Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Dispersão de Nanopartículas de Látex em um Cristal
Líquido Liotrópico.

Sandra Nakamatsu

Orientadora: Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira - IFUSP

Tese de doutorado apresentada
ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de
Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira (IFUSP)
Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes (UFPB)
Prof. Dr. Robert Ivan Schumacher (IQUSP)
Profa. Dra. Suhaila Maluf Shibli (IFUSP)
Profa. Dra. Vera Bohomoletz Henriques (IFUSP)

São Paulo
2008

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Nakamatsu, Sandra

Dispersão de nanopartículas de látex num cristal líquido
liotrópico – São Paulo - 2008

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física – Depto. de Física Experimental

Orientador: Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Cristais líquidos; 2. Cristais líquidos
liotrópicos; 3. Colóide anisotrópico; 4. Dispersões
Coloidais; 5. Reologia em cristais líquidos.

USP/IF/SBI-073/2008

À Eliza
por tudo que
fez por mim.

Agradecimentos

Felizmente há muitas pessoas que eu gostaria de agradecer. Primeiramente agradeço aos meus pais, não apenas pelo apoio dado neste projeto, mas pelo incentivo e carinho constante em todos os momentos.

À Beth, pela orientação neste trabalho, pelo conhecimento passado em todos esses anos, pela paciência (muita paciência!), pelas broncas e puxões de orelha, pelas conversas e cafés, pela confiança, e, principalmente, pela amizade. Beth, você é um exemplo de determinação, esforço e alto-astral; te admiro muito.

Agradeço ao Prof. Dr. Manfredo Tabacniks por ser "culpado" pelo meu ingresso na área da pesquisa.

Agradeço aos colegas do GFCx que tornaram a vida cotidiana no laboratório mais divertida. Dentre esses gostaria de agradecer especialmente à Zi, ao Bruno, à Bruna, ao Fernando e ao Ivan, pelas discussões e pela amizade além do ambiente de trabalho; à Bah e à Renata, pelo incentivo num dos momentos mais difíceis, e ao Diogo por sempre estar disposto a ajudar.

Aos técnicos do grupo, meus sinceros agradecimentos por sempre fazerem o possível para que os equipamentos estivessem em ordem, principalmente ao Daniel, que me acudiu várias vezes, tornando minha relação com o meu computador mais fácil.

À Edneuma, minha amiga e secretária do grupo, sempre dando conta da parte burocrática. Não tenho como te dizer o quanto as suas palavras foram importantes para mim. Muito obrigada.

À Profa Dra. Maria Regina Alcântara pelo uso do equipamento para as medidas de reologia, à Profa Dra. Sarah Isabel Alves pelas discussões e pela ajuda nas medidas de reologia, à Rita dos Santos por todo o suporte químico e à Profa. Dra Teresa Lamy pelo uso do sonicator.

Ao Prof. Dr. Robert Ivan Shumacker, ao Prof. Dr. Galembeck e à Rhodia SA - Paulínea, pelas partículas de látex cedidas.

Aos meus amigos de todos os instantes, que contribuíram para o meu aprendizado e também para minha saúde mental, com discussões sobre o trabalho, palavras de incentivos, viagens de escalada, passeios pelo parque ou um cafézinho: Regis, Sosô, Luciana, Hektor, Max, Edu, Zibartz, Rambo, Aleta, Beto, Leozinho, Loira, Pupi, Xicão, Carla G., Alfredão, Rita, Denise, Regina, Nilson, Helena, Alessandro, Adriana e muitos outros que espero que me desculpem a falha de memória. Um agradecimento todo especial ao Artur, por ter me apoiado, consolado e incentivado quando eu achava que não conseguiria.

Ao pessoal da banda: Digão, Rodrigo, Alberto, Leo, Ronaldo e Victor, pelos momentos de pura descontração.

Ao projeto Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos (IMMP), Institutos do Milênio/MCT.

À CAPES e a FAPESP pelo auxílio financeiro.

Resumo

Neste trabalho, estudamos a dinâmica de formação e dispersão de agregados de látex quando inseridos num cristal líquido liotrópico. Esse cristal líquido é um sistema ternário composto de laurato de potássio, cloreto de decilamônia e água; e apresenta fases nemáticas uniaxiais calamítica e discótica (N_C e N_D , respectivamente) e biaxial (N_B). As partículas de látex possuem diâmetro de 100 nm e partículas com diferentes tipos de recobrimentos foram testadas. Observamos que nas fases N_C e N_B há formação de aglomerados de partículas, porém na transição para a fase N_D as partículas se dispersam no meio. Verificamos que esse processo de aglomeração e dissociação das partículas está relacionado com a transição de fase $N_B - N_D$ e foi observado em dois sistemas hospedeiros por resfriamento e por aquecimento. No intervalo de temperatura que corresponde à fase nemática biaxial para o cristal líquido puro, observa-se que há um aumento na dimensão dos aglomerados, que se tornam anisométricos e orientados na direção de orientação do meio. Dois diagramas de fases foram construídos, variando-se a concentração de partículas dispersas no meio, e a composição relativa de surfactantes do sistema hospedeiro. Experimentos de espalhamento de raios X indicam que a distância média entre as micelas que formam o meio hospedeiro não é alterado pela inserção de partículas no cristal líquido e permanece a mesma em todas as fases nemáticas. Foram também realizados estudos de reologia que mostram que a viscosidade do sistema é alterada pela presença das partículas de látex. Os fenômenos observados são interpretados levando-se em conta as flutuações de orientação das micelas nas diferentes fases nemáticas.

Abstract

In this work, we studied the dynamics of agglomeration and dissociation of latex particles when inserted into a lyotropic liquid crystal. This liquid crystal is a ternary system formed by potassium laurate, decilamonium chloride and water, presenting uniaxial calamitic and discotic nematic phases (N_C e N_D , respectively) and a biaxial nematic phase N_B . The latex particles have diameter of 100 nm and particles with different surface treatments were tested. It was observed that in the N_C e N_B phases the latex particles form agglomerates, however in the transition to the N_D phase, the particles disperse in the medium. In the temperature domain of the biaxial nematic phase the agglomerates increase in size, become anisometric and oriented along parallel to the orientation of the medium. Two phase diagrams were built by varying the particle concentration dispersed in the liquid crystal and by varying the relative composition of surfactants of the liquid crystal. X rays diffusion experiments have shown that the average distance between the micelles in the host medium are not affected by the presence of the latex particles and remain the same in all nematic phases. Rheology studies were also performed and it was found that the viscosity of the system is affected by the presence of the particles. The observed phenomenon are interpreted taking into account the orientational fluctuations of micelles in the different nematic phases.

Índice

1	Introdução	7
1.1	Objetivos	9
1.2	Técnicas Experimentais	10
1.3	Organização da Tese	11
2	Cristais Líquidos	12
2.1	Cristais Líquidos Termotrópicos	13
2.2	Cristais Líquidos Liotrópicos	14
2.2.1	Fase Nemática	15
2.2.2	Fase Isotrópica Micelar	18
2.3	Teoria Elástica Contínua	18
2.4	Efeitos de superfícies em cristais líquidos	20
2.5	Cristal Líquido Liotrópico Utilizado	22
3	Dispersões Coloidais	24
3.1	Colóides	24
3.2	Dispersões coloidais	26
3.2.1	Interações Repulsivas - Dupla Camada	27
3.2.2	Interações Atrativas - Forças de van der Waals	29
3.2.3	Teoria de Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek	30
3.3	Dispersões coloidais em meios anisotrópicos	32
4	Propriedades Ópticas e Espalhamento de Raio X	38
4.1	Materiais Utilizados	38
4.1.1	Preparação das amostras	39
4.2	Processo de agregação e dissociação das partículas	40
4.2.1	Solução SA129	40
4.2.2	Soluções SB, Latexia e dialisadas	48
4.3	Dispersão de partículas em soluções com baixa concentração de anfífilos	51
4.4	Forma, Dimensão e Orientação dos Agregados	52
4.4.1	Efeito de Fluxo	52
4.4.2	Efeito de campo magnético	53
4.4.3	Efeito da orientação do meio	53
4.4.4	Efeito da dimensão do porta-amostra	59
4.5	Diagramas de Fase	60
4.6	Espalhamento de Raios X	64
4.7	Discussão e conclusão dos resultados	68

5	Reologia	72
5.1	Método Rotacional	74
5.1.1	Fluido Newtoniano	74
5.1.2	Fluidos não Newtonianos	75
5.2	Método Oscilatório	79
5.2.1	Cisalhamento de Pequena Amplitude	80
5.3	Ensaio de Reologia	82
5.4	Conclusões e discussões dos resultados de reologia	92
6	Conclusões Gerais e Perspectivas	93

Lista de Figuras

2.1	Diferença na configuração das moléculas entre um líquido isotrópico e um cristal líquido: (a) as moléculas num líquido isotrópico estão dispersas aleatoriamente; (b) fase nemática de um cristal líquido, a orientação média das moléculas está indicado pela seta; e (c) fase esméctica de um cristal líquido, que apresenta uma ordem orietacional de longo alcance e ordem posicional de pequeno alcance, as camadas tem um espaçamento definido, d.	12
2.2	Tipos de cristal líquido termotrópico: (a) molécula alongada, com dimensões típicas de 2 nm e 0,5 nm; (b) molécula em forma de disco.	13
2.3	(a) Considerando a micela como uma caixa retangular com 3 eixos de simetria, (b) a fase N_D ocorre quando as micelas possuem a liberdade de girar apenas em torno do eixo 2 e (c) na fase N_C , a liberdade de giro é em torno do eixo 1. . . .	16
2.4	Cristal líquido na fase: (a) N_C ; (b) N_D ; e (c) N_B . O ponto representa uma superfície particular da micela e $\vec{n}$ é o diretor.	16
2.5	Curva de birrefringência óptica, Δn e δn , em função da temperatura. A amostra é uma mistura ternária composta por LK/DeOH/água.	17
2.6	Tipos de deformações do diretor $\vec{n}$ do cristal líquido: a) splay; b) bend e c) twist.	19
2.7	A figura ilustra os tipos de ancoramento, neste caso o cristal líquido ilustrado está na fase nemática calamítica. (a) ancoramento planar, o vetor diretor está paralelo à superfície; e (b) ancoramento homeotrópico, o vetor diretor está perpendicular.	21
2.8	Diagrama de fases do cristal líquido LK/DaCl/ H_2O , a faixa vermelha indica a relação dos surfactantes mais usada no presente trabalho.	22
3.1	Esquematização de exemplos de estabilização de partículas sólidas num meio líquido: estabilização eletrostática, estabilização por forças de hidratação, estabilização por blindagem das forças de van der Waals, estabilização por forças de depleção, estabilização eletro-estérica, estabilização estérica. (Retirado da referência [26]).	27
3.2	Energia livre de Sistema Coloidal em função da distância entre os íons dispersos. A curva (a) representa um colóide estável, (b) representa uma situação limite para a estabilidade do colóide e (c) ocorre a agregação. (Retirado da referência [25]).	32
3.3	Possíveis configurações espaciais do diretor $\vec{n}$ para o caso de ancoramento forte e homeotrópico. (a) Configuração quadrupolar: o anel de disclinação equatorial é chamado anel de Saturno. (b) A configuração perde a simetria e o anel de Saturno é deslocado. (c) Configuração do tipo hyperbolic hedgehog. (d) Configuração de simetria quadrupolar do diretor em torno de uma partícula para o caso de ancoramento planar forte. Os pontos pretos indicam os dois defeitos do tipo boojum na superfície da partícula.	34
3.4	Configurações do diretor em torno de uma partícula em caso de ancoramento fraco para condições de contorno que favorecem ancoramento homeotrópico.	35

3.5	Esquema indicando o ângulo ψ	36
4.1	Cristal líquido dopado com 0,4% em massa de partículas de látex. O microslide de 200 μm se encontra entre polarizadores cruzados e a 45° destes. Na primeira foto a amostra está à temperatura ambiente e os agregados não possuem forma definida. Na segunda foto, à $T = 37^\circ\text{C}$, é possível observar agregados com forma anisométrica que lembra um "limão".	41
4.2	Sequência de fotos que mostra o desaparecimento dos agregados, quando o sistema atinge a temperatura de transição da fase $N_C(N_B)$ para N_D . A amostra se encontra entre polarizadores cruzados. A) As linhas que delimitam os agregados perdem a definição, B) os agregados começam a escurecer, e C) a matriz líquido-cristalina passa para a fase N_D e não se observam mais os agregados. . .	41
4.3	<i>Aquecimento</i> : a) $T = 23,3^\circ\text{C}$; b) $T = 33^\circ\text{C}$; c) $T = 36,9^\circ\text{C}$; d) $T = 39,2^\circ\text{C}$; e) $T = 39,9^\circ\text{C}$ (sem analisador); f) $T = 45^\circ\text{C}$ (sem analisador). <i>Resfriamento</i> : g) $T = 38^\circ\text{C}$ (sem analisador); h) $T = 37,5^\circ\text{C}$ (sem analisador); i) $T = 36,7^\circ\text{C}$ (sem analisador); j) $T = 32,4^\circ\text{C}$ (sem analisador); k) $T = 31,0^\circ\text{C}$; l) $T = 27,2^\circ\text{C}$. A transição $N_C(N_B) - N_D$ ocorre em 39°C e a transição $N_D - (N_B)N_C$ ocorre por volta de 38°C	42
4.4	Diagrama de fases do cristal líquido composto por LK/DeOH e água.	43
4.5	Amostra formada pelo sistema ternário $LK/DeOH/H_2O$ dopado com 0,4% de partículas, que apresenta fase nemática N_D à baixas temperaturas. Em (a) a amostra, entre polarizadores cruzados, se encontra na fase N_C à $T = 17^\circ\text{C}$; em (b) a amostra, entre polarizadores cruzados, se encontra na fase $N_C(N_B)$ no início para a transição $N_C(N_B) - N_D$ à $T = 15^\circ\text{C}$; e, em (c) a amostra se encontra à $T = 13^\circ\text{C}$, o sistema está na fase N_D , e não está entre polarizadores cruzados; . .	44
4.6	A foto da esquerda mostra a fluorescência das partículas de látex marcadas (50% são marcadas) e a foto da direita corresponde à mesma região com a amostra na fase N_C , entre polarizadores cruzados.	45
4.7	Imagem de Fluorescência com 4,57% das partículas de látex marcadas. A foto da esquerda mostra a fluorescência das partículas de látex marcadas e a foto da direita corresponde à mesma região com a amostra entre polarizadores cruzados, temperatura ambiente.	45
4.8	Imagem de Fluorescência com 4,57% das partículas de látex marcadas. Nitidamente os limões são formados pelo agregamento das partículas de látex e que todo ele se agrega.	46
4.9	Detalhe de dois agregados de látex sofrendo coalescência. Observa-se que nesse processo a mancha escura vai diminuindo, dando indícios que o cristal líquido confinado é expulso do agregado. A barra indica 50 μm	46
4.10	Imagem de Fluorescência com 4,57% das partículas de látex marcadas, $T = 45^\circ\text{C}$, já na fase N_D . A foto da direita é da fluorescência e, à esquerda, foto da mesma região, com a amostra sem analisador.	47
4.11	Imagem de Fluorescência com 4,57% das partículas de látex marcadas, $T = 37^\circ\text{C}$, amostra novamente na fase N_C . Restou ainda um agregado grande de látex (não foi deixado tempo suficiente na fase N_D), mas não há mais outros agregados. . .	47

4.12	Amostra dopada com 0,4% de partículas de látex com fração de 4,57% de partículas marcadas, mais o corante rhodamina, T_{amb} , fase N_C . Na imagem da esquerda a amostra está entre polarizadores cruzados, a imagem central é de fluorescência da mesma região visto através do filtro verde e a imagem da direita, de fluorescência da mesma região visto através do filtro laranja.	48
4.13	Imagem das amostras dopadas com diferentes soluções de látex. Os microslides estão entre polarizadores cruzados e seu eixo maior está rotacionado de 45° em relação à eles. (a) Cristal líquido dopado com 0,05 % de partículas de látex da solução <i>SB133</i> ; (b) cristal líquido dopado com 0,05 % de partículas de látex da solução <i>SB112</i> ; e, (c) cristal líquido dopado com 0,05 % de partículas de látex da solução <i>Latexia302S</i>	49
4.14	Imagem das amostras dopadas com diferentes soluções de látex contendo partículas dialisadas, todas as amostras se encontram entre polarizadores cruzados e à T_{amb} , e todas as barras indicam 100 μm . (a) Cristal líquido dopado com 0,5% de partículas de látex solução fornecida pela CRPP-France; (b) cristal líquido dopado com 0,5 % de partículas de látex da solução <i>PM – S</i> ; e, (c) cristal líquido dopado com 0,5 % de partículas de látex da solução <i>SA129d</i>	50
4.15	O esquema representa a posição do microslide em relação aos polarizadores cruzados. Na foto podemos observar alinhamento médio dos agregados anisométricos orientados com a parede do microslide que corresponde ao alinhamento do diretor $\vec{n}$	53
4.16	Cristal líquido dopado com 0,4% em massa de partículas de látex à $T = 38^\circ\text{C}$. A amostra está entre polarizadores cruzados e os agregados se alinham paralelo ao vetor diretor mesmo após a sua reorientação. As ilustrações indicam que as posições do microslide, entre polarizadores cruzados, para a máxima transmissão de luz é 0° ou 90° e mínima transmissão de luz em 45°	54
4.17	Todas as amostras se encontram à $T = 38^\circ\text{C}$. (a) Para efeito de comparação é mostrado a textura para uma amostra introduzida no microslide à temperatura ambiente. Na figura (b) e (c), os microslides foram preparados introduzindo-se a amostra no microslide após um certo tempo de incubação (30 minutos) à 60°C . Em (b) o microslide foi preenchido com a amostra à $T = 60^\circ\text{C}$ e em (c) o microslide foi preenchido após ser resfriada até a temperatura ambiente.	55
4.18	Curva de distribuição de tamanho médio dos agregados de uma mesma amostra de cristal líquido com adição de 0,2% de partículas com históricos térmicos diferentes. A distribuição em vermelho, representa a amostra aquecida da T_{amb} até a $T_{obs} = 35,5^\circ\text{C}$; a distribuição verde representa a amostra que foi aquecida até $T = 39^\circ\text{C}$, resfriada até a T_{amb} e depois aquecida novamente até $T_{obs} = 35,5^\circ\text{C}$	56
4.19	A distribuição em vermelho representa a amostra aquecida até $T=39^\circ\text{C}$, esfriada até a T_{amb} e aquecida até $T_{obs} = 35,5^\circ\text{C}$; a distribuição verde representa a amostra passou pela temperatura de transição para N_D , foi resfriada até a T_{amb} e depois aquecida novamente até $T_{obs} = 35,5^\circ\text{C}$	57
4.20	A amostra passou por um ciclo térmico: foi aquecida até a fase para N_D , resfriada até a T_{amb} , e novamente aquecida até $T = 35,5^\circ\text{C}$. Foi medido o diâmetro médio dos agregados em instantes diferentes: t_0 , $t_1 = 3,5$ h e $t_2 = 6,5$ h.	58

4.21	(a) as partículas de látex formam linhas que parecem mapear o diretor da matriz líquido cristalina; (b) formação de agregados arredondados e percebe-se uma região onde os agregados aparecem em cadeia, numa região entre diferentes domínios do diretor; e (c) formação de agregados arredondados que parecem possuir outros agregados internos. As barras indicam 100 μm	59
4.22	Amostras entre polarizadores cruzados na fase N_C . As barras indicam 100 μm (a) amostra confinada em microslide de $e = 50 \mu\text{m}$; (b) amostra confinada em microslide de $e = 100 \mu\text{m}$; (c) amostra confinada em microslide de $e = 200 \mu\text{m}$; e (d) amostra confinada em microslide de $e = 400 \mu\text{m}$. Em todas as imagens a barra indica 100 μm	60
4.23	A) cristal líquido puro à T_{amb} , B) cristal líquido com adição de nanopartículas de látex (0,4% em massa de SA129), à T_{amb} e C) o mesmo cristal líquido com adição de nanopartículas de látex à $T = 43^\circ\text{C}$. Nessas diferentes temperaturas a amostra está nas fases nemática calamítica N_C e nemática discótica N_D , respectivamente.	61
4.24	Diagrama de fases para a amostra preparada com a solução SA129. As regiões definidas no diagrama de fases são: N_C - Nemático calamítico, N_D - Nemático Discótico, Iso - fase Isotrópica, N_D+S - Nemático Discótico + precipitado sólido no fundo do tubo, N_C+S - Nemático Calamítico + precipitado sólido.	62
4.25	Diagrama de fases com ilustrações do formato dos agregados em função da composição do cristal líquido. Na fase N_D os agregados se dispersam independentemente da composição da matriz líquido cristalina. O diagrama foi construído na direção da elevação da temperatura.	63
4.26	Espalhamento de Raio X do cristal líquido sem adição de partículas de látex nas fases N_C e N_D . (a) imagem obtida pelo espalhamento de Raio X, as duas fases apresentam uma figura onde existe uma orientação das micelas numa direção vertical; (b) curvas de espalhamento na fase N_C e N_D e (c) e (d) detalhe do pico das curvas de espalhamento	65
4.27	Espalhamento de Raio X do cristal líquido com adição de 0,4% em massa de látex nas fases N_C e N_D	66
4.28	Detalhe do pico das curvas de espalhamento para a amostra de cristal líquido com adição de 0,4% em massa de látex. (a) fase N_C ; (b) fase N_D	67
5.1	Esquema de um líquido entre duas placas planas e paralelas. A placa de cima se move na direção do eixo x e promove um gradiente de velocidade no interior do líquido.	72
5.2	Reograma do comportamento geral descrito por um fluido qualquer.	75
5.3	Curvas de fluxo para comportamento característico de substâncias: (1) newtonianas, (2) pseudoplásticas, (3) dilatantes, (4) plásticas e (5) plásticas de Bingham.	76
5.4	Esquematização dos possíveis efeitos causados em sistemas sujeitos a uma tensão de cisalhamento. Exemplo de comportamento pseudoplástico. [41]	77
5.5	Reograma de um fluido pseudoplástico, observa-se duas regiões com comportamento de um fluido newtoniano, as regiões I e III, onde se pode determinar η_1 e η_1 , respectivamente.	77
5.6	Curvas de fluxo do cristal líquido sem adição de partículas.	83
5.7	Curvas de fluxo do cristal líquido sem adição de partículas separadas em dois grupos, o primeiro mostra um comportamento newtoniano e o segundo um comportamento não newtoniano.	84
5.8	Curvas de fluxo do cristal líquido contendo 0,4% em massa de partículas de látex.	85

5.9	Comportamento da viscosidade aparente em função da temperatura para o cristal líquido sem adição de partículas e para o cristal líquido contendo 0,4% em massa de partículas. Medidas para temperaturas acima de 47°C não são confiáveis. . .	86
5.10	Gráfico da medida do ensaio de oscilatório da amostra I, onde o módulo de armazenamento também é conhecido como G' . A ordem das medidas está sendo indicada no gráfico.	88
5.11	Podemos separar as medidas da amostra I em dois comportamentos distintos, para um comportamento ou outro, as medidas não são necessariamente consecutivas.	89
5.12	Gráfico do ensaio de oscilatório para a amostra II.	90
5.13	Gráficos do módulo de armazenamento (G') e módulo de perda em cisalhamento (G'') para a amostra II.	90
5.14	Gráficos do módulo de armazenamento (G') e módulo de perda em cisalhamento (G'') para a amostra III.	91
5.15	Gráficos do módulo de armazenamento (G') para as amostras II e III.	91
5.16	Gráficos do módulo de perda em cisalhamento (G'') para as amostras II e III. . .	92

Lista de Tabelas

4.1	As diferentes soluções comerciais enviadas pela <i>Rhodia SA</i>	49
4.2	Foram dispersas 0,4% em massa de partículas de látex em dois sistemas de anfífilicos com concentrações mais baixas que utilizada na composição da matriz líquido cristalina.	51
4.3	As principais diferenças observadas entre o sistema estudado neste trabalho e outro sistema liotrópico com dispersão de partículas	71
5.1	Tabela especificando a composição e a mesofase em que se encontra à T_{amb} das amostras submetidas ao ensaio oscilatório.	87

Capítulo 1

Introdução

Dentro da classe chamada matéria mole, podemos destacar os Cristais líquidos.

Cristais líquidos são caracterizados por possuírem um grau de ordem molecular intermediário entre a ordem orientacional e a posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos, e a desordem de longo alcance dos líquidos isotrópicos e gases [1]. O aspecto mais interessante é que esses materiais apresentam anisotropia em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, semelhantes às de um sólido cristalino anisotrópico, e propriedades mecânicas semelhante aos líquidos, o que caracteriza a sua fluidez. A descoberta dos cristais líquidos é atribuída ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer (1888), quando observou um material que possuía dois pontos de fusão. Primeiro ele observou que com o aumento de temperatura, uma amostra sólida transitou para um líquido turvo, e aumentando ainda mais a temperatura, o material transitou novamente para um líquido, mas desta vez transparente. Atualmente os cristais líquidos já estão caracterizados como uma mesofase e suas propriedades físico-químicas são de grande aplicabilidade tecnológica em equipamentos e em biomateriais.

Suspensões coloidais de partículas esféricas monodispersas são largamente utilizados para estudar o comportamento em sistemas mais complexos. Num meio isotrópico, as interações entre as partículas podem ser bem descritas pela teoria DLVO; que combina interações repulsivas de longo alcance de origem eletrostática, e atrativas de curto alcance devido às forças de van der Waals [3, 4]. Diferentes tipos de organização das partículas ou separação de microfases resultam do balanço entre essas interações, que é um aspecto relevante no preparo de materiais compósitos [7, 8, 9] e em processos biológicos [10, 11].

Muita atenção tem sido dada a dispersões coloidais onde o meio dispersante é um cristal líquido, pois eles formam uma classe de materiais diferentes das dispersões coloidais convencionais. Num meio anisotrópico, as interações entre partículas tem ao menos três contribuições adicionais: i) interação de curto alcance que tem origem no gradiente da magnitude do parâmetro de ordem nemática perto da superfície das partículas; ii) interações devido às restrições de flutuações orientacionais impostas pelo confinamento do sistema nemático; e iii) interações de origem elástica, causadas pela distorção da configuração espacial do diretor do cristal líquido.

A interação entre o cristal líquido e a partícula é resultante de uma interação na superfície da partícula, que é proporcional ao raio R da partícula e é aproximadamente igual a WR^2 , onde W é a intensidade de ancoramento na superfície da partícula. Há ainda uma energia elástica armazenada no meio devido às distorções de orientação impostas pela presença das partículas suspensas. Essa energia, é proporcional a KR , onde K é a constante elástica do meio.

Em situações de ancoramento forte na superfície da partícula, a energia de interação na interface é comparável à energia de distorção elástica e pode ocorrer a formação de defeitos topológicos (singularidades na configuração das moléculas em torno das partículas). O tipo de singularidade depende das condições de contorno impostas às moléculas de cristal líquido na superfície das partículas. Para condições de contorno de orientação normal à superfície (homeotrópico), e orientação homogênea longe da superfície, a configuração das moléculas segue uma conformação chamada de ouriço hiperbólico (*hyperbolic hedgehog*) e a interação resultante entre as partículas é do tipo dipolar [12]. A minimização da energia de distorção nessas condições, é semelhante, do ponto de vista formal, a uma esfera condutora mergulhada em um campo elétrico uniforme. Quando as condições de contorno impostas na superfície de contorno são tangenciais (planar), surgem dois defeitos pontuais, chamados de *boojums*, e a interação resultante entre as partículas é uma interação quadrupolar [11] [13]. Os pontos de defeitos podem estar sobre a superfície das partículas ou fora da superfície, e nesse caso observa-se um defeito chamado de anel de saturno [14]. Experimentalmente essas configurações foram observadas em cristais líquidos termotrópicos utilizando dispersões de gotas de água, e variando-se o tipo de tratamento de superfície (surfactantes), de modo a controlar as condições de contorno; normal ou tangencial. Resultados semelhantes foram

obtidos em cristais líquidos liotrópicos, com dispersão de partículas de látex de $1,4 \mu\text{m}$, em fração volumétrica de 1% [14].

Por outro lado, quando a intensidade de ancoramento é fraca, ou o raio da partícula é pequeno, pode ocorrer que a energia de interação superficial seja muito pequena comparada à energia de distorção elástica do meio, isto é $WR/K \ll 1$. Nesse caso, a equação diferencial que resulta da minimização da energia de distorção, pode ser linearizada e pode-se obter analiticamente uma expressão para o potencial de interação entre as partículas no meio anisotrópico. Esse potencial decresce com a distância entre as partículas (d^{-5}) e tem uma parte angular, que reflete a dependência da posição relativa das partículas com relação à orientação do meio [15, 16].

Experimentalmente, essa situação foi investigada em um sistema hospedeiro liotrópico com partículas de 60 nm de diâmetro. Para esse sistema foi observado um processo de agregação das partículas de látex associado com a formação de agregados sem forma definida na fase nemática e a redispersão das partículas na fase isotrópica. Esse resultado mostra que a organização do meio pode levar à interação atrativa entre as partículas, o que pode ser interpretado como uma transição gás-líquido [17, 18, 19].

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo investigar os processos de agregação e dissociação de partículas de látex em um cristal líquido liotrópico nas diferentes fases nemáticas, uniaxiais e biaxial. Para esse estudo, foram utilizadas partículas de 100 nm de diâmetro, e a composição do sistema hospedeiro foi escolhida de maneira a apresentar as diferentes fases nemáticas em um largo intervalo de temperatura, permitindo-nos explorar diferentes condições de contorno na superfície das partículas. As diferentes fases nemáticas são acessíveis por variações de temperatura, mantendo-se fixa a composição do sistema hospedeiro.

Considerando-se valores típicos de intensidade de ancoramento e constante elástica para cristais líquidos liotrópicos; $W \approx 10^{-6} J/m^2$ e $K \approx 10^{-12} N$, vemos que $WR^2/K \approx 10^{-10} \ll 1$ e podemos comparar os resultados obtidos com a previsão teórica obtida a partir da teoria elástica contínua, que prevê um potencial de interação entre as partículas com uma dependência angular, podendo ser atrativo ou repulsivo, dependendo da orientação relativa das partículas com relação ao ordenamento do meio. Outro aspecto importante,

é que as condições de contorno na superfície das partículas são tangenciais (ou planar) nas fases nemáticas calamítica e biaxial e são normais (ou homeotrópica) na fase nemática discótica, sem que a composição química do sistema hospedeiro seja alterada.

Em particular, na literatura não existem estudos semelhantes na fase nemática biaxial, que só é observada em sistemas liotrópicos. Finalmente, o aspecto mais importante desse trabalho, é que nas transições de fase nemático uniaxial-nemático biaxial que ocorrem no sistema liotrópico não são acompanhadas de mudança de forma das micelas. Nesses sistemas, as micelas tem essencialmente a forma biaxial e as transições de fase são acompanhadas de mudanças de flutuações de orientação em torno dos eixos de simetria da micela. Assim, temos um sistema que nos permite investigar a interação entre as partículas em um meio anisotrópico, e em particular, uma contribuição muito sutil, relacionada à supressão dos modos locais de flutuação das micelas na região entre as partículas.

1.2 Técnicas Experimentais

Para a investigação do processo de formação e dissociação dos agregados de látex, nas diferentes fases nemáticas, foram utilizadas as seguintes técnicas experimentais:

- i) Microscopia ótica de luz polarizada e microscopia de fluorescência: a combinação dessas técnicas permite a identificação da mesofase do meio hospedeiro, e o acompanhamento do processo de formação do aglomerado de látex. Para as observações em fluorescência, uma parte das partículas de látex na solução foi marcada com provas fluorescentes.
- ii) Espalhamento de raios X: para determinar como a organização microscópica das micelas, nas diferentes fases nemáticas, é afetada pela presença das partículas de látex.
- iii) Reologia: para determinar a viscosidade do sistema hospedeiro, com e sem partículas, nas diferentes fases nemáticas.

1.3 Organização da Tese

No capítulo 2, é feita uma introdução sobre cristais líquidos, a classificação das mesofases, e a teoria elástica, que será utilizada para descrever a configuração das moléculas de cristal líquido, em situações estáticas, considerando-se as condições de contorno. Também será apresentado o diagrama de fases do sistema liotrópico utilizado nesse trabalho.

No capítulo 3, é apresentada uma revisão dos aspectos mais relevantes para esse trabalho sobre a teoria de estabilidade dos colóides, em sistemas hospedeiros isotrópicos, a teoria DLVO. Também será feita uma discussão sobre a aplicação da teoria elástica contínua a uma dispersão de partículas em uma fase nemática, para a situação em que $WR/K \ll 1$, resultando em um potencial anisotrópico de interação entre as partículas.

No capítulo 4, são apresentados os resultados experimentais obtidos no estudo das propriedades óticas do sistema, e na caracterização da organização microscópica das micelas nas diferentes fases nemáticas. Foram feitos experimentos para a investigação do processo de formação de aglomerados de látex, com diferentes soluções de látex; a influência da organização do meio hospedeiro; e a caracterização dos agregados, quanto a dimensão, forma e orientação em relação ao meio. São apresentados dois diagramas de fase, variando-se a concentração de partículas dispersas no meio, para uma composição fixa do sistema hospedeiro, e para uma fração volumétrica de partículas fixa, variando-se a concentração relativa dos surfactantes presentes no sistema hospedeiro. Os resultados obtidos são discutidos no final desse capítulo.

No capítulo 5, é feita uma revisão sobre os principais conceitos teóricos relevantes para o estudo de reologia e são apresentados os resultados obtidos nos ensaios com dois métodos diferentes, o método rotacional e o método oscilatório. Ao final do capítulo, é apresentada uma discussão dos principais resultados obtidos no estudo de reologia, assim como uma conclusão.

No capítulo 6 procuramos verificar a consistência de todos os resultados obtidos no estudo de propriedades óticas, estrutura microscópica e propriedades reológicas procurando estabelecer uma correlação entre o que é observado do ponto vista macroscópico com uma interpretação microscópica da organização das micelas na presença das partículas de látex. Também se encontram nesse capítulo as conclusões gerais e perspectivas futuras deste trabalho.

Capítulo 2

Cristais Líquidos

Cristais líquidos formam um estado intermediário entre um sólido cristalino e um líquido isotrópico [1], devido ao seu grau de ordem molecular ser intermediário entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance nos sólidos cristalinos, e a desordem posicional e orientacional de longo alcance nos líquidos e gases. Para que isso ocorra é essencial que as moléculas, ou grupo de moléculas, que os compõem possuam uma forte anisotropia na sua forma, como um bastão ou disco [2]. Essas moléculas ou grupo de moléculas podem possuir uma ordem orientacional de longo alcance e/ou posicional de pequeno alcance (ver figura 2.1), que concede à esses materiais uma anisotropia em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas.

Figura 2.1: Diferença na configuração das moléculas entre um líquido isotrópico e um cristal líquido: (a) as moléculas num líquido isotrópico estão dispersas aleatoriamente; (b) fase nemática de um cristal líquido, a orientação média das moléculas está indicado pela seta; e (c) fase esmética de um cristal líquido, que apresenta uma ordem orientacional de longo alcance e ordem posicional de pequeno alcance, as camadas tem um espaçamento definido, d .

Dependendo da estrutura molecular, o sistema pode passar por uma ou mais mesofases

antes de se transformar num líquido isotrópico. Dessa forma, o que caracteriza uma meso-fase líquido-cristalina é a ordem orientacional de longo alcance e as mesofases podem ser classificadas pelos graus de liberdade que as moléculas ou grupos de moléculas apresentam, através de simetria de translação e rotação.

Além disso, os cristais líquidos se dividem em duas grandes categorias, de acordo com os parâmetros mais relevantes nas transições de fase; os *termotrópicos* e os *liotrópicos*.

2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são constituídos por substâncias orgânicas, moléculas formadas por anéis aromáticos ligados a grupos funcionais, podendo apresentar-se com forma alongada, como um cilindro, ou em forma discóide. Na figura 2.2 estão apresentadas exemplos de uma molécula alongada, p-azoxyanisole (PAA), e uma molécula em forma de disco, com $R = a - C_nH_{2n+1}COO-$.

Figura 2.2: Tipos de cristal líquido termotrópico: (a) molécula alongada, com dimensões típicas de 2 nm e 0,5 nm; (b) molécula em forma de disco.

Os parâmetros relevantes nas transições de fase são basicamente a temperatura e pressão.

Esses cristais líquidos são quimicamente estáveis, portanto, largamente utilizados na indústria, conhecidos por serem utilizados na fabricação de dispositivos eletro-ópticos (por exemplo, “displays”) e sensores de temperatura e pressão.

2.2 Cristais Líquidos Liotrópicos

Cristais líquidos liotrópicos, simplesmente liotrópicos ou liomesofases, não são conhecidos por sua aplicação tecnológica em equipamentos, mas suas propriedades físico-químicas são relevantes sob aspectos tecnológicos de cosméticos, sabões, comidas, detergentes e remédios. Além disso, muitos componentes biológicos encontrados no corpo humano podem se encontrar em uma fase líquido-cristalina.

As moléculas que os compõem vêm de uma classe de substâncias chamadas de anfífilas por possuírem duas partes distintas em suas propriedades de solubilidade: uma polar que é atraída pela água, ou hidrofílica; e outra apolar constituída por uma cadeia de hidrocarbonos que não é atraída pela água, ou hidrofóbica. Em solução, essas moléculas se distribuem de forma que a parte polar se dissolve em solventes polares e a parte apolar em solventes não-polares devido às interações de natureza eletrostática. A baixas concentrações, e em uma diluição extrema, a solução se parece com qualquer outra - partículas de soluto distribuídas aleatoriamente no solvente, mas quando a concentração de anfífilas é grande o suficiente, as moléculas se auto organizam formando agregados com formato de esferas, bastões e discos, onde a parte compatível com o solvente fica por fora e a parte não-compatível com o solvente fica dentro do arranjo, evitando ao máximo o contato com o solvente.

Esses arranjos formados pelas moléculas anfífilas (agregados) se chamam micelas [3]. As moléculas anfífilas de uma micela estão em constante movimento devido à energia térmica, podendo migrar de uma micela à outra, assim o tempo médio de vida que um anfílico fica em estado de agregação é por volta de $10^{-5} - 10^{-3}s$ [4] e a concentração limite para que a agregação ocorra é chamada de concentração micelar crítica, ou cmc. A uma dada temperatura, uma boa estimativa da cmc, em termos do tamanho da cadeia do anfílico é dada por [20]

$$\log_{10}CMC = 1.6 - 0,3n_c \quad (2.1)$$

onde n_c é o número de carbonos da cauda do anfílico.

As micelas podem possuir variados tamanhos e formas, que varia de acordo com os anfílicos (pode haver mais de um tipo de molécula anfílica formando a micela) e a concentração utilizada.

As transições de fase nesses cristais líquidos podem ocorrer por variações de tempera-

tura, pressão e de concentração de moléculas anfífilas. Podem também ser acompanhadas simultaneamente por uma mudança de orientação e forma das micelas.

A seguir, a caracterização das fases do cristal líquido liotrópico utilizadas neste trabalho.

Uma das particularidades dos sistemas liotrópicos, é a existência de uma fase nemática biaxial [5]. Para um sistema composto por dois surfactantes, com comprimentos de cadeia hidrocarbônica diferentes, os agregados moleculares podem ter a forma biaxial, como uma caixa de fósforos. A fase nemática biaxial, corresponde a uma mesofase com ordem orientacional de longo alcance, na direção dos três eixos de simetria da micela. A seguir serão discutidos os principais aspectos das fases nemáticas uniaxiais e biaxial em sistemas liotrópicos e o mecanismo responsável pelas transições de fase.

2.2.1 Fase Nemática

Na fase nemática, as micelas possuem ordem orientacional de longo alcance e esta ordem orientacional só é possível se as micelas forem anisométricas [2]. Três tipos de fase nemática liotrópica foram identificados, duas uniaxiais, nemática calamítica (N_C) e nemática discótica (N_D), e uma terceira biaxial (N_B) que foi visto apenas em sistemas ternários, isto é, misturas com mais de um tipo de anfílico [20].

Experimentos de espalhamento de raios X demonstraram que as transições de fase nesse sistema podem ser explicadas, considerando-se uma micela com formato próximo ao de uma caixa retangular (sistema ternário) onde se pode traçar três eixos de simetria, conforme a figura 2.3a.

As diferentes fases nemáticas podem ser compreendidas como mudanças nas flutuações de orientação das micelas em torno dos eixos de simetria; na fase nemática discótica as flutuações de orientação se dão em torno do eixo 2 (figura 2.3b) na fase nemática calamítica as flutuações de orientação são em torno do eixo de simetria 1 (figura 2.3c); enquanto na fase biaxial, N_B , há correlação de orientação de longo alcance nas direções dos eixos 1, 2 e 3, sempre com pequenas flutuações.

Nas fases uniaxiais, há um único eixo de simetria, que corresponde à direção média de orientação das micelas, e é caracterizada por um vetor unitário chamado de *diretor* ($\vec{n}$) e devido a simetria da estrutura líquido cristalina, $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ são indistinguíveis. Na fase biaxial, existem 3 eixos de simetria, e portanto 3 vetores diretores ($\vec{n}_1$, $\vec{n}_2$ e $\vec{n}_3$). A fase biaxial sempre ocorre entre as duas fases uniaxiais, e uma transição direta entre as duas

Figura 2.3: (a) Considerando a micela como uma caixa retangular com 3 eixos de simetria, (b) a fase N_D ocorre quando as micelas possuem a liberdade de girar apenas em torno do eixo 2 e (c) na fase N_C , a liberdade de giro é em torno do eixo 1.

fases uniaxiais, deve existir apenas em um ponto, chamado de ponto de Landau [6]. A figura 2.4 ilustra as diferentes fases nemáticas, uniaxiais e biaxial, e a direção do diretor nas fases uniaxiais.

Figura 2.4: Cristal líquido na fase: (a) N_C ; (b) N_D ; e (c) N_B . O ponto representa uma superfície particular da micela e $\vec{n}$ é o diretor.

Para liotrópicos formados por micelas diretas (anfífilos dispersos em solvente polar) [3, 20], a fase nemática N_C é caracterizada por anisotropia óptica negativa ($\Delta n < 0$) e susceptibilidade diamagnética positiva ($\chi > 0$), e, em presença de um forte campo magnético, o diretor $\vec{n}$ se alinha paralelo ao campo. Na fase nemática N_D , a anisotropia óptica é positiva ($\Delta n > 0$) e a susceptibilidade diamagnética é negativa ($\chi < 0$), ficando o diretor $\vec{n}$ alinhado perpendicularmente ao campo aplicado.

A birrefringência óptica é proporcional ao parâmetro de ordem nos cristais líquidos e a

forma como Δn varia com a temperatura permite identificar as temperaturas de transição das fases liotrópicas. As transições de fases nemáticas são ditas de 2ª ordem, portanto se observa uma variação contínua da curva de birrefringência com a temperatura, enquanto que uma descontinuidade nessa curva caracteriza transições nemático - isotrópico. Os valores para a birrefringência em liotrópicos estão na ordem de 10^{-3} .

As medidas de birrefringências são realizadas acoplando-se um *compensador de Berek* no microscópio óptico de luz polarizada, entre a amostra e o analisador. A função do compensador é introduzir uma diferença de caminho óptico (δ_{comp}) conhecida entre os raios ordinário e extraordinário que atravessam a amostra, de modo que a diferença de caminho óptico total resultante seja igual a $\lambda/2$, produzindo uma interferência destrutiva que é identificada por uma franja escura. Dessa forma, a birrefringência da amostra pode ser calculada como:

$$\Delta n = \frac{\delta_{CL}}{d} \quad (2.2)$$

onde $\delta_{CL} = \lambda/2 - \delta_{comp}$ e d é a espessura da amostra.

Na figura 2.5 (extraída da referência [20]) está ilustrado o comportamento da birrefringência em função da temperatura, para o sistema liotrópico LK/DeOH/água. Na figura, $\delta n = |n_2 - n_3|$ e $\Delta n = |n_1 - n_3|$, representam as birrefringências do sistema, e ambas são não nulas na fase biaxial. Na fase N_D , devido às flutuações de orientação em torno do eixo 2, $\Delta n = 0$ e na fase N_C , devido às flutuações de orientação em torno do eixo 1, $\delta n = 0$.

Figura 2.5: Curva de birrefringência óptica, Δn e δn , em função da temperatura. A amostra é uma mistura ternária composta por LK/DeOH/água.

Nos experimentos de conosopia, em que se utiliza um compensador de Berek, e uma

amostra com orientação planar, ou homeotrópica, em capilares planos, a direção de propagação da luz corresponde à direção do eixo de simetria 2, na Figura 2.3. Assim, só é possível ter acesso a uma birrefringência Δn . Para ter acesso às duas birrefringências, utiliza-se um aparato com um feixe atravessando uma grande área de amostra, que deve estar com uma orientação homogênea, de forma que se possa medir a posição de várias franjas de interferência.

2.2.2 Fase Isotrópica Micelar

As fases isotrópicas micelares são análogas opticamente a um líquido isotrópico, isto é, há um único valor de índice de refração. Pode-se dizer, também, que o parâmetro de ordem orientacional nessa fase é zero, isto é, as micelas estão completamente desordenadas. Sob microscópio de luz polarizada (entre polarizadores cruzados) uma amostra liotrópica na fase isotrópica micelar apresenta uma textura homogênea e preta, isto é, não há transmissão de luz através da amostra.

A transição nemático-isotrópico é uma transição de fase de primeira ordem, portanto apresenta uma descontinuidade nas derivadas dos potenciais termodinâmicos. Experimentalmente, a variação de entalpia observada é muito pequena, assim como o salto no parâmetro de ordem, o que faz com que alguns autores a chamem de transição fracamente de primeira ordem.

2.3 Teoria Elástica Contínua

Em um cristal líquido ideal, as moléculas¹ estão, em média, alinhadas ao longo de uma direção comum, $\pm \vec{n}$. A direção de $\vec{n}$ pode ser fixada por condições de contorno, que podem ser um campo magnético ou elétrico, ou uma superfície. Porém, em situação práticas, há algumas deformações do alinhamento e a orientação do diretor não é homogênea e varia com a posição. Quando as distorções se dão em uma escala de comprimento muito maior que a dimensão molecular, há uma energia de distorção por molécula, que é pequena quando comparada à energia de interação molecular. Dessa maneira essas deformações podem ser descritas por uma teoria contínua, que não leva em conta os detalhes da estrutura molecular,

¹a teoria elástica contínua foi escrita inicialmente para termotrópicos e mais tarde utilizada também em liotrópicos, portanto, para estes, ao invés de moléculas lêem-se micelas.

mas baseia-se apenas em considerações de energia elástica e assume que o parâmetro de ordem varia de maneira contínua e muito lentamente, comparada com a dimensão molecular

A configuração da energia mínima se dá quando as moléculas são paralelas entre si, porém, quando há uma distorção, a energia acumulada se transforma em energia elástica. Nesta teoria, localmente as propriedades são equivalentes às de um cristal uniaxial e a anisotropia não é afetada, apenas a orientação de $\vec{n}$, que varia suavemente no espaço, passando a ser uma função contínua e derivável da posição, $\hat{n}(\vec{r})$. Para se descrever $\hat{n}(\vec{r})$ em função das condições de contorno, o alcance da interação molecular deve ser muito grande se comparada com a dimensão molecular, assim é possível descrever $\hat{n}(\vec{r})$ desconsiderando as interações microscópicas e tratando o cristal líquido como um meio contínuo.

Então, quando a orientação imposta pela superfície de contorno é elasticamente propagada, concorrendo com a orientação preferencial no volume, ou então, quando a orientação do CL é perturbada por campos externos (elétricos ou magnéticos), as deformações possíveis são do tipo "splay", "twist" e "bend", esquematizadas na figura 2.6.

Figura 2.6: Tipos de deformações do diretor $\vec{n}$ do cristal líquido: a) splay; b) bend e c) twist.

A teoria elástica contínua propõe que, quando o estado de equilíbrio (mínima energia) do cristal líquido nemático é perturbado, a energia F acumulada será proporcional às derivadas espaciais do diretor $\vec{n}$:

$$F = \frac{1}{2} \int [K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + K_{22}(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + K_{33}(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2] dV \quad (2.3)$$

onde K_{11} , K_{22} e K_{33} são as constantes elásticas correspondentes às deformações do tipo "splay", "twist" e "bend" respectivamente, tipicamente da ordem de 10^{-12} a 10^{-11} N.

A forma funcional de $\vec{n}$ é complexa quando o alinhamento não é uniforme, o que resulta em equações diferenciais de difícil resolução. Uma simplificação possível que apresenta uma boa descrição qualitativa do problema é considerar $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$, onde K é a constante elástica única. Desse modo, a equação 2.3 reduz-se a:

$$F = \frac{1}{2} \int [K(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + (\vec{\nabla} \times \vec{n})^2] dV \quad (2.4)$$

onde F é chamada de energia livre de constante única de Frank.

A configuração de equilíbrio do diretor, sujeito a determinadas condições de contorno impostas por superfícies limitantes, e na ausência de campos externos (elétrico ou magnético), é obtida minimizando-se a energia de distorção dada pela expressão 2.4 e assumindo-se uma forma funcional para o diretor, compatível com as condições de contorno impostas pelas superfícies de contorno. As superfícies limitantes podem receber algum tipo de tratamento (químico ou mecânico) que podem induzir o alinhamento das moléculas de cristal líquido em uma direção preferencial, que é chamado de eixo fácil.

A maneira mais simples de resolver as equações diferenciais que resultam da minimização da energia de distorção é supor que as condições de contorno impostas pelas superfícies limitantes definam a orientação das moléculas nestas superfícies. Essa situação corresponde a considerar que a energia de superfície, que caracteriza a interação entre a superfície limitante e o cristal líquido, é infinita, comparada à energia de distorção no volume. No entanto, uma situação mais realista é considerar a energia de interação na superfície, e proceder à minimização da energia total de distorção, que contém a contribuição não apenas da energia de distorção no volume, mas também da superfície.

2.4 Efeitos de superfícies em cristais líquidos

As superfícies de contorno podem receber algum tipo de tratamento, por exemplo, o recobrimento com surfactantes, ou polímeros, para induzir a direção de orientação das moléculas de cristal líquido em uma direção bem definida, que é chamada de eixo fácil $\vec{n}_0$. Uma vez em contato com as superfícies, as moléculas podem se orientar na direção do eixo fácil, que pode estar no plano da superfície, ou normal à superfície, induzindo orientação planar e homeotrópica, respectivamente. A figura 2.7 ilustra esses dois tipos de ancoramentos para a fase nemática.

Figura 2.7: A figura ilustra os tipos de ancoramento, neste caso o cristal líquido ilustrado está na fase nemática calamítica. (a) ancoramento planar, o vetor diretor está paralelo à superfície; e (b) ancoramento homeotrópico, o vetor diretor está perpendicular.

Em geral, as interações entre os cristais líquidos e as superfícies de contorno são descritas por uma densidade de energia f_s . A forma mais simples para esta densidade de energia foi proposta por Rapini e Papoular, e é dado por:

$$f_s = -\frac{W}{2}(\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2 \quad [21] \quad (2.5)$$

onde $\vec{n}$ é o diretor do cristal líquido no volume e W é a energia de ancoramento imposta pela superfície. A forma da expressão mostra se tratar de uma energia elástica que considera as distorções entre $\vec{n}_0$ e $\vec{n}$ (diretor).

Os valores típicos da intensidade de ancoramento, W , para cristais líquidos termotrópicos estão entre $10^{-6} J/m^2$ e $10^{-4} J/m^2$, dependendo do tratamento de superfície e do cristal líquido adotados. Para cristais líquidos liotrópicos, os valores medidos experimentalmente são $W \leq 5 \cdot 10^{-6} J/m^2$, e o ancoramento é considerado fraco, tanto para ancoramento planar quanto para ancoramento homeotrópico. [22, 23]

Para a determinação da configuração do diretor nos estados de equilíbrio, deve-se minimizar a energia livre do sistema, considerando-se as condições de contorno apropriadas. Nesse processo de minimização, quando a intensidade de ancoramento é considerada infinita, as condições de contorno são sempre satisfeitas e, portanto, basta minimizar a energia de distorção no volume.

Assim sendo, para um cristal líquido nemático em contato com uma superfície que induz um alinhamento em uma direção preferencial $\vec{n}_0$, e na ausência de campos externos, a energia de distorção total será dada pela contribuição da energia de distorção no volume mais a contribuição da energia de distorção na superfície:

$$F = \frac{1}{2} \int [K(\nabla \cdot \vec{n})^2 + (\vec{\nabla} \times \vec{n})^2] dV + \frac{1}{2} \int W \sin^2(\theta - \theta_0) dS \quad (2.6)$$

2.5 Cristal Líquido Liotrópico Utilizado

O cristal líquido liotrópico utilizado é uma composição ternária composta por laurato de potássio (LK), cloreto de decilamônia ($DaCl$) e água destilada (H_2O). A proporção das concentrações molares dos componentes obedece a relação:

$$\frac{[LK] + [DaCl]}{[H_2O]} = 5,5 \cdot 10^{-2} \quad (2.7)$$

e a composição do cristal líquido pode ser variada mudando a relação entre os surfactantes [24]. O diagrama de fases para esse sistema está mostrado na figura 2.8 (retirado da referência [24]).

Figura 2.8: Diagrama de fases do cristal líquido $LK/DaCl/H_2O$, a faixa vermelha indica a relação dos surfactantes mais usada no presente trabalho.

Neste trabalho, a composição mais utilizada foi a fração:

$$\frac{[DaCl]}{[LK]} = 0,14. \quad (2.8)$$

Desse modo, a porcentagem em massa de cada componente é: $H_2O = 60,7\%$, $LK = 35,3\%$ e $DaCl = 4\%$. Essa composição está indicada no diagrama da figura 2.8 com uma linha vermelha.

Esta concentração foi escolhida por apresentar fases nemáticas uniaxiais N_C e N_D em um grande intervalo de temperatura, e a fase biaxial N_B , um intervalo de temperatura com cerca de 2°C ; as temperaturas de transições de fase N_C-N_B e N_B-N_D estão compreendidas numa faixa acessível ao equipamento utilizado; e, além disso, a fase isotrópica se apresenta em altas temperaturas e a fase hexagonal em baixas temperaturas não estando essas temperaturas próximas das estudadas.

As micelas nesse sistema ternário têm dimensões típicas de 7 nm, 5 nm e 3 nm. Em geral, nas misturas liotrópicas feitas com $LK/DaCl/H_2O$ é difícil perceber a transição de fase N_C-N_B , devido à baixa anisotropia de forma das micelas ($7\text{ nm}/5\text{ nm} = 1,4$ e $5\text{ nm}/3\text{ nm} = 1,6$).

Capítulo 3

Dispersões Coloidais

Os materiais coloidais são conhecidos pela humanidade há muito tempo, por exemplo, quando chineses e egípcios há dois mil anos, juntavam resinas naturais às tintas que preparavam ou a fabricação de tijolos de argila pelos escravos hebreus dos tempos bíblicos, já estavam preparando sistemas coloidais, mas essas práticas não eram baseadas em estudos teóricos sobre os colóides, mas da experimentação direta.

Na década iniciada em 1840, na Itália, Selmi registrou anomalias em certas soluções, que de acordo com as concepções atuais são conhecidas como sistemas coloidais. Eram aquelas soluções capazes de difundir o feixe de luz que as atravessasse e que, ainda, pela adição de pequenas quantidades de sais que não reagissem com o soluto da solução formavam um precipitado. Selmi denominou esses sistemas por pseudo-soluções as quais posteriormente passaram a ser os sóis da nomenclatura atual.

Os estudos formais sobre colóides tiveram início no começo do século XIX, sendo que na década de 1860 o inglês Graham estudava as soluções de Selmi, quando resolveu defini-las como colóides, lançando mão da expressão grega “*kolla*”, porque observou certa semelhança com colas naturais.

3.1 Colóides

Sistema coloidal é formado por duas partes, um disperso ou “soluto”, que deve ter dimensões entre 10 nm a 10 μm , e um solvente, ou agente dispersante. Quando se pretende distinguir os sistemas coloidais, pode-se agrupá-los segundo mais de um critério, uma das classificações é [25]:

- A. Sistemas de dispersão: fumaça de cigarro, “sprays” em geral, névoas, fumaças industriais, manteiga, maionese, leite, cremes e géis farmacêuticos, metais, sais e hidróxidos na forma coloidal, asfalto, pastas de dente e outras, plásticos pigmentados, espumas líquidas e sólidas em geral, isopor, vidro poroso, graxas.
- B. Sistemas macromoleculares: géis, resinas, colas.
- C. Sistemas de associação: tensoativos em água¹ e outros solventes, sabão em água, tintas em solução líquida.
- D. Sistemas biológicos: sangue, cartilagens, membranas de células.

Os fatores que mais contribuem para definir o comportamento coloidal são as dimensões, a forma geométrica e flexibilidade das partículas dispersas, as propriedades inerentes à superfície (especialmente as elétricas), as interações que ocorrem entre as partículas dispersas e as interações das partículas dispersas com o meio onde se encontram.

Embora cada sistema tenha as suas características particulares, costuma-se agrupá-los para efeito de estudo e melhor entendimento dos mesmos. Dessa maneira pode-se levar em conta outro critério de classificação:

- I. Dispersões coloidais - são aquelas que apresentam estabilidade termodinâmica, devido à elevada energia livre acumulada na superfície das partículas dispersas. Esses sistemas não podem ser facilmente reconstituídos quando por algum motivo as fases se separam. Na preparação dos mesmos ocorre dispêndio de energia nos arredores do sistema, energia esta que de alguma maneira fica armazenada em grande parte na superfície das partículas dispersas, daí a elevada energia livre de superfície. As dispersões coloidais são sistemas de duas fases, que podem ser distinguidas em: fase dispersa, constituída pelas partículas coloidais; fase de dispersão, representada pelo corpo onde estão dispersos as partículas coloidais.
- II. Soluções verdadeiras de substâncias macromoleculares naturais ou sintéticas - apresentam estabilidade termodinâmica especialmente devido à afinidade atrativa entre soluto e solvente. Do ponto de vista termodinâmico são estáveis e reversíveis, porque após a sua preparação não apresentam tendência à deposição do disperso

¹sistemas com formação de micela é um colóide de associação

ainda quando de alguma maneira a substância macromolecular é separada do solvente, pode-se com relativa facilidade recompor a solução. Esse tipo de sistema pode ser exemplificado em uma solução de poliestireno em tolueno ou poliacetato de vinila em acetona.

III. Colóides de associação - resultam da agregação de partículas menores, tais como moléculas ou íons, são termodinamicamente estáveis, e esses novos corpúsculos são denominados de *micelas*. As ligações entre essas partículas correspondem ao tipo van der Waals, ou seja, são devidas às presenças de dipolos em consequência da ordem interna das moléculas ou íons. Neste item cabem algumas considerações sobre o que se entende por *gel*, por se tratar também de associações devido à polaridade elétrica, todavia com características distintas das micelas. Quando se formam precipitados volumosos de hidróxidos floculados, longas moléculas filamentosas, cadeias poliméricas ou lamelas, podem interligar-se por processos físicos ou químicos, dando origem a estruturas reticulares tridimensionais contínuas. Se todo o solvente onde foi produzida essa estrutura for retido mecanicamente e imobilizado dentro da mesma, o corpo adquire um aspecto “sólido” e é definido como gel.

3.2 Dispersões coloidais

Vamos tratar então das dispersões coloidais onde o soluto é um sólido e o meio dispersante é um líquido. Uma das propriedades mais importantes das dispersões coloidais é a tendência a agregação das partículas. Os choques entre as partículas é freqüente devido ao seu movimento browniano e a estabilidade da dispersão depende da interação entre as partículas durante esses choques.

As forças de van der Waals que se manifestam entre as partículas são a principal causa da agregação; a estabilidade da dispersão que se opõem à agregação, é uma consequência da interação repulsiva entre duas camadas de cargas iguais, e da afinidade partícula-solvente. A adsorção de materiais poliméricos sobre a superfície das partículas também favorece um aumento da estabilidade da dispersão, devido a um aumento da afinidade partícula-solvente e devido a um mecanismo de natureza entrópica; essa adsorção pode contudo induzir uma agregação de partículas, por favorecer uma interligação das mesmas. Na figura 3.1, estão esquematizados alguns tipos de mecanismo para a estabilização de uma partícula sólida.

Figura 3.1: Esquemática de exemplos de estabilização de partículas sólidas num meio líquido: estabilização eletrostática, estabilização por forças de hidratação, estabilização por blindagem das forças de van der Waals, estabilização por forças de depleção, estabilização eletro-estérica, estabilização estérica. (Retirado da referência [26]).

Resumidamente, a estabilização de uma dispersão coloidal depende do equilíbrio entre as forças de atração e as forças de repulsão entre as partículas do soluto. Quando as forças atrativas são dominantes há uma instabilidade cinética e termodinâmica levando à formação de agregados conectados, como géis coloidais, etc. Mas quando forças repulsivas são dominantes a dispersão é termodinamicamente estável e podem levar a uma configuração onde as partículas possuem estruturas cristalinas, mesmo para potenciais baixos, por exemplo, nemáticos liotrópicos.

3.2.1 Interações Repulsivas - Dupla Camada

Sabe-se que a maioria dos corpos adquire carga elétrica superficial ao serem postos em contato com um meio polar. Esse fenômeno é constatado inclusive nos sistemas dispersos, aquosos ou não. Sendo assim, são distintos três mecanismos que permitem justificar o surgimento e a organização dessas cargas: a ionização; a dissolução de íons; a adsorção de íons. A ionização é o processo pelo qual ocorre a formação de íons a partir de substâncias moleculares. A dissolução de íons acontece em certas substâncias iônicas, que quando apresentam dissolução em quantidades diferentes, manifestam uma carga superficial por

meio de forças devido à polaridade. E, por fim, para que um íon seja adsorvido por uma superfície, basta que interaja com os átomos da mesma. Considera-se que os íons de cargas opostas às partículas dispersas, são denominadas de *contra-íons*, e são atraídos pela superfície, ao passo que os de cargas semelhantes, nomeados *co-íons*, são repelidos pela superfície das partículas.

Admite-se a formação da dupla camada elétrica, mesmo na presença de agitação térmica. Nessas condições o sistema fica constituído pelo meio polar e um disperso que tem sua superfície eletricamente carregada.

De acordo com Helmholtz e Perrin a dupla camada elétrica atua à semelhança de um condensador, uma vez que uma das placas está conectada diretamente à superfície sólida enquanto a outra corresponde aos contra-íons que estão na fase líquida, sendo que as duas guardam uma distância muito pequena entre si. O potencial nesses condensadores planos decresce linearmente e de forma acentuada, sendo que a densidade de carga (σ) nessa superfície pode ser dada pela equação 3.1.

$$\sigma = \frac{\epsilon}{4\pi x} \psi_0 \quad (3.1)$$

tal que ϵ é a permissividade elétrica do meio entre as placas, x é a distância entre as placas, ψ_0 é a diferença de potencial elétrico entre as placas imaginadas. As camadas com cargas iônicas positivas e negativas formam o que se denominou dupla camada.

Um outro modelo é o de Gouy e Chapman (1910 e 1913), que procurou aproximar-se da realidade, tendo em vista particularmente a desordem do meio líquido. Segundo esses autores as camadas imaginadas não podem ser monoiônicas, os íons da dita camada devem difundir-se pela fase líquida, até certa distância da interface. Assim, a dupla camada tem como espessura o inverso da distância x , ou seja $1/x$, que será representada por κ .

O potencial zeta é o potencial que corresponde à espessura da dupla camada definida, representado por ψ_κ .

Pela teoria de Stern (1924), resultante da combinação das anteriores, são considerados dois pré-requisitos: a) os íons têm dimensões finitas, conseqüentemente têm seus núcleos a uma certa distância das superfícies, não menor que o respectivo raio; b) a interação dos íons com a superfície sólida não é elétrica e sim devido a um campo de forças moleculares a uma pequena distância da superfície.

Segundo Stern a camada que interage diretamente com o sólido, ou as primeiras, são atraídas pela ação de forças eletrostáticas e de adsorção. Em conseqüência os contra-íons

estão à distância muito pequena do sólido, na ordem de uma ou duas moléculas, formando uma placa como imaginaram Helmholtz e Perrin e é conhecida como camada de adsorção, ou camada de Stern. Os contra-íons restantes difundem-se pela dupla camada à semelhança do modelo de Gouy e Chapman.

A distribuição dos íons na dupla camada é fortemente afetada pela natureza dos contra-íons. À medida em que a valência dos íons aumenta, a camada difusa torna-se mais delgada e o potencial zeta decresce. Os ânions em geral polarizam mais que os cátions, motivo pelo qual é mais comum encontrar superfícies carregadas negativamente, devido aos contra-íons.

3.2.2 Interações Atrativas - Forças de van der Waals

Partículas coloidais apresentam movimento browniano constante no meio dispersante devido às colisões com as moléculas do solvente, e possuem energia térmica (cinética) da ordem de $k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Nesse processo de movimentação, duas partículas podem se aproximar de tal maneira que estejam sujeitas a uma força atrativa. Essa força provém de um dipolo elétrico, que pode ser espontaneamente formado na superfície de uma partícula, e que induz um outro dipolo na partícula vizinha, que tentará alinhar-se à primeira.

A força de van der Waals, é a soma de três contribuições diferentes, conhecidas como: forças de *Keensom*, quando as interações ocorrem entre dipolo permanente e dipolo permanente; forças de *Debye*, quando as interações ocorrem entre dipolo permanente e dipolo induzido; e, as forças de *London*, quando há interações do tipo dipolo induzido e dipolo induzido. Dessas três forças, as forças de *London* estão sempre presentes por não necessitarem da existência de uma polaridade permanente ou uma polaridade induzida por cargas nas moléculas.

Outras características importantes sobre as forças de van der Waals: i) elas são sempre atrativas (algumas vezes as forças de London são negativas); ii) possuem um alcance relativamente longo comparado às dimensões atômicas ou moleculares; iii) a força de London entre dois átomos, moléculas, ou moléculas de dimensões macroscópicas, é influenciada pela presença de átomos vizinhos, mas em geral as interações são somadas entre pares.

As forças de van der Waals decaem rapidamente com a distância entre as partículas ($\propto r^{-6}$), exceto no chamado retardação eletromagnética da força de van der Waals, que apresenta uma dependência com a distância proporcional a r^{-7} . Desconsiderando-se o

efeito de retardamento, a energia de interação de van der Waals, para duas esferas de raio R , separadas por uma distância d (entre os centros das esferas), pode ser escrita como:

$$\Delta G_{vdWaal} = \frac{-A}{6} \left[\frac{2R^2}{d^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{d^2} + \ln\left(1 - \frac{4R^2}{d^2}\right) \right] \quad (3.2)$$

onde A é a constante de Hamaker, que depende das polarizabilidades das partículas e do solvente. Valores típicos da constante A para substâncias imersas em água são da ordem de $10^{-20} J$.

3.2.3 Teoria de Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek

Derjaguin e Landau e Verwey e Overbeek desenvolveram, independentemente, uma teoria quantitativa para explicar a estabilidade de colóides, esta teoria é conhecida como a teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO). A idéia básica é estudar a estabilidade somando as forças atrativas e repulsivas entre duas partículas.

A descrição da teoria de DLVO inclui: a) a magnitude das forças de atração entre as partículas, b) a magnitude de repulsão devido às duplas camadas elétricas, e c) a magnitude das forças de repulsão devido às camadas de polímeros nas superfícies das partículas. [27]

Considerando-se a relação entre dois íons de carga z e a concentração em volume (c), o excesso de densidade de carga (ρ_c) no ponto em que o potencial da dupla camada é ψ , é:

$$[c^+ - c^-]z = \rho_c = zc \left[\exp\left(\frac{-ze\psi}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{+ze\psi}{k_B T}\right) \right] \quad (3.3)$$

com c^+ e c^- as concentrações das cargas positivas e negativas, respectivamente, e k_B é a constante de Boltzmann.

Considerando-se a equação de Poisson para a eletrostática:

$$\nabla^2 \psi = \frac{-\rho_c}{\epsilon} \quad (3.4)$$

onde ∇^2 é o operador laplaciano, e aplicando apenas em uma dimensão, em relação à superfície carregada tem-se:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{-\rho_c}{\epsilon} \quad (3.5)$$

Combinando-se as expressões 3.3 e 3.5 tem-se a equação de Poisson-Boltzmann, indicadora de que o potencial da dupla camada elétrica deve cair de maneira aproximadamente exponencial, à medida que aumenta a distância da superfície. Para sistemas com potenciais

superficiais relativamente altos e distâncias acentuadas da superfície tem-se:

$$\psi = \frac{4k_B T}{ze} \exp(-\kappa x) \quad (3.6)$$

em que κ é a espessura da dupla camada, como definido anteriormente.

Considerando duas partículas que se aproximam, à medida que a distância entre elas decresce, as duas duplas camadas passam a interagir. Em primeira aproximação pode-se admitir que os dois potenciais elétricos de duplas camadas podem ser aditivos, resultando no crescimento da contribuição elétrica para a energia livre total do sistema, o que leva à manifestação de uma ação repulsiva à medida que aumenta a energia total. Como o potencial da dupla camada segue uma função aproximadamente exponencial em relação à distância de separação (d), considerando-se duas superfícies paralelas, a contribuição da energia livre devido à repulsão eletrostática será:

$$\Delta G_{elestrost} = \left(\frac{64ck_B T}{\kappa} \right) \exp(-\kappa d) \quad (3.7)$$

onde c é a concentração inicial de íons. Pela equação 3.7 verifica-se que a concentração inicial de íons, influi de maneira exponencial no cálculo da energia livre.

Somando a energia atrativa de van der Waals com a repulsiva de potencial eletrostático encontradas nos itens 3.6 e 3.7, tem-se a energia livre total que é calculada pela expressão:

$$\Delta G_T = \left[\left(\frac{64ck_B T}{\kappa} \right) \exp(-\kappa d) \right] - \frac{A}{12\pi d^2} \quad (3.8)$$

A estabilidade das partículas em um colóide pode ser obtida mais facilmente, controlando-se a intensidade das interações repulsivas, o que na prática, significa mudar a concentração de eletrólitos na solução. Aplicando-se a equação 3.8 no caso de várias concentrações de eletrólitos obtém-se uma série de curvas como na figura 3.2. As curvas em linhas sólidas, representam a soma das interações repulsivas e atrativas. A curva (a) representa um colóide estável, pois embora para pequenas distâncias de separação entre partículas a força entre elas seja atrativa, para atingir essa distância as partículas devem ultrapassar uma barreira de potencial. A existência de um mínimo local, para um valor de d não nulo, e uma barreira de potencial, garantem a estabilidade do colóide. A curva (b) representa uma situação limite para a estabilidade do colóide, enquanto na curva (c) as interações atrativas dominam o sistema, e ocorre agregação. A altura da barreira de potencial pode ser controlada variando-se a concentração de íons na solução.

Figura 3.2: Energia livre de Sistema Coloidal em função da distância entre os íons dispersos. A curva (a) representa um colóide estável, (b) representa uma situação limite para a estabilidade do colóide e (c) ocorre a agregação. (Retirado da referência [25]).

3.3 Dispersões coloidais em meios anisotrópicos

Com a inserção de partículas em meios organizados uma nova variedade de materiais e propriedades é foco de interesse de muitos trabalhos teóricos e experimentais [13, 28, 29]. Pois diferentemente dos meios dispersantes isotrópicos, quando partículas são inseridas num meio organizado há a introdução de uma distorção na orientação do meio anisotrópico que é responsável pela formação de estruturas, resultantes das interações anisotrópicas entre as partículas. Essas interações dependem de alguns fatores, como a energia de ancoramento em torno da superfície das partículas, a geometria da partícula, o tipo de organização do meio anisotrópico, etc. [30]

Consideremos a situação em que a dimensão das partículas suspensas no meio é muito maior que a dimensão das moléculas de cristal líquido. Nessa situação, o comprimento de onda das distorções produzidas no meio é muito maior do que a dimensão molecular, e as distorções podem ser tratadas por meio de uma teoria elástica contínua. As contribuições para a interação entre as partículas resultam da deformação elástica produzida no meio, e

da interação entre as moléculas de cristal líquido e a superfície das partículas em suspensão, que é caracterizada pela energia de ancoramento. Para a compreensão do comportamento das partículas coloidais em um líquido anisotrópico, portanto, o primeiro passo é determinar a estrutura do diretor em torno de uma partícula isolada.

Uma descrição quantitativa é obtida procedendo-se à minimização da energia de distorção do sistema (equação 2.6), na aproximação de constante única e assumindo-se uma forma funcional para o diretor $\vec{n}$, compatível com as condições de contorno impostas pela superfície, que podem ser radial (ou homeotrópico) ou tangencial (planar). Vamos analisar as possíveis configurações do diretor, supondo uma partícula esférica, imersa em um cristal líquido com simetria uniaxial, alinhado na direção z . Nessa situação é conveniente escrever as componentes do diretor em coordenadas esféricas, $n_x = \sin \beta(r) \cos \phi$, $n_y = \sin \beta(r) \sin \phi$ e $n_z = \cos \beta(r)$, onde β é o ângulo entre a direção de orientação local do diretor e a direção de orientação do diretor longe da partícula, e ϕ o ângulo azimutal. Assumindo-se essa forma funcional para o diretor e passando-se a minimização da energia de distorção, F , obtém-se um conjunto de equações diferenciais que deve ser resolvido de modo a se obter $\beta(r)$.

Ancoramento forte

Supondo o ancoramento homeotrópico (ou radial) na superfície, a configuração do diretor é mostrada na Figura 1.3, com os possíveis defeitos topológicos. Na Figura 3.3, em (a) e (b) a configuração do diretor é descrita por uma configuração "anel de saturno" e em (c) por uma configuração chamada de "ouriço hiperbólico" (hyperbolic hedgehog), todos com carga topológica nula. No caso de condições de contorno tangenciais (ou planar), com ancoramento forte, há a formação de dois defeitos pontuais na superfície da partícula, como é mostrado na Figura 1.3 (d). Esse tipo de defeito pode ser encarado como um anel de saturno equatorial, localizado na superfície da partícula.

Do ponto de vista formal, pode-se fazer uma analogia com o problema eletrostático de uma esfera condutora, com uma carga Q , mergulhada em um campo elétrico uniforme na direção z [12]. As componentes transversais do diretor (n_x e n_y) podem ser tratadas, nessa analogia, como componentes do campo elétrico, em que as partículas representam fontes elementares multipolares. O termo multipolar de menor ordem relevante para descrever a simetria da configuração partícula-defeito, é utilizado para caracterizar a interação entre

Figura 3.3: Possíveis configurações espaciais do diretor $\vec{n}$ para o caso de ancoramento forte e homeotrópico. (a) Configuração quadrupolar: o anel de disclinação equatorial é chamado anel de Saturno. (b) A configuração perde a simetria e o anel de Saturno é deslocado. (c) Configuração do tipo hyperbolic hedgehog. (d) Configuração de simetria quadrupolar do diretor em torno de uma partícula para o caso de ancoramento planar forte. Os pontos pretos indicam os dois defeitos do tipo boojum na superfície da partícula.

as partículas. Assim, a configuração "ouriço hiperbólico" tem um caráter dipolar, enquanto a configuração anel de saturno e a configuração planar, tem caráter quadrupolar.

Uma vez determinada a configuração do diretor em torno de uma partícula isolada, a interação entre as partículas pode ser investigada, usando o princípio de superposição. Isso pode ser obtido, substituindo-se as expressões para n_x , e n_y na expressão 2.6 e integrando-se sobre o volume, considerando a superposição de duas partículas separadas por uma distância d , de modo que a distorção produzida pela primeira partícula, não afete a configuração do diretor na segunda. Assim, obtém-se um potencial de interação entre as partículas que contém uma dependência angular, ou seja depende da orientação relativa das partículas com respeito ao diretor, orientado na direção z .

O potencial de duas partículas de raios R interagindo, na configuração dipolar, é dado por:

$$U \approx 4\alpha\pi KR^4 \left(\frac{1 - 3\cos^2\theta}{d^3} \right) \quad (3.9)$$

onde α é uma constante, K , é a constante elástica do meio nemático (na aproximação de constante única) e θ é o ângulo entre a direção que une o centro das partículas e a direção z . É possível prever, que as partículas tendem a se aproximar, mas a coalescência é inibida, devido a uma repulsão que se deve à presença do defeito pontual. Isso resulta na formação de uma estrutura de partículas em cadeias, com os pontos de singularidade entre as partículas [13, 32].

Ancoramento fraco

Para ancoramento fraco, podemos supor que as deformações elásticas produzidas no meio serão pequenas, isto é o ângulo $\beta(r)$ é pequeno. Dessa forma é esperado que o campo diretor sofra mudanças muito suaves, não apresentando formação de defeitos topológicos (figura 3.4), e, tanto no ancoramento planar como no ancoramento homeotrópico, essa configuração apresenta simetria quadrupolar [33, 34].

Figura 3.4: Configurações do diretor em torno de uma partícula em caso de ancoramento fraco para condições de contorno que favorecem ancoramento homeotrópico.

Para cristais líquidos termotrópicos, usualmente, a teoria que descreve esse tipo de configuração parte da mesma maneira que a teoria para ancoramentos fortes, a equação de energia livre considerando-se a interação elástica de Frank e um termo de superfície de Rapini-Papoular.

$$F = \frac{1}{2} \int [K(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + (\vec{\nabla} \times \vec{n})^2] dV \pm \frac{1}{2} \oint W(\vec{n} \cdot \hat{\nu})^2 dS \quad (3.10)$$

onde $\pm W$ é a energia de ancoramento (negativa para ancoramento homeotrópico e positiva para ancoramento planar), R é o raio da partícula, $\hat{\nu}$ é o versor que representa a direção preferencial de orientação no volume e K é a constante única de Frank.

Para a geometria do sistema, que possui partículas esféricas, é conveniente descrever o diretor em coordenadas esféricas, assim o campo diretor pode ser escrito em função do ângulo azimutal ϕ , que traz vantagens pela simetria do problema em torno do eixo z ; e pelo ângulo $\beta(r)$, que é o ângulo entre as direções de orientação local e no volume (sendo r a distância medida a partir do centro da partícula).

Dessa forma uma solução analítica para a equação diferencial resultada da minimização da energia livre de Frank pode ser obtida num regime de ancoramento fraco, $WR/K \ll$

1 [15, 16], que impõe que β deve ser igual a 0 no infinito e pequeno próximo à superfície da partícula. Assim a solução geral encontrada para β é dada por:

$$\beta = \frac{WR}{4K} \left(\frac{R^3}{r} \right) \sin 2\theta \quad (3.11)$$

Usualmente "ancoramento fraco" corresponde a valores de $W \leq 10^{-7} J/m^2$. Tomando um valor típico da constante elástica de Frank, $K \approx 10^{11} J/m$, esta aproximação é válida para partículas de $R \ll 0,4 mm$. Para um valor de ancoramento considerado "forte", $W \geq 10^{-5} J/m^2$, partículas coloidais menores que $R \approx 3 - 4 \mu m$ poderão satisfazer a aproximação de linearização e o campo diretor em torno da partícula pode ser descrito pela equação 3.11.

A interação entre duas partículas é obtida da mesma maneira que foi descrita anteriormente, considerando-se a superposição da configuração do diretor para as duas partículas. O potencial encontrado é anisotrópico e depende não somente da distância de separação das partículas, d (distância de centro a centro), mas possui uma contribuição angular:

$$U(d, \psi) \approx \frac{W^2 R^8}{K d^5} [1 - 2, 2 \cos 2\psi + 3, 9 \cos 4\psi] \quad (3.12)$$

onde ψ é o ângulo formado entre a direção que une os centros de duas esferas e a direção normal à direção de orientação do diretor, que é considerado alinhado com o eixo z , como mostra a figura 3.5.

Figura 3.5: Esquema indicando o ângulo ψ .

Esse potencial, que decai com d^{-5} , pode ser atrativo ou repulsivo, dependendo da orientação relativa das partículas. Se as partículas se aproximarem numa direção em que o ângulo ψ é igual a 90° ou 270° , isto é, paralelo à direção do diretor $\vec{n}$, elas são fortemente

repelidas; se essas partículas se aproximarem num ângulo ψ igual a 0° ou 180° , direção normal ao diretor, também serão repelidas, mas com uma intensidade 3 vezes menor que da direção paralela; mas se as partículas se aproximarem em ângulos oblíquos elas se atrairão.

Para muitas partículas interagindo umas com as outras, em diferentes direções e sujeitas ao movimento browniano, é esperado que quando duas partículas se aproximam, depois de algum tempo elas tenderão a se agregar devido à essa intensidade de interação.

Capítulo 4

Propriedades Ópticas e Espalhamento de Raio X

Neste capítulo está descrito o comportamento das nanopartículas de látex quando dispersos num cristal líquido liotrópico. O cristal líquido é um sistema ternário e apresenta fases nemáticas uniaxiais e biaxial, e partículas de látex, comerciais e não comerciais, com diferentes tratamentos de superfícies foram utilizadas. As partículas também foram dispersas em uma solução de anfífilos abaixo da cmc. As observações foram realizadas com o uso do microscópio óptico de luz polarizada e foram investigadas o processo de formação/dissociação de agregados das partículas de látex, sua forma, dimensão e orientação. Foram construídos dois diagramas de fases do sistema cristal líquido + nanopartículas de látex, resultante dessas observações. Medidas de Raio X também foram realizadas para os sistemas de cristal líquido sem adição de partículas e para sistemas com adição de partículas.

4.1 Materiais Utilizados

O cristal líquido liotrópico utilizado é uma composição ternária composta por laurato de potássio (*LK*), cloreto de decilamônia (*DaCl*) e água (H_2O), apresentando duas fases nemáticas uniaxiais e uma biaxial, dentro da faixa de temperatura estudada, descrito no capítulo 2.

As partículas de látex utilizadas são provenientes de soluções aquosas comerciais e não comerciais.

As soluções comerciais, denominadas *SA129*, *SB112*, *SB133* e *Latexia302S*, foram fornecidas pelo *Centro de Pesquisas da Rhodia - Paulínea*. A sigla *SA* foi designada para a dispersão de um copolímero de estireno acrílico carboxilado e a sigla *SB* designada para dispersão de butadieno. Todas as soluções possuem teor de sólidos de 48% em massa, diâmetro com cerca de 100 nm, pH entre 6,5 e 7,5 e temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 30°C, estabilizadas em meio aquoso através do recobrimento das partículas com diferentes tensoativos (não informado) e apresentam um potencial zeta negativo. Uma dessas soluções, *SA129*, foi dialisada (partículas estabilizadas em meio aquoso por adsorção de polímero em sua superfície) pelo Prof. Robert Ivan Schumaker, (*Instituto de Química - USP*), e também foi utilizada nas medidas.

Outra solução aquosa comercial é o *T8872* distribuída pela *Molecular Probes*, com concentração de 2% em sólidos e diâmetro de 100 nm. Essa solução possui partícula cuja superfície foi funcionalizada com moléculas fluorescentes, que possuem banda de excitação em 488 nm e emissão em 560 nm (valores fornecidos pelo fabricante), e foi utilizada para as medidas de fluorescência.

As soluções não comerciais foram fornecidas por *Centre Recherche Paul Pascal* (CRPP - França), com partículas de 40 nm de diâmetro; e, finalmente, a solução PM-S, com partículas de diâmetro de 100 nm e teor de sólidos de 15,72%, pelo prof. Fernando Galembeck do *Instituto de Química - Unicamp*. Em ambas as soluções as partículas são dialisadas.

4.1.1 Preparação das amostras

Inicialmente diluições de 5% e 1% em massa das soluções comerciais *SA129* (solução dialisada e não dialisada¹), *SB112*, *SB133* e *Latexia302S* foram preparadas e previamente colocadas no ultrassom. As amostras são preparadas em tubos de ensaio, colocando-se primeiro os componentes sólidos, *LK* e *DaCl*, depois os componentes líquidos, solução de látex e H_2O , considerando a água contida na solução aquosa no total de água necessária para a composição do cristal líquido, sempre utilizando as concentrações dentro do diagrama de fases do cristal líquido puro, isto é sem adição de partículas, mostrado na figura 2.8.

O sistema leva cerca de 12 horas para homogeneizar, sendo necessários o uso do agitador mecânico e inserções no banho de ultrassom de tempos em tempos. A amostra é conservada em um tubo fechado e armazenado à temperatura ambiente, e nessas condições se mantém

¹a solução dialisada será indicada por *SA129d* e para as soluções não dialisadas apenas *SA129*

estável durante 7 dias. Após esse período, forma-se um precipitado no fundo do tubo, porém, convém lembrar, que à temperatura ambiente, a amostra encontra-se na fase N_C , onde ocorre aglomeração das partículas.

Depois de homogênea a amostra é inserida em microslides, isto é, capilares de vidro com faces planas e paralelas e espaçamentos definidos. Neste trabalho utilizamos microslides de 50 μm , 100 μm , 200 μm e 400 μm .²

4.2 Processo de agregação e dissociação das partículas

4.2.1 Solução SA129

As medidas aqui relatadas são observações obtidas com a amostra de cristal líquido dopada com partículas de látex da solução SA129, que é formada pela dispersão de estireno acrílico carboxilado.

Começando as observações no microscópio óptico de luz polarizada à temperatura ambiente, quando o cristal líquido se encontra na fase N_C , observa-se aglomerados dispersos e sem forma definida (como foi apresentado no capítulo 2, a matriz líquido-cristalina possui temperaturas de transição de fase, $N_C - 37^\circ\text{C} - N_B$ e $N_B - 39^\circ\text{C} - N_D$). Utilizando um sistema de aquecimento acoplado ao microscópio³ a amostra foi aquecida até próximo à temperatura de transição para a fase N_D , onde foi observado uma mudança no formato dos aglomerados para formas anisométricas que lembram o formato de "limão". A figura 4.1 mostra esses aglomerados logo após os microslides serem preparados e depois de atingida a temperatura de 37°C , a matriz líquido cristalina está na linha onde as concentrações dos surfactantes obedecem a relação $[DaCl]/[LK] = 0,14$ ⁴. Quando essa temperatura é atingida, cerca de 2°C abaixo da temperatura de transição para a fase N_D , os agregados levam 15 minutos aproximadamente para adquirirem o formato anisométrico e permanecem com esse formato, se mantido o sistema nessa temperatura.

Então, se o sistema é aquecido até a temperatura em que o cristal líquido se encontra na fase N_D , os agregados se dispersam. As fotos da figura 4.2 mostram essa dispersão. Ao

²a maioria das observações no MOLP foi utilizada microslide de espessura 200 μm , em caso contrário estará especificado o valor.

³forno elétrico, construído no próprio laboratório, com possibilidade de controle de temperatura com precisão de $0,5^\circ\text{C}$ onde a amostra é aquecida pelas extremidades do microslide.

⁴simplificadamente, diremos que a matriz líquido-cristalina se encontra na relação 0,14.

Figura 4.1: Cristal líquido dopado com 0,4% em massa de partículas de látex. O microslide de $200 \mu\text{m}$ se encontra entre polarizadores cruzados e a 45° destes. Na primeira foto a amostra está à temperatura ambiente e os agregados não possuem forma definida. Na segunda foto, à $T = 37^\circ\text{C}$, é possível observar agregados com forma anisométrica que lembra um "limão".

atingir a temperatura de transição da fase N_B para a fase N_D , as bordas dos agregados começam a perder a definição, logo em seguida o seu interior fica mais escuro e finalmente o sistema todo transita.

Figura 4.2: Sequência de fotos que mostra o desaparecimento dos agregados, quando o sistema atinge a temperatura de transição da fase $N_C(N_B)$ para N_D . A amostra se encontra entre polarizadores cruzados. A) As linhas que delimitam os agregados perdem a definição, B) os agregados começam a escurecer, e C) a matriz líquido-cristalina passa para a fase N_D e não se observam mais os agregados.

Cabe aqui um comentário sobre as observações do sistema no microscópio óptico de luz polarizada. Com a inserção das partículas, as temperaturas de transição de fase do cristal líquido praticamente não se alteraram, e a temperatura de transição da fase N_C para a fase N_B , que já era difícil de ser identificada no cristal líquido sem adição de partículas,

devido à baixa anisotropia de forma de suas micelas, não é identificada com a inserção das partículas de látex, pois o sistema líquido cristalino não adquire um domínio homogêneo que permita medir a mudança na sua birrefringência⁵.

Na fase N_D , o diretor está sempre numa direção perpendicular à direção de polarização da luz, portanto a luz transmitida, após a passagem pela amostra, pelo analisador é nula. Sendo assim as transições da fase biaxial, N_B para a fase uniaxial N_D e vice-e-versa eram observadas, mas a transição da fase uniaxial N_C para a fase biaxial N_B (e vice-e-versa) não era possível ser identificada, tendo sua existência comprovada, na matriz líquido-cristalina sem adição de partículas, pelas medidas de conosopia.

Quando o sistema é aquecido e esfriado novamente para a fase N_C , os agregados voltam a surgir, mas sem uma forma bem definida. A figura 4.3 mostra as fotos da evolução do sistema passando pelas transições de fases $N_C(N_B) - N_D$ e $N_D - (N_B)N_C$, para a amostra com a matriz líquido cristalina em 0,14 e com 0,4% em massa de partículas de látex.

Figura 4.3: *Aquecimento*: a) $T = 23,3^\circ\text{C}$; b) $T = 33^\circ\text{C}$; c) $T = 36,9^\circ\text{C}$; d) $T = 39,2^\circ\text{C}$; e) $T = 39,9^\circ\text{C}$ (sem analisador); f) $T = 45^\circ\text{C}$ (sem analisador). *Resfriamento*: g) $T = 38^\circ\text{C}$ (sem analisador); h) $T = 37,5^\circ\text{C}$ (sem analisador); i) $T = 36,7^\circ\text{C}$ (sem analisador); j) $T = 32,4^\circ\text{C}$ (sem analisador); k) $T = 31,0^\circ\text{C}$; l) $T = 27,2^\circ\text{C}$. A transição $N_C(N_B) - N_D$ ocorre em 39°C e a transição $N_D - (N_B)N_C$ ocorre por volta de 38°C .

⁵medida de conosopia explicada no capítulo 2

Em um outro trabalho onde partículas de látex (solução SA128, também fornecida pela Rhodia SA) foram dispersas em um liotrópico ternário ($LK/DeOH/H_2O$) que possui fase uniaxial N_D à baixas temperaturas, foi observado o mesmo processo de dissociação das partículas na transição da fase N_B para a fase N_D [45]. Para verificar se o sistema deste trabalho também apresentava essa característica, foram feitas medidas com a mesma matriz líquido cristalina ($LK/DeOH/H_2O$) dopadas com partículas da solução SA129.

A amostra era composta por LK (27,6% em massa), DeOH (6,8% em massa) e o restante de H_2O . Para esse sistema, há uma fase nemática reentrante, para $T > 34^\circ\text{C}$ e $T < 17^\circ\text{C}$. A fase nemática calamítica ocorre à temperatura ambiente, e aquecendo-se ou resfriando-se a amostra o sistema passa por uma fase biaxial antes de atingir a fase discótica (figura 4.4).

Figura 4.4: Diagrama de fases do cristal líquido composto por LK/DeOH e água.

As observações foram feitas resfriando-se a amostra, a partir da temperatura ambiente, passando pela fase nemática biaxial até a fase discótica. A evolução dos agregados é

mostrada na figura 4.5, em função da temperatura.

Figura 4.5: Amostra formada pelo sistema ternário $LK/DeOH/H_2O$ dopado com 0,4% de partículas, que apresenta fase nemática N_D à baixas temperaturas. Em (a) a amostra, entre polarizadores cruzados, se encontra na fase N_C à $T = 17^\circ\text{C}$; em (b) a amostra, entre polarizadores cruzados, se encontra na fase $N_C(N_B)$ no início para a transição $N_C(N_B) - N_D$ à $T = 15^\circ\text{C}$; e, em (c) a amostra se encontra à $T = 13^\circ\text{C}$, o sistema está na fase N_D , e não está entre polarizadores cruzados;

Medidas de fluorescência foram feitas no mesmo microscópio de luz polarizada, agora com uma lâmpada de fluorescência e filtros acoplados. A amostra foi dopada com 0,4% em massa de partículas, mas no preparo da solução de látex foi acrescentado a solução comercial T8872 (Invitrogen) com partículas recobertas com moléculas fluorescentes. Essa solução foi escolhida por também possuir látex com diâmetro de 100 nm e emissão na região do verde, devido ao filtro acoplado no microscópio.

Uma questão importante é a porcentagem de partículas marcadas para uma imagem nítida de fluorescência. Iniciamos com 50% em massa de partículas marcadas em relação à porcentagem total de partículas na amostra. Na figura 4.6, que corresponde a essa porcentagem, observa-se muita fluorescência e não é possível diferenciar com certeza as regiões.

Uma nova amostra foi preparada com uma solução de látex com quantidade de partículas marcadas em 4,57%, figura 4.7. As fotos foram tiradas com a amostra à temperatura ambiente.

Comparando as imagens de fluorescência e de luz polarizada podemos verificar que a fluorescência ocorre nas regiões dos agregados, levando à conclusão de que estes são formados por partículas de látex e observa-se também que onde não há agregado, não há

Figura 4.6: A foto da esquerda mostra a fluorescência das partículas de látex marcadas (50% são marcadas) e a foto da direita corresponde à mesma região com a amostra na fase N_C , entre polarizadores cruzados.

Figura 4.7: Imagem de Fluorescência com 4,57% das partículas de látex marcadas. A foto da esquerda mostra a fluorescência das partículas de látex marcadas e a foto da direita corresponde à mesma região com a amostra entre polarizadores cruzados, temperatura ambiente.

fluorescência, indicando que a maioria das partículas de látex está se agrupando. A amostra está à temperatura ambiente, fase N_C , e os agregados não possuem forma definida, mas à medida que a amostra se aproxima da temperatura de transição os agregados adquirem o formato de "limão". Observando a foto de fluorescência da figura 4.8 alguns agregados apresentam regiões escuras, indicando que o cristal líquido é confinado dentro deles. Se esses agregados estiverem próximos a outros, observa-se um processo de coalescência com expulsão desse cristal líquido, como pode ser visto na figura 4.9.

Quando o sistema atinge a fase N_D , os agregados se desfazem e a fluorescência perde a definição, figura 4.10. Observa-se que nas duas fotos já não se tem uma imagem nítida dos agregados. O processo de dissociação dos agregados inicia-se imediatamente quando

Figura 4.8: Imagem de Fluorescência com 4,57% das partículas de látex marcadas. Nitidamente os limões são formados pelo agregamento das partículas de látex e que todo ele se agrega.

Figura 4.9: Detalhe de dois agregados de látex sofrendo coalescência. Observa-se que nesse processo a mancha escura vai diminuindo, dando indícios que o cristal líquido confinado é expulso do agregado. A barra indica $50 \mu\text{m}$.

a matriz líquido cristalina atinge a fase N_D , mas o tempo para a completa dissociação é maior quanto maior for o agregado.

Retornando o sistema para a fase N_C os agregados não tem mais a forma bem definida. Nessa amostra dopada com partículas fluorescentes verificou-se que os agregados de látex não possuem forma arredondada, mas formas mais alongadas como linhas grossas que parecem mapear o vetor diretor do cristal líquido, figura 4.11.

Com o intuito de verificar com exatidão as regiões ocupadas pelas partículas de látex, tentamos marcar o cristal líquido com o corante Rhodamina, que possui emissão máxima na faixa do laranja. A escolha desse corante estava apoiada no fato de que o único filtro que possuímos no microscópio, além do filtro verde, é o filtro laranja, além disso esperávamos que o corante se alojasse, preferencialmente, na água que forma o cristal líquido, e, em princípio poderíamos discriminar regiões ricas em cristal líquido, com o filtro verde, de regiões ricas em látex, com o filtro laranja. Assim o corante, que é comercializado em pó,

Figura 4.10: Imagem de Fluorescência com 4,57% das partículas de látex marcadas, $T = 45^{\circ}\text{C}$, já na fase N_D . A foto da direita é da fluorescência e, à esquerda, foto da mesma região, com a amostra sem analisador.

Figura 4.11: Imagem de Fluorescência com 4,57% das partículas de látex marcadas, $T = 37^{\circ}\text{C}$, amostra novamente na fase N_C . Restou ainda um agregado grande de látex (não foi deixado tempo suficiente na fase N_D), mas não há mais outros agregados.

foi diluído na água que compõe o cristal líquido esperando que ela ficasse no líquido mesmo após a adição das partículas de látex.

Infelizmente os espectros de emissão desses dois corantes utilizados tem uma intersecção grande não sendo possível ter definição na imagem de fluorescência como pode ser constatado na figura 4.12.

Mesmo assim pudemos constatar que os agregados são formados em toda a sua maioria por partículas de látex, aparecendo sempre na fase $N_C(N_B)$, e que também podem adquirir formato anisométrico quando a matriz líquido cristalina se encontra por volta de 2°C abaixo da temperatura de transição para a fase N_D , esse processo leva 15 minutos, aproximadamente. O interessante é que quando a matriz líquido cristalina passa para a fase

Figura 4.12: Amostra dopada com 0,4% de partículas de látex com fração de 4,57% de partículas marcadas, mais o corante rhodamina, T_{amb} , fase N_C . Na imagem da esquerda a amostra está entre polarizadores cruzados, a imagem central é de fluorescência da mesma região visto através do filtro verde e a imagem da direita, de fluorescência da mesma região visto através do filtro laranja.

N_D as partículas de látex se dissociam imediatamente e os agregados desaparecem. Como o estudo do sistema ternário formado por $LK/DeOH/H_2O$, uma investigação comprova que esse processo independe da temperatura do sistema, mas depende da fase em que o cristal líquido hospedeiro se encontra.

4.2.2 Soluções *SB*, *Latexia* e dialisadas

Nesta seção estão descritas as observações obtidas das amostras dopadas com partículas das soluções com nomenclatura *SB* (*SB112*, *SB133*) e *Latexia302S*, siglas designadas para a dispersão de butadieno. Inicialmente foram preparadas amostras com 0,5% de partículas de látex. Observações no MOLP mostraram que a textura das amostras apresentava muitos pontos escuros, dando a impressão de alta densidade de partículas, mas nenhuma formação de agregado (mesmo variando-se a temperatura). Estas mesmas amostras, ainda no tubo, apresentavam uma cor leitosa.

Então, foram feitas amostras com baixa concentração de partículas (0,05% em massa), e observadas novamente. Agregados muito pequenos foram observados (figura 4.13), se comparados com os agregados formados no sistema utilizando a solução *SA129*, e não houve formação de agregados anisométricos. Essa configuração não mudou mesmo submetendo a amostra a variações de temperatura.

Devido a carga das micelas, que formam o cristal líquido liotrópico, ser positiva (presença do LK em maior quantidade) uma possível explicação para a não formação de agre-

Figura 4.13: Imagem das amostras dopadas com diferentes soluções de látex. Os microslides estão entre polarizadores cruzados e seu eixo maior está rotacionado de 45° em relação à eles. (a) Cristal líquido dopado com 0,05 % de partículas de látex da solução *SB133*; (b) cristal líquido dopado com 0,05 % de partículas de látex da solução *SB112*; e, (c) cristal líquido dopado com 0,05 % de partículas de látex da solução *Latexia302S*.

gados grandes e anisométricos nas amostras feitas com as soluções *SB* e *Latexia*, em comparação com a solução *SA129*, seria a interação dessas cargas com a carga na superfície das partículas de látex. Para esclarecer esse ponto o fornecedor das soluções nos enviou medidas do Potencial Zeta, além do pH e diâmetro médio das partículas contidas em cada solução. Esses dados estão mostrados na tabela 4.1.

Solução	Diâmetro das partículas (nm)	pH	Potencial Zeta
<i>SA129</i>	100	8,6	-58 ± 1
<i>SB133</i>	110	6,9	-54 ± 1
<i>SB112</i>	120	6,7	-54 ± 1
<i>Latexia302S</i>	120	7,2	-56 ± 1

Tabela 4.1: As diferentes soluções comerciais enviadas pela *Rhodia SA*.

A partir dos dados fornecidos pode-se observar que as cargas e seus valores absolutos praticamente são os mesmos, indicando que a formação de grandes agregados, e também de agregados anisométricos não está relacionada com a carga na superfície do látex. Mas a grande diferença é que nas soluções com dispersão de butadieno (*SB* e *Latexia*), foi usado uma quantidade muito maior de surfactantes para a estabilização das partículas em solução que nas dispersões de estireno acrílico carboxilado (partícula da solução designada por *SA*).

As observações das amostras dopadas com partículas dialisadas, oriundas das soluções, PM-S (diâmetro de 100 nm), da solução sem denominação fornecida pela CRPP (diâmetro de 40 nm) e a própria solução *SA129d* mostraram a formação de grandes aglomerados e também de aglomerados com formato anisométrico, como pode ser constatado nas imagens da figura 4.14.

Figura 4.14: Imagem das amostras dopadas com diferentes soluções de látex contendo partículas dialisadas, todas as amostras se encontram entre polarizadores cruzados e à T_{amb} , e todas as barras indicam 100 μm . (a) Cristal líquido dopado com 0,5% de partículas de látex solução fornecida pela CRPP-France; (b) cristal líquido dopado com 0,5 % de partículas de látex da solução *PM – S*; e, (c) cristal líquido dopado com 0,5 % de partículas de látex da solução *SA129d*.

Na amostra contendo partículas da solução fornecida pela CRPP, pode-se observar agregados anisométricos uniformes e bem orientados, as partículas dessa solução possuem diâmetros de 40 nm, isto é, um pouco menos da metade das partículas na solução *SA129d*. A amostra dopada com a solução *MP – S* apresenta agregados, mas esses não são homogêneos e não possuem uma forma bem definida. Já a amostra dopada com partículas da solução *SA129d* formam agregados e foi observado o mesmo processo descrito para a amostra dopada com a solução com partículas sem sofrer a dialisação.

Os resultados obtidos mostram que a formação de aglomerados de partículas de látex na fase calamítica é possível para partículas estabilizadas por meio de recobrimento das superfícies com surfactantes (soluções *SA*) e também para partículas estabilizadas por recobrimento da superfície com polímeros. Também é possível a formação de aglomerados para partículas de diâmetro de 40 nm, com formato alongado e orientado na direção de orientação do meio, com comprimento limite em torno de 50 μm . Independente do diâmetro das partículas, parece haver uma dimensão limite para os agregados, que provavelmente está relacionado ao alcance da interação atrativa.

Para as soluções *SB*, não se observa a formação de aglomerados, e isso provavelmente está relacionado ao tratamento de superfície das partículas, que segundo o fabricante, contém muito mais surfactantes, do que no caso das partículas *SA*. Isso significa que para essa solução as interações atrativas introduzidas pela distorção do meio não são suficientes para compensar a interação repulsiva.

4.3 Dispersão de partículas em soluções com baixa concentração de anfífilos

As partículas de látex foram, então, dispersas num meio em que as moléculas anfífilas que compõem o cristal líquido estivessem numa concentração baixa e até mesmo abaixo da cmc, induzindo uma situação em que existem moléculas anfífilas mas onde o meio não é organizado. Na matriz líquido cristalina utilizada a concentração em massa dos surfactantes é de aproximadamente, 40%, portanto dois sistemas foram testados, mantendo a mesma relação entre os surfactantes utilizada na composição do cristal líquido, mas com concentrações de 20% e 5% como indica a tabela 4.2.

<i>Sistema I</i>	20% de surfactantes
	80% de H_2O
<i>Sistema II</i>	5% de surfactantes
	95% de H_2O

Tabela 4.2: Foram dispersas 0,4% em massa de partículas de látex em dois sistemas de anfífilos com concentrações mais baixas que utilizada na composição da matriz líquido cristalina.

Não foi observado separação de fases no tubo e as amostras não apresentavam bir-

refringência óptica em temperatura alguma. Observações no MOLP mostraram que para o sistema I não havia formação de agregados, ou a resolução das lentes do microscópio era muito pequena para capturar a imagem desses agregados; no sistema II foi observado a formação de apenas um agregado grande e disforme, que pode indicar que algumas partículas contidas no microslide se agregam aleatoriamente devido ao movimento Browniano e outras ficam dispersas no meio e não conseguimos detectar com a resolução do microscópio. Ao aquecer o sistema II não obtivemos nenhuma mudança no tamanho ou forma desse único agregado indicando que o processo de agregação e desagregação é um processo dinâmico ligado intrinsecamente a um meio organizado onde é possível mudar a ordem orientacional.

4.4 Forma, Dimensão e Orientação dos Agregados

4.4.1 Efeito de Fluxo

O preenchimento dos microslides ocorre por fluxo e quando o cristal líquido é introduzido, os agregados anfífilos tendem a se orientar com o seu eixo mais longo na direção do fluxo, isto é, na direção do comprimento do microslide, induzindo um alinhamento do diretor $\vec{n}$ também paralelo ao eixo do microslide. Este alinhamento é facilmente verificado no microscópio óptico de luz polarizada, entre polarizadores cruzados. A textura do cristal líquido é uniforme em toda a extensão do microslide, indicando um bom alinhamento [20] e a intensidade de luz que o atravessa varia de acordo com a orientação do microslide em relação aos polarizadores. Quando colocado a um ângulo de 0° ou a 90° , em relação a um dos polarizadores, verifica-se um mínimo de luz transmitida, pois o diretor $\vec{n}$ está paralelo à uma das direções de polarização da luz, mas se colocado à 45° obtém-se o máximo de luz transmitida.

O interessante é que os agregados são ligeiramente alongados e parecem estar alinhados com o diretor $\vec{n}$ do cristal líquido. A figura 4.15 mostra uma foto da amostra e uma das paredes do microslide. Os "bicos" dos agregados anisométricos estão orientados, em média, na mesma direção da parede do microslide, que é a mesma direção de orientação do cristal líquido.

Figura 4.15: O esquema representa a posição do microslide em relação aos polarizadores cruzados. Na foto podemos observar alinhamento médio dos agregados anisométricos orientados com a parede do microslide que corresponde ao alinhamento do diretor $\vec{n}$.

4.4.2 Efeito de campo magnético

Para verificar se o alinhamento dos agregados é realmente devido ao alinhamento do cristal líquido foi aplicado um campo magnético de 5 kG, durante 12 horas à temperatura ambiente, numa direção à 45° do eixo do microslide, promovendo uma reorientação do diretor $\vec{n}$ na direção do campo. Foi necessário um tempo longo, pois o sistema não continha grãos magnéticos (ferrofluido, por exemplo), o que facilitaria na reorientação mas tornaria o sistema ainda mais complexo.

A figura 4.16 mostra fotos da amostra e o esquema da posição do microslide entre os polarizadores cruzados nessa nova configuração do diretor. Com a reorientação de $\vec{n}$ a posição de máxima e mínima transmissão de luz, no microscópio óptico de luz polarizada (com polarizadores cruzados), é girada de 45° , ou seja, invertida ao exposto anteriormente, com a máxima transmissão em 0° ou 90° e a mínima em 45° , em relação a um dos polarizadores. Observando os agregados anisométricos nessas fotos, verifica-se, novamente, que eles acompanham o alinhamento do diretor, indicando que a orientação do meio influencia na sua orientação.

4.4.3 Efeito da orientação do meio

Para investigar os parâmetros que podem influenciar na estabilidade da formação dos agregados de partículas de látex, foram feitos alguns ensaios utilizando dois procedimentos distintos na preparação dos microslides que são observados no microscópio de luz polarizada. O *Procedimento I*, consiste em submeter a amostra no tubo à uma incubação, aquecendo

Figura 4.16: Cristal líquido dopado com 0,4% em massa de partículas de látex à $T = 38^\circ\text{C}$. A amostra está entre polarizadores cruzados e os agregados se alinham paralelo ao vetor diretor mesmo após a sua reorientação. As ilustrações indicam que as posições do microslide, entre polarizadores cruzados, para a máxima transmissão de luz é 0° ou 90° e mínima transmissão de luz em 45° .

o tubo durante alguns minutos, até atingir a fase isotrópica e em seguida, rapidamente introduzindo a amostra no microslide, por fluxo. O *Procedimento II*, consiste em introduzir a amostra no microslide, sempre à temperatura ambiente e realizar ciclos térmicos no microslide observando a evolução do processo de aglomeração e dissociação das partículas.

Procedimento I

As condições iniciais da amostra no tubo interferem diretamente na forma dos agregados, e conseqüentemente na sua orientação média. Na figura 4.17 são mostradas fotos tiradas de microslides à temperatura de 38°C , mas preenchidos a partir de diferentes temperaturas da amostra ainda no tubo. Na primeira foto o microslide foi preenchido à temperatura ambiente, na segunda foto a microslide foi preenchido com o tubo à $T = 60^\circ\text{C}$ e na última foto a amostra estava à temperatura ambiente logo após ter sofrido o aquecimento anterior.

Nota-se que a textura da matriz líquido cristalina está homogênea na primeira foto, indicando que este está alinhado, nessa situação há aparecimento de agregados anisométricos, ao contrário das fotos seguintes onde a textura se mostra colorida, indicando que há formação de domínios com diferentes orientações do diretor. Como o preenchimento da amostra em todos os casos é por fluxo, quando o cristal líquido é introduzido no microslide, as micelas tendem a se orientar com o seu eixo mais longo na direção do fluxo, isto é, na direção do comprimento do microslide, como já foi dito anteriormente. Na fase N_C , essa orientação das micelas induz um alinhamento planar, com a direção do diretor $\vec{n}$ paralela à

Figura 4.17: Todas as amostras se encontram à $T = 38^\circ\text{C}$. (a) Para efeito de comparação é mostrado a textura para uma amostra introduzida no microslide à temperatura ambiente. Na figura (b) e (c), os microslides foram preparados introduzindo-se a amostra no microslide após um certo tempo de incubação (30 minutos) à 60°C . Em (b) o microslide foi preenchido com a amostra à $T = 60^\circ\text{C}$ e em (c) o microslide foi preenchido após ser resfriada até a temperatura ambiente.

direção do plano do capilar e quando a amostra passa pela transição de fase N_C para N_B , o alinhamento planar é mantido.

Na transição de fase N_B para N_D a orientação média muda de planar para homeotrópico, pois as flutuações de orientação do diretor, na fase N_D , se dão numa direção perpendicular ao eixo mais longo das micelas do cristal líquido e nessa transição o diretor ainda se mantém homogêneo. Quando o sistema passa pela transição de fase N_D para a fase N_B , há novamente uma mudança de orientação de homeotrópico para planar e surgem domínios de diferentes orientações do diretor com linhas de disclinações entre eles, que resulta em muitos defeitos no meio anisotrópico. Essa configuração leva muito tempo para relaxar e quando o sistema passa por todas essas transições os agregados não tem forma nem orientação definida.

Para caracterizar o tamanho médio dos agregados nas diferentes situações, foram feitas medidas do diâmetro médio dos agregados sobre as fotos tomadas com o microscópio de polarização, mantendo sempre a mesma objetiva. A calibração das distâncias foi feita fotografando-se uma escala conhecida, nas mesmas condições em que foram tomadas as fotos de textura. Para cada foto foi feito um histograma da distribuição de tamanhos de agregados. Nas imagens observa-se que para alguns agregados as bordas não são muito nítidas. Isso se deve ao fato de eles não estarem exatamente no plano focal. As imagens utilizadas nesse estudo foram obtidas com objetivas de 20X e estavam encapsuladas em microslides de $100\ \mu\text{m}$ de espessura e há uma certa profundidade de campo. Como em

todas as imagens foi utilizada a mesma objetiva, a profundidade de campo é a mesma. Assim optamos, por contar todos os agregados, mesmo os que aparecem fora do plano focal.

No primeiro gráfico, figura 4.18, mostra a diminuição do diâmetro médio e na quantidade de agregados quando a amostra foi apenas aquecida até a temperatura em que é feita a observação $T_{obs} = 35,5^\circ\text{C}$. Observa-se que a amostra que foi levada até a fase N_D e passou pelo ciclo térmico novamente, apresenta aglomerados mais polidispersos em tamanho.

Figura 4.18: Curva de distribuição de tamanho médio dos agregados de uma mesma amostra de cristal líquido com adição de 0,2% de partículas com históricos térmicos diferentes. A distribuição em vermelho, representa a amostra aquecida da T_{amb} até a $T_{obs} = 35,5^\circ\text{C}$; a distribuição verde representa a amostra que foi aquecida até $T = 39^\circ\text{C}$, resfriada até a T_{amb} e depois aquecida novamente até $T_{obs} = 35,5^\circ\text{C}$.

Na figura 4.19 estão as curvas de distribuição da amostra que foi aquecida até $T=39^\circ\text{C}$, mas não sofreu a transição de fase e a amostra que sofreu a transição para a fase N_D , esfriado até a T_{amb} e aquecido novamente até $T_{obs} = 35,5^\circ\text{C}$. As curvas indicam que o número de agregados diminuiu sensivelmente e apesar do diâmetro maior estar na amostra

que foi submetida às transições de fases, as curvas de distribuição mostram uma tendência do diâmetro médio dos agregados diminuir. Esse resultado mostra que a formação de aglomerados na fase N_C é um processo lento, e que um maior número de aglomerados e com dimensões maiores, são observados para as amostras que passaram um longo tempo à temperatura ambiente, onde já estavam se formando.

Figura 4.19: A distribuição em vermelho representa a amostra aquecida até $T=39^\circ\text{C}$, esfriada até a T_{amb} e aquecida até $T_{obs} = 35,5^\circ\text{C}$; a distribuição verde representa a amostra passou pela temperatura de transição para N_D , foi resfriada até a T_{amb} e depois aquecida novamente até $T_{obs} = 35,5^\circ\text{C}$.

A amostra foi mantida nesta temperatura e novas medidas do diâmetro médio dos agregados foram realizadas, em tempos diferentes, durante aproximadamente 6 horas. A figura 4.20 mostra as curvas de distribuição para essa situação e os instantes de aquisição estão marcadas na própria figura.

Esperava-se que o diâmetro médio aumentasse, devido ao processo de coalescência entre os agregados, e portanto, uma diminuição do número de agregados pequenos, mas a curva de distribuição não mostra exatamente essa tendência. O diâmetro médio maior se encontra

Figura 4.20: A amostra passou por um ciclo térmico: foi aquecida até a fase para N_D , resfriada até a T_{amb} , e novamente aquecida até $T = 35,5^\circ\text{C}$. Foi medido o diâmetro médio dos agregados em instantes diferentes: t_0 , $t_1 = 3,5 \text{ h}$ e $t_2 = 6,5 \text{ h}$.

na primeira medida e a tendência dos menores diâmetros médios das partículas diminuir com o aumento dos maiores diâmetros médios não é observada. Uma possível explicação para esse fato, é que a amostra está confinada em capilares planos de vidro, com espessura de $100 \mu\text{m}$ e como os aglomerados são grandes o processo de difusão desses aglomerados fica bastante prejudicado. No tubo de ensaio, onde o diâmetro do tubo é muito maior que a dimensão dos agregados, esse processo pode ser mais rápido.

Procedimento II

Após o sistema passar pelas temperaturas de transição de fase $N_C(N_B) - N_D$ e retornar passando pela transição $N_D - (N_B)N_C$, as partículas de látex apresentam estruturas variadas e a formação dessas estruturas não é, ainda, um processo controlado. As partículas podem ainda se agregar, com formatos não definidos, ou com uma forma arredondada, e podem apresentar uma formação em cadeias, que na maioria das vezes, parece se localizar entre

as regiões de domínios de orientações diferentes da matriz líquido cristalina.

Uma configuração interessante é quando as partículas de látex, não formam agregados arredondados, mas formam linhas que parecem mapear o diretor da matriz líquido cristalina nas diferentes regiões.

A figura 4.21 mostra essas possíveis configurações das partículas de látex após o ciclo térmico descrito anteriormente.

Figura 4.21: (a) as partículas de látex formam linhas que parecem mapear o diretor da matriz líquido cristalina; (b) formação de agregados arredondados e percebe-se uma região onde os agregados aparecem em cadeia, numa região entre diferentes domínios do diretor; e (c) formação de agregados arredondados que parecem possuir outros agregados internos. As barras indicam 100 μm .

Observando-se a textura da matriz líquido cristalina, quanto mais homogênea ela se apresenta, maior é a probabilidade do aparecimento de agregados arredondados, indicando que um melhor alinhamento do diretor interfere de maneira significativa na formação dos agregados de partículas de látex, com formatos arredondados.

4.4.4 Efeito da dimensão do porta-amostra

Para verificar se o processo de formação dos agregados é influenciado pela dimensão do porta-amostra, além dos microslides de 100 μm e 200 μm , foram preparados microslides de espessuras diferentes; 50 μm e 400 μm . Na figura 4.22 em (a) a amostra está confinada num microslide de 50 μm , em (b) foto B com espaçamento de 100 μm , em (c) com espaçamento de 200 μm e em (d) com espaçamento de 400 μm .

O tamanho médio dos agregados é menor na imagem do sistema confinado no microslide de menor espessura, mas esse tamanho não aumenta com o aumento da espessura do microslide, indicando que há uma dimensão que corresponde a um equilíbrio entre o pro-

Figura 4.22: Amostras entre polarizadores cruzados na fase N_C . As barras indicam $100 \mu\text{m}$ (a) amostra confinada em microslide de $e = 50 \mu\text{m}$; (b) amostra confinada em microslide de $e = 100 \mu\text{m}$; (c) amostra confinada em microslide de $e = 200 \mu\text{m}$; e (d) amostra confinada em microslide de $e = 400 \mu\text{m}$. Em todas as imagens a barra indica $100 \mu\text{m}$.

cesso de coalescência e o processo de dispersão entre os agregados. Mas, independentemente da espessura em que o sistema está confinado, os agregados sempre se formam quando a matriz líquido cristalina se encontra na fase N_C , o formato anisométrico ocorre próximo à temperatura de transição $N_C(N_B)$ - N_D e finalmente na fase N_D eles se desagregam.

4.5 Diagramas de Fase

O cristal líquido sem adição de partículas no tubo é bastante transparente em todas as fases nemáticas, porém o sistema dopado tem uma aparência mais túrbida, na fase nemática calamítica que ocorre à temperatura ambiente. Ao aquecer o tubo contendo o cristal líquido dopado com partículas de látex observa-se que, para temperaturas acima da temperatura de transição para a fase N_D , a solução torna-se transparente com uma cor ligeiramente azulada (figura 4.23).

Figura 4.23: A) cristal líquido puro à T_{amb} , B) cristal líquido com adição de nanopartículas de látex (0,4% em massa de SA129), à T_{amb} e C) o mesmo cristal líquido com adição de nanopartículas de látex à $T = 43^\circ\text{C}$. Nessas diferentes temperaturas a amostra está nas fases nemática calamítica N_C e nemática discótica N_D , respectivamente.

A aparência túrbida na fase N_C deve-se à formação de agregados de látex que espalham a luz, enquanto na fase N_D , com a re-dispersão das partículas de látex, a solução passa a ter aparência transparente.

Usando essas observações, foi construído um diagrama de fases onde a matriz líquido cristalina foi mantida fixa e a concentração de partículas de látex variada até 1%, em função da temperatura, figura 4.24, acima desse valor o sistema apresenta separação de fases, com um precipitado sólido no fundo do tubo. Para a construção desse diagrama utilizou-se um banho térmico e a determinação das fases do sistema foi feita através da observação das amostras em fluxo na parede do tubo entre polarizadores cruzados, dessa maneira é possível discriminar um ancoramento planar de um ancoramento homeotrópico das micelas na superfície do tubo. Como a fase biaxial também possui ancoramento planar, ela não pode ser diferenciada da fase N_C dessa forma, portanto não aparece no diagrama, mas ela existe nesse cristal líquido entre as fases N_C e N_D , conforme o diagrama da figura 2.8.

Da mesma maneira que descrita anteriormente a coloração das amostras nos tubos varia com a temperatura: inicia com uma coloração leitosa e por volta de 37°C assume uma cor azulada, então, à 45°C a amostra continua com a coloração azulada mas com um aspecto mais transparente. Nessa fase as amostras possuem viscosidade maior que nas fases nemáticas e observa-se birrefringência induzida por fluxo [43]. Para amostras com partículas acima de 0,5% foi observado um precipitado sólido no fundo do tubo após algumas horas em repouso, mas que é facilmente diluído com agitação. As amostras passam pela transição da fase $N_C(N_B)$ para a fase N_D , em torno de 37°C . Comparando-se às temperaturas de transição do cristal líquido sem a inserção de partículas (2.8) com o diagrama da figura 4.24, nota-se que as temperaturas de transição estão bem próximas, indicando que a inserção de partículas não afeta drasticamente a temperatura de transição de fase $N_C(N_B) - N_D$, mas

Figura 4.24: Diagrama de fases para a amostra preparada com a solução SA129. As regiões definidas no diagrama de fases são: N_C - Nemático calamítico, N_D - Nemático Discótico, Iso - fase Isotrópica, N_D+S - Nemático Discótico + precipitado sólido no fundo do tubo, N_C+S - Nemático Calamítico + precipitado sólido.

há uma diminuição grande da fase N_D , aparecendo em seu lugar uma fase parecida com a fase gel. A temperaturas compreendidas entre 10°C e 12°C, não foi possível determinar a fase com a observação no tubo, talvez seja uma coexistência de fases e que por essa razão não seja tão simples verificarmos com esse tipo de medida e finalmente a temperaturas abaixo de 10°C foi observada uma fase isotrópica.

Verificamos que o formato dos agregados também está diretamente ligado à composição dessa matriz, como mostra o diagrama da figura 4.25. Nesse diagrama foi utilizado a mesma composição ternária, mas a relação entre os surfactantes foi variada, isto é, a equação 2.8, que estava fixa em 0,14; foi variada de 0,12 a 0,16, e o diagrama foi construído através de observações no microscópio óptico de luz polarizada. Ao ser comparada com o diagrama de fases do cristal líquido sem a adição de partículas, figura 2.8 nota-se que as temperaturas de transição para a fase N_D no diagrama de fases do sistema contendo partículas estão

alteradas. No primeiro a temperatura de transição varia de 70°C a 20°C, enquanto que no segundo a temperatura varia de 45°C a 35°C, quando a relação dos surfactantes aumenta, mas a temperatura de transição N_C (N_B) - N_D para a composição 0,14 no diagrama da figura 4.25, se comparada com medidas de conosopia, são as mesmas, 39°C.

Figura 4.25: Diagrama de fases com ilustrações do formato dos agregados em função da composição do cristal líquido. Na fase N_D os agregados se dispersam independentemente da composição da matriz líquido cristalina. O diagrama foi construído na direção da elevação da temperatura.

Uma observação mais detalhada do diagrama mostra que existe uma composição (0,14) que favorece a formação de agregados com formato anisométrico e nesta composição a temperatura não é um fator importante, como em outra composição (0,15). Além disso, nota-se que a formação de agregados sempre ocorre na fase N_C (N_B) e se desagregam na fase N_D para altas temperaturas. Para temperaturas abaixo de 10°C não foi possível fazer a identificação da mesofase. As tentativas de medidas de conosopia foram frustradas pois a inserção das partículas interferiam no alinhamento da matriz líquido cristalina, de modo que esse alinhamento era insuficiente para distinguir com exatidão as faixas de interferências

destrutivas⁶.

4.6 Espalhamento de Raios X

As medidas de espalhamento de Raio X foram realizadas em nosso laboratório. As amostras são acondicionadas em capilares de diâmetro $\phi = 1,5$ mm, e no porta amostras do equipamento está acoplado um sistema de aquecimento por banho térmico, com precisão de $0,5^\circ\text{C}$. Para a calibração da curva do espalhamento de Raio X, foi utilizado uma amostra padrão de BehAg.

Foram irradiadas amostras de cristal líquido liotrópico sem adição de partículas e de cristal líquido liotrópico dopadas com partículas de látex em 0,4% em massa, nas fases N_C e N_D . A figura 4.26, mostra a imagem do espalhamento de Raio X e as curvas obtidas para a amostra de cristal líquido sem adição de partículas de látex, na fase N_C ($T = 34^\circ\text{C}$) e N_D ($T = 43^\circ\text{C}$). As amostras foram irradiadas por cerca de 4 horas. Observa-se que tanto na fase N_C quanto na fase N_D os picos ocorrem no mesmo valor de vetor de onda média de repetição.

Para esse valor de q a distância média intramicelar, $d = \frac{2\pi}{q}$, é de aproximadamente 4,7 nm, o que corresponde à distância de repetição entre as micelas (na direção do menor eixo de simetria) do cristal líquido liotrópico. Portanto apesar do ordenamento das micelas mudar de um eixo para outro quando o cristal líquido sofre a transição de fase, a distância média entre as micelas permanece constante. [46]

As curvas de espalhamento, nas fases N_C e N_D , para a amostra dopada com partículas de látex estão na figura 4.27. Na figura 4.28, nota-se que com a inserção das partículas de látex a posição dos picos de espalhamento não se alteram, indicando que a distância entre as micelas do CL também não é afetada com a presença das partículas de látex.

Esse fato leva à idéia de que a formação dos agregados pode estar mais relacionada aos modos de flutuação das micelas do cristal líquido nas diferentes fases, isto é, deformações do vetor diretor em torno das partículas de látex, que à interação entre as micelas e a superfície das partículas. Concordando com a informação de ancoramento fraco das micelas em torno da superfície das partículas.

⁶medida de conoscopia explicada no capítulo 2

Figura 4.26: Espalhamento de Raio X do cristal líquido sem adição de partículas de látex nas fases N_C e N_D . (a) imagem obtida pelo espalhamento de Raio X, as duas fases apresentam uma figura onde existe uma orientação das micelas numa direção vertical; (b) curvas de espalhamento na fase N_C e N_D e (c) e (d) detalhe do pico das curvas de espalhamento

Figura 4.27: Espalhamento de Raio X do cristal líquido com adição de 0,4% em massa de látex nas fases N_C e N_D .

Figura 4.28: Detalhe do pico das curvas de espalhamento para a amostra de cristal líquido com adição de 0,4% em massa de látex. (a) fase N_C ; (b) fase N_D .

4.7 Discussão e conclusão dos resultados

Os resultados obtidos no estudo de propriedades óticas e estrutura microscópica do sistema coloidal anisotrópico formado pelo cristal líquido liotrópico na transição nemático - nemático nos permitem apresentar algumas conclusões parciais.

- i. Ocorre a formação de agregados de partículas de látex nas fases N_C e N_B , porém na transição para a fase N_D , os agregados se desfazem.
- ii. No intervalo de temperatura que corresponde à fase N_B para o cristal líquido puro, os agregados aumentam de tamanho e adquirem uma forma mais alongada, como um limão, orientados na direção do diretor. Embora exista uma certa distribuição de tamanhos para os aglomerados, o comprimento máximo está em torno de $50 \mu\text{m}$, com uma anisotropia da ordem de 1,3.
- iii. Os agregados são formados pela associação de partículas de látex e o cristal líquido é "expulso" dessa região.
- iv. O processo de agregação e dissociação das partículas está relacionado à transição $N_B - N_D$. Esse fenômeno foi observado em dois sistemas hospedeiros diferentes, que apresentavam a seqüência de fases $N_B - N_D$, o primeiro por aquecimento com a transição em torno de 39°C e o segundo por resfriamento com a transição em torno de 11°C .
- v. A formação de aglomerados é possível para partículas com diferentes tipos de recobrimento na superfície; com surfactantes e com polímeros. Para um tipo de solução de látex utilizado nesses estudos, as interações atrativas resultantes das deformações elásticas introduzidas no meio não foram suficientes para vencer as interações repulsivas entre as partículas. Esse foi o caso das soluções SB , que segundo o fabricante contém muito mais surfactante para estabilização da solução do que as soluções SA . Partículas de diâmetro diferentes (100 nm e 40 nm) formam aglomerados semelhantes, e que apresentam o mesmo comportamento na transição $N_B - N_D$.
- vi. A forma e dimensão dos agregados dependem da história térmica da amostra e da qualidade do alinhamento do meio hospedeiro. Quando a orientação do meio é uniforme, os aglomerados tendem a se orientar na direção do diretor, e na vizinhança da

transição para a fase N_D , apresentam uma forma bem definida. Quando a amostra é levada até a fase N_D , onde ocorre a dispersão das partículas, ao ser resfriada novamente, a orientação da amostra não é homogênea e há a formação de domínios. Nessa situação, os aglomerados de modo geral são menores, e não há uma forma bem definida. O confinamento no porta-amostra deve dificultar a difusão desses grandes objetos, em relação à difusão que ocorre no tubo de ensaio, onde as amostras são armazenadas.

vii. A temperatura da transição $N_B - N_C$, que é determinada pela observação de textura com luz polarizada permanece praticamente inalterada pela adição de partículas de látex, em frações de até 0,5% em massa. Porém, a fase isotrópica, que está presente no sistema puro, é substituída por uma fase viscosa, opticamente isotrópica, mas que apresenta birrefringência induzida por fluxo. É possível que essa fase seja formada por bicamadas (ou lamelas) orientadas aleatoriamente, o que explicaria a alta viscosidade. Essas bicamadas poderiam se orientar, por fluxo dando origem à birrefringência induzida observada. Aumentando-se a concentração de látex acima de 0,5% ocorre uma separação macroscópica de fases, com a formação de um precipitado de partículas de látex. Isso ocorre também na fase N_D , onde normalmente esperaríamos que fosse mais fácil a dispersão das partículas. Verificamos também que a forma dos aglomerados depende da composição relativa de surfactantes no cristal líquido liotrópico. De fato, essa variação está relacionada com a anisotropia de forma da micela. Aumentando-se a concentração relativa de $DaCl$, favorecemos a simetria discóide enquanto o aumento da concentração relativa de LK favorece a simetria cilíndrica.

viii A presença das partículas de látex não afeta a distância média de separação entre as micelas no cristal líquido. Os picos de espalhamento observados para o sistema com e sem partículas ocorrem para o mesmo valor de q . Dentro da resolução do equipamento utilizado não foi possível determinar se houve uma variação no comprimento de correlação, pois a largura intrínseca do feixe de raios X é bastante grande.

Os modelos teóricos apresentados no capítulo 3, que investigam o comportamento de um colóide anisotrópico, prevêm a existência de uma interação atrativa entre as partículas resultante das deformações elásticas introduzidas no meio.

Para o sistema estudado neste trabalho, considerando-se valores típicos de energia de ancoramento e constante elástica para liotrópicos; $W \approx 10^{-6} J/m^2$ e $K \approx 10^{-12} N$, respectivamente, e para partículas de raio $R = 50$ nm, obtém-se $WR/K \approx 0,05$, satisfazendo a condição de ancoramento fraco. Calculando a energia de interação proposta de acordo com a equação 3.12 estimamos o potencial de interação; $U \approx W^2 R^8 / K d^5$. Para $d = 4R$, encontramos $U \approx 10^{-25} J$, ou seja, 10^4 vezes menor que a energia de flutuação térmica, $\approx 10^{-21} J$. Para que tivéssemos uma energia de interação da ordem de $k_B T$, seria necessário que a energia de ancoramento tivesse um valor próximo de $W \approx 10^{-4} J/m^2$, um valor muito grande comparado com os valores típicos encontrados na literatura para sistemas liotrópicos. Portanto considerar apenas as deformações elásticas no meio causadas pela inserção das partículas não é suficiente para explicar o processo observado, outras contribuições devem ser consideradas, como a não uniformidade do parâmetro de ordem na região próxima à superfície da partícula e a supressão de modos de flutuação orientacional.

Um outro modelo teórico, proposto por *Galatola et al* [48], estuda um sistema com a inserção de partículas esféricas num meio anisotrópico na fase isotrópica. Esse modelo considera a existência de uma ordem nemática induzida próxima às superfícies das partículas e descreve esse ordenamento por um parâmetro de ordem tensorial que contempla a possibilidade de uma ordem biaxial. Esse modelo prevê processo de agregação e dispersão reversível das partículas, na vizinhança da transição nemático - isotrópico, para partículas com dimensão entre $1 - 10^2 \xi$, onde ξ é o comprimento de correlação da ordem nemática. Essas previsões são feitas considerando apenas duas partículas interagindo, no entanto os autores discutem a possibilidade do aparecimento de estruturas anisotrópicas auto-organizadas, considerando-se a interação entre mais de duas partículas em três dimensões. Ainda segundo os autores, seria possível que as partículas formassem agregados lineares dando origem a uma fase tipo gel ou esmética (ordenamento em camadas) quando as partículas apresentam um empacotamento bidimensional (close packing).

Experimentalmente já havia sido observado esse processo reversível de agregação e dissociação de partículas, com raio de 30 nm dispersos em um sistema liotrópico, na transição nemática-isotrópica [18, 19]. Os agregados observados não possuem nem forma ou orientação definidas. Medidas de espalhamento de nêutrons indicam que a distância das partículas não se altera com a mudança da fase nemática para a fase isotrópica, mas mostram um valor de comprimento de correlação finito na fase nemática e nulo na fase

isotrópica que pode caracterizar esse processo como uma transição líquido-gás.

No sistema estudado neste trabalho o comprimento de correlação da ordem nemática, ξ , é de 40 nm [46], portanto, o raio das partículas é comparável a ξ , satisfazendo a condição para o uso do modelo teórico apresentado. Mas, diferentemente do que foi previsto e observado até o momento, o processo de agregação e dissociação ocorre numa transição nemática-nemática, além disso os agregados apresentam uma forma alongada bem definida e orientada. Outro fator que contribui com as diferenças neste trabalho é a forma biaxial que as micelas possuem em todas as fases observadas.

A tabela abaixo contém as principais diferenças entre o sistema estudado neste trabalho e o sistema estudado no trabalho experimental citado anteriormente. Para melhor organização da tabela vamos chamar os sistemas de I e II, respectivamente.

Aspecto	Sistema I	Sistema II
simetria da micela	biaxial	uniaxial
fase em que há agreg - dissoc	$N_B - N_D$	$N_D - \text{Iso}$
forma do agregado	alongada e orientada	não apresenta forma ou orientação
Tipo de transição dos agregados	?	líquido - gás

Tabela 4.3: As principais diferenças observadas entre o sistema estudado neste trabalho e outro sistema isotrópico com dispersão de partículas

As transições de fase na matriz líquido cristalina estudado neste trabalho podem ser explicadas pela mudança nos modos de flutuação do diretor em cada fase, portanto, a contribuição da supressão dos modos de flutuação do diretor (efeito “pseudo-casimir” [47]) deve ser um fator relevante para a explicação do processo de agregação e dissociação das partículas, observado na transição nemático-nemático.

Na transição para a fase N_D , a organização “pseudo-lamelar” em torno da superfície da partícula é favorecida, o que poderia ser equivalente a um recobrimento estérico, aumentando a interação repulsiva. Essa suposição tem base nos resultados experimentais obtidos com a técnica SFA para o sistema estudado, que mostram que o alcance de interação repulsiva é maior na fase N_D ($\approx 9,5$ bicamadas) que na fase N_D ou N_C ($\approx 2,5$ bicamadas) [45].

Capítulo 5

Reologia

Reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria. A mais simples, e provavelmente, a primeira relação entre força e deformação é a lei de Hooke: a deformação é proporcional à força aplicada ou

$$\tau = G\gamma \quad (5.1)$$

onde τ é a força por unidade de área, ou simplesmente tensão, γ é a deformação e G é a constante de proporcionalidade intrínseca do material, relacionada no início apenas a sólidos. [38]

Isaac Newton, trabalhando com líquidos, propôs que ao se colocar um fluido entre duas placas paralelas e aplicar uma tensão sobre uma delas, esta se movimenta com uma velocidade proporcional à tensão aplicada. Para uma melhor ilustração suponha um líquido entre duas placas planas paralelas de área A , como na figura 5.1.

Figura 5.1: Esquema de um líquido entre duas placas planas e paralelas. A placa de cima se move na direção do eixo x e promove um gradiente de velocidade no interior do líquido.

A placa inferior está em repouso e a placa superior em movimento na direção do eixo x com velocidade v devido a uma força F por unidade de área (τ , também chamada de tensão de cisalhamento em líquidos). Assume-se que o líquido em contato com a placa

inferior continua em repouso e o líquido em contato com a placa superior se move também com velocidade v . Entre as duas placas aparecerá um gradiente de velocidade de 0 até v , relacionada à taxa de deformação no líquido ($\dot{\gamma}$) que é proporcional à tensão aplicada. Esta proporcionalidade se refere à sua resistência ao fluxo, conhecida hoje como viscosidade, sendo portanto uma característica do fluido. [39]

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (5.2)$$

onde τ é a tensão aplicada, $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação ou taxa de cisalhamento e η é o coeficiente de viscosidade, ou simplesmente viscosidade.

Durante muito tempo, as leis de Hooke para sólidos e de Newton para líquidos foram suficientes para explicar as propriedades observadas. Porém, materiais muito importantes, como sangue, polímeros, tintas e alimentos, se comportam entre um sólido elástico ideal e um líquido viscoso ideal. Talvez o exemplo mais simples desses materiais seja um brinquedo comum, a bolinha de silicone. Quando ela é jogada contra alguma superfície sofre uma rápida deformação e volta ao seu estado normal como um sólido elástico, mas quando prensado sobre uma superfície por horas, o material escoar como um líquido viscoso. Portanto, se submetido à uma tensão por um curto intervalo de tempo a bolinha de borracha se comporta como um sólido hookeano, mas para intervalos longos de tempo ele se comporta mais próximo a um líquido newtoniano. Um outro exemplo desses materiais é a maionese. Ao colocarmos uma quantidade de maionese num pedaço de pão ela não se espalha na superfície do pão apenas com a força da gravidade, mas esse processo é facilmente executado com uma faca, mostrando que a viscosidade da maionese depende fortemente da tensão de cisalhamento.

Dessa forma, fica claro que os conceitos de elasticidade e viscosidade precisam ser revisados desde que muitos materiais podem mostrar alguma dessas propriedades ou a combinação de ambos. Uma forma de classificar os materiais quanto à essas propriedades é uma grandeza adimensional chamada *Número de Débora*¹:

$$D_e = t_c/t_d \quad (5.3)$$

¹o número de Débora foi atribuído pelo professor Reiner, um dos fundadores da ciência moderna de reologia, com referência à uma passagem do Velho Testamento, onde Débora teria declarado que: “As montanhas escoaram antes de Deus...”, trazendo a idéia de que tudo escoa se for esperado tempo suficiente, até as montanhas!

onde t_c é o tempo característico do início do processo de deformação, e t_d é o tempo característico do material. O tempo t_d é infinito para sólido elásticos ideais e zero para um líquido viscoso newtoniano. Assim, materias que possuem valores altos do número de Débora têm um comportamento de sólido e para números baixos, comportamento de líquido, na condição em que se encontra quando medido esse número. [40]

Atualmente, considera-se que todos os materiais são viscoelásticos dependendo da escala de tempo que é observado. Neste sentido, não é de todo correto afirmar que um líquido é newtoniano e um sólido elástico e sim que, em certas condições, um líquido apresenta comportamento newtoniano ou um sólido apresenta comportamento elástico.

Na reometria, os materiais são estudados em condições simples como fluxo estacionário e fluxo por cisalhamento oscilatório em pequena amplitude. As equações utilizadas são as relacionadas com as variáveis do processo como tensão e deformação. Essas equações levam em consideração a estrutura molecular servindo de ferramenta para se determinar o arranjo estrutural do sistema. Os estudos reológicos podem ser realizados basicamente por dois métodos, o primeiro é o método rotacional, onde se caracteriza os fluidos como newtoniano e não-newtoniano e onde se observa os efeitos de temperatura e tempo de cisalhamento; e o outro é o método oscilatório, que é mais utilizado para a caracterização das contribuições elásticas aos sistemas viscoelásticos.

5.1 Método Rotacional

No método rotacional o parâmetro mais importante é a viscosidade. Ela pode ser definida qualitativamente como sendo a resistência à deformação de um material com o aumento da velocidade de deformação. Quantitativamente ela é definida como a tensão de cisalhamento dividida pela taxa de cisalhamento (Equação 5.2).

A viscosidade da maioria dos fluidos não é constante em quaisquer condições sendo dependente de vários fatores, o que resulta em diferentes comportamentos. Os principais fatores que influem na viscosidade são a taxa de cisalhamento, temperatura e pressão.

5.1.1 Fluido Newtoniano

Os fluidos que obedecem à equação de Newton, equação 5.2, são chamados de fluidos ideais ou newtonianos, e a curva de tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento é

uma reta crescente, ou pode-se dizer, que a viscosidade é constante, para uma determinada temperatura.

A figura 5.2, mostra o comportamento geral de um fluido em relação à taxa de cisalhamento. Podem ser observadas duas regiões onde a viscosidade se mantém constante com o aumento da taxa de cisalhamento, que recebem o nome de primeiro platô newtoniano e segundo platô newtoniano, respectivamente. A região intermediária é chamada de região não-newtoniana e é caracterizada pela variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Por causa desse perfil, muitos consideram a viscosidade não um coeficiente mas uma função da taxa de cisalhamento - $\eta(\dot{\gamma})$ - recebendo o nome de viscosidade de cisalhamento ou de viscosidade aparente.

Figura 5.2: Reograma do comportamento geral descrito por um fluido qualquer.

5.1.2 Fluidos não Newtonianos

Quando um fluido se encontra na região não-newtoniana, pode apresentar quatro comportamentos básicos: dilatante, pseudoplástico, plástico e plástico de Bingham. O fluido dilatante é definido quando a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento. O fluido pseudoplástico é definido pela diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Os fluidos plásticos e binghamianos têm comportamentos semelhante ao pseudoplástico e newtoniano respectivamente, porém, apresentando uma tensão limite mínima para que o fluido comece a fluir. Após atingir essa tensão, o fluido plástico tem sua vis-

cosidade diminuída com o aumento da taxa de cisalhamento, enquanto o binghamiano tem sua viscosidade constante. Todos esses comportamentos podem ser observados pela curva de tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento, também chamados de reogramas (curvas de escoamento do fluido ou curva de fluxo) apresentado na figura 5.3. [41]

Figura 5.3: Curvas de fluxo para comportamento característico de substâncias: (1) newtonianas, (2) pseudoplásticas, (3) dilatantes, (4) plásticas e (5) plásticas de Bingham.

Esses comportamentos podem ser definidos matematicamente pela seguinte equação:

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (5.4)$$

Nesta equação τ é a tensão de cisalhamento; τ_0 é a tensão limite; k é definido como índice de consistência; $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento; e n é o índice de fluidez.

Fluido Pseudoplástico

São fluidos que mostram uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento. A equação que a representa é:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (5.5)$$

onde, $n < 1$.

A diminuição da viscosidade é consequência da orientação/organização das moléculas ou partículas. A tensão de cisalhamento inicial seria superior à necessária para manter o fluxo, então parte dessa energia poderia ser deslocada para a "organização" do meio. Na figura 5.4 alguns tipos de fluidos e sua organização resultante estão esquematizados. Quando o fluido é uma dispersão, a forma e a natureza do soluto pode levar a organizações diferentes

Figura 5.4: Esquematização dos possíveis efeitos causados em sistemas sujeitos a uma tensão de cisalhamento. Exemplo de comportamento pseudoplástico. [41]

quando submetido à uma tensão de cisalhamento, por exemplo, se o soluto for formado por bastões alongados, com a tensão aplicada, eles podem se orientar na direção da tensão; se forem cadeias de polímeros, ao se aplicar a tensão, as cadeias podem se desenrolar; se forem de algum material que sob tensão se deformem, será um outro tipo de orientação; e por fim, se forem agregados, com a aplicação de tensão, pode haver desagregação.

Para baixa e alta taxa de cisalhamento, os fluidos pseudoplásticos tem comportamento similar ao de um líquido newtoniano, observe as regiões I e III da figura 5.5.

Figura 5.5: Reograma de um fluido pseudoplástico, observa-se duas regiões com comportamento de um fluido newtoniano, as regiões I e III, onde se pode determinar η_1 e η_2 , respectivamente.

Fluido Dilatante

O aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento caracteriza o fluido dilatante. O termo dilatante refere-se a sistemas de partículas sólidas irregulares em líquidos

e foi usado por Osborne Reynolds no século XIX. O comportamento dilatante é comum em sistemas com alta concentração de partículas, de tal forma que quando são tensionadas o volume do sistema aumenta. A equação que a representa é:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (5.6)$$

onde, $n > 1$. A dilatância ocorre em situações especiais como a mistura de areia em água e suspensões coloidais de amido em solventes orgânicos.

Fluido Plástico

Este tipo de fluido apresenta uma resistência maior ao fluxo, sendo necessária para começar a escoar a aplicação da chamada tensão limite ou tensão de cedência. O fluido, quando em repouso, tem o comportamento de um sólido com alta viscosidade, acima da tensão limite começa a fluir podendo a viscosidade ter característica de fluido newtoniano, pseudoplástico ou dilatante. A equação que o representa é:

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (5.7)$$

onde, $n < 1$ e τ_0 é a tensão limite. Exemplos de substâncias que tipicamente apresentam esta tensão limite são as lamas de perfuração de poços de petróleo, gorduras, massas de batons, sorvetes industrializados, etc.

Fluido Plástico de Bingham

O comportamento binghamiano necessita de uma tensão de cisalhamento mínima para começar a fluir. Após esta tensão inicial, o material escoar e mantém uma relação constante entre tensão e velocidade. Por ter um comportamento newtoniano após a aplicação da tensão de cedência é tratado como um item especial dentro da classificação de fluidos plásticos. A equação que o representa é:

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma} \quad (5.8)$$

onde, τ_0 é a tensão limite.

É difícil classificar os fluidos como plásticos, pois não é possível determinar com exatidão se existe um valor de τ_0 ou se não foi aplicado tensão por um tempo suficiente. Exemplos de fluidos com este comportamento são os cremes dentifícios à base de suspensões e tintas

à óleo.

Existe ainda uma outra classificação de fluidos não newtonianos dependente do tempo que não será abordado neste trabalho por não terem sido realizados ensaios que os identifique.

5.2 Método Oscilatório

Os ensaios oscilatórios, como já foi dito, são utilizados principalmente no estudo das contribuições elásticas dos materiais viscoelásticos. Se uma deformação for aplicada em uma pequena amplitude ou muito lentamente, podemos assumir que todas as moléculas permanecem muito próximas de seu estado de equilíbrio. Esta região é a chamada de região de viscoelasticidade linear.

Na região de viscoelasticidade linear as equações diferenciais são lineares e os coeficientes das diferenciais são constantes e características do material, como o coeficiente de viscosidade e módulo rígido. Na região não linear o tratamento matemático se torna muito complicado, envolvendo vários fatores externos independentes do material (como energia perdida para o meio em forma de calor e a energia gasta na difusão das partículas) o que dificulta sua compreensão.

O comportamento viscoelástico linear pode ser descrito pela equação diferencial 5.9

$$(1 + \alpha_1 \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2}) + \dots + \alpha_n \frac{\partial^n}{\partial t^n} \tau = (\beta_0 + \beta_1 \frac{\partial}{\partial t} + \beta_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \beta_{n-1} \frac{\partial^{n-1}}{\partial t^{n-1}}) \quad (5.9)$$

onde τ e γ são a tensão de cisalhamento e deformação, respectivamente, e α e β são coeficientes de proporcionalidades relacionadas com as características elásticas e viscosas do material. [40]

Um caso específico desta equação é a equação 5.4. Outro caso especial é obtido quando apenas o parâmetro β_0 é diferente de zero,

$$\tau = \beta_0 \gamma \quad (5.10)$$

essa é a equação de um sólido elástico e o parâmetro β_0 é o módulo rígido. Outro caso especial aparece quando apenas β_1 é diferente de zero,

$$\tau = \beta_1 \frac{\partial \gamma}{\partial t} \quad (5.11)$$

e essa equação representa um fluido newtoniano em que β_1 é o coeficiente de viscosidade.

As duas equações apresentadas, equação 5.10 e 5.11, não representam sistemas viscoelásticos, mas ajudam a corroborar a idéia de que todo material é viscoelástico e que dependendo das condições experimentais ele pode se comportar como um material elástico ou viscoso.

A representação mais simples do comportamento viscoelástico de um material é obtido quando β_0 e β_1 são diferentes de zero,

$$\tau = \beta_0\gamma + \beta_1\frac{\partial\gamma}{\partial t} \quad (5.12)$$

podendo ser reescrita como:

$$\tau = G\gamma + \eta\frac{\partial\gamma}{\partial t} \quad (5.13)$$

essa equação é conhecida como modelo de Kelvin ou modelo de Kelvin-Voigt.

Segundo o modelo de Kelvin-Voigt, ao se aplicar uma tensão de cisalhamento constante (τ) a um fluido no instante $t = 0$ a deformação pode ser descrita por:

$$\gamma = \left(\frac{\tau}{G}\right)[1 - e^{(t/\lambda)}] \quad (5.14)$$

onde $\lambda = \eta/G$, com λ possuindo dimensão de tempo, sendo conhecida como tempo de relaxação ou tempo de retardo.

Modelos mecânicos são introduzidos para explicar mais facilmente o comportamento viscoelásticos dos materiais. Esse modelos, uni-dimensionais, consistem em arranjar molas e amortecedores em série ou em paralelo.

A seguir, discussões teóricas sobre a resposta dos materiais viscoelásticos sob cisalhamento de pequena amplitude.

5.2.1 Cisalhamento de Pequena Amplitude

O Regime dinâmico de cisalhamento de pequena amplitude ocorre quando a tensão de cisalhamento imposta à amostra varia com a frequência. Para que se possa garantir que o regime de viscoelasticidade seja linear, a amplitude de tensão ou deformação de cisalhamento deve ser pequena, porque nesta condição a deformação sofrida oscilará com a mesma frequência da tensão aplicada. [40]

A deformação, no regime oscilatório, varia com o tempo de forma senoidal ou cossenoidal:

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (5.15)$$

onde γ_0 é a amplitude de deformação e ω a frequência.

Sendo γ_0 uma função complexa ela pode ser representada na forma trigonométrica, por $e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i\sin(\omega t)$.

Se a tensão de cisalhamento oscila com a mesma frequência, mas fora de fase, ela pode ser representada matematicamente por:

$$\tau(t) = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (5.16)$$

onde τ_0 é a amplitude da tensão de cisalhamento δ é o ângulo de fase relativo à deformação. Da relação entre as equações 5.15 e 5.16 (Equação 5.17) é obtido G^* , chamado de módulo complexo de cisalhamento.

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \right] + i \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \right] \quad (5.17)$$

Os termos entre colchetes da equação 5.17 são definidos como:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (5.18)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (5.19)$$

G' é denominado módulo de armazenamento em cisalhamento, ou simplesmente módulo de armazenamento e está associado à contribuição elástica ou de armazenamento de energia em cada ciclo, sendo muitas vezes definido como módulo elástico. G'' é denominado módulo de perda em cisalhamento, ou apenas módulo de perda e está associado à contribuição viscosa ou de dissipação de energia em cada ciclo, sendo algumas vezes chamado de módulo viscoso. [42]

Através do módulo complexo de cisalhamento, define-se a viscosidade complexa, η^* , como a razão da tensão aplicada e a taxa de cisalhamento (equação 5.2):

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (5.20)$$

onde η' é a viscosidade dinâmica e η'' não tem um nome especial mas é a parte elástica da viscosidade complexa, definidos como:

$$\eta' = \frac{\tau''}{\dot{\gamma}} = \frac{G''}{\omega} \quad (5.21)$$

$$\eta'' = \frac{\tau'}{\dot{\gamma}} = \frac{G'}{\omega} \quad (5.22)$$

O módulo complexo de cisalhamento e o módulo da viscosidade complexa estão relacionadas como:

$$|\eta^*| = \frac{1}{\omega} |G^*| \quad (5.23)$$

5.3 Ensaios de Reologia

Foram realizadas dois tipos de medidas de viscosidade, um pelo método rotacional e outro pelo método oscilatório de pequenas amplitudes. Pelo método rotacional foi possível caracterizar os fluidos como newtoniano e não-newtoniano e onde se pode observar os efeitos de temperatura; o método oscilatório foi utilizado para a caracterização das contribuições elásticas aos sistemas viscoelásticos.

Método Rotacional

As medidas de viscosidade pelo método rotacional foram realizadas em um reômetro Brookfield, modelo LVDVIII, pertencente ao GFCx, com cone CP 51, ideal para sistemas de baixas viscosidades (próxima da água) [43]. A base onde a amostra é colocada está envolta por um banho térmico com incerteza de 0,5°C. Para a calibração do reômetro foi utilizado o óleo *IPT*82, da divisão de materiais para calibração do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, *IPT*.

Foram submetidas ao ensaio rotacional amostras de cristal líquido liotrópico, sem adição de partículas e contendo 0,4% em massa de partículas de látex.

Uma primeira curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento foi construída para simples verificação do comportamento da matriz-líquido cristalina sem adição de partículas. Nesta primeira medida verificamos que a amostra se comportava como um fluido newtoniano à temperatura ambiente, portanto a primeira resolução foi realizarmos medidas com variação de temperatura, a partir da T_{amb} até $T = 50^\circ\text{C}$, e assim, verificar se o cristal líquido se comportava como um fluido newtoniano em todas essas temperaturas.

Para cada temperatura a amostra foi trocada para garantir que a estrutura líquido cristalina não fosse alterada e foi esperado um intervalo de tempo de 15 minutos para a estabilização da temperatura da amostra, esse tempo era suficiente dado que a quantidade da amostra era bem pequena, 0,5 mL. O tempo de aquisição para as medidas foi de 5 s, este

tempo indica o tempo que a amostra está continuamente cisalhada sob uma determinada taxa de cisalhamento.

Na figura 5.6 apresentamos as curvas obtidas para a tensão de cisalhamento (shear stress, τ) em função da taxa de cisalhamento (shear rate, $\dot{\gamma}$) em várias temperaturas, para a amostra de cristal líquido puro, em regime de taxa crescente de cisalhamento e com aumento de temperatura.

Figura 5.6: Curvas de fluxo do cristal líquido sem adição de partículas.

Pode-se separar as medidas em dois grupos, o primeiro com a amostra se comportando como um fluido newtoniano e o segundo com a amostra se comportando como um fluido não newtoniano (figura 5.7).

Os gráficos da figura 5.7 mostram que o cristal líquido sem adição de partículas comporta-se como um fluido newtoniano no intervalo de temperatura entre 26°C e 44°C, e a partir dessa temperatura passa a apresentar comportamento não-newtoniano, esse fato pode ser atribuído à evaporação da água do cristal líquido, a um fenômeno relacionado ao tempo de cisalhamento (que não foi verificado neste trabalho) ou a um comportamento não newtoniano propriamente dito.

A seguir foram realizadas as mesmas medidas com variação de temperatura para a

Figura 5.7: Curvas de fluxo do cristal líquido sem adição de partículas separadas em dois grupos, o primeiro mostra um comportamento newtoniano e o segundo um comportamento não newtoniano.

amostra de cristal líquido contendo 0,4% de partículas. Os gráficos obtidos estão na figura 5.8.

No caso do cristal líquido contendo partículas o comportamento pseudoplástico parece se encaixar em todas as temperaturas medidas, mas como medidas a uma taxa baixa de cisalhamento são difíceis de serem realizadas, não pudemos comprovar se as amostras possuem comportamento pseudoplástico ou plástico.

Finalmente o gráfico da figura 5.9 foi construído a partir dos resultados dos gráficos anteriores e ilustra o comportamento da viscosidade aparente em função da temperatura, na região do primeiro platô newtoniano, ou seja na região linear das curvas apresentadas nas figuras 5.6 e 5.8.

Nota-se que a viscosidade em ambos os casos aumenta com o aumento de temperatura na faixa entre 20°C e 40°C, sendo que na amostra de cristal líquido puro o aumento é bem drástico, de 70 cP a 350 cP, o que contraria os resultados de alguns trabalhos que mostram que na fase N_C a viscosidade aparente diminui com o aumento de temperatura [44, 41]. Nestes trabalhos as medidas com o aumento de temperatura eram realizadas sem troca de amostra, o que indica que a cada cisalhamento realizado era promovido uma orientação nas amostras e isso poderia explicar a diminuição da viscosidade com ciclos sucessivos de cisalhamento. Porém, no caso das medidas realizadas no presente trabalho como houve a troca de amostras a cada nova medida, a orientação inicial era sempre aleatória, ou induzida

Figura 5.8: Curvas de fluxo do cristal líquido contendo 0,4% em massa de partículas de látex.

apenas pelas superfícies de contorno.

Observa-se ainda que, a adição de partículas de látex no cristal líquido aumenta a viscosidade aparente inicial, o que é razoável, pois a inserção de partículas promove defeitos no sistema devido ao desvio promovido no alinhamento do diretor, e esses defeitos devem dificultar o escoamento da amostra. Essa viscosidade aparente cresce com o aumento de temperatura, reproduzindo o comportamento observado para o cristal líquido sem adição de partículas, porém parece se estabilizar em um valor abaixo da viscosidade do cristal líquido sem adição de partículas, em torno de 42°C.

Vale ressaltar que essa temperatura corresponde à temperatura de transição de fase $N_C(N_B) - N_D$, para esse sistema (vide diagrama de fases da figura 4.25). A estabilização da viscosidade na fase N_D pode ser explicada pelo desaparecimento dos grandes agregados de partículas de látex que ocorre na transição.

Por outro lado, no cristal líquido sem adição de partículas, o crescimento da viscosidade na fase N_D , pode ser explicado pelo ordenamento das micelas nessa mesofase. Nesta fase, na superfície da placa, deve haver um alinhamento homeotrópico, com as micelas se

Figura 5.9: Comportamento da viscosidade aparente em função da temperatura para o cristal líquido sem adição de partículas e para o cristal líquido contendo 0,4% em massa de partículas. Medidas para temperaturas acima de 47°C não são confiáveis.

orientando com sua superfície maior paralela à placa, e esse ordenamento é transmitido para as camadas próximas, na interface, resultando em uma ordem pseudo-lamelar. Isto é, há uma ordem posicional de curto alcance na interface, o que explicaria um aumento da viscosidade aparente.

No caso do cristal líquido dopado com partículas de látex, essa ordem posicional, de curto alcance, pode ser dificultada pela presença das partículas de látex, resultando apenas o ordenamento orientacional.

Para temperaturas acima de 47°C os resultados obtidos podem estar sendo afetados pela evaporação de água, em ambos os sistemas, cristal líquido sem adição de partículas e cristal líquido dopado de partículas de látex.

Método Oscilatório

As medidas de reologia pelo método oscilatório, foram realizadas com o equipamento Paar Physica Rheometer-modelo MCR300, pertencente ao GRESO (Grupo de Reologia em Sistemas Organizados) sob a coordenação da Prof^a Maria Regina Alcântara do Instituto

de Química - IQUSP. Esse equipamento permite a realização de medidas pelos métodos rotacional e oscilatório.

Foram feitos ensaios de oscilatório em três amostras de cristal líquido liotrópico sem a adição de látex, sendo que duas dessas amostras tinham a mesma composição (amostras denominadas de I e II) e outra com a mesma composição mas numa concentração diferente (amostra denominada III). Todas as amostras obedecem a relação da equação 2.7 e a relação entre os surfactantes da equação 2.8 foi variada. A tabela 5.1 indica as composições das amostras e as mesofases em que estas se encontram à T_{amb} .

<i>Amostra</i>	<i>relação entre os surfactantes</i>	<i>Mesofase à T_{amb}</i>
I	0,16	N_D
II	0,16	N_D
III	0,14	N_C

Tabela 5.1: Tabela especificando a composição e a mesofase em que se encontra à T_{amb} das amostras submetidas ao ensaio oscilatório.

Optamos por mudar a concentração das amostras para verificar a diferença nos valores de G' e G'' , entre as fases N_C e N_D do cristal líquido, ao invés de usar o sistema de aquecimento do instrumento para evitar possíveis variações na concentração do cristal líquido devido à evaporação (já que a amostra não é acondicionada em um recipiente fechado) levando à dúvida quanto à fase em que este se encontrava no momento da medida.

As amostras foram distribuídas em porções de 0,25 ml no mesmo dia em que foram confeccionadas e deixadas em repouso por 12 horas antes da medida. Ao despejar o cristal líquido no peltier (base onde se coloca a amostra) esperava-se um intervalo de tempo de 2 min para abaixar o cone. A frequência utilizada foi mantida constante em 2 Hertz e a deformação foi variada entre 0,1% a 100%. A figura 5.10 mostra as curvas de G' em função da taxa de cisalhamento feitas com a amostra I.

Nesse gráfico estão contidas todas as medidas feitas da amostra I, nota-se que o comportamento do G' , ou módulo de armazenamento não é reprodutiva (G'' , módulo de perda em cisalhamento, também mostrou essa variação de comportamento) e podemos dividir as medidas em dois grupos mostrada na figura 5.11. Além da curva se mostrar muito diferente para os dois conjuntos de medidas, os valores também não estão coerentes. Isto não era esperado, pois as medidas foram feitas nas mesmas condições e com uma mesma

Figura 5.10: Gráfico da medida do ensaio de oscilatório da amostra I, onde o módulo de armazenamento também é conhecido como G' . A ordem das medidas está sendo indicada no gráfico.

amostra. Algumas hipóteses que podem explicar esse comportamento distinto nas medidas são: quantidade de amostra diferente entre uma medida e outra (como a amostra é viscosa a quantidade que é despejada não é exatamente a quantidade que estava no recipiente), o modo como o cristal líquido se acomodou no momento em que o cone abaixou, espessuras diferentes de amostra, entre o cone e o peltier, por ela não ter sido despejada numa posição que favorecia o esparramento uniforme, a velocidade de fluxo com que a amostra foi despejada (pode favorecer ou não o alinhamento do diretor).

No mesmo dia, foi feito o ensaio para a amostra II, que possui a mesma composição e concentração da amostra I. O gráfico das medidas para a amostra II (figura 5.12) não indica dois comportamentos. Como essa amostra também estava sujeitas às mesmas variações que poderiam influenciar na medida da amostra I, podemos concluir que nesse ensaio essas variações não surgiram (improvável), ou se surgiram não afetaram a medida. Mas supondo que essas variáveis estejam presentes, as únicas "controláveis", eram as variações provocadas

Figura 5.11: Podemos separar as medidas da amostra I em dois comportamentos distintos, para um comportamento ou outro, as medidas não são necessariamente consecutivas.

pelo medidor, como o ensaio da amostra II foi após o ensaio da amostra I o medidor já estava mais "treinado", podemos concluir então que o modo como o cristal líquido se alinha no momento do esparramento no peltier, deve ser sempre o mesmo e pequenas variações na quantidade da amostra não devem influenciar tão drasticamente nas medidas. Além disso, a forma com que o cone pressiona a amostra, induzindo no cristal líquido uma orientação inicial, deve ser a mesma sempre, para essa composição.

A partir do gráfico da figura 5.12 podemos então traçar o gráfico da média de G' e G'' para a amostra II (figura 5.13). Observando-se os gráficos concluímos que não há nenhuma descontinuidade nas curvas, mostrando que tanto a energia elástica do meio, nem a viscosidade sofrem variações bruscas no decorrer da medida.

Também no mesmo dia foram feitos os ensaios de modo oscilatório para a amostra III (figura 5.14). Para essa amostra também obteve-se um único comportamento, reforçando a idéia de que o medidor estava mais "treinado".

O interessante agora é a comparação das medidas entre a amostra II e a amostra III, pois enquanto o primeiro está na fase N_D à temperatura ambiente, o segundo está na fase N_C . Observando-se o gráfico da figura 5.15 e lembrando que essa grandeza está relacionada com a energia elástica do meio, percebemos que na fase N_D ela é sensivelmente maior que na fase N_C , inicialmente, e com o aumento da taxa de cisalhamento, é na fase N_C que esse valor é maior.

No gráfico da figura 5.16, estão as curvas referente ao módulo de perda, que está rela-

Figura 5.12: Gráfico do ensaio de oscilatório para a amostra II.

Figura 5.13: Gráficos do módulo de armazenamento (G') e módulo de perda em cisalhamento (G'') para a amostra II.

cionada à viscosidade do sistema. Nota-se que na fase N_D essa grandeza é maior que na fase N_C , mas essa diferença é menor se comparada à diferença entre as amostras no módulo de armazenamento, e novamente, com o aumento da taxa de cisalhamento, é na fase N_C

Figura 5.14: Gráficos do módulo de armazenamento (G') e módulo de perda em cisalhamento (G'') para a amostra III.

que essa grandeza apresenta maior intensidade.

Figura 5.15: Gráficos do módulo de armazenamento (G') para as amostras II e III.

Figura 5.16: Gráficos do módulo de perda em cisalhamento (G'') para as amostras II e III.

5.4 Conclusões e discussões dos resultados de reologia

Os resultados obtidos nos ensaios de reologia pelo método rotacional e oscilatório de pequenas amplitudes permitem apresentar algumas conclusões parciais.

- No cristal líquido puro a viscosidade aumenta com o aumento de temperatura no intervalo de 20 a 42°C. No sistema dopado o comportamento é semelhante até 37°C.
- Há uma mudança na taxa de crescimento da viscosidade por volta de 37°C, que corresponde à transição de fase $N_C - N_B$.
- Na transição de fase N_B para a N_D , com o desaparecimento dos grandes agregados a viscosidade se estabiliza.
- No cristal líquido puro o módulo de armazenamento é maior na fase N_D que na fase N_C . Como G' é proporcional a K , esse resultado indica que na fase N_D as deformações elásticas produzidas no sistema demandam mais energia.

Capítulo 6

Conclusões Gerais e Perspectivas

Até onde temos conhecimento este é o primeiro trabalho de suspensões de partículas em um sistema liotrópico que apresenta fases nemáticas uniaxiais e biaxial, acessíveis variando-se um único parâmetro que é a temperatura. O aspecto mais interessante desse trabalho é que o mecanismo que rege as transições de fase neste sistema é a mudança nos modos de flutuação orientacionais sem que ocorra mudança de forma das micelas.

Observamos um processo reversível de agregação e dissociação de partículas de látex associados a uma transição de fase nemático - nemático. Na fase biaxial os aglomerados apresentam uma forma bem definida e orientam-se na direção paralela ao diretor. A temperatura de transição $N_B - N_D$ permanece praticamente inalterada pela adição de partículas, no entanto o domínio da fase discótica diminui em altas temperaturas dando lugar a uma fase tipo gel, opticamente isotrópica porém apresentando uma birrefringência induzida.

Dentro da resolução dos experimentos de raio X o ordenamento da fase nemática não é afetado pela adição de partículas. No entanto os estudos de reologia mostram que a viscosidade do cristal líquido dopado é maior que o cristal líquido puro e que o armazenamento para o cristal líquido puro é maior na fase N_D que na fase N_C .

Procuramos interpretar os resultados obtidos considerando dois modelos existentes na literatura; o primeiro leva em conta as deformações elásticas no meio produzida pelas partículas; e, o segundo, o gradiente do parâmetro de ordem próximo à superfície das partículas.

Como o raio das partículas e a energia de ancoramento são fracas, a deformação elástica introduzida no meio é muito pequena e a energia de interação entre as partículas é muito menor que a energia de flutuação térmica. Por outro lado, o segundo modelo prevê um

processo reversível de associação e dissociação das partículas, porém relacionado à transição nemático isotrópico.

Portanto, esses modelos não são capazes de explicar o conjunto de resultados obtidos no estudo desse sistema.

Nossa interpretação é que o fenômeno de dissociação e associação está relacionado às mudanças nos modos de flutuação orientacional das micelas que ocorrem nas transições de fase.

Vários resultados existentes na literatura referentes a estudos sobre efeitos de superfícies sobre o ordenamento em cristais líquidos liotrópicos mostram que na interface há uma camada com ordenamento biaxial, além de uma ordem posicional de curto alcance semelhante à uma estrutura lamelar. Poderíamos imaginar essa camada interfacial como sendo uma estrutura lamelar com defeitos.

Do ponto de vista teórico seria interessante simulações numéricas considerando as flutuações de orientação das micelas em torno das partículas de maneira que levassem a uma estimativa da magnitude da contribuição desse mecanismo para a interação entre as partículas.

Com relação aos experimentos que poderiam ser feitos para elucidar pontos ainda não esclarecidos teríamos: espalhamento de nêutrons e microscopia confocal.

Os experimentos de espalhamento de nêutrons permitiriam uma melhor identificação da organização das partículas de látex e investigar a natureza dos agregados, com a determinação da distância típica entre as partículas, distância de correlação, etc.

Os experimentos de microscopia confocal permitiriam o estudo do processo de difusão das partículas de látex no agregado. Esse mesmo estudo poderia ser feito para estudar o processo de difusão das micelas em situações de confinamento.

Bibliografia

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford Science Publications.
- [2] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press.
- [3] P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 3rd Edition, Marcel Dekker Inc.
- [4] J. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 2nd Edition, Academic Press, San Diego (1991).
- [5] A.Saupe, P. Boonbrahm and L. J. Yu, J. de Chimie Physique 80, 7 (1983).
- [6] G. Melnik, P. Photinos and A. Saupe, Phys. Rev. A 39, 1597 (1989).
- [7] S. Sureh, Sci. 292, 29 (2001).
- [8] F. M. van der Kooji, K. Kasspidou and H. N. W. Lekkerkerker, Nature 406, 869 (2000).
- [9] C. Zakhri, P.Poulin, J. Mat. Chem. 16, 4095 (2006).
- [10] H. Walter, D. E. Brooks, FEBS Letters 361, 135 (1995).
- [11] C. F. Wright, S. A. Teichmann, J. Clarke and C. M. Dobson, Nature 438, 878 (2005).
- [12] T. C. Lubensky, D. Petey, N. Currier and H. Stark, Phys. Rev. E 57, Number 1, 610 (1997).
- [13] P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky, D. A. Weitz, Science, Vol 275, 1770 (1997).
- [14] P. Poulin, N. Francès and O. M. Monval and , Phys. Rev E 59, 4384 (1999).
- [15] O. V. Kuksenov, R.W. Ruhwandl, S. V. Shiyanovshii and E. M. Teremtjev, Phys. Rev. E 54, Number 5 (1996).
- [16] R.W. Ruhwandl and E. M. Teremtjev, Phys. Rev. E 55, Number 3 (1996).
- [17] P. Poulin, V. A. Raghunathan, P. Richetti and D. Roux, J. Phys. II France 4, 1557-1569 (1994).
- [18] V. A. Raghunathan, P. Richetti and D. Roux, Langmuir 12, 3789-3792 (1996).
- [19] V. A. Raghunathan, P. Richetti, D. Roux, F. Nallet, and A. K. Sood, Langmuir 16, 4720-4725 (2000).

- [20] A. M. Figueiredo Neto and S. R.A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals*, Oxford Science Publications.
- [21] A. Rapini, and M. Papoular, J. Phys. Colloq. (Paris), 30, C4-54 (1964).
- [22] A. M. Ribas, L. R. Evangelista, A. J. Palangana and E. A. Oliveira, Phys. Rev. E 51, R5204 (1995).
- [23] L. M. Vega, J. J. Bonvent, G. Barbero and E. A. Oliveira, Phys. Rev. E 57, R3715 (1998).
- [24] E. A. Oliveira, L. Liebert and A. M. Figueiredo Neto, Liqu. Cryst. 5, 1669 (1989).
- [25] R. N. Rangel, *Colóides - Um Estudo Introductório*, Faltá Editora.
- [26] E. Kissa, *Dispersions - Characterization, Testing and Measurements*, Surfactant Science Series ol. 84, Marcel Dekker Inc.
- [27] S. Ross and I. D. Morrison, *Colloidal Systems and Interfaces*, Jonh Wiley and Sons.
- [28] J. C. Loudet, P Barois and P., Nature, vol 407, 5 (2000).
- [29] S. P. Meeker, W. C. K. Poon, J. Crain and R. M. Terentjev, Phys. Rev. E 61, Number 6 (2000).
- [30] H. Starki, *Physics od Colloidal Dirpersions in Nematic Liquid Crystals*, Elsevier.
- [31] J. C. Loudet, Liquid Crystals Today, Vol 14, N°1 (2005).
- [32] P. Poulin and D. A. Weitz, Phys. Rev. E 57, Number 1 (1997).
- [33] E. M. Terentjev, Phys. Rev. E 51, Number 2 (1994).
- [34] R.W. Ruhwandl and E. M. Teremtjev, Phys. Rev. E 56, Number 5 (1997).
- [35] B. I. Lev, S. B. Chernyshuk, P. M. Tomchuk and H. Yokoyama, Phys. Rev. E, Vol 65, 021709 (2002).
- [36] Y. Gu and N. L. Abbott, Physical Review Letters, Vol 85, Number 22 (2000).
- [37] J. Fukuda, H. Stark, M. Yoneda and U. Yokoyama, J. Phys.: Condens. Matter 16, S1957-S1968 (2004).
- [38] C. W. Macosko, *Rheology - Principles, measurements and applications*, Wiley-VCH.
- [39] D. J. Shaw, *Introdução à Química dos Colóides e Superfícies*, Edgard Blucher Ltda.
- [40] H. A. Barnes, J. F. Hutton and K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Elsevier.
- [41] Z. A de Sant'Ana, *Propriedades Reológicas e magnéticas de Liomesofases colestéricas uni e biaxiais*, Tese de Doutorado, Instituto de Química - Universidade de São Paulo.
- [42] E. G. Fernandes Júnior, *Estudo do comportamento reológico de sistemas líquidos cristalino liotrópico colestéricos à base de cloreto de decilamônio*, Tese de Mestrado, Instituto de Química - Universidade de São Paulo.

- [43] P. R. G. Fernandes, Birrefringência induzida por gradientes de velocidades na fase isotrópica de um cristal líquido liotrópico, Tese de Doutorado, Instituto de Física - Universidade de São Paulo (1996).
- [44] A. R. Sampaio, P. R. G. Fernandes, M. Simões and A. J. Palangana, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, Vol 359, 269-275 (2001).
- [45] V. M. Alves, Dispersões Coloidais em Cristais Líquidos Liotrópicos, Tese de Doutorado, Instituto de Física - Universidade de São Paulo (2004).
- [46] A. M. Figueiredo, Y. Galene, A. M. Levelut, L. Liebert, *J. Phys. Lett.* 46, L-499 (1985).
- [47] A. Ajdari, L. Peliti and J. Prost, *Phys. Rev. Lett.* 66, number 11, 1481(1991).
- [48] P. Galatola, and J. B. Fournier, *Phys. Rev. Lett.* 86, Number 17, 3915 (2001).