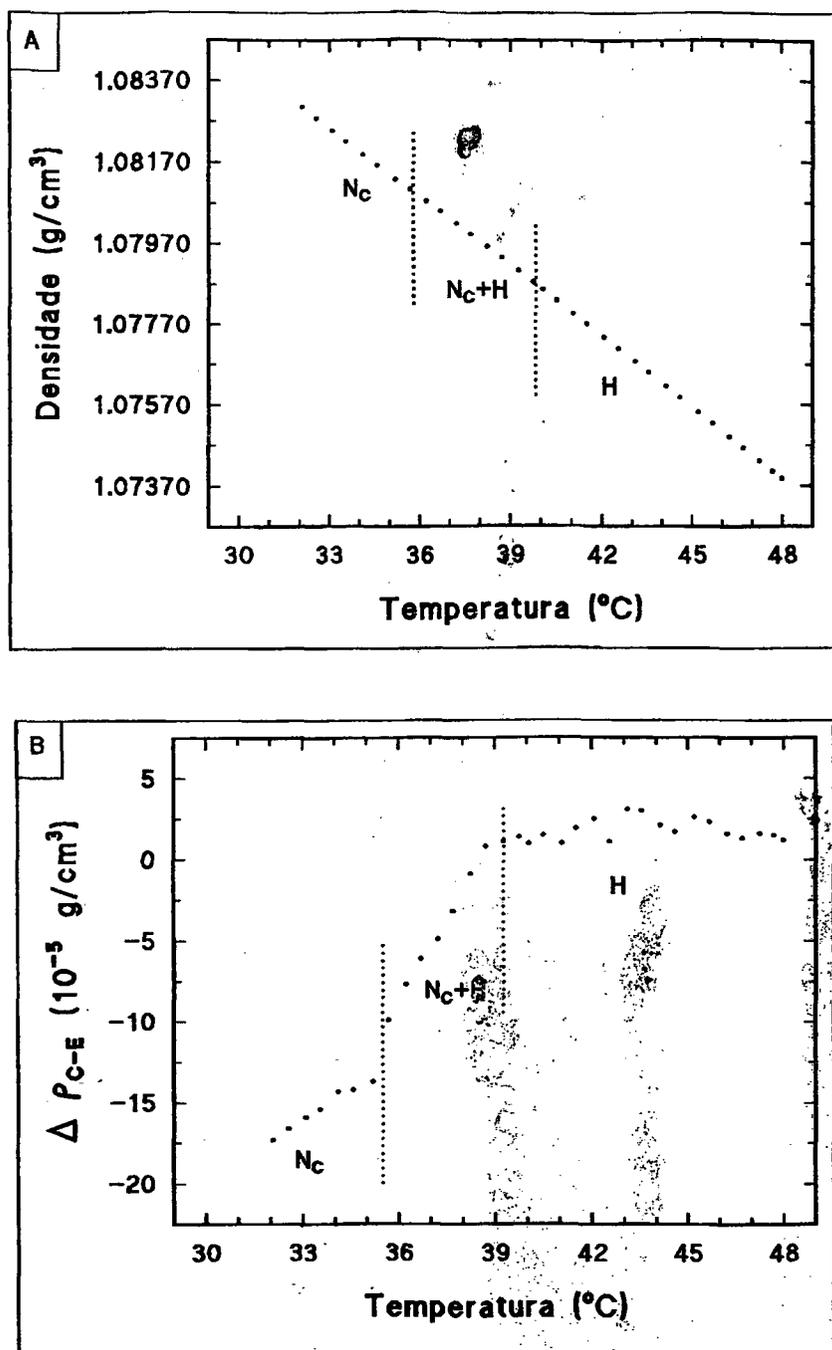


FIGURA 31

Densidade e resultado do tratamento matemático da densidade ($\Delta\rho_{C-E}$), em função da temperatura, para o sistema binário DPNa/H₂O com 42,5% em peso de DPNa, passando pela transição de fase nemática cilíndrica(N_c)/hexagonal(H). Taxa de aquecimento de 0,8 °C/min. A) densidade e B) tratamento matemático da densidade ($\Delta\rho_{C-E}$).

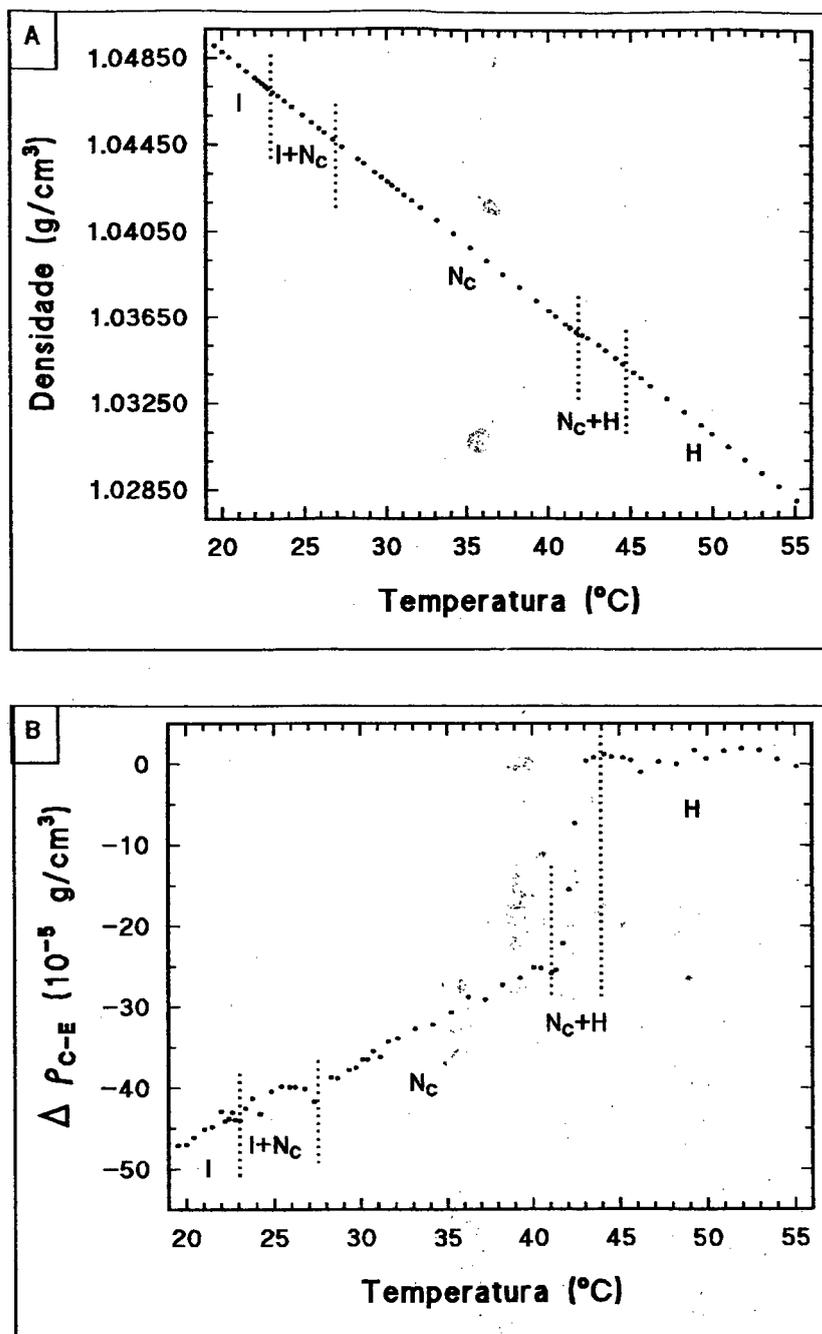


FIGURA 32

Densidade e resultado do tratamento matemático da densidade ($\Delta\rho_{C-E}$), em função da temperatura, para o sistema ternário (DSNaNa/H₂O)+DeOH com 7,2% de DeOH em peso (ver III-4-2-5, pg. 36), nas transições de fase isotrópica(I)/nemática cilíndrica(N_c) e N_c/hexagonal(H). Taxa de aquecimento de 0,8 °C/min. A) densidade e B) tratamento matemático da densidade ($\Delta\rho_{C-E}$).

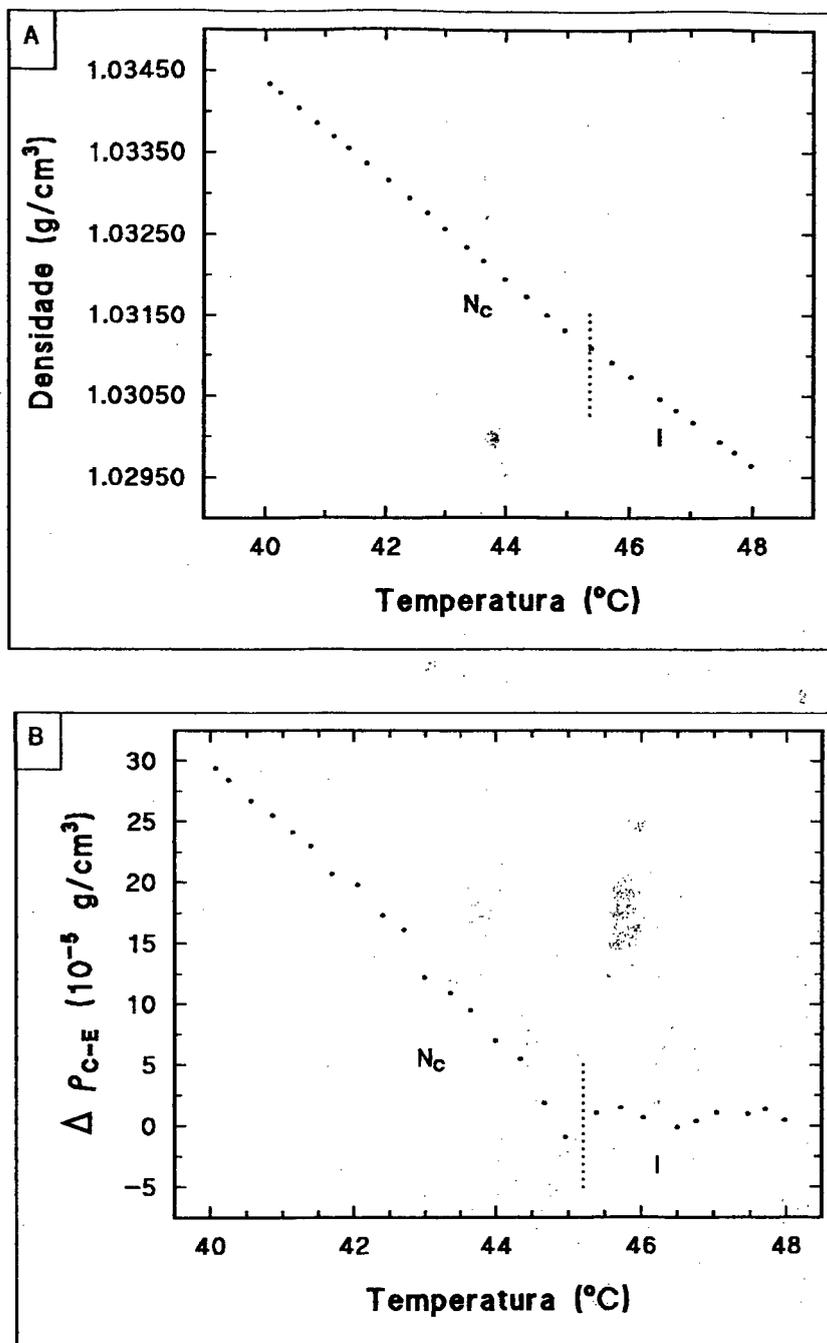


FIGURA 33

Densidade e resultado do tratamento matemático da densidade ($\Delta\rho_{C-E}$), em função da temperatura, para o sistema ternário (DSnNa/H₂O)+DeOH com 8,0% de DeOH em peso (ver III-4-2-5, pg. 36), passando pela transição de fase nemática cilíndrica(N_c)/isotrópica(I). Taxa de aquecimento de 0,8 °C/min. A) densidade e B) tratamento matemático da densidade ($\Delta\rho_{C-E}$).

temperatura, e a figura 33B (pg. 87) mostra o comportamento de $\Delta\rho_{C-E}$, neste caso, tomados em relação a fase isotrópica. A não observação de descontinuidade em $\Delta\rho_{C-E}$, dentro dos limites experimentais, indica ser muito estreita a região de coexistência de fases na transição de fase nemática/isotrópica.

IV-6-5- Sistema SDS-T.

Tendo o sistema SDS-T como referência para análises do sistema DSNaNa-T, e considerando que no diagrama de fases do sistema ternário a base de SDS em 7,0% de DeOH, da literatura³⁵, a região de coexistência de fases H+N_C não condizia com as nossas observações de texturas para uma amostra equivalente (SDS-T(7,0)) -região de coexistência de fases N_C+H da literatura é de ~50 °C, enquanto a nossa era de ~4 °C-, fizemos medidas de densidades para este sistema e aplicamos o tratamento matemático desenvolvido (ver II-8, pg. 25).

Os resultados obtidos com análise de texturas e confirmados com difração de raios X em baixo ângulo e tratamento matemático de dados densimétricos -os diagramas da literatura³⁵ foram elaborados utilizando só análise de texturas-, levaram-nos a propor alterações na topologia daqueles diagramas. As alterações estão disponíveis na referência 53.

A figura 34A (pg. 89) mostra o conjunto de medidas de densidades, em função da temperatura, na transição de fase nemática/hexagonal, para o sistema SDS-T(7,0), equivalente ao da literatura³⁵. A figura 34B (pg.89) mostra $\Delta\rho_{C-E}$ (ver II-8, pg 25), em função da temperatura, tomado em relação a liomesofase hexagonal. A descontinuidade em $\Delta\rho_{C-E}$ na transição de fase nemática/hexagonal, indica a existência de uma região de coexistência de fases que se estende por aproximadamente 4 °C, conforme observado. O resultado de $\Delta\rho_{C-E}$ indicou que, na transição de fase nemática/hexagonal, o comportamento do sistema SDS-T é equivalente ao do sistema DSNaNa-T, conforme supúnhamos.

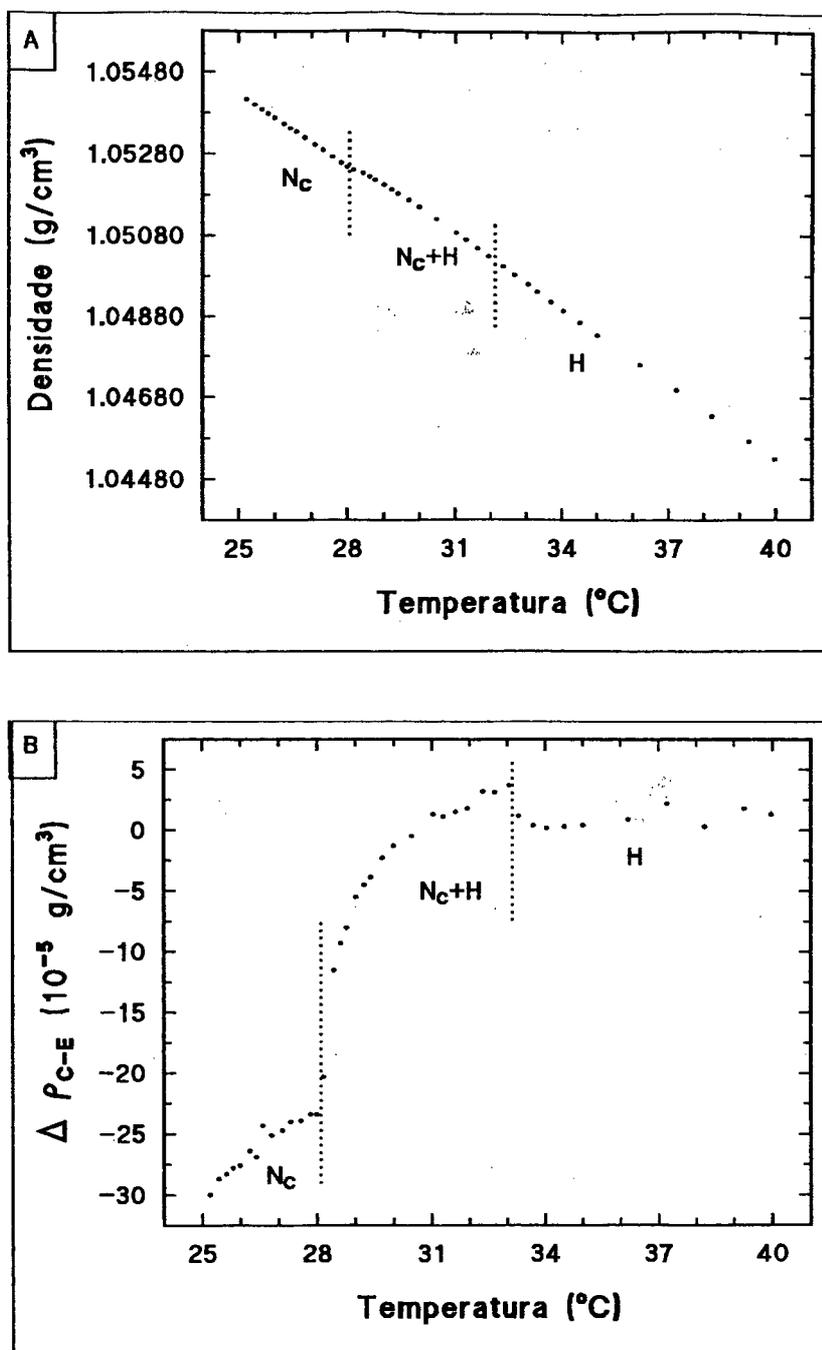


FIGURA 34

Densidade e resultado do tratamento matemático da densidade ($\Delta\rho_{C-E}$), em função da temperatura, para o sistema ternário (SDS/H₂O)+DeOH com 7,0% de DeOH em peso (ver III-4-2-6, pg. 36, e III-9-5-i, pg 44), passando pela transição de fase nemática cilíndrica(N_c)/hexagonal(H). Taxa de aquecimento de 0,8 °C/min A) densidade e B) tratamento matemático da densidade ($\Delta\rho_{C-E}$).

IV-7- Volumes Específicos.

A diferença de comportamento dos volumes específicos, na transição de fase nemática/isotrópica do sistema binário CsPFO/H₂O, quando medidos no densímetro¹³ e no dilatômetro¹⁴, e a indisponibilidade de anfifílico (CsPFO) suficiente para uma investigação experimental com medidas densimétricas e dilatométricas, levou-nos a utilização do sistema OACI-B(55,0).

Utilizar o sistema OACI-B(55,0), e estudar o comportamento do volume específico na transição de fase hexagonal/isotrópica, tornou-se conveniente, pois: havia OACI suficiente para a confecção de várias amostras; a temperatura de transição de fase é próxima da ambiente (~35 °C); a descontinuidade no volume específico é relativamente grande (5×10^{-4} cm³/g), figura 21 (pg. 70), quando comparada com a do sistema com CsPFO (3×10^{-5} cm³/g), figura 28 (pg. 80); a região de coexistência de fases é de ~1,0 °C, figuras 21 (pg. 70) e 30A (pg. 83), enquanto que para o sistema DACI-B(49,0) é de ~2,0 °C, figura 29A (pg. 82); e, não foi detectada separação de fases na amostra.

A única condição de contorno imposta à utilização do sistema OACI-B(55,0), no dilatômetro, foi a necessidade de um sistema fluído o suficiente para não alterar significativamente a fronteira mesofase/ar (região de observação microscópica), em todo o intervalo de variação de temperatura. O sistema OACL-B(62,0) foi o escolhido³⁷. Após a parte cilíndrica do porta amostras (ver III-10, pg. 45) ser preenchida com amostra do sistema OACI-B(55,0), o microslide de paredes planas era preenchido com amostra do sistema OACI-B(62,0). Além do fato do sistema OACI-B(62,0) permanecer na fase isotrópica em todo o intervalo de variação de temperatura, garantindo a permanência da geometria da fronteira amostra/ar (menisco), ele tem densidade menor que a densidade do sistema OACI-B(55,0), evitando a mistura das amostras por gravidade.

A figura 21 (pg. 70), mostra os volumes específicos medidos no Densímetro e no dilatômetro, simultaneamente. É possível observar, nos dois

conjuntos de dados, que há descontinuidade no volume específico na transição de fase. Embora o sentido das descontinuidades seja o mesmo, as suas magnitudes não o são, Densímetro ($5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$) e dilatômetro ($1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$).

Embora não possamos, ainda, esclarecer o porquê dos diferentes resultados dos volumes específicos, medidos no Densímetro e no dilatômetro, figura 21 pg. 70), acreditamos que a vibração do porta amostras do densímetro (DMA-602) não deve influenciar no estado de equilíbrio de liomesofases, conforme sugerido na literatura^{13,14}. Pois, nas experiências realizadas com o dilatômetro, amostras submetidas a vibrações, de 80 a 160 Hz, induzidas mecânicamente; e vibrações, de 30 a 3000 Hz, induzidas por campo magnético oscilante, não apresentaram nenhuma alteração no volume específico da amostra, antes e depois da aplicação de vibração. Nesta mesma linha de argumentação, fizemos medidas com o Densímetro, nas seguintes condições: a partir da fase isotrópica, com o Densímetro desligado (amostra não sujeita à vibração do porta amostras), a amostra foi resfriada até a fase hexagonal e, então, o Densímetro foi ligado. Em menos de 10 segundos, após o Densímetro ter sido ligado, o valor do volume específico (ρ^{-1}) reproduziu o valor medido anteriormente, na mesma temperatura. Experiências equivalentes reproduziram, também, os volumes específicos na fase isotrópica.

IV-8- Coeficiente de Expansão Térmica (α).

Utilizando os dados experimentais de densidade em função da temperatura (ver IV-6, pg. 75), calculou-se os coeficientes de expansão térmica médio (α_M), tabela 1, das fases N_C , N_D , H e I, presentes nos diversos sistemas medidos. Os cálculos de α foram realizados utilizando a equação 2.8 (ver II-6, pg. 23), e α_M foi obtido através da média aritmética dos valores de α , dentro do intervalo de temperatura considerado. É interessante lembrar que os sistemas

DPNa-B(42,5), DSNaNa-T(7,2) e SDS-T(7,0), possuem a mesma razão de fração molar água/anfifílico (~19,5).

A figura 35 (pg. 93) mostra o comportamento de α , em função da temperatura, para o sistema DSNaNa-T(7,2); e o comportamento de α da água²⁶ no mesmo intervalo de temperatura.

Os sistemas medidos, as fases, os intervalos de temperaturas considerados e os valores calculados de α_M , estão descritos na tabela 1 (pg. 94).

IV-9- Refratividade Molecular (R_M).

A tabela II (pg. 94), mostra os resultados calculados, utilizando a equação 2.9 e os nossos dados experimentais, de refratividade molecular para quatro sistemas, dois binários e dois ternários. Todos os sistemas mantêm a mesma razão de fração molar água/anfifílico (~19,5), os cálculos foram realizados com os dados obtidos em 27 °C.

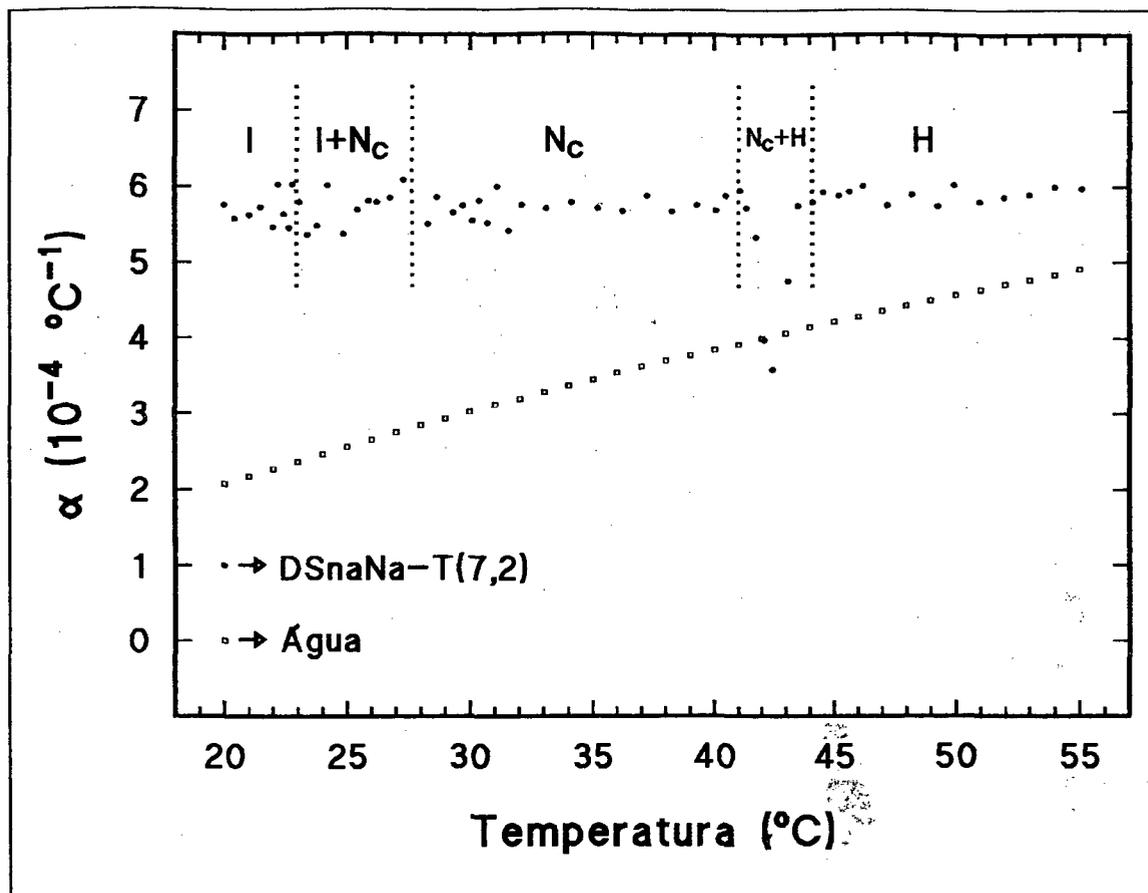


FIGURA 35

Coeficiente de expansão térmica (α), em função da temperatura, para o sistema ternário (DSNaNa/H₂O)+DeOH com 7,2% de DeOH em peso (ver III-4-2-5, pg. 36), passando pelas transições de fase isotrópica(I)/nemática cilíndrica(N_c) e N_c/hexagonal(H); e da água²⁶. Taxa de aquecimento de 0,8 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

TABELA 1

Sistema	Fase	$\alpha_M (10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	$\Delta T (^\circ\text{C})$
DPNa-B(42,5)	N_C	5,27	31,0 - 35,0
	H	5,47	41,0 - 48,0
SDS-B(42,5)	I	5,63	25,0 - 35,0
DSnaNa-T(7,2)	I	5,69	19,0 - 23,0
	N_C	5,72	30,0 - 40,0
	H	5,84	45,0 - 55,0
SDS-T(7,0)	N_C	5,67	25,0 - 28,0
	H	5,93	33,0 - 40,0
DSnaNa-T(8,0)	N_C	6,01	41,7 - 44,7
	I	5,44	45,7 - 48,0
CsPFO-B(52,0)	N_D	5,97	36,6 - 37,5
	I	5,94	38,1 - 39,7
DACI-B(55,0)	H	5,36	34,0 - 35,0
	I	5,84	36,1 - 37,0
DACI-B(49,0)	I	5,75	36,0 - 39,4
	H	6,01	46,0 - 49,0

TABELA 1 - Coeficientes de expansão térmica médio (α_M) das fases, de vários sistemas liotrópicos, e os intervalos de temperatura considerados.

TABELA 2

Sistema Binário	$R_M (\text{cm}^3)$	Sistema Ternário	R (cm^3)
DPNa-B(42,5)	26,5	DSnaNa-T(7,2)	26,0
SDS-B(42,5)	26,3	SDS-T(7,0)	27,6

TABELA 2 - Refratividades molecular (R_M) das liomesofases nemáticas, de sistemas liotrópicos, em 27 $^\circ\text{C}$.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO

V-1- Preparação de Anfífilicos.

A preparação de anfífilicos potencialmente geradores de liomesofases, objetivou produzir sistemas liotrópicos, que pudessem ser cotejados com outros sistemas liotrópicos a base de anfífilicos com estruturas similares. A simples obtenção de liomesofases não constituiu condição única para satisfazer nossos objetivos. Além da obtenção de liomesofases, era significativa a presença: de liomesofase nemática, devido a possibilidade de alinhamento por agentes externos (por exemplo, campos magnético e elétrico); de fase com boa fluidez próxima à temperatura ambiente, devido a praticidade de confecção de amostras; e, se possível, produzir liomesofases estáveis em função de temperatura e tempo, e sistemas binários (anfífilico/água).

V-1-1- DPNa.

O DPNa (ver III-1-1, pg. 27) foi o primeiro a ser sintetizado por ter estrutura semelhante ao SDS. As diferenças das moléculas de DPNa e SDS, são: a presença do fósforo (P) em lugar do enxofre (S) e a presença de um hidrogênio (H), ambas na parte polar (cabeça) da molécula.

A escolha de SDS, que é um anfífilico gerador de liomesofases, como padrão de comparação, foi feita principalmente porque no sistema quaternário³⁵ estão presentes todas as fases consideradas de interesse na atualidade, N_C , N_D e N_{Bx} , mas, em contra partida, apresenta inconvenientes como: a instabilidade térmica das liomesofases⁵⁰ e sistema quaternário.

É possível constatar no diagrama de fase, figura 9 (pg. 51), que três características básicas almejadas foram obtidas: liomesofases em temperaturas,

próximas à ambiente, liomesofase nemática e sistema binário. Entretanto, assim como os sistemas a base de SDS⁵⁰, os a base de DPNa⁵¹ também apresentam instabilidade das liomesofases em função de temperatura (ver IV-1-2-1, pg. 52) e a única fase nemática presente é a N_c.

V-1-2- DPNaNa e DPNaNa₂.

O sucesso obtido com o DPNa, levou-nos a tentativa de minimizar a instabilidade térmica para sistemas a base de fósforo. A preparação do DPNaNa (ver III-1-2, pg. 28) deveria solucionar este problema, pois minimizaria a hidrólise que é facilitada devido ao oxigênio de ligação entre a cadeia alquílica e a cabeça polar do anfifílico. Entretanto não conseguimos obter liomesofase para sistemas a base de DPNaNa (ver IV-1-3, pg. 52). Visando aumentar a solubilidade do anfifílico, com a introdução de mais um átomo de sódio como contraíon, tentamos obter o DPNaNa₂, mas não logramos êxito (ver III-1-3, pg. 31). O malogro com os sistemas a base de DPNaNa e o insucesso na síntese do DPNaNa₂, inviabilizaram o estudo de liomesofases com sistemas a base destes anfifílicos.

V-1-3- DSNaNa.

A presença de liomesofases em sistemas a base de DPNa e a ausência de liomesofases em sistemas a base de DPNaNa, deu origem a seguinte indagação: teria sido a ausência do oxigênio de ligação, entre a cadeia alquílica e a cabeça polar, a causa da inexistência de liomesofases em sistemas a base de DPNaNa? Optamos então pela preparação do DSNaNa (ver III-1-4, pg. 31) que, além de preservar a estrutura básica dos anfifílicos em estudo, poderia responder a questão acima e também ter o efeito de hidrólise minimizado, quando cotejado com o SDS⁵³ e o DPNa (ver IV-1-2-1, pg. 52),

devido a inexistência de oxigênio de ligação entre a cadeia alquílica e a cabeça polar.

A escolha do DSnaNa, como passo seguintes, foi coroada de êxito, pois:

a) os sistemas a base de DSnaNa apresentaram liomesofases (ver figuras 12, pg. 57, e 13, pg. 59), descartando a hipótese que poderia ser apenas a inexistência do oxigênio de ligação entre a cadeia alquílica e a cabeça polar o responsável pela inexistência de liomesofases em sistemas a base de DPnaNa;

b) têm liomesofases nemáticas na temperatura ambiente, no sistema ternário aparece N_c (ver IV-1-5, pg. 56) e no sistema quaternário aparecem N_c e N_D (ver IV-1-6, pg. 58);

c) as liomesofases não apresentam instabilidade térmica, nos limites de interesse dos estudos com mesomórficos - amostras submetidas a temperatura de ~ 120 °C, por vários dias, não apresentaram alterações no comportamento da liomesofases;

d) a preparação do anfifílico é relativamente fácil (ver III-1-4, pg. 31);

e) a topologia de seus diagramas ternário e quaternário (ver figuras 12, pg. 57, e 13, pg. 59, e referência 52), são similares as dos diagramas a base de SDS⁵³.

Todavia, deve-se tomar cuidado com relação a purificação do DSnaNa (ver IV-1-4, pg. 54), pois a presença de impurezas pode alterar significativamente o diagrama de fase (ver figura 11, pg. 55) e, então, conduzir a resultados não reproduzíveis.

V-2- Diagramas de Fase.

As liomesofases foram classificadas inicialmente por análise de texturas, em microscópio petrográfico (ver III-4-4, pg. 37) e posteriormente verificadas por difração de raios X (ver IV-4, pg. 60). Nas transições de fase

nemática para hexagonal, dos sistemas DPNa-B, DSnaNa-T e SDS-T, o comportamento da densidade como função da temperatura nas proximidades da transição de fase (ver IV-6-4, pg. 84, e IV-6-5, pg. 88) foram utilizadas para ratificar resultados de difração de raios X (ver IV-4, pg. 60) que discordavam da classificação inicial feita por análise de texturas. Os difratogramas de raios X indicavam coexistência de fases na transição de fase N_c para H, não detectada na análise de texturas nos sistemas DPNa-B e DSnaNa-T; então o tratamento matemático de dados densimétricos (ver II-8, pg. 25, e IV-6-4, pg. 84) confirmaram a presença da região de coexistência de fases.

O diagrama de fase DPNa-B destaca-se dos sistemas a base de SDS pelo fato de ser binário (DPNa/H₂O) e apresentar uma região nemática relativamente grande, pouco comum em sistemas binários (ver figura 9, pg. 51 e referência 51).

É interessante salientar que ambos os anfifílicos (DPNa e SDS) têm a mesma massa molecular, o que facilitaria o cotejamento direto entre os sistemas liotrópicos por eles formados, mas este ponto não pôde ser, devidamente explorado. Pois, se de um lado sistemas binários a base de SDS não apresentam liomesofases; do outro, sistemas ternários a base de DPNa, com a mesma concentração de álcool (DeOH), não foram passíveis de homogeneização e sistemas quaternários não foram confeccionados.

A elaboração de sistemas ternários a base de DSnaNa (figura 12, pg. 57) teve a razão de fração molar DSnaNa/H₂O igual a 0,051%, mantendo assim a equivalência molar entre os componentes destes sistemas e os a base de SDS da literatura³⁵. A manutenção da equivalência molar dos componentes permite um cotejamento direto entre o nosso diagrama e o da literatura (ver referência 53). Os dois diagramas DSnaNa-T e SDS-T são topologicamente muito parecidos, portanto citaremos a seguir algumas diferenças, para facilitar a visualização destas:

a) O sistema binário (DSNaNa/H₂O) apresenta-se na fase isotrópica, no intervalo de temperatura observado, e permanece nesta condição até aproximadamente 1,5% de DeOH em sistemas ternários. Enquanto que, na literatura³⁵, o sistema binário SDS/H₂O apresenta resíduos birrefringentes entre 30 °C e 91 °C, mas só permite a homogeneização do sistema ternário a partir de 3% de DeOH.

b) A adição de DeOH proporciona o aparecimento da liomesofase nemática e o crescimento de sua faixa de existência, em temperaturas, em detrimento à liomesofase hexagonal, em ambos os diagramas. Entretanto em 8,0% de DeOH a liomesofase hexagonal, do nosso sistema, foi toda destruída, e a transição ocorre diretamente da liomesofase nemática para isotrópica. Enquanto que no sistema SDS-T a liomesofase hexagonal não chegou a ser totalmente destruída e teve como limite de homogeneização 7,5% de DeOH.

c) Em nosso sistema a fase gel aparece ao longo de todo o diagrama em torno de 10 °C, já no sistema SDS-T esta aparece somente acima de 5% de DeOH, também em torno de 10 °C (o limite inferior de temperatura de observação foi de 0 °C);

d) Quando observado no sentido crescente de temperaturas, o início da faixa de existência das fases acima da fase gel, em nosso sistema, está deslocado em aproximadamente 10 °C para cima, e a fase isotrópica superior inicia-se em aproximadamente menos 10 °C; com relação as mesmas fases no sistema SDS-T.

O sistema quaternário DSNaNa-Q (ver IV-1-6, pg. 58, e figura 17, pg. 64), também manteve as razões de fração molar equivalente ao da literatura³⁵ (ver III-4-2-6, pg. 36). A única diferença básica na topologia dos diagramas está na região que contém as fases N_C e N_D. O sistema a base de DSNaNa, apresenta uma região isotrópica entre as regiões N_C e N_D, enquanto que no sistema da literatura (ver referência 53), a base de SDS, a passagem da fase N_C para N_D se dá através de uma terceira fase nemática, classificada como N_{Bx}. Quando

observado o diagrama quaternário, em relação as temperaturas que delimitam as regiões de existência das liomesofases, observa-se que este está deslocado para temperaturas menores, exceto a fase gel que está deslocada para temperaturas maiores, destruindo a região onde deveria aparecer a transição entre as fases N_c e N_D via uma, provável, terceira liomesofase nemática (biaxial), como acontece com o citado sistema quaternário a base de SDS da literatura.

V-3- Densidades e Volumes Específicos.

Medir densidades em um aparelho de alta precisão (Densímetro Anton Paar DMA-602, 1.10^{-6} g/cm³) tinha como objetivo inicial a caracterização de sistemas liotrópicos equivalentes, através do comportamento das liomesofases e suas transições de fases. Introduzindo as medidas de densidades, devido a alta precisão, como um parâmetro de referência para indicar se a reprodutibilidade de um sistema desejado foi alcançada; e, então, poder garantir se dados provenientes de diferentes pesquisas poderiam ser cotejadas diretamente. O principal gerador desta busca, além da disponibilidade do Densímetro, foi o trabalho publicado em 1989 por A. Saupe e P. Photinos¹².

Reproduzir o comportamento das densidades mostrado na literatura¹², constituiu o primeiro passo. Todavia isto não foi possível utilizando o Densímetro conforme especificação do fabricante (ver figura 26, pg. 78). Após despender muito trabalho e tempo, pudemos explicar a diferença entre os nossos resultados e os da literatura (ver IV-6-1, pg. 75, e referência⁴⁷) para o sistema ternário a base de DACI. Cabe ressaltar que o erro experimental cometido pelos autores¹², uso do Densímetro fora da especificação do fabricante, não é óbvio, mas pode ser detectado, visto que a reversibilidade do efeito obtido, na transição de fase nemática/isotrópica do sistema a base de DACI, no resfriamento é impossível.

A reprodutibilidade da descontinuidade na transição de fase nemática/isotrópica, no sistema CsPFO-B (ver IV-6-2, pg. 77), e nas transições de fase isotrópica/hexagonal, nos sistemas DACI-B e OACI-B (ver IV-6-3, pg. 81), tanto no aquecimento como no resfriamento, levaram-nos a conclusão que havia alguma coisa a mais à ser entendida, ou seja: que a separação em fases da amostra, na transição de fase observada no sistema ternário a base de DACI, não poderia ser generalizada para todos os sistemas liotrópicos.

Em 1992, N. Boden e colaboradores publicaram dois trabalhos. O primeiro¹³ sugeria que a causa das descontinuidades nas transições de fases eram os defeitos criados na amostra devido a vibração do porta amostra do densímetro utilizado. Fizemos medidas de densidade e constatamos a reprodutibilidade dos valores das densidades antes e depois das transições de fases, nos sistemas CsPFO-B, DACI-B, OACI-B e, também, no sistema DACI-T -quando a posição do Densímetro e a taxa de aquecimento não permitem a manifestação de separação em fases- (ver figuras 26, 28, 29 e 30, pgs. 78, 80, 82 e 83 respectivamente). Estes resultados indicam que se defeitos são criados eles devem ser sempre iguais, o que nós entendemos como inviável. O segundo¹⁴ apresenta dados de volume específico (ρ^{-1}) medidos em um dilatômetro para um sistema binário CsPFO/H₂O. Os resultados mostram que a descontinuidade nos volumes específicos de $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ cm³/g, quando medidos no Densímetro de amostra vibrante, não está presente quando as medidas são realizadas no dilatômetro. Com base nestes resultados, alegam que o Densímetro de amostra vibrante é inadequado para medir fases estruturadas e que a vibração do porta amostras induz o sistema à um estado de não equilíbrio.

As dificuldades para interpretar os resultados oriundos de medidas de densidades e/ou volumes específicos em densímetro de amostra vibrante, e de evidências experimentais de diferenças de resultados em regiões de transições de fases, tanto no nosso trabalho (ver figuras 21, 26 e 27, pgs. 70, 78 e 79 respectivamente) como nos da literatura^{12,13,14,49}, comprometeram o objetivo

de utilização do Densímetro de amostra vibrante como instrumento de verificação de equivalência entre amostras liotrópicas de diferentes preparações e/ou procedências. Para averiguar as causas de tais diferenças experimentais desenvolvemos um dilatômetro (ver III-10, pg. 45, e figura 7, pg. 24) e fizemos medidas de volumes específicos, para o sistema OACL-B(55,0), no dilatômetro e no Densímetro simultaneamente (ver IV-7, pg. 90, e figura 21, pg. 70). O resultado obtido deixou claro que realmente existe diferença quantitativa entre o comportamento dos volumes específicos medidos nos diferentes instrumentos - descontinuidade na transição de $\sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ para o dilatômetro, e de $\sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ para o Densímetro; mas não ratificou a conclusão sugerida pelos autores da referência 14, pois nossos resultados mostram descontinuidades nos volumes específicos, nas transições de fase, em medidas realizadas no Densímetro e no dilatômetro. Quantitativamente as descontinuidades não são iguais, mas apresentam um comportamento qualitativo equivalente. Se considerarmos que a descontinuidade ($\sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$) no volume específico na transição de fase hexagonal/isotrópica, do sistema OACI-B(55,0), é quase uma ordem de grandeza maior que a descontinuidade ($\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$) no volume específico na transição de fase nemática/isotrópica, do sistema a base de CsPFO da literatura¹⁴, para medidas realizadas no Densímetro de amostra vibrante; podemos creditar à 'pequena' descontinuidade do volume específico, na transição de fase nemática/isotrópica do sistema CsPFO, como a causa que impossibilitou a detecção de descontinuidade no volume específico nas medidas dilatométricas da literatura¹⁴.

Ainda com o objetivo de verificar se a vibração do porta amostras do Densímetro induz variação no volume específico, submetemos o porta amostras do dilatômetro a vibrações (ver IV-7, pg. 90). A não alteração do volume específico da amostra no dilatômetro, antes e depois da aplicação de vibrações, também indica ser improvável que a vibração do porta amostras do Densímetro induza defeitos na estrutura da liomesofase ou leve-a a um estado de não equilíbrio, como sugere a literatura^{13,14}.

Não podemos, até o momento, explicar as causas das diferenças quantitativas observadas em parte das transições de fases estudadas, mas acreditamos que a solução está relacionada a sensibilidade diferenciada ao longo do porta amostra do Densímetro -extremidade livre é a que mais contribui para integralizar os valores-, associada a uma diferença de densidade da amostra próxima às paredes do porta amostras do Densímetro, em relação ao restante da amostra.

Aparentemente a amplitude das discontinuidades, nas densidades nas transições de fases, são amplificadas quando medidas em Densímetro de amostra vibrante, entretanto o comportamento da densidade dentro de cada liomesofase é confiável. Tendo isto em conta, os dados densimétricos foram utilizados na verificação de coexistência de fases em transições (ver V-6-4, pg. 84, e IV-6-5, pg. 88), no cálculo de coeficientes de expansão térmica (ver IV-8, pg. 91, e V-7, pg. 105) e no cálculo de refratividade molecular (ver IV-9, pg. 92, e V-8, pg. 106).

V-4- Biaxialidade.

A alteração da axialidade dos sistemas ternário e quaternário (ver IV-3, pg. 58), devido a variação de temperatura (ver figuras 14, pg. 61, e 15, pg. 62), poderia ser entendida se fosse observada alguma variação no coeficiente de expansão térmica (α) do sistema, quando da variação de temperatura. Utilizando os dados de densidades, obteve-se α_M para diversos sistemas, mas os resultados (tabela 1, pg. 94, e figura 35, pg. 93) não contribuíram para o entendimento da variação de axialidade dos sistemas (ver V-7, pg. 105). Assim, a única hipótese que parece plausível é a sensibilidade da axialidade do sistema ao equilíbrio térmico da amostra.

V-5- Difração de Raios X.

A difração de raios X, conforme já citado (ver IV-4, pg. 60), auxiliou na classificação final das liomesofases, pré classificadas por observação de texturas, através da comparação de difratogramas característicos (ver III-8, IV-4 e figura 17, pgs. 41, 60 e 64 respectivamente), especialmente nas regiões de coexistência de fases.

Utilizando os resultados obtidos, também pudemos verificar a influência da temperatura e da concentração de anfifílico para o sistema DPNa-B (figura 18, pg. 66); da temperatura no sistema DSnaNa-T (figura 19, pg 67); e da concentração de sal no sistema DSnaNa-Q (figura 20, pg. 68). Os resultados indicam que nem a concentração do anfifílico no sistema DPNa-B e nem a temperatura nos sistemas DPNa-B e DSnaNa-T afetam o parâmetro de periodicidade característico das fases; mas, no sistema DSnaNa-Q a variação de sal indicou uma variação no parâmetro de periodicidade característico das liomesofases N_c e N_D . Observando o parâmetro de espalhamento característico ($|s|$), figura 20 (pg. 68), nota-se que esse é maior na fase N_D que na fase N_c , e que a tendência de crescimento ocorre na região isotrópica situada entre as duas fases nemáticas, indicando uma mudança estrutural, provavelmente, descontínua entre as fases N_c e N_D .

V-6- Índices de Refração e Birrefringências.

Em geral os índices de refração dentro da fase, de todos os sistemas medidos DSnaNa-T, DSnaNa-Q e SDS-Q (ver figuras 10,11,12 e 13, pgs. 53, 55, 57 e 59 respectivamente), decresceram à taxa de $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, quando os sistemas foram aquecidos. No sistema DSnaNa-T(8,0), os índices de refração n_E e n_O , presentes na liomesofase N_c , colapsam na transição de fase nemática/isotrópica, e então apenas um índice de refração é alcançado.

No sistema DSnaNa-Q(2,7), na região de coexistência de fases L+I, não foi possível medir índice de refração (figura 24, pg. 74). Entretanto, no sistema SDS-Q(2,3), a presença de um índice de refração, na região de coexistência de fases L+I, deve-se provavelmente a predominância da fase isotrópica⁵³ (figura 25, pg. 76).

As birrefringências, exceto nas proximidades de transição para a fase isotrópica, são praticamente independentes da temperatura e estão estimadas entre $2 \cdot 10^{-3}$ e $4 \cdot 10^{-3}$ (ver figura 23B, pg. 73). Tanto o comportamento observado como os valores estimados das birrefringências são similares aos da literatura^{4,35,46} (para sistemas com outros anfifílicos).

Finalmente, podemos dizer que os sinais e os valores relativos das birrefringências, nos sistemas ternários e quaternários, refletem essencialmente as assimetrias das micelas e são compatíveis com os sistemas micelares cilíndrico e discótico, ratificando assim a classificação das fases em N_C e N_D feita por análise de texturas.

V-7- Coeficiente de Expansão Térmica (α).

Os valores médios calculados de α (α_M), tabela 1 (pg. 94), para diversos sistemas liotrópicos ficaram entre $5,3 \cdot 10^{-4}$ e $6,0 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ -equivalente aos da literatura¹²- e abrangem temperaturas de 19 a 55 $^\circ\text{C}$. Se compararmos, por exemplo, α_M das fases I, N_C e H do sistema DSnaNa-T(7,2), encontraremos uma mínima diferença entre α_M das diferentes estruturas, o que não permite inferir se houve alguma mudança estrutural em sistemas liotrópicos, por análise de $\alpha = f(T)$. Por outro lado, se temos em conta que a variações de α da água é de 150% (ver figura 35, pg. 93) e de α_M , das diversas fases dos diferentes sistemas, é de 13%, podemos deduzir que a presença do anfifílico decresce significativamente a dependência de α da água, em função da temperatura, embora a concentração molar da água seja majoritária (>93%).

V-8- Refratividade Molecular (R_M).

Fazendo a razão de R_M dos sistemas binários DPNa-B(42,5) e SDS-B(42,5) e do sistema ternário SDS-T(7,0), tabela 2 (pg. 94), em relação a R_M da água, obtém-se respectivamente 7,16, 7,11 e 7,46. Se considerarmos que os valores obtidos acima, estão associados à polarizabilidade média relativa dos sistemas, podemos supor que a pequena diferença na polarizabilidade relativa, poderia ser a causa que permite a existência de liomesofases no sistema binário DPNa-B(42,5), em comparação com o sistema binário SDS-B(42,5) que só apresenta a fase isotrópica. Assim como o sistema DPNa-B(42,5), o sistema ternário SDS-T(7,0), que apresenta liomesofases, tem a polarizabilidade relativa maior que a do sistema binário SDS-B(42,5), corroborando a hipótese. Todavia uma idéia mais elaborada somente poderá ser alcançada pela comparação entre os sistemas com grupo polar SO_3^- e PO_3^- que, devido as dificuldades de obtenção de liomesofase (DPNaNa) e preparação (DPNaNa₂), não foi possível.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos neste trabalho produzimos a seguinte síntese:

Sistemas a base de DPNa são interessantes por apresentarem liomesofases binárias (DPNa/H₂O), e conter a liomesofase nemática em temperatura ambiente, mas apresentam problemas de estabilidade térmica, que se acentua com aumento de temperatura.

Os sistemas a base de DSNaNa são distintos dos sistemas a base de SDS porque, além de apresentarem todas as fases presentes nos sistemas a base de SDS, as liomesofases são termicamente estáveis no intervalo de temperatura estudado.

O coeficiente de expansão térmica dos sistemas liotrópicos, refletem melhor a mistura água/anfifílico do que características particulares da estrutura das liomesofases.

Os parâmetros de periodicidade característicos dos sistemas, obtidos em baixo ângulo, não foram significativamente alterados pela variação de concentração dos anfifílicos e de temperatura.

O valor da refratividade molecular ponderada, pode ser um indicador do aparecimento de liomesofases, em sistemas liotrópicos com componentes comparáveis.

O tratamento matemático de dados densimétricos, em função da temperatura, aqui proposto, pode ser útil na determinação de limites de região de coexistência de fases.

O densímetro de amostra vibrante (tipo DMA-602) não é indicado para estudo em transição de liomesofase.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KELKER, H. History of liquid crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 21: 1-48, 1972.
2. LAWRENCE, A. S. C. Lyotropic mesomorphism in lipid water systems. IN; BROWN, G. H. Liquid Crystals 2. New York, Gordon and Breach, 1969. pt. 1., p. 1-57.
3. LAWSON, K. D. and FLAUT, T. J. J. Chem. Soc., 89, 5489, 1967.
4. 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.
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. EADLEY, 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.
7. AMARAL, L. Q.; PIMENTEL, C. A. and TAVARES, M. R. Acta Cryst., A34(54): 188, 1978.
8. AMARAL, L. Q.; 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.

9. FUJIWARA, F. et alii. In: MITTAL, K. L. Solution chemistry of surfactants. vol. 1, Pergamon Press, 63-79, 1979.
10. CHARVOLIN, J.; LEVELUT, A. M. and SAMULSKI, E. T. Lyotropic nematics: molecular aggregation and susceptibilities. J. Phys. Lett., **40**: 1587-92, 1979.
11. FIGUEIREDO, A. M. and AMARAL, L. Q. Study of type in lyomesophases by x-ray diffraction. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **74**: 109-19, 1981.
12. PHOTINOS, P. and SAUPE, A. Measurements of density and expansion coefficient for the nematic, lamellar smetic, and isotropic phase of micellar systems. J. Chem. Phys., **90**(9): 5011-15, 1989.
13. BODEN, N.; HEDWIG, G. R.; HOLMES, M. C. and PARKER, D. Anomalous effects in experiments on monodomain nematic and lamellar phases of the cesium pentadecafluorooctanoate (CsPFO)/water system. Liquid Crystals, **11**(3): 311-24, 1992.
14. BODEN, N. and JOLLEY, K. W. Interpretation of density and conductivity measurements in the liquid-crystal phases of the cesium pentadecafluorooctanoate-water system and its implication for the structure of the lamellar phase. Physical Review A, **45**(12): 8751-58, 1992.
15. YU, L. J. and SAUPE, A. Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures. Physical Review Letters, **45**(12): 1000-3, 1980.

16. GALERNE, Y. and MARCEROV, J. P. Temperature behaviour of the order-parameter invariants in the uniaxial and biaxial nematic phases of a lyotropic liquid crystal. Phys. Rev. Lett., **51**(23): 2109-11, 1983.
17. WAHLSTROM, E. E. Cristalografia Óptica. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico S.A., 1969.
18. DEMUS, D. and RICHTER, L. Textures of liquid crystals. New York, Verlag Chemie, 1978.
19. ROSEVAR, 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.
20. WOOLFSON, M. M.. X-Ray Crystallography, Cambridge, Cambridge University, 1970.
21. AZAROFF, L. V. X-ray diffraction by liquid crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **60**: 73-97, 1979.
22. BROWN, G. H. Advances in Liquid Crystals, vol.1, New York, Academic Press, 1975.
23. FIGUEIREDO, A. M. Formação de agregados de micelas em cristais líquidos liotrópicos tipo-I -Estudo por difração de Raios-x e outras técnicas. Tese (D. Sc.) Instituto de Física-USP, São Paulo, 1981.

24. OURIQUES, G. R. The role of salts in promoting and controlling the stability of micellar liquid crystals. Tese (Ph.D.) Department of physical chemistry-University of Leeds, Leeds, 1992.
25. EISSBERGER, A.. Physical Methods of Organic Chemistry. New York, Inter Science-publishers, inc., vol. 1, 1945.
26. Handbook of Chem. Phys, 62nd Ed, Florida-USA, CRC Press, 1981/82.
27. HARTSHORNE, N. H. and STUART, A.. Crystals and Polarising Microscope, (4th edition). London, Edward Arnold (Publishers) Ltd., 1970
28. NELSON, A. K. and TOY, A. D. F. The preparation of longchain monoalkyl phosphates in pyrophosphoric acid and alcohols. Inorg. Chemistry, 2(4): 775-7, 1963.
29. PETHICA, B. A. and ARAKAWA, J.. Micellization in aqueous solutions of monalkyl phosphate salts. J. Coll. Interf. Sci., 75(2): 441-450, 1980.
30. WALTER, M. R. K.. Hidrólise ácida de acetais em presença de surfactante de monodecil fosfato de sódio (NaDP). Tese (M. Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química-UFSC. Florianópolis, 1990.
31. SCHULZ, P. C. Tesis (D. Sc.) Univ. Nacional del Sur, Bahia Blanca, 1976.
32. KOSOLAPOFF, G. M. The Synthesis of n-alkyl phosphonic acids. J. Amer. Chem. Soc., 67: 1180-82, 1945.

33. SANDLER, S. R. and KARO, W. Organic chemistry, 12-1 (2nd edition). Orlando, Academic Press, Inc., 1983.
34. MUKERJEE, P. and MYSELS, K. Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems, Washington, NSRDS-NBS 36, 1971.
35. PEREIRA, C. I. F. Elaboração e análise de diagramas de fases dos sistemas SDS+H₂O, (SDS+H₂O)+DeOH e (SDS+H₂O+DeOH)+Na₂SO₄, com auxílio de microscopia petrográfica e refratometria. Tese (M. Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química-UFSC, Florianópolis, 1991.
36. PINTO, A. V. A.; VENCATO, I. and GALLARDO, H. A. X-ray crystal structures and directional diamagnetic susceptibility calculations of decyl and dodecylammonium chlorides. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 149: 29-40, 1987.
37. 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.
38. BARBOSA, A. A. Estudo da influência de solventes (H₂O/D₂O) em sistemas liotrópicos ternários: anfifílico (LK)/sal(KCl)/solvente. Tese (M. Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química-UFSC, Florianópolis, 1987.
39. 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.

40. 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.
41. HAVEN, T. Refractive index and deuterium resonance measurements on nematic deylammoniumchloride, ammoniumchloride, water mixtures. Dissertation submitted to the Kent State University, USA, 1980.
42. PINTO, A. V. A. Câmara de baixo ângulo, com temperatura controlada por ar circulante, e suporte de porta amostra com regulagem micrométrica. Rev. de Física Aplicada e Instrumentação (A ser submetido à publicação).
43. AMARAL, L. Q. and ROSSI, W. Surface and Magnetic Orientation in a type II Nematic Lyomesophase. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 103: 243-253, 1983.
44. 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.
45. FUJIWARA, F. Y. and REEVES, L. W. Mesophase behavior and structure of type I lyotropic liquid crystals. J. Phys. Chem., 84: 653-61, 1980.
46. PINTO, A. V. A. Desenvolvimento de um sistema para medidas de índices de refração em liomesofases nemáticas N_d e N_c como função da temperatura. Trabalho para Concurso de Professor Titular em Física-UFSC, Florianópolis, 1989.

47. BARBOSA, A. A. and PINTO, A. V. A. Comment On: Measurements of density for nematic-isotropic phase transition of a micellar system and a different data interpretation. J. Chem. Phys. **98**(10): 8345-46, 1993.
48. BODEN, N.; CORNE, S. A. and JOLLEY, K. W. Lyotropic mesomorphism of the cesium pentadecafluorooctanoate/water system: high-resolution phase diagram. J. Phys. Chem. **91**: 4092-105, 1987.
49. SAUPE, A. and PHOTINOS, P. Slow relaxation effects at the second-order nematic to lamellar smectic phase transition in micellar liquid crystals. Physical Review a **41**(2): 954-59, 1990.
50. HOCHAPFEL, A; BOIDART, M. and LAURENT, M. Thermal stability in relation to hydrolysis of sodium decylsulphate in a solution with nematic lyotropic properties. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **75**: 201-9, 1981.
51. PINTO, A. V. A. And BARBOSA, A. A.. Preparation of sodium decylphosphate: physical chemical measurements and elaboration of the binary lyotropic phase diagram. Mol. Cryst. Liq. Cryst. (to be published).
52. PINTO, A. V. A. And BARBOSA, A. A.. Preparation of sodium decylsulphonate: physical chemical measurements and elaboration of a ternary and a quaternary lyotropic phase diagram. Mol. Cryst. Liq. Cryst. (to be published).
53. PINTO, A. V. A.; BARBOSA, A. A.; PEREIRA, C. I. F. and GALLARDO, H.. Preparation of sodium decylsulphate: physical chemical measurements and elaboration of a ternary and a quaternary lyotropic phase diagram. Mol. Cryst. Liq. Cryst. (to be published).