UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

PROPRIEDADES REOLÓGICAS E MAGNÉTICAS DE LIOMESOFASES COLESTÉRICAS UNI E BIAXIAIS

ZÓSIA ANGÉLICA DE SANT'ANA

JOSÉ ATILIO VANIN
ORIENTADOR

SÃO PAULO
1999

"Propriedades Reológicas e Magnéticas de Liomesofases Colestéricas Uni e Biaxiais".

ZÓSIA ANGÉLICA DE SANT'ANA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química.

Aprovada por:

Prof. Dr. JOSÉ ATÍLIO VANIN
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. OMAR ABDEL MONEIN ABOU EL SEOUD
IQ - USP

Profa. Dra. ELIZABETH PINHEIRO GOMES ARÊAS
IQ – USP

Prof. Dr. ANTONIO MARTINS FIGUEIREDO NETO
IF – USP

Profa. Dra. ROSANGELA ITRI
IF – USP

SÃO PAULO
13 DE ABRIL DE 1999.

À minha mãe que sempre acreditou na importância da educação.
Ao Henrique que foi e é especial.

Agradecimentos

Agradecimentos são difíceis, pois na maioria das vezes podemos ser indelicados por esquecimento.

Começarei pelo Prof. Dr. José Atilio Vanin. Agradeço pela paciência, orientação e por acreditar no trabalho, principalmente nas horas mais difíceis. Agradeço ainda por compatilhar sua cultura e por tentar mostrar os vários caminhos possíveis de escolha.

À Dra. Vera Regina Paoli Monteiro, um agradecimento seguramente mais do que especial. Sei que esta já é sua segunda co-orientação informal, só neste grupo! O trabalho não se desenvolveria sem sua participação e ajuda.

Agradeço, ao Prof. Oswaldo Felippe Jr. e Homero Cortopassi Jr. pelas longas conversas e companheirismo, por terem tentado ajudar sempre e da melhor maneira possível. Agradeço também ao Decio Daltin por ter cedido alguns desenhos da sua dissertação.

Agradeço aos amigos do IQUSP e IFUSP, que de várias maneiras contribuíram para o trabalho. Alguns contribuiram de forma prática na obtenção e montagem de equipamentos e acessórios, tomada de dados ou mesmo na simples sugestão de soluções possíveis. Como foram muitas as pessoas envolvidas espero que elas se sintam lembradas mesmo sem a citação nominal. Com certeza esqueceria um nome, mas na minha lembrança sempre estarão todos.

Agradeço também aos novos e velhos amigos, vocês ajudaram muito oferencendo sua amizade e solidariedade.. A vocês um grande carinho e o meu muito obrigado por acreditarem em mim. Mesmo sem demonstrar explicitamente eu prezo muito a amizade de vocês.

À minha mãe e ao Henrique por compartilharem este momento com paciência, compreensão e desprendimento. Admito que eu mesma não teria tanto.

Agradeço, finalmente, ao CNPq, Capes e Fapesp pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

Apresentação....01
1 - Introdução....03
1.1 - Sistemas Organizados....03
1.2 – Anfifílicos e Micelas....04
1.3 – Cristais Líquidos....05
1.3.1 - Cristais Líquidos Termotrópicos....06
1.3.2 - Cristais Líquidos Liotrópicos....10
1.3.3 - Aplicações de Cristais Líquidos....13
1.4 – Referências....15
2 - Fundamentos Teóricos....17
2.1 - Reologia....17
2.1.1 - Definições....18
2.1.2 – Comportamentos Reológicos....21
2.2 – Ressonância Magnética Nuclear....31
2.2.1 – Parâmetros importantes fornecidos pela técnica de RMN....33
2.3 - Microscopia Ótica sob Luz Polarizada....39
2.3.1 – Meios Birrefringentes....40
2.3.2 - Texturas Observadas em Cristais Líquidos....41
2.4 – Referências....44
3 – Técnicas e Arranjos Experimentais....46
3.1 – Mesofases Estudadas....46
3.1.1 – Amostras utilizadas nas Medidas Reológicas....46
3.1.2 - Amostras utilizadas nas Medidas de RMN....47
3.2 – Preparo das Mesofases....47
3.3 - Orientação e Observação....48
3.4 - Equipamentos....48
3.4.1 – Microscopia Ótica sob Luz Polarizada....48
3.4.2 – Descrição do Reômetro....50
3.4.3 – Equipamento de RMN....51
3.5 – Referências....52

4 - Resultados e Discussão.....53
4.1 –Diagramas de fase.....53
4.2 – Medidas Reológicas.....59
4.3 – Medidas de RMN.....97
4.4 – Referências.....121
5 - Conclusões.....122
6 - Apêndices
A - Composições das Amostras Utilizadas.....124
B – Cálculo da forma de linha.....126
C – Dados experimentais.....129

Abstract

In this work, several techniques were used to study mesophases constituted by potassium laurate, decylammonium chloride, water and brucine sulfate. This system was chosen for presenting a cholesteric biaxial phase, whose characterization continues to be worthy of investigation.

Rheological measurements were made on nematic and cholesteric systems, in different compositions and situations. The values of apparent viscosity were calculated and the behaviour was characterized.

For the RMN studies, a probe molecule, the racemic form of *dl* alanine, was introduced in the samples trying to verify difference between in interaction of the enantiomers *d* and *l* with the main cholesteric matrix. The spectra were obtained with temperature variation. It was compared the data of variation of the order parameter, obtained from the direct couplings, with the half width of the wide line of the proton spectra, to obtain information about the behaviour of the alanine and of the cholesteric micelles.

All the phases were accompanied by microscopy studies under polarized light, simple and efficient technique to characterize types of liquid crystal phases.

Resumo

Neste trabalho, várias técnicas foram utilizadas para estudar mesofases constituídas por laurato de potássio, cloreto de decilamônio, água e sulfato de brucina. Este sistema foi eleito por apresentar a fase colestérica biaxial, cuja caracterização continua se constituindo um problema digno de investigação.

Foram efetuadas medidas reológicas sobre sistemas nemáticos e colestéricos, em diferentes composições e condições. Os valores das viscosidades aparentes foram calculados e o comportamento caracterizado.

Para os estudos de RMN, introduziu-se nas amostras uma molécula probe, o racêmico *dl* alanina, procurando-se verificar se havia diferença na interação dos enantiômeros *d* e *l* com a matriz colestérica. Os espectros foram obtidos com variação de temperatura. Compararam-se os dados de variação do parâmetro de ordem, obtidos dos acoplamentos diretos, com a semi largura da linha larga dos espectros de próton, para obter informações sobre o comportamento da alanina e das micelas colestéricas.

Todas as fases foram acompanhadas por estudos de microscopia sob luz polarizada, técnica simples e eficiente utilizada para caracterizar tipos de fases de cristais líquidos.

Apresentação

Este trabalho foi completamente desenvolvido no laboratório de Cristais Líquidos do IQUSP. Como qualquer projeto de pesquisa, ao longo do seu desenvolvimento, aconteceram mudanças e adaptações aos fatos e resultados obtidos. Muitas questões foram surgindo durante o processo de elaboração do trabalho e soluções pertinentes foram adotadas. Algumas propostas foram bem sucedidas, outras não, mas sempre tentou-se, ao máximo, chegar às soluções.

As várias técnicas utilizadas (microscopia ótica sob luz polarizada, reologia e RMN) foram utilizadas para caracterizar e complementar as informações sobre as diferentes fases da mesofase liotrópica estudada, em especial a fase biaxial.

A reologia forneceu, na primeira abordagem, a caracterização e comprovação do comportamento de cristais líquidos liotrópicos colestéricos. Estudamos o comportamento do sistema em função da dependência da taxa de cisalhamento e do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento. Além desses estudos, também variamos as condições do porta amostra para observar o comportamento do sistema em alta temperatura.

A técnica de microscopia ótica sob luz polarizada (MOLP) permitiu medir os passos das amostras, as temperaturas de transição e caracterizar as diferentes fases. Para determinar as temperaturas de transição foi elaborada, construída e adaptada uma platina termostatizada ao microscópio ótico. A caracterização da faixa de existência de cada fase foi essencial tanto nos estudos reológicos quanto nas investigações de RMN.

Os espectros de RMN foram utilizados para observar a possível diferença de interação dos isômeros óticos *d* e *l* da alanina com a matriz colestérica. Comparações, inéditas, das variações do parâmetro de ordem com a temperatura e da semi largura da linha larga dos espectros de próton em função da temperatura sugerem o comportamento e o formato da micela.

Procurou-se organizar, de forma coerente e sistemática, as observações obtidas nas diferentes técnicas aplicadas a fim de caracterizar a mesofase colestérica biaxial.

Para melhor compreensão do texto fizemos uma divisão em capítulos. Começaremos com a apresentação dos conceitos básicos sobre cristais líquidos e introdução das idéias sobre o que são sistemas organizados e micelas. Também será feita uma exposição geral sobre cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos, introduzindo a nomenclatura utilizada, vocabulário básico necessário para a leitura de qualquer texto sobre o assunto.

A seguir discutiremos os aspectos teóricos essenciais à compreensão do trabalho. Apresentaremos primeiramente os fundamentos da teoria reológica, em seguida faremos uma exposição a respeito da teoria de RMN e, por fim, apresentaremos a técnica de microscopia ótica sob luz polarizada (MOLP), com a descrição de algumas texturas observadas.

A parte experimental será melhor explicitada na parte seguinte, incluindo a composição característica das mesofases estudadas (a composição específica estará descrita no apêndice A), os sistemas de acondicionamento das amostras e os equipamentos utilizados em cada técnica.

Posteriormente apresentaremos os resultados e discussões de cada tema abordado. Os resultados estarão separados pelas técnicas utilizadas e apresentados na sequência em que serão discutidos.

Finalizaremos a parte principal do texto com um resumo das conclusões discutidas ao longo do capítulo anterior.

Finalmente, a bibliografia utilizada será citada ao final de cada capítulo. As composições das amostras apresentadas no trabalho serão descritas no apêndice A.

Capítulo 1 - Introdução

1.1 - Sistemas Organizados

Sistemas com vários componentes têm sido largamente estudados, especialmente do ponto de vista termodinâmico e das aplicações tecnológicas. Os sistemas diferem muito entre si, abrangendo desde soluções diluídas ideais a soluções de polímeros regulares, enquanto o solvente varia de água a hidrocarbonetos pesados. Apesar disso, existe uma característica comum: não há microdomínios, as moléculas (íons ou agregados) do soluto e solvente misturam-se homogeneamente, devido à movimentação provocada pela agitação térmica. Estes sistemas ideais podem ser entendidos como uma mistura aleatória. Contudo, na vida prática, estes sistemas são uma exceção. Entender, controlar e manipular a morfologia dos fluidos complexos é um dos mais importantes objetivos atuais da ciência dos materiais.

Existe uma outra categoria importante, a dos sistemas organizados. A maioria deles é formada a partir de diferentes solventes, como solutos como sabões, detergentes, polímeros, proteínas, óleos etc. Devido à crescente importância tecnológica, estes sistemas têm sido bastante estudados. As características comuns a esse tipo de materiais são orientação, agregação e estruturação das moléculas do soluto e permitem-nos denominá-los de sistemas organizados.[01] Podemos classificar como sistema organizados as soluções micelares, as vesiculares, as de proteínas e também os cristais líquidos.

1.2 - Anfifílicos e Micelas

Moléculas anfipáticas possuem duas regiões com características elétricas distintas, uma de caráter hidrofóbico (cadeias hidrocarbônicas), outra com caráter hidrofílico (grupos iônicos ou polares).

Em soluções aquosas, de concentrações tipicamente menores que 0,01 mol L^{-1}, os anfifílicos atuam de acordo com suas características: os anfifílicos iônicos atuam como eletrólitos fortes, e os não iônicos, atuam como moléculas orgânicas simples. Mas quando a concentração é aumentada, formam agregados chamados micelas.[02]

As forças intermoleculares que desempenham papel principal para o processo de formação dos agregados, são as de van der Waals e hidrofóbicas, ligações sutis que mostram como estes sistemas são suscetíveis às condições impostas pelo meio. Os agregados só se formam se houver uma diferença nas energias de adesão e coesão entre as moléculas no estado agregado e no estado disperso.[03] A natureza hidrofílica da cabeça polar também exerce um importante papel na formação das micelas, pois impõe que a parte polar permaneça em contato com a água. Na região de interface estas forças competem: a carga eletrostática na superfície micelar tende a aumentar o tamanho das micelas, enquanto que a tensão na interface micelar tende a mantê-las as menores possíveis.[03]

No mesmo sentido das forças eletrostáticas repulsivas, atuam efeitos estéricos devido ao volume dos grupos das cabeças. A tensão na interface micelar é indiretamente controlada pela densidade de carga e pela repulsão eletrostática. A superfície livre da micela é determinada pela repulsão das cabeças polares. Qualquer efeito que diminua a repulsão permite a aproximação das cabeças e reduz a superfície livre. Temos então uma tendência de crescimento da micela com a diminuição da tensão interfacial.[04]

Concluimos que os agregados se formam quando houver diferença nas energias de adesão e coesão e esta diferença ocorrer no sentido favorável à formação.

A concentração mínima de anfifílico a partir da qual observamos a formação de micelas é chamada de concentração micelar crítica (cmc). Concentração micelar crítica é a concentração acima da qual as moléculas não mais se concentram na interface ar/solução e novas adições de anfifílico provocarão o agrupamento das unidades anfifílicas no interior da solução. Estes agregados são as já denominadas micelas.[02,05] A micela é um sistema dinâmico e um monômero dentro da micela tem tempo de residência da ordem de 10^{-5} s. Em concentrações próximas à cmc, em geral, as micelas são esféricas. Em altas concentrações elas se tornam anisométricas, isto é , elipsoidais ou cilíndricas . A forma dependerá da natureza das interações intramicelares.

Muitos sistemas coloidais utilizam as micelas como "sistema modelo". Entre as aplicações industriais e tecnológicas destacam-se a detergência, inibição de corrosão, lubrificação etc.

1.3 - Cristais Líquidos

A discussão sobre estados de agregação da matéria ainda é um tema em aberto. Podemos exemplificar com a verificação experimental recente do condensado de Bose-Einstein.[06]

A maneira mais simples para diferenciar os estados é tentar caracterizá-los através da forma de agrupamento dos componentes. Mais precisamente, a diferença está na energia de interação entre as unidades constituintes do material. A interação define ordens diferentes então podemos diferenciar as fases por um parâmetro de ordem.

Podemos resumir a situação dizendo que, no estado sólido, tem-se unidades constituintes mais rigidamente presas à estrutura, enquanto em líquidos ou gases temos um movimento desordenado das unidades. A invariabilidade das posições já não é mais observada, e o movimento pode chegar a ser caótico (em gases). No sólido, observamos uma alta ordem posicional e orientacional, enquanto que nos estados líquido e gasoso não temos, em geral, nenhum tipo de ordem.

Porém, alguns materiais, apresentam ordem estrutural intermediária aos estados sólido cristalino e o líquido isotrópico.[07] Estas fases intermediárias também são denominadas de mesofases.[05] Este estado, líquido-cristalino, apresenta anisotropia em suas propriedades óticas e eletro-magnéticas semelhantes às de um sólido cristalino anisotrópico e propriedades mecânicas, fluidez por exemplo, semelhantes aos líquidos.[03] Ou seja, apresenta a fluidez típica dos líquidos mas mantém uma certa ordem estrutural, característica de sólidos. Na figura 1.1 fazemos uma apresentação simplista dos graus de ordem dos estados da matéria.

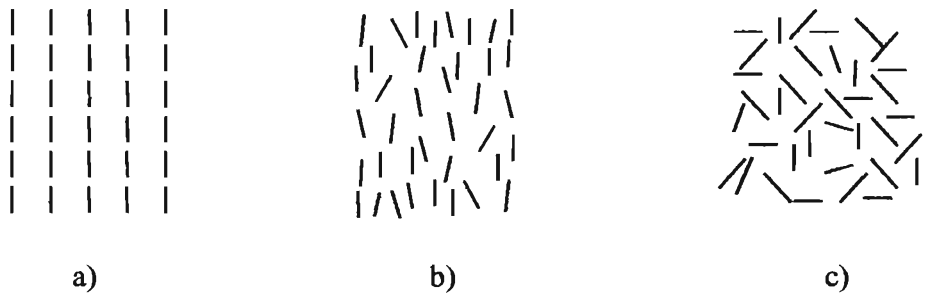


Figura 1.1 – Representação esquemática dos graus de organização da matéria
a) sólido b) cristal líquido c) líquido isotrópico.

Como a mesofase não possui uma orientação fixa de longo alcance, a ordem é descrita por uma média. Definimos uma direção preferencial de ordem (macroscópica) do arranjo, que apresentará propriedades por ser uma direção privilegiada – caracteriza a orientação média do eixo preferencial da molécula ou da micela, isto é, da unidade básica do cristal líquido. Essa direção é denominada diretor da mesofase ($\vec{n}$). A ordem do sistema pode ser descrita como uma função da média

dos ângulos formados entre as direções de orientação individual de cada unidade e o diretor. Esta função (denominada de parâmetro de ordem) é definida de tal forma que obtemos o valor máximo quando observamos o perfeito alinhamento das unidades constituintes com o diretor da mesofase, ou seja , esta função define o quanto de ordem está presente no material. Devemos, porém, prestar atenção ao artefato matemático que indica a menor ordem possível (distribuição randômica) coincidente com o ângulo médio correspondente a $54{,}74^0$ ("ângulo mágico").[08]

Tradicionalmente, o parâmetro de ordem (S) é definido como:

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

onde θ = ângulo entre o diretor e o eixo longo de cada unidade mesogênica.

Vamos, a seguir, apresentar algumas características estruturais básicas para observarmos as propriedades líquido-cristalinas, mesmo que possa haver exceções:

1. Os constituintes (moléculas ou micelas) devem ter uma estrutura alongada, para observarmos um eixo geométrico preferencial.
2. Os constituintes devem ter alguma rigidez ao longo do eixo maior, para haver a manutenção de algum grau de ordem.
3. Devem existir regiões com grupos polares ou polarizáveis gerando dipolo na estrutura.

Os cristais líquidos apresentam anisotropia ótica (as propriedades óticas dependem da direção nas quais são medidas) e birrefringência (dupla refração), exibindo padrões óticos característicos quando observados entre polarizadores cruzados.

As mesofases que apresentam um ordenamento posicional dos seus constituintes básicos mas não possuem ordem orientacional são conhecidos como cristais plásticos.[09]

A seguir apresentaremos os principais tipos de cristais líquidos, divididos em duas grandes categorias: termotrópicos e liotrópicos.

1.3.1 - Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são obtidos por aquecimento de determinadas substâncias puras cujas moléulas apresentam a geometria conveniente.[10]

Classificamos os cristais líquidos termotrópicos, de acordo com a estrutura em: nemáticos, esméticos e colestéricos[11], entre outros.

Os cristais líquidos termotrópicos nemáticos têm um arranjo das unidades constituintes no qual a direção mais alongada se dispõe paralelamente a uma dada

direção. Esta direção privilegiada é singular e é a denominada direção do diretor da mesofase. Este tipo de cristal líquido possui ordem posicional de curto alcance e ordem orientacional de longo alcance[05,07], ou seja podem se difundir com facilidade. Ao microscópio ótico polarizado observamos uma textura (ou imagem) de fios escuros sobre fundo claro.

Os cristais líquidos termotrópicos esméticos possuem além da ordem orientacional dos nemáticos, uma ordem posicional. As unidades constituintes estão dispostas em camadas e o alinhamento das extremidades é observado (ordem translacional). Os diversos tipos de esméticos são distingüíveis entre si pela disposição dentro das camadas. Ao microscópio polarizado podemos observar várias texturas, sendo comum o padrão poligonal.[12,13]

Os cristais líquidos termotrópicos colestéricos são formados a partir de unidades nas quais há grupos com atividade ótica (compostos quirais – compostos com capacidade de girar um componente da luz circularmente polarizada), que geram um arranjo estrutural em forma de hélice. Quando a própria unidade mesogênica possui a atividade ótica, chamamos o sistema de colestérico intrínseco. Quando adicionamos um soluto quiral (indutor de colestericidade) em uma mesofase nemática, definimos um colestérico induzido. As propriedades óticas e magnéticas dos sistemas intrínsecos e induzidos são semelhantes.

Nos cristais líquidos colestéricos existe um arranjo em camadas planas superpostas, dentro das quais a distribuição é do tipo nemático. Porém, quando comparamos planos consecutivos, verificamos que há uma rotação dos diretores. Percorrendo um eixo perpendicular às camadas observamos uma mudança contínua da direção do diretor através do meio. Podemos, assim, associar a forma de uma distribuição helicoidal a esta variação contínua. A esta hélice associamos um passo, que é a distância característica na qual se verifica a variação de 360^0 na direção do diretor.[10] Na figura 1.2 representamos a definição de passo.

Devido à presença de grupos com atividade ótica, podemos ter fases colestéricas dextro ou levotorcidas.

Ao microscópio polarizado, observamos texturas poligonais ou, se convenientemente orientado, um padrão de linhas paralelas (textura denominada "Chevron"- que será definida no capítulo 2).

Na figura 1.3 apresentamos um esquema das estruturas de algumas outras mesofases dos cristais líquidos termotrópicos.

Os tipos de cristais líquidos termotrópicos anteriormente apresentados são os mais comuns, mas além deles temos:

Nemáticos torcidos – possuem o mesmo arranjo estrutural dos colestéricos mas a hélice é formada pela ação externa de uma força e não espontaneamente.

Colunares – são fases formadas pelo "empilhamento" das unidades discoidais (e não alongadas), lembrando o formato de colunas. Não são fases facilmente formadas.

Fases cúbicas – Nesses sistemas as moléculas se ordenam de forma repetitiva, gerando uma cela unitária.[14,15] Estas fases só são observadas em sistemas que formam estruturas colestéricas e em uma estreita faixa de temperatura (tipicamente 1^0C), ou composição entre a transição de cristal líquido para fase isotrópica.

As mudanças de fase observadas podem ser enantiotrópicas ou monotrópicas:

- Mudança de fase enantiotrópica – quando a mudança de estado para líquido cristalino é reversível
- Mudança de fase monotrópica – quando a mudança de estado é irreversível.

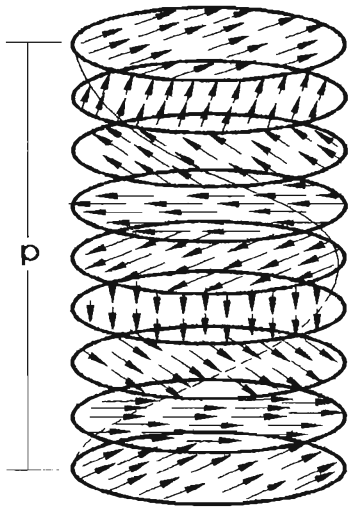


Figura 1.2 – Definição do passo no cristal líquido colestérico. As setas, em cada camada, indicam a direção do diretor.

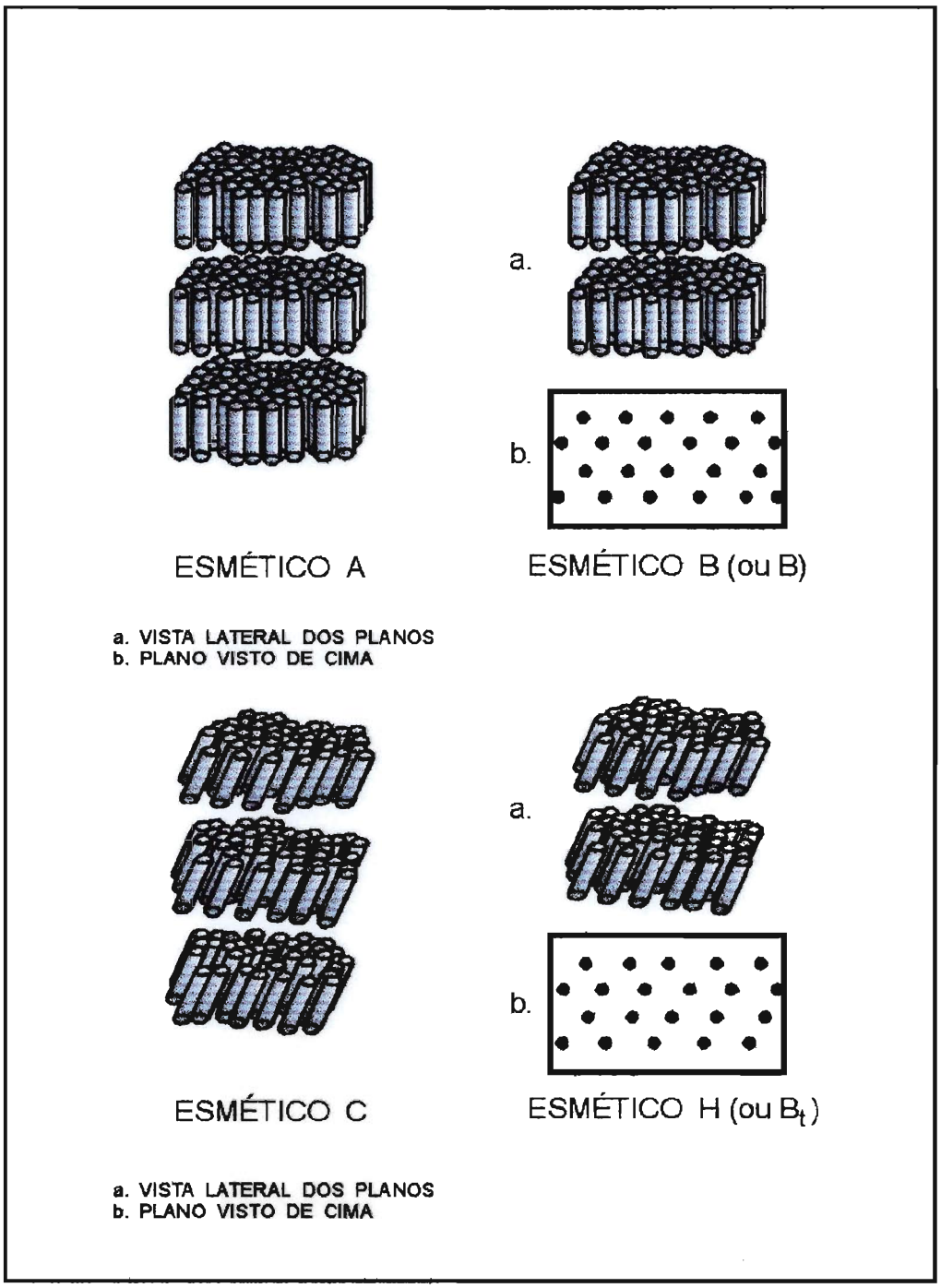


Figura 1.3 – Estrutura de mesofases termotrópicas esméticas

1.3.2 – Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos[16] são constituídos por dois ou mais componentes, que formam dispersões coloidais com características mesomórficas.

Sob a ação de um solvente adequado, as moléculas tendem a formar agregados, a partir da cmc.[17] Supondo um anfifílico típico, como o sabão laurato de potássio, em soluções diluídas as unidades anfipáticas tendem a se concentrar na interface ar/solução. Acima da cmc novas adições de sabão provocarão o surgimento das micelas.[05]

As micelas possuem um núcleo hidrofóbico, formado por cadeias parafínicas e uma parte polar na superfície, formada por grupos iônicos ou polares. Na figura 1.4, apresentamos um esquema do formato da micela.

Em sistemas ternários, constituídos por anfifílico/álcool de cadeia longa ou alcano/água, na presença de grande concentração de anfifílico e solvente orgânico, observa-se a formação de micelas invertidas ou reversas.[18] Neste caso, os grupos hidrofílicos ficam no interior da micela e as cadeias hidrocarbônicas se dispõem em volta desta região polar formando um anel lipofílico.

Tratando com sistemas liotrópicos, assumimos que as unidades constituintes não são mais moléculas mas sim, micelas.

A classificação dos cristais líquidos liotrópicos é semelhante à dos termotrópicos, ou seja, quanto à ordem temos: nemático, colestérico, hexagonal, lamelar (este último em analogia aos esméticos).

Na figura 1.5 esquematizamos estruturas dos vários tipos encontrados.

A fase lamelar é formada porque com o aumento gradativo da concentração de detergente as micelas tendem a crescer e a se aproximar. As forças de repulsão eletrostática tendem a afastá-las. Como o espaço é finito, o sistema se rearranja e a formação de estrutura em bicamadas (lamelas) infinitas (em relação ao porta-amostra) é favorecida porque é onde a separação entre elas é a maior possível, minimizando a energia total.

A transição de suspensão micelar (agregados finitos) para lamelas (agregados infinitos) ocorre quando as forças atrativas de van der Waals tornam-se as interações dominantes. Na fase lamelar, a água fica entre os grupos iônicos das camadas adjacentes e as cadeias parafínicas ficam em meio apolar, resultando em um sistema muito viscoso. A anisotropia desta estrutura torna a mesofase birrefringente.[19]

Na fase hexagonal (chamada de "mesofase infinita" porque as micelas são agregados muito grandes em relação as dimensões da micela convencional) formam-se camadas fechadas (os agregados formam um arranjo onde é distinta a região central da externa) que têm a forma de unidades cilíndricas[04], com os grupos iônicos, na superfície, em contato com a água. Estas formas cilíndricas formam arranjos hexagonais.[20]

A grande diferença entre mesofase finitas e infinitas, é que as finitas se orientam espontaneamente quando na presença de campo magnético[21], enquanto que as infinitas só se orientam em condições especiais, com uma sucessão de ciclos de aquecimento e resfriamento em presença de campo magnético.[22]

Diferentes fases são obtidas nos sistemas liotrópicos a partir de pequenas variações de concentração relativa, temperatura ou pressão.[23-25]

Por considerações de simetria[26], identificamos três tipos de fases nemáticas: uniaxial discoidal (N_D), uniaxial calamítica (N_C)[27] e biaxial(N_B)[28,29].

Nas fases nemáticas liotrópicas os estados $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ do diretor da fase são indistinguíveis devido a simetria.[07]

A classificação das fases nemáticas uniaxiais foi feita experimentalmente através da análise do sinal da anisotropia de susceptibilidade magnética[27], da birrefringência ótica[30] e da difração de raio X[31].

A fase nemática biaxial foi prevista, por considerações de simetria, no início dos anos 70[30,32], mas só foi observada experimentalmente em 1980[28]. Apesar do empenho dos grupos envolvidos nas pesquisas ainda não se chegou a um consenso sobre um método mais eficiente de caracterização da fase biaxial[33].

Nas mesofases liotrópicas colestéricas também identificamos três tipos: colestérica discoidal (Ch_D), colestérica biaxial (Ch_B) e colestérica calamítica (Ch_C).[25,34,35] Estas fases são obtidas a partir da adição de moléculas quirais às respectivas mesofases nemáticas ou pelo uso de anfifílicos intrinsicamente quirais.

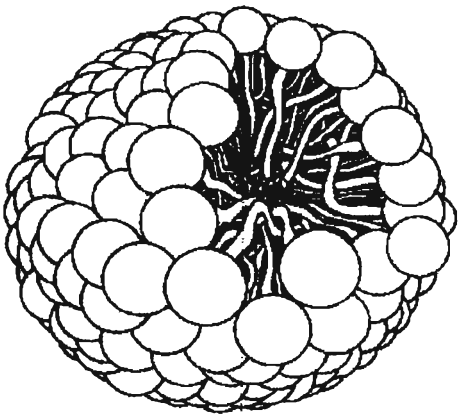


Figura 1.4 – Representação de uma micela em solução, região próxima a cmc.

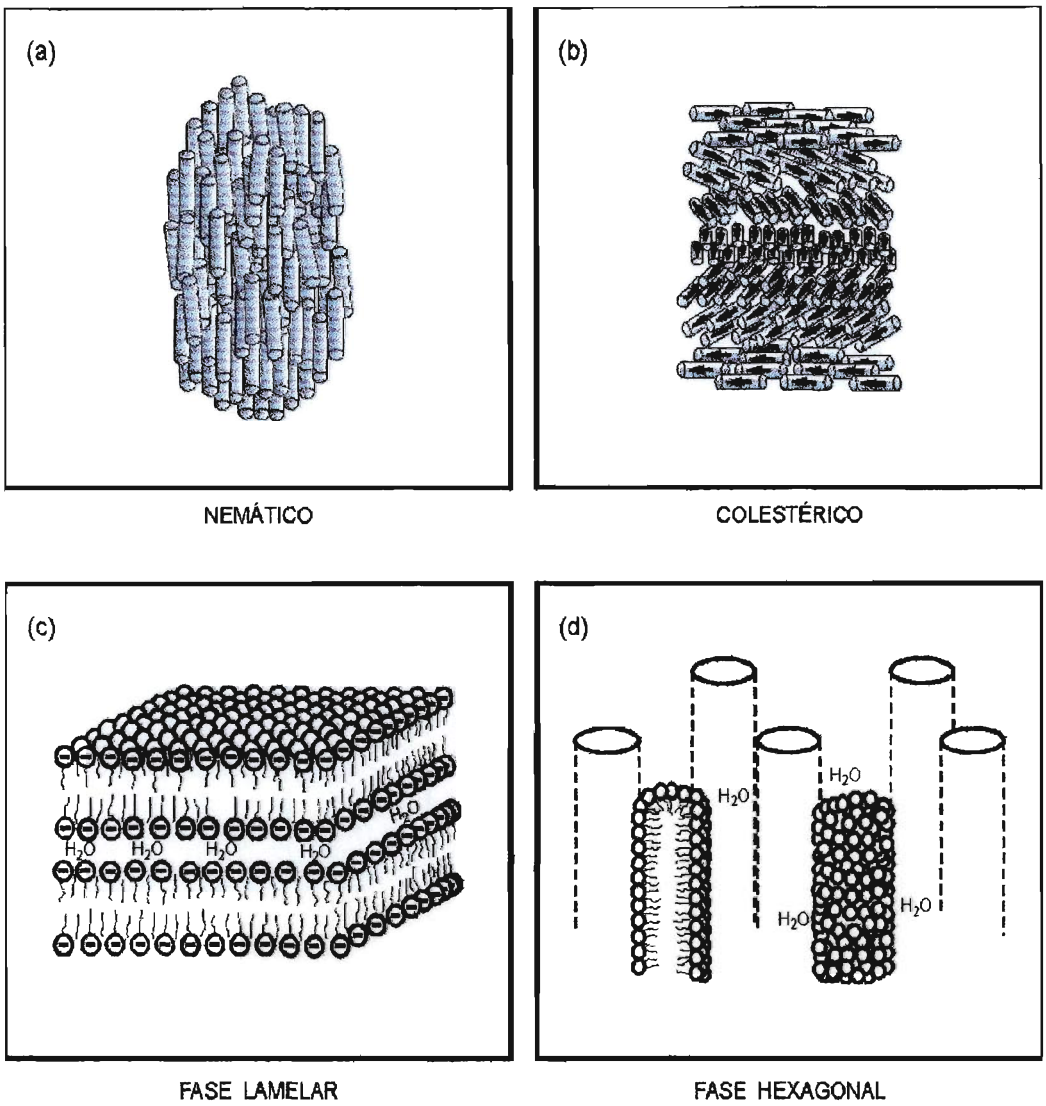


Figura 1.5 – Estrutura de cristal líquido liotrópico
a) nemático
b) colestérico
c) lamelar
d) hexagonal

Com o desenvolvimento do Kevlar^{R} (poli-p-fenilenotereftalamida) e do PET (polietileno-tereftalato), polímeros leves e resistentes, grande importância tem sido dada ao estudo de cristais líquidos poliméricos (materiais que combinam as propriedades dos polímeros e dos cristais líquidos), além dos termotrópicos e liotrópicos convencionais. Estas mesofases poliméricas são baseadas em estruturas hidrocarbônicas nas quais as unidades discóticas ou cilíndricas são inseridas como cadeias laterais ou fazem parte da própria estrutura. O estudo deste sistema é importante porque eles formam fibras que se ordenam espontaneamente, têm alto índice de cristalinidade, são leves e resistentes.[36,37] Na figura 1.6 colocamos a

representação da possível estrutura das mesofases poliméricas.

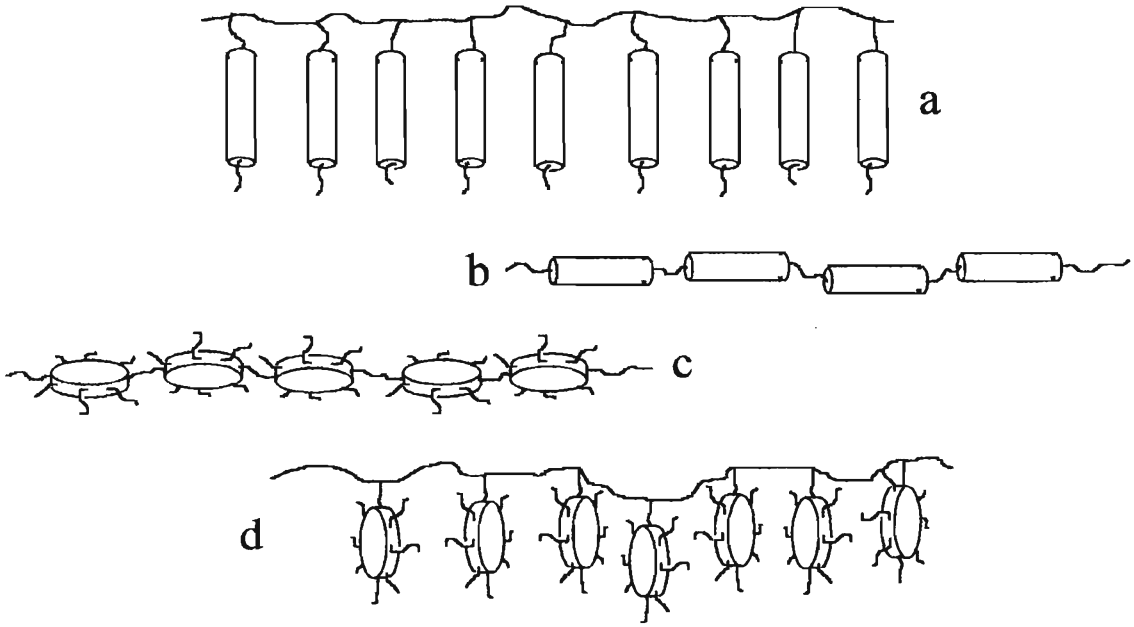


Figura 1.6 – esquematização da estrutura de cristais líquidos poliméricos. Em a) e b) observamos unidades monoméricas cilíndricas ou discóticas em c) e d), atadas diretamente ao esqueleto carbônico (letras b) e c)) ou na forma de grupos laterais (letras a) e d)).

1.3.3- Aplicações dos Cristais Líquidos

Devido às propriedades dos cristais líquidos, existe a possibilidade de mudanças nas propriedades macroscópicas através de perturbação externa, e de orientação de suas moléculas por interação com a superfície sobre a qual é colocado. Daí o grande interesse tecnológico. As aplicações dos cristais líquidos termotrópicos são as mais conhecidas do público, por serem de maior presença na tecnologia e não apenas de interesse acadêmico ou industrial. Por causa dos efeitos eletro-óticos os termotrópicos são utilizados em mostradores de relógios e calculadoras, painéis de automóveis, vídeos e televisores além de outros dispositivos eletro-eletrônicos. Os cristais líquidos termotrópicos são extremamente sensíveis à temperatura e mudam de cor, por isso também foram usados em termografia cutânea, termômetros etc.[36,38] Recentemente esta propriedade foi curiosamente utilizada, em uma comemoração na Royal Academic de Londres onde houve um desfile de modas no qual os tecidos eram confeccionados com material líquido cristalino micro emcapsulado. Estes tecidos refletiam diferentes cores em função da variação de temperatura do corpo da manequim.

A utilização de cristais líquidos poliméricos está associada ao uso do kevlar^{R}, que é empregado na fabricação de raquetes de tênis, coletes à prova de balas, chassi de automóveis.

Os cristais líquidos liotrópicos foram cogitados para extração de petróleo residual de poços esgotados. Numa composição água/óleo/tensoativo, formando mesofase, o petróleo é solubilizado e poderia ser então recuperado.[36]

Outro campo onde os cristais líquidos liotrópicos foram bastante utilizados foi em estudos por ressonância magnética nuclear (RMN).[38] Puderam ser usados como solventes em experimentos espectroscópicos[39-41], nos quais a fluidez e as caracterísitcas anisotrópicas são de grande utilidade.

Os cristais líquidos liotrópicos têm propriedades interessantes e potencialidade de utilização das mesmas. Algumas aplicações possíveis [42,43]:

- estabilização de emulsões e suspensões, impedindo a coalescência;
- preparação de soluções estáveis e homogêneas, com alta concentração mantendo a fluidez;
- solvente de soluções hidrófobas em meio aquoso;
- ajuste de viscosidade, sem adição de espessantes.

Do ponto de vista acadêmico os cristais líquidos são de grande interesse para químicos e físicos pois suas propriedades estruturais ajudam a entender o processo de ordenamento e transições de fase. Além do que podem ser utilizados como modelos de membrana, no que diz respeito às interações com a bicamada. Sob muitos aspectos, a membrana celular tem estrutura semelhante à dos cristais líquidos liotrópicos lamelares.

O estudo dos liotrópicos colestéricos é importante porque pode ajudar a esclarecer as interaçoes esteroespecíficas como as que ocorrem nos seres vivos e genericamente denominadas reconhecimento molecular. As moléculas que possuem importância biológica têm carbonos assimétricos. Na natureza estas moléculas existem, muitas vezes, em apenas uma das suas formas enantioméricas o que indica a formação preferencial de um dos isômeros óticos.

1.4 - Referências

1. SHINODA, K. *J. Phys. Chem.*,v.89,p.2429, 1985.
2. TANFORD, C. *The hydrofobic Effect*: formation of micelles and Biological Membranes. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 1973.
3. ISRAELACHIVILI, J.N. *Intermolecular and Surface Forces*. Londres: Academic Press, 1985.
4. ANGEL, M. et al. *Prog. Colloid. Polymer Sci.*,v.62,p.12, 1984.
5. CHANDRASEKHAR, S. *Liquid Crystals*. Cambridge: Cambridge University Press, 1980.
6. ANDERSON, H. et al. *Science*,v.269,p.198, 1995.
7. DE GENNES, P.G. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford: Clarendon Press, 1975.
8. SEELIG, J. *Quart. Rev. Biophy*,v.10,p.353, 1977.
9. PRIESTLEY, E.B. *Introduction to Liquid Crystals*. Nova Iorque: Plenum Press, 1979.
10. VANIN, J.A. *Propriedades Ópticas e Magnéticas de Liomesofases Colestéricas*. São Paulo, 1985. Tese (Livre-Docência) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
11. FRIEDEL, G. *Ann. Physique*,v.18,p.273, 1922.
12. SAUPE, A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*,v.7,p.59, 1969.
13. BROWN, G.H. *American Scientist*,v.60,p.64, 1972.
14. FINN, P.L., CLADIS, P.E. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*,v.72,p.107, 1981.
15. FINN, P.L., CLADIS, P.E. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*,v.84,p.159, 1982.
16. LAWSON, K.D., FLAUTT, T.J. *J. Am. Chem. Soc.*,v.89,p.21, 1967.
17. FORREST, B.J., REEVES, L.W. *Chem. Rev.*,v.81,p.1, 1981.
18. EICKE, H.F. *J.Coll. Interf. Sci.*,v.52,p.164, 1975.
19. HARTSHORNE, N.H. *Liquid Crystals and Plastic Crystals*. Londres: John Wiley and Sons, 1974.v.2.
20. LUZZATI, V., MUSTACCHI, H., SKOULIOS, A.E. *Disc. Faraday Soc.*,v.25,p.43, 1958.
21. CHEM, D.M., FUJIWARA, F.Y., REEVES, L.W. *Can. J. Chem.*,v.55,p.2396, 1977.
22. CHEM, D.M., FUJIWARA, F.Y., REEVES, L.W. *J. Phys. Chem.*,v.84,p.653. 1980.
23. KNISELY, W.N. *Phys. Rev. A*,v.34,p.717, 1986.
24. BOIDART, M., HOCHAPFEL, A., LAURENT, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*,v.154,p.61, 1988.
25. FIGUEIREDO NETO, A.M., LIÉBERT, L., GALERNE, Y. *J. Phys. Chem.*,v.89,p.3737, 1985.
26. FREISER, M.J. *Phys. Rev. Lett.*,v.24,p.1041, 1970.
27. RADLEY, K., REEVES, L.W., TRACEY, A.S. *J. Phys. Chem.*,v.80,p.174, 1976.
28. YU, L.J., SAUPE, A. *Phys. Rev. Lett.*,v.45,p.1000, 1980.
29. GALERNE, Y., FIGUEIREDO NETO, A.M., LIÉBERT, L. *J. Chem. Phys.*,v.87,p.1851, 1987.
30. ALBEN, R. *Phys. Rev. Lett.*,v.30,p.778, 1973.
31. GUINIER, A. *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. São Francisco: W.H. Freeman and Company, 1963.
32. RADLEY, K., SAUPE, A. *Mol. Phys.*,v.35,p.1405, 1978.

33. *Liquid Crystals Today*: Newsletter of the Internacional Liquid Crystal Society,v.7,n.4, p.13, 1997.
34. YU, L.J., SAUPE, A. *J. Am. Chem. Soc.*,v.102,p.4879, 1980.
35. FIGUEIREDO NETO, A.M., HELENE, M.E. M. *J. Phys. Chem.*,v.91,p.1466, 1987.
36. BROWN, G.H., CROOKER, P.P. *Chem. Eng. News.*,v.61,n.5,p.24, 1983.
37. THOMAS, L.D., ROTH, D.D. *Chemtech*,v.20,p.546, 1990.
38. REEVES, L.W. *Ciência e Cultura*,v.25,n.5,p.403, 1973.
39. SNYDER, L.C. *J. Chem. Phys.*,v.43,n.11,p.4041, 1965.
40. SNYDER, L.C., MEIBOOM, S. *J. Chem. Phys.*,v.47,n.4,p.1480, 1967.
41. MEIBOOM, S., SNYDER, L.C. *Accounts of Chem. Research*,v.4,n.3,p.81, 1971.
42. SCHAMBIL, F. *Aerosol e Cométicos*,v.7,n.37,p.12, 1985.
43. VANIN, J.A., ALCANTARA, M.R. *Química de Derivados*, v.241,p.8, 1987.

Capítulo 2 - Fundamentos Teóricos

2.1 - Reologia

A Reologia é um ramo da Física que teve como origem o interesse da Química e da Tecnologia por materiais fluidos e plásticos, e a necessidade de investigar e elaborar teorias para o comportamento mecânico desses materiais.

O primeiro registro de que se tem conhecimento referente ao estudo do comportamento dos fluidos data de 1540 a.C., no Egito, retomado depois pelos gregos e romanos. Os indianos desenvolveram um sistema que classificava algumas substâncias de acordo com temperatura, paladar e odor. No século XVIII Hooke afirmou que, em sólidos elásticos, a tensão é proporcional a deformação e Newton observou a relação entre a resistência ao fluxo e a taxa de cisalhamento em líquidos.

Podemos resumir a Reologia como o estudo da relação entre tensão aplicada e a deformação provocada por esta tensão [01] nos materiais deformáveis. Assim, tenta-se entender as relações entre fluxo e morfologia. Para colocar um sistema em fluxo temos que perturbar (destruir até) sua organização espacial e vencer o atrito gerado pelas partículas em movimento.

Quando se retira a força aplicada, as alterações provocadas durante a aplicação podem ser:

- **Prontamente recuperadas** (Instantâneas) – nesse caso, o material possui comportamento elástico, volta a forma original pela ação da energia armazenada durante o cisalhamento. É o comportamento de materiais ideais.
- **Irreversíveis** – nesse caso, o material possui comportamento viscoso, deforma-se, permanece na nova posição. A energia adquirida durante o cisalhamento é dissipada sob a forma de calor.

- **Parcialmente recuperadas** – nesse caso, o material possui um comportamento intermediário entre elástico e viscoso, ou seja, possui ambos comportamentos.

Na teoria da mecânica clássica a distinção entre sólidos deformáveis e líquidos é clara, tanto que existem duas leis para descrever o comportamento de cada um. Os sólidos possuem o comportamento elástico e obedecem a lei de Hooke, os líquidos se deforman inelasticamente e obedecem a lei de Newton.

A caracterização dos materiais, na prática, depende da escala de tempo envolvida na aplicação da força e na medida do deslocamento resultante. Mas a grande maioria dos fluidos possui o comportamento intermediário, chamado de viscoelástico [02], no qual parte da energia é armazenada e parte é dissipada sob a forma de calor.

2.1.1 - Definições

A reologia, sendo uma ciência física, utiliza hipóteses físicas sobre a relação entre força, deformação e tempo em pequenas regiões para estudar as deformações provocadas no corpo todo.

Nós supomos que o fluxo ocorre de modo laminar e não turbulento, ou seja, o fluxo ocorre em camadas, com espessura dh, e cada uma passa sobre a outra com uma velocidade dv, conforme figura 2.1.[03] Supomos um fluido que escoe por entre superfícies paralelas.

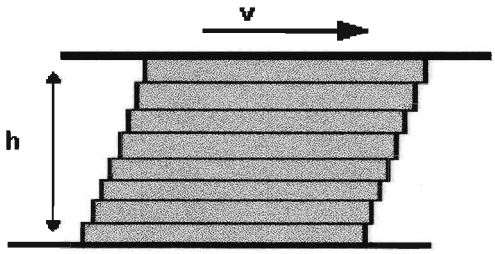
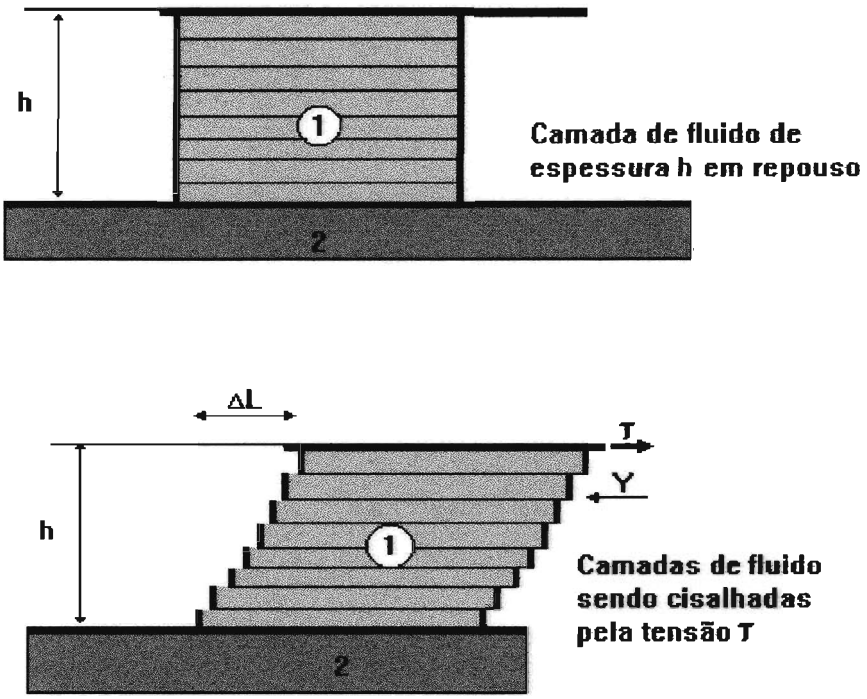


Figura 2.1 – Esquema de fluxo laminar, entre placas paralelas.

Os fluidos escoam se sujeitos a aplicação de uma tensão suficiente (figura 2.2). A tensão que provoca este escoamento é denominada tensão de cisalhamento:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (01)$$

onde: τ = tensão de cisalhamento = [N/m^2] = Pa
F = força = [N]
A = área = [m^2]



1- Camada de Fluido
2- Base fixa

onde: τ = tensão de cisalhamento
h = altura da camada
ΔL = deformação do corpo como resultado da tensão
Y = tensão de resistência ao fluxo

Figura 2.2 – Esquema do cisalhamento de uma amostra quando sujeita a uma tensão de cisalhamento.

Como o fluxo do fluido ocorre em camadas (quando em fluxo laminar) pode-se observar a variação da velocidade em cada camada. A velocidade é maior na camada que está em contato com a superfície em movimento, diminui à medida que nos afastamos dela, e tende a zero na camada próxima a superfície estacionária do encanamento.

Podemos definir a taxa de cisalhamento, D, como sendo a variação da velocidade do fluxo com a distância entre as superfícies (veja ilustração na figura 2.3):

$$D = \frac{dv}{dh} \quad (02)$$

onde: D = taxa de cisalhamento = [s^{-1}]
v = velocidade = [m/s]
h = altura = [m]

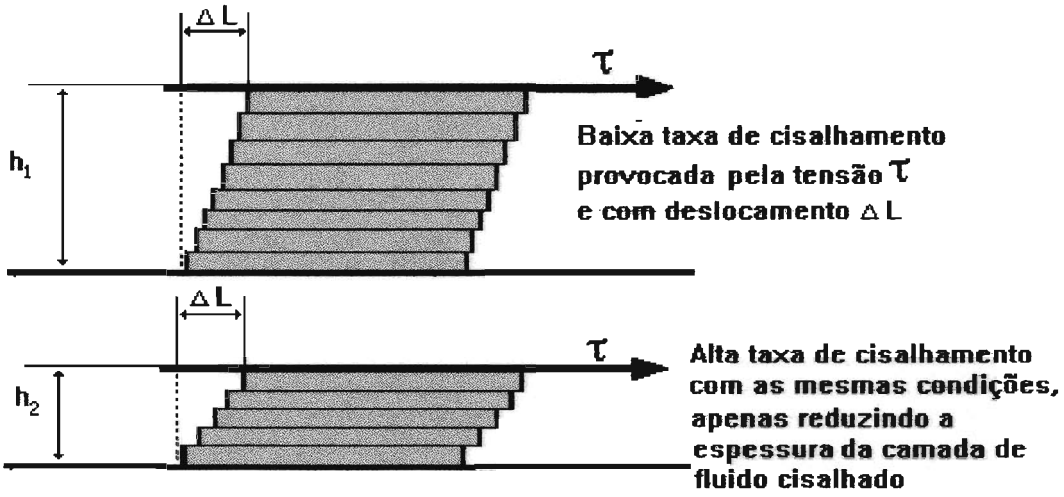


Figura 2.3 – Variação da taxa de cisalhamento com a variação da espessura do fluido.

A tensão de cisalhamento é a força que provoca um fluxo no fluido, enquanto a taxa de cisalhamento mede a propagação dessa força no seio, do fluido.[04] Ou seja, a taxa de cisalhamento é diretamente proporcional a tensão de cisalhamento.

Caracterizamos como líquidos newtoniamos os líquidos cujo comportamento obedece a equação de Newton para fluidos ideais:

$$S \propto \frac{d\gamma}{dt} \quad (03)$$

onde: S = tensão de cisalhamento = [Pa]
γ = deslocamento = [m]
t = tempo = [s]

Como D e S são proporcionais podemos concluir que:

$$D = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}$$

A equação 02 pode ser reescrita como:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h}$$

A definição matemática de viscosidade, que pode ser entendida como uma resistência contrária a tensão de cisalhamento, é obtida diretamente da equação de Newton:

$$S \propto \dot{\gamma}$$
$$S = \eta\dot{\gamma}$$

$$\eta = \frac{S}{\dot{\gamma}} \qquad (04)$$

onde η = viscosidade = [Pa.s]

Ou seja, no líquido newtoniano a viscosidade é uma invariante para a razão entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento, para cada fluido sob temperatura constante. A equação 04 é válida para fluxo laminar, fato que é comprovado experimentalmente.

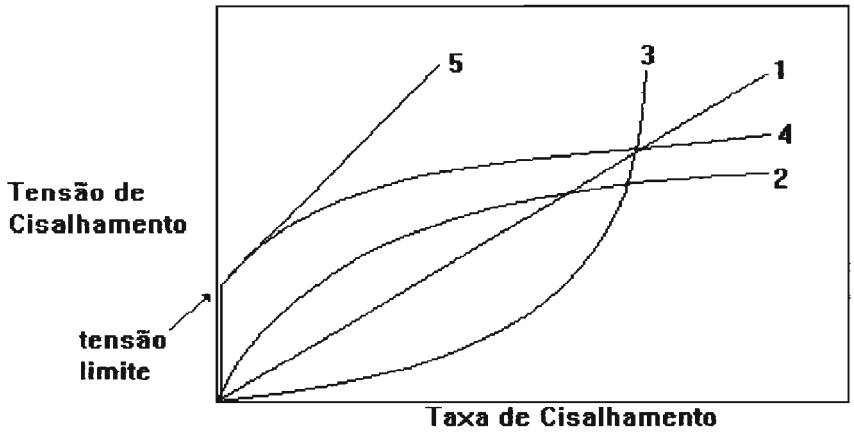
A viscosidade mede a resistência ao fluxo quando uma força externa é imposta a uma solução. Dessa forma, a viscosidade reflete as características e as forças de interação entre partículas.

2.1.2 - Comportamentos Reológicos [05]

O caminho mais simples para descrever o comportamento complexo do fluxo é estudar a curva taxa de cisalhamento em relação a tensão de cisalhamento ou viscosidade em relação a taxa de cisalhamento.

O comportamento dos fluidos é classificado pelas curvas características expressas graficamente nos reogramas, que são as curvas de escoamento do fluido. A correlação entre tensão e taxa de cisalhamento define o comportamento reológico do fluido. O reograma também pode ser chamado de curva de fluxo. Na figura 2.4 apresentamos os tipos de curvas observados.

1- Curvas de fluxo



2- Curvas de viscosidade

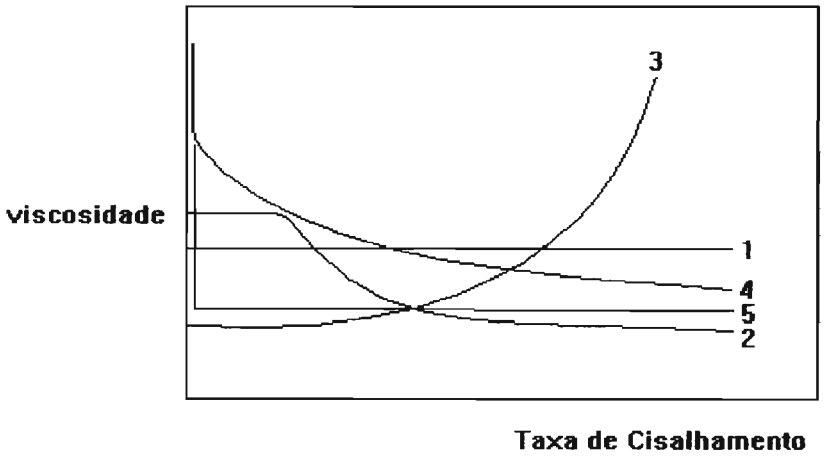


Figura 2.4 – Curvas de fluxo e viscosidade para comportamento característico de substâncias: (1) newtonianas, (2) pseudoplásticas, (3) dilatantes, (4) plásticas e (5) plásticas de Bingham.

2.1.2.1 - Fluidos Newtonianos

Os fluidos que obedecem a equação de Isaac Newton (equação 03) são chamados de ideais ou newtonianos.

Os gráficos mostram que, para uma dada temperatura, a viscosidade de um fluido newtoniano se manterá constante, ver figura 2.4.

2.1.2.2 - Fluidos não Newtonianos

A grande maioria dos fluidos, especialmente soluções concentradas, não apresentam o comportamento ideal. Como não obedecem a equação de Newton, são chamados de não newtonianos. Nestas condições aplica-se a equação:

$$\eta' = \frac{S^n}{\dot{\gamma}} \quad (05)$$

onde: n = índice de comportamento
η' = viscosidade aparente.

A viscosidade medida neste fluidos, a uma dada taxa de cisalhamento, é chamada de "viscosidade aparente", pois está relacionada à capacidade das partículas se deformarem e se orientarem mas não tem significado físico exato.

Dentro dos fluidos não newtonianos podemos observar dois comportamentos: um dependente da variação da taxa de cisalhamento, e outro dependente do tempo de ação do cisalhamento.

2.1.2.2.1 – Comportamento não Newtoniano dependente da variação da taxa de cisalhamento

Fluidos não newtonianos podem ser classificados em quatro tipos básicos dependendo do comportamento da viscosidade em relação a taxa de cisalhamento.

De modo geral, o comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para fluidos não newtonianos é representado pelo modelo da lei da potência:

$$S^n = k\dot{\gamma}$$

onde: S = tensão de cisalhamento
k = índice de consistência do material (viscosidade aparente)
$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento
n = índice de comportamento

Para n igual a 1 tem-se fluidos newtonianos, para n superior a 1 observamos o comportamento dilatante. Os fluidos pseudoplásticos são caracterizados pelo valor de n inferior a 1 (figura 2.4).

A) Fluido Pseudoplástico

São fluidos que mostram uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento.

É possível representar o seu comportamento pela relação da lei de potência, acima referida, representada pelo modelo de Ostwald-de Waele:

$$S^n = k\dot{\gamma}$$

A diminuição da viscosidade é consequência da orientação/organização das moléculas ou partículas. A tensão de cisalhamento inicial seria superior a necessária para manter o fluxo, então parte desta energia poderia ser deslocada para a "organização" do meio. Na figura 2.5 alguns processos e a organização resultante.

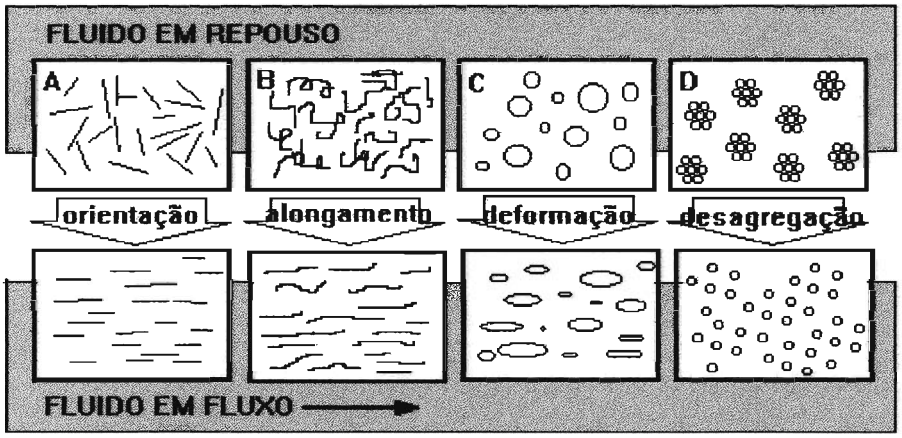


Figura 2.5 – Esquematização dos possíveis efeitos causados em sistemas sujeitos a uma tensão de cisalhamento.Exemplo de comportamento pseudoplástico.

Com o aumento da taxa de cisalhamento as partículas são gradualmente orientadas, passando por um ponto de equilíbrio e atingindo uma saturação.

Uma análise cuidadosa mostra que o líquido pseudoplástico tem comportamento similar ao de líquido newtoniano para baixa e alta taxas de cisalhamento, regiões I e III da figura 2.6 (primeira e segunda faixas newtonianas), sendo a determinação de baixa ou alta taxa de cisalhamento uma consideração um tanto arbitrária. Na região I observa-se que o movimento browniano mantém a distribuição aleatória das partículas/moléculas apesar dos efeitos da orientação inicial, até chegar a um ponto de equilíbrio. Quando a taxa de cisalhamento ultrapassa este ponto observa-se que a viscosidade cai devido a orientação do meio no sentido do cisalhamento (região II). Na região III novamente não observamos grandes mudanças na viscosidade porque

o limite de orientação é atingido, ou, em outras palavras, a amostra esta altamente orientada.

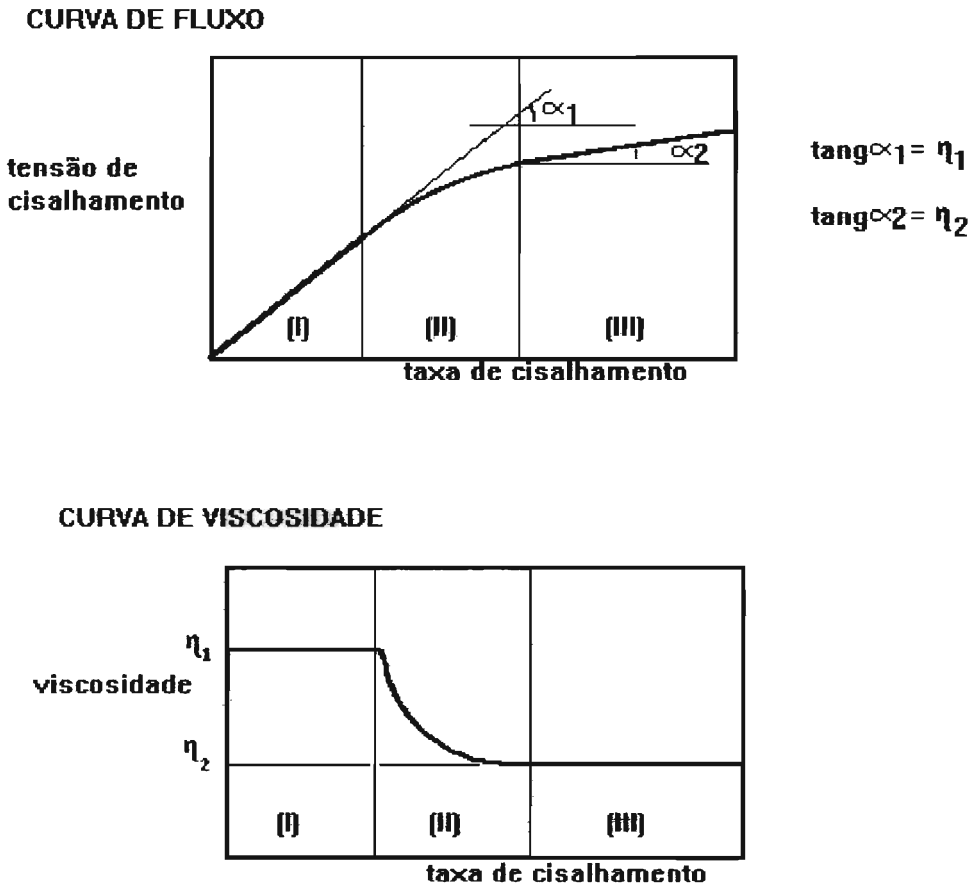


Figura 2.6 – Curvas de fluxo e viscosidade para um fluido pseudoplástico onde observamos as regiões: (I) primeira faixa newtoniana, (II) faixa de comportamento plástico e (III) segunda faixa newtoniana.

B) 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. Para tornar uma suspensão estável, as partículas têm que se recobrir com algo que

evite o contato entre elas. Nestes sistemas, o líquido tem a função de agir como lubrificante entre as partículas. Ao aumentarmos rapidamente a tensão as partículas são separadas e o líquido existente não é mais suficiente para lubrificar os pontos de contato. O efeito observado é a redução do movimento livre do fluido e o sistema se torna mais resistente à tensão. A figura 2.7 mostra a representação de como ocorre este comportamento.

A dilatância ocorre em situações especiais como a mistura de areia em água e suspensões concentradas de amido em solventes orgânicos.

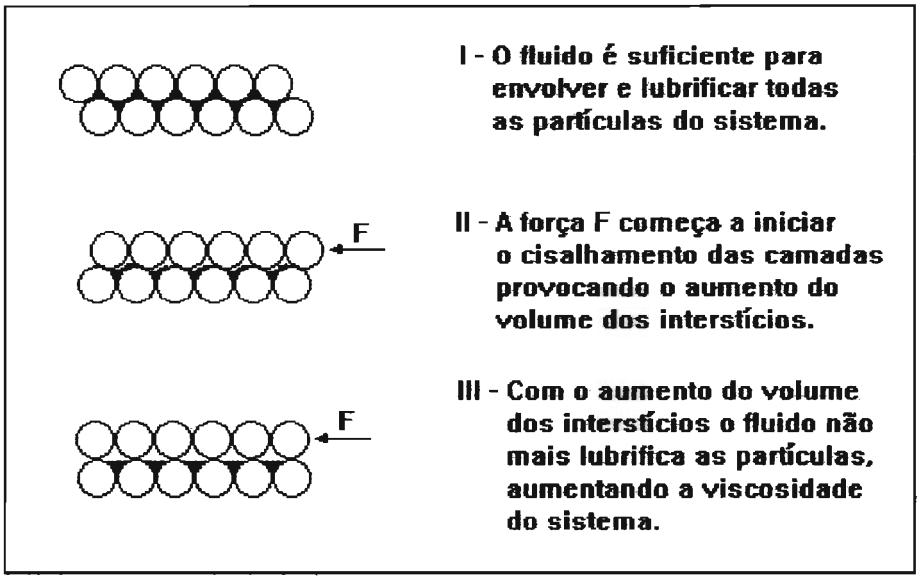


Figura 2.7 – Ilustração do aumento de viscosidade, exemplo de amostra com comportamento dilatante

A relação entre S e γ é usualmente representada pela a lei da potência com $n>1$.

C) Fluido Plástico

Este tipo de fluido apresenta uma resistência inicial maior ao fluxo, sendo necessária para começar a escoar a aplicação da chamada *tensão limite* ou *tensão de cedência*.

Este tipo de 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.

É representado pela lei de de Waele-Bingham:

$$k = \frac{(S - S_0)^n}{\dot{\gamma}}$$

onde S_0= tensão de cedência

Exemplos de substâncias que tipicamente apresentam esta tensão limite são as lamas de perfuração de poços de petróleo, gorduras, massas de batons, sorvetes indudtrializados etc.

D) Fluido Plástico de Bingham

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

Aplica-se, neste caso, a lei de Bingham:

$$k = \frac{S - S_0}{\dot{\gamma}}$$

Podemos reescrever a equação acima como:

$$S = S_B + \eta_{pl}\dot{\gamma} \qquad (06)$$

onde: S_B = campo de Bingham
η_{pl} = viscosidade plástica

É difícil classificar os fluidos como plásticos, pois não é possível determinar com exatidão se existe um valor de S_0 ou se não aplicamos a tensão por um tempo suficiente.

Exemplos de fluidos com este comportamento são os cremes dentifrícios à base de suspensões e as tintas à óleo.

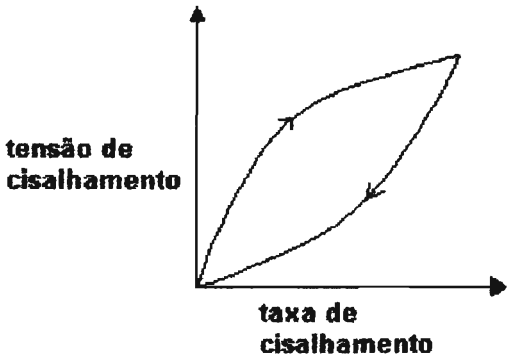
2.1.2.2.2 – Comportamento não Newtoniano dependente do tempo

Este tipo de comportamento é observado quando a viscosidade aparente depende não apenas da taxa de cisalhamento mas também do tempo de ação da tensão de cisalhamento. Se o comportamento do material é dependente do tempo é porque o tempo de relaxação do material é da mesma escala do tempo de observação do material. Estes sistemas apresentam grande resistência a deformação se estão em repouso. À medida que mantemos uma tensão aplicada esta resistência deixa de existir.[01]

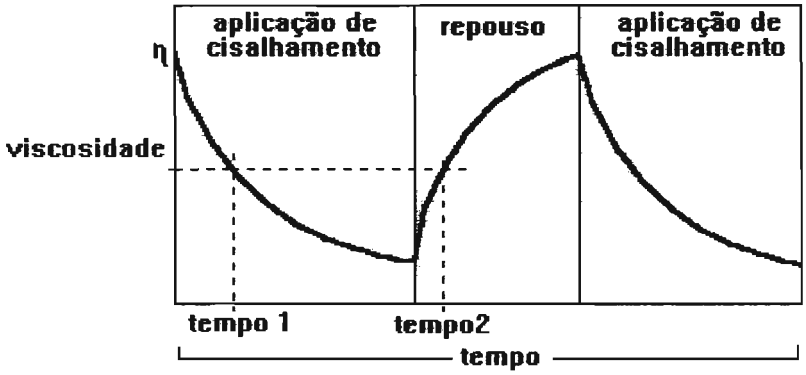
O sistema pode apresentar dois tipos de comportamentos dependentes do tempo:

A) Fluido Tixotrópico

A diminuição da viscosidade com o tempo de saturação da deformação de cisalhamento caracteriza o fluido tixotrópico, mantendo a taxa de cisalhamento e temperatura constantes. Este tipo de fluido tem como característica a capacidade de retornar ao valor da viscosidade inicial (superelasticidade), quando é retirada a tensão. O tempo necessário para este retorno ocorrer é dependente da natureza do fluido.



a)



b)

Figura 2.8 – Reograma característico de um fluido tixotrópico
a) histerese observada no reograma cíclico, taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento
b) reograma de tempo em relação a viscosidade, intercalado com tempo de repouso suficiente para recuperação da viscosidade

A área observada dentro da curva de fluxo (figura 2.8 a) depende da história anterior da amostra (e possivelmente da temperatura também). O material possui uma "memória reológica". A histerese observada torna imprecisa a definição que tixotropia é a redução da viscosidade com o tempo, pois nos pontos 1 e 2 (figura 2.8 b) temos o mesmo valor de viscosidade com tempos diferentes, torna-se melhor relacionar o comportamento como função da história anterior da amostra.[06]

B) Fluido Reopéxico

É o comportamento oposto ao tixotrópico: o valor da viscosidade aumenta em função do tempo, sob taxa de cisalhamento constante. É chamado também de tixotropia negativa.

O sistema reconhece o pré-cisalhamento da amostra e novamente observamos a histerese.

O comportamento reopéxico não é o mais comum. Normalmente, quando o distúrbio que provoca o aumento do valor da viscosidade é retirado, o sistema relaxará e voltará para o valor de viscosidade mais baixa.

2.1.2.2.3 – Mistura de Comportamentos Reológicos

Os fluidos podem apresentar misturas de comportamentos reológicos, dependência da variação da taxa de cisalhamento somada a dependência temporal.

Para fluidos pseudoplásticos observamos comportamentos reológicos diferentes nas diferentes taxas de cisalhamento. Em baixa e alta taxas de cisalhamento o comportamento do fluido pode ser caracterizado como newtoniano.

Podemos observar comportamento reológico diferente para distintas concentrações de um mesmo sistema. A baixas concentrações o comportamento se aproxima daquele do seu solvente enquanto que para altas concentrações começamos a observar interações entre as partículas, podendo chegar até a organização ou reticulação. A massa molecular dos compostos utilizados, a presença de ramificações longas também são fatores importantes que devem ser considerados.

A variação da temperatura também pode provocar alterações no comportamento reológico.

2.2 - Ressonância Magnética Nuclear

Apresentaremos um breve resumo desta técnica.

Para determinar o estado quântico do núcleo necessitamos especificar os quatro números quânticos. Nós trabalharemos principalmente com os seguintes números:
L = momento angular
I = número quântico de spin
m = número quântico magnético

A todo núcleo com spin $I \neq 0$ podemos associar um momento angular $\vec{L}$:

$$L = \sqrt{I(I+1)}\ \hbar \quad (07)$$

$$L_z = m_s \hbar \quad (08)$$

onde: L_z = momento angular na direção z
$\hbar$ = constante de Planck / 2π
m_s = número quântico magnético de spin

As componentes L_x e L_y não são quantizadas por causa do Princípio da Incerteza.

Da equação de Schroedinger, sabe-se que a energia total do átomo depende do número quântico principal (n), ou seja, tem-se vários estados com um mesmo valor de energia total. Este fenômemo é denominado degenerescência. Para eliminar este fenômeno aplicamos um campo magnético externo porque assim sua energia total dependerá de sua orientação espacial. O número quântico m_s determinará a orientação do vetor momento angular orbital do spin. Então podemos entender que ele determinará a orientação do momento angular. Analogamente, o momento angular de um núcleo poderá sofrer o efeito orientacional de um campo magnético.

O dipolo magnético, associado a um núcleo dotado de momento angular e $I \neq 0$, ficará sujeito a um torque que tenderá a alinhá-lo com o campo. Associado ao torque temos uma energia que é definida matematicamente como (08):

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (09)$$

onde: ΔE = energia potencial orientacional
$\vec{\mu}$ = vetor momento magnético de spin
$\vec{B}$ = vetor campo magnético aplicado

Estamos apresentando estes conceitos porque estudamos essencialmente o momento angular de spin e a energia por serem as duas grandezas que permanecem constantes quando aplicamos um campo magnético externo.

Pela teoria eletromagnética elementar calculamos o momento de dipolo magnético associado ao spin (μ), como sendo [07]:

$$\frac{\mu}{L} = \frac{e}{2m} \qquad (10)$$

onde: e = carga do elétron
m = massa do elétron

Podemos ainda reescrever a equação 10 em função de uma constante característica de cada núcleo [08]:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \qquad (11)$$

onde γ = razão magnetogírica

A energia de interação (efeito Zeeman) do núcleo (com $I \neq 0$) em campo magnético externo é a expressa na equação 09. Escolhendo B tal que a direção z coincida com a direção do campo aplicado ($B_z = B_0$) temos que:

$$E = -\mu_z B_0 \quad \text{então:}$$

$$E = -\gamma \hbar m_s B_0 \qquad (12)$$

As técnicas de RMN fundamentam-se na absorção seletiva de ondas de rádio pelas amostras imersas em campo magnético. Fornecendo energia externa ao sistema, obedecendo à regra de seleção $\Delta m = \pm 1$, induzimos as transições.[09]

A interação radiação eletromagnética/matéria obedece a condição de Bohr:

$$\Delta E = h\nu \qquad (13)$$

Comparando as equações 12 e 13 obtemos:

$$\nu = \gamma B_0 \qquad (14)$$

onde: ν = frequência de radiação

$$\gamma = \frac{\gamma}{2\pi}$$

Quando o valor da frequência aplicada ao sistema é o determinado pela equação 14 observamos uma interação coerente entre B_0 e o momento magnético nuclear, ou seja, tem-se a ressonância.

As técnicas de RMN são muito úteis para a Química pois núcleos de mesma espécie absorvem ou emitem radiação em diferentes faixas de radiofrequência,

dependendo da vizinhança do núcleo. O elétron girando em torno do núcleo, pode ser entendido como uma partícula magnética.[10] Então, concluimos que, o núcleo é afetado pelo campo magnético externo e também o gerado pelo movimento do elétron. Ou seja, o núcleo "sente" um campo efetivo que considera a blindagem causada pela vizinhança eletrônica. A condição de ressonância passa a ser[11]:

$$\nu = \gamma B_0 (1 - \sigma) \qquad (15)$$

onde σ = constante de blindagem da vizinhança eletrônica do núcleo.

2.2.1 - Parâmetros importantes fornecidos pela técnica de RMN:

a) Deslocamento químico (δ)

Os núcleos estão sujeitos ao campo externo aplicado e ao campo magnético local devido a eletrosfera. Esta interação do campo com a eletrosfera provoca alteração nos valores da frequência ν que satisfazem a condição de ressonância. O deslocamento químico é a medida desta variação. Em função da geometria da eletrosfera, o campo gerado pela corrente pode-se somar (efeito paramagnético) ou subtrair (efeito diamagnético) ao campo aplicado. Definimos, na prática, deslocamento químico como[12,13]:

$$\delta = \frac{H - H_p}{H_p} \text{ x } 10^6 \text{ ppm} \quad (16)$$

onde: H = campo efetivo "sentido" pelo núcleo $H = H_0(1 - \sigma)$

H_p = valor tomado do composto padrão (tetrametilsilano)

Outro fator que influencia no cálculo deste parâmetro é o solvente utilizado (11).

b) Acoplamento spin-spin indireto (J_{ij})

Refere-se à interação entre spins nucleares de uma mesma molécula via elétrons envolvidos nas ligações químicas. O momento magnético de um núcleo induz uma polarização nos elétrons de ligação que por sua vez interagem com o momento magnético do outro núcleo.[13,14]

Supondo dois núcleos *i* e *j* isentos de momento magnético, e os dois elétrons desemparelhados, podemos representar a função de onda como uma mistura em iguais proporções dos estados mostrados na figura 2.9:

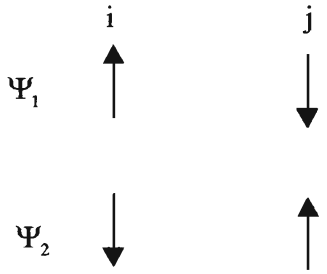


Figura 2.9 – Representação de dois núcleos isentos de momento magnético.

Mas se considerarmos o núcleo *i* com $I \neq 0$ e com spin nuclear apontando para cima, a situação se altera pois temos que satisfazer o princípio de exclusão de Pauli. Ou seja, um estado favorecido em relação ao outro. Teríamos um novo esquema[15], mostrado na figura 2.10:

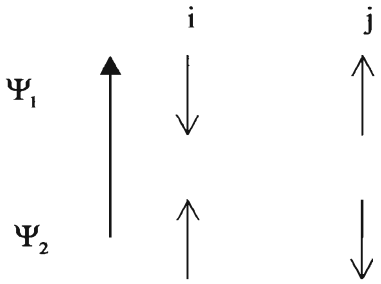


Figura 2.10 - Representação da influência do spin eletrônico.
onde: ↑ = spin eletrônico
↑ = spin nuclear

No exemplo da figura 2.10 o estado 1 seria favorecido. O núcleo *i* teria uma leve polarização, a qual induziria em *j* um pequeno campo.

c) Acoplamento spin-spin direto (D_{ij})

É uma interação internuclear que envolve diretamente os momentos dipolares de núcleos vizinhos.

Dois núcleos *i* e *j*, separados por uma distância r_{ij}, estão sujeitos a uma interação que é expressa por[16]:

$$D_{ij} = -\frac{\hbar\gamma_i\gamma_j}{2\pi}\frac{S_{ij}}{r^3_{ij}} \quad (17)$$

onde: $S_{ij} = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta - 1\rangle$ = grau de ordem do eixo internuclear em relação ao campo magnético aplicado.

θ = ângulo entre o vetor internuclear e o campo magnético aplicado.

γ_i e γ_j são as constantes magnetogíricas de cada núcleo.

Pela equação 17 deduzimos que só em materiais fluidos que têm os movimentos de suas unidades constituintes restringidos (meios anisotrópicos) determinamos D_{ij}. Em meios isotrópicos o valor médio do grau de ordem é zero em decorrência da livre movimentação das moléculas.

d) Tempos de relaxação (T_1 e T_2)[09]

A diferenciação destes dois tempos esta ligada ao estudo macroscópio da variação da magnetização macroscópica (M) da amostra, estando T_1 associado a M_z (relaxação longitudinal) e T_2 associado a M_x e M_y (relaxação transversal).

Definimos T_1 como o tempo de vida do spin que decai para o estado fundamental (tempo de relaxação spin-rede). É o tempo de retorno do estado de energia mais alto para um de menor energia, após a aplicação da frequência de ressonância.

O tempo de relaxação spin-spin, T_2, não envolve emissão de radiação. É o tempo ligado a distribuição aleatória do excesso de spins, responsáveis pela magnetização, pelo cone de precessão da magnetização macroscópica em torno do campo magnético B_0.

e) Desdobramento quadrupolar ($\Delta\nu_Q$)

Os núcleos com $I \geq 1$ apresentam assimetria de distribuição de cargas nucleares. Nestes casos temos além do momento magnético nuclear, o momento quadrupolar elétrico nuclear. Enquanto momentos magnéticos interagem com campos magnéticos, momentos quadrupolares interagem com gradientes de campos elétricos.[19]

Esta interação depende do ângulo formado entre o eixo principal do gradiente de campo elétrico e a direção do campo magnético aplicado, portanto também só aparece em sistemas anisotrópicos.

Quando $I \rangle \frac{1}{2}$, se levamos em conta apenas a interação quadrupolar, o Hamiltoniano é dado por[14,17]:

$$\mathrm{H}_Q = Z_e V_0 + \sum_j P_j \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} Q'_{jk} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right) + \ldots \qquad (18)$$

onde: j,k = 1, 2, 3 = x, y, z

Z_e = carga nuclear

V_0 = potencial eletrostático no centro de massa nuclear

P_j = momento dipolar elétrico

Q'_{jk} = tensor momento quadrupolar elétrico

$\frac{\partial V}{\partial x_j}$ = campo elétrico no núcleo

$\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k}$ = tensor gradiente de campo elétrico no núcleo

Considerando que o tensor gradiente de campo elétrico apresenta simetria rotacional e que seu eixo principal coincide com a direção da ligação do núcleo de $I \geq 1$ simplificamos a equação 18. Calculando os níveis de energia calculados a partir da teoria de perturbação de 1ª ordem (onde a energia do desdobramento quadrupolar é pequena em relação à energia Zeeman) obtemos a expressão[08,12]:

$$E = -m\hbar\gamma |B_0| + \frac{3e^2 Q_i q_i}{4hI_i(2I_i - 1)} \left[m^2 - \frac{I_i(I_i + 1)}{3} \right] \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \qquad (19)$$

onde: I_i = spin nuclear do núcleo i

B_0 = campo magnético aplicado

θ = ângulo entre eixo principal do gradiente de campo elétrico e B_0

eQ_i = momento quadrupolar nuclear do núcleo i

eq_i = gradiente de campo elétrico ao longo do eixo principal da ligação

Como já foi dito antes a média $\langle 3 \cos^2\theta - 1 \rangle$ em meios isotrópicos é nula. Consequentemente as duas transições possíveis são coincidentes e o espectro de deutério mostrará um singlete, como se vê na figura 2.11:

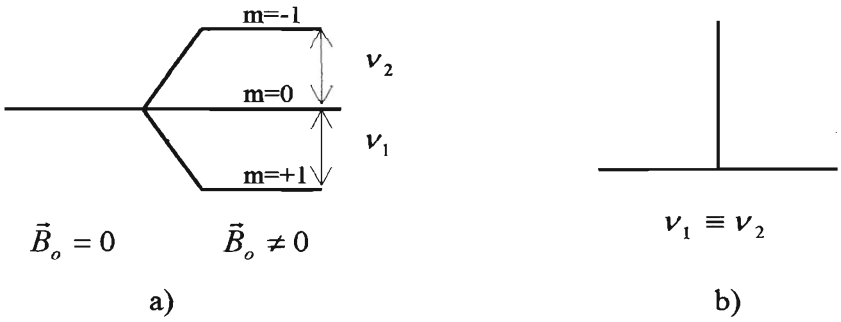


Figura 2.11 - diagramas de energia para o núcleo de deutério (I =1)
a) meio isotrópico b) perfil de espectro isotrópico

Em meios anisotrópicos os níveis de energia Zeeman sofrem perturbações devido à interação quadrupolar. Para o núcleo de deutério ($I = 1$) a equação 19 é reduzida a forma:

$$E = -m\hbar\gamma B_0 + \nu_D\left(\frac{m^2}{2} - \frac{1}{3}\right) \qquad (20)$$

onde ν_D = desdobramento quadrupolar de deutério

$$\nu_D = \frac{3e^2 Q_i q_i}{2h}\frac{1}{2}\left\langle 3\cos^2\theta - 1\right\rangle \qquad (21)$$

Neste caso as duas transições não são coincidentes dando origem portanto a um dublete, como mostrado na figura 2.12:

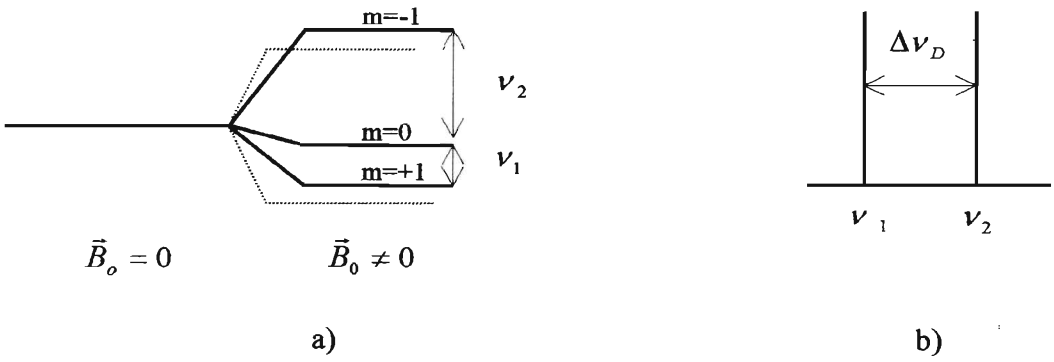


Figura 2.12 - diagramas de energia para o núcleo de deutério (I =1)
a) meio anisotrópico b) perfil de espectro anisotrópico

As frequências de cada membro do dublete são dadas por:

$$\nu_1 = \gamma B_0 - \frac{\nu_D}{2}$$

$$\nu 2 = \gamma B_0 + \frac{\nu_D}{2}$$

A separação entre os dubletes é a medida direta do desdobramento quadrupolar ($\Delta\nu_D$).

$$\Delta\nu_D = \nu_2 - \nu_1 = \nu_D \qquad (22)$$

Generalizando a expresão 21, desmembramos a orientação em dois componentes. Um deles se relaciona com o ângulo φ, entre o eixo da ligação C-D e o diretor da mesofase e o outro, ao ângulo Ω, entre o campo magnético e o diretor. Temos então que [18,19]:

$$\Delta\nu_D = \nu_D = \frac{3}{2}\frac{e^2 Q_i q_i}{h}\frac{1}{2}\left\langle 3\cos^2\varphi - 1\right\rangle \frac{1}{2}\left\langle 3\cos^2\Omega - 1\right\rangle \qquad (23)$$

Mas $\frac{1}{2}\left\langle 3\cos^2\varphi - 1\right\rangle = S_{zz}$. Chamamos S_{zz} de grau de ordem da ligação C-D em relação ao diretor da mesofase.

Para liomesofases calamíticas, onde o diretor se orienta paralelamente (Ω=0) ao campo B_0:

$$\Delta\nu_D = \frac{3}{2}\frac{e^2 Q_i q_i}{h} S_{zz}$$

Já em mesofases discoidais, a orientação do diretor é perpendicular ($\Omega = 90^0$) ao campo, então:

$$\Delta\nu_D = -\frac{3}{4}\frac{e^2 Q_i q_i}{h} S_{zz}$$

O espectro esperado para uma amostra na qual os diretores estão distribuídos ao acaso é chamado de Diagrama de Pó.

2.3 - Microscopia Ótica sob Luz Polarizada

Uma das técnicas mais utilizadas para investigar e analisar os cristais líquidos é a microscopia ótica sob luz polarizada (MOLP). Esta foi a técnica utilizada nos primeiros registros das propriedades óticas anisotrópicas das mesofases.

Classificamos os meios homogêneos em isotrópicos e anisotrópicos[20,21], considerando a dependência da velocidade de propagação da luz com a direção de propagação.

Sendo a luz uma radiação eletromagnética, associamos a ela campos elétricos e magnéticos cuja variação senoidal dá origem a fenômenos físicos que a caracterizam.

Sempre que a luz atravessa a superfície de separação entre dois meios de índices de refração diferentes podemos observar vários fenônemos dos quais nos interessam a reflexão e refração. Sempre que a refração e reflexão ocorrem, algumas direções de propagação da luz são privilegiadas. Apenas não temos direção preferencial quando a incidência é normal à superfície de separação.

Em meios isotrópicos (ou homogêneos) a velocidade da luz não varia com a direção de propagação. Quando se propaga entre dois meios distintos, o feixe de luz satisfaz a equação de Snellius-Descartes:

$$\frac{\operatorname{sen}\alpha}{\operatorname{sen}\beta} = cte \qquad (24)$$

onde: α = ângulo do feixe incidente com a normal à superfície entre os meios
β = ângulo do feixe transmitido com a normal à superfície entre os meios

ou

$$n_r \operatorname{sen} r = n_i \operatorname{sen} i \qquad (25)$$

onde: n_r e n_i são os índices de refração dos meios considerados
i e r são os raios incidente e refratado respectivamente.

Ao incidir sobre um meio anisotrópico o feixe de luz não polarizado se divide em dois, chamados ordinário e extraordinário, fato ilustrado na figura 2.13. Os dois feixes são linearmente polarizados se não incidirem paralelamente ao eixo ótico do cristal.

A luz é definida como linearmente polarizada (ou plano polarizada) quando observamos um plano de polarização do campo elétrico (e consequentemente do magnético) dizemos, coloquialmente, que os campos "vibram"em uma única direção.

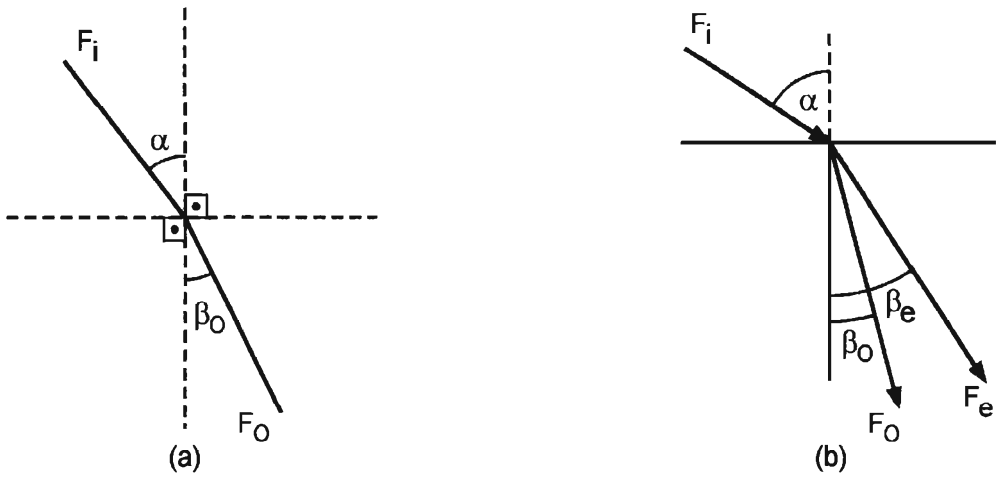


Figura 2.13 – Propagação de luz nos meios isotrópico e anisotrópico
a) f_i e f_o são os feixes incidente e refratado respectivamente, α e β_o são os ângulos do feixe incidente e refratado com a normal à superfície
b) f_o e f_e são os feixes ordinário e extraordinário respectivamente, β_o e β_e são os ângulos entre a normal e o feixe ordinário e extraordinário respectivamente

2.3.1 - Meios Birrefringentes

Em meios isotrópicos o índice de refração é invariante em todas as direções consideradas. A superfície de propagação da luz adquire, normalmente, a configuração esférica. O feixe obedece portanto a equação de Snellius-Descartes (equação 24).

Já em meios anisotrópicos, a velocidade de propagação da luz depende da direção analisada. Estes meios também são chamados de birrefringentes e são classificados em uniaxiais (um eixo ótico) e biaxiais (dois eixos óticos). Eixo ótico é a direção ao longo da qual a velocidade de propagação da luz é igual para os raios ordinário e extraordinário.

Quando a luz incide sobre um material anisotrópico uniaxial (caso mais simples), o feixe luminoso se divide em dois feixes linearmente polarizados (raio ordinário e extraordinário). O feixe ordinário obedece a equação de Snellius-Descartes, tem plano de polarização perpendicular ao eixo ótico e frente de onda esférica. O feixe extraordinário não satisfaz a equação de Snellius-Descartes, tem plano de polarização perpendicular ao plano de polarização do feixe ordinário e frente de onda representada por um elipsóide de revolução.[20-22] Estas duas frentes de onda se tangenciam em dois pontos, que ligados determinam a direção do eixo ótico do sistema.

Em um meio anisotrópico biaxial, o feixe de luz linearmente polarizado se divide em dois feixes e nenhum deles obedece a lei de Snellius-Descartes, as duas frentes de onda são representadas por elipsóides de revolução.[20]

A birrefringência (Δn) de um material uniaxial é definida como sendo a diferença entre os índices de refração do raio extraordinário e ordinário:

$$\Delta n = n_e - n_o \qquad (26)$$

2.3.2 - Texturas Observadas em Cristais Líquidos

Textura é definida como sendo o padrão característico e repetitivo de um sistema líquido cristalino observado sob luz polarizada. Textura é a imagem visualizada da fase do cristal líquido quando observada em microscópio de luz polarizada. É o meio mais simples de caracterizar o sistema.

Os defeitos de ordenamento e a simetria macroscópica determinam a textura da fase. Para que a observação seja clara é preciso que a espessura da amostra seja pequena por isso, normalmente, utilizamos capilares planos (de paredes paralelas), da ordem de 200 μm de espessura.

As texturas mais importantes e comuns associadas aos cristais líquidos são três:

a- Textura "Schlieren" de uma fase nemática
b- Textura homeotrópica ou pseudo-isotrópica
c- Textura "Chevron"

2.3.2.1 – Textura "Schlieren"

O nome nemático é de origem grega e se relaciona etimologicamente a fio. Esta textura tem aparência de filamentos escuros que se cruzam em determinados pontos (chamados de núcleos). É a textura mais comumente observada para termotrópicos.

Observamos a textura nemática quando há "defeitos" na orientação, com o surgimento de microdomínios.[08,23] Também observamos esta textura em amostras colestéricas de baixa torção.

2.3.2.2 - Textura homeotrópica

Sob determinadas condições de orientação conseguimos posicionar os eixos óticos das micelas paralelamente à direção de propagação da luz. Desta maneira

observamos um campo escuro, quando colocamos a amostra entre polarizadores cruzados.

Se a amostra esta bem orientada não observamos variação na intensidade de luz quando giramos a amostra em torno da direção de propagação da luz.

O termo pseudo-isotrópico foi utilizado por Lehmann[24] para evidenciar que o padrão observado seria o correspondente ao de uma amostra isotrópica.

2.3.2.3 - Textura "Chevron"

Esta textura é observada em cristais líquidos colestéricos[25] orientados com o eixo da hélice perpendicular a direção de propagação da luz. É a textura mais simples de se reconhecer. Ocorre a formação, com espaçamento regular, de linhas claras e escuras alternadas. É fácil a visualização se utilizarmos a "notação de alfinetes" de Kleman[26], representada na figura 2.14. Os alfinetes representam diretores com ângulos variando entre 0^0 e 90^0. Ao observar a amostra temos uma sequência de linhas escuras que correspondem aos diretores perpendiculares ao eixo ótico e linhas claras (de brilho máximo), com diretores paralelos ao eixo ótico. As posições intermediárias do diretor apresentam brilho intermediário.

A rotação completa do diretor ao longo do eixo é denominada de passo. Esta medida pode ser feita diretamente no MOLP através do micrômetro da ocular, devidamente calibrado.

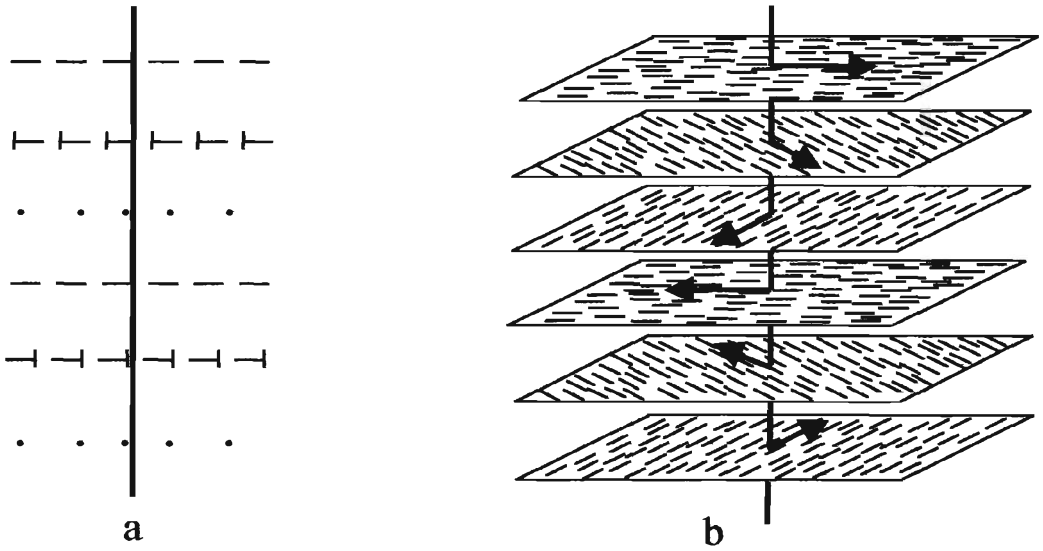


Figura 2.14 – a) notação de alfinetes de Kleman para representar a posição dos diretores na hélice colestérica b).

Os cristais líquidos também apresentam arranjos mais complicados dos diretores, originando padrões óticos mais elaborados. Estes padrões são extremamente dependentes da orientação e de possíveis defeitos. Alguns exemplos são: focais cônicas, texturas poligonais ou em leque ("fan like textures"), estrias oleosas ("oily streaks").

As fase liotrópicas colestéricas discótica e biaxial são diferenciadas pela presença ou não do homeotrópico (faixa escura). Na fase biaxial não há a observação do homeotrópico enquanto que na fase discótica ele se faz presente. Mesmo com a rotação de 45^0 da amostra, ele não desaparece. O homeotrópico é observado não nas faixas paralelas da textura "chevron", mas no interior destas faixas, na região de brilho máximo.

2.4 - Referências

1. HUNTER, R.J. *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford: Oxford University Press,1993.
2. VINOGRADOV, G.V., MALKIN, A.Y. *Rheology of Polymers*. Moscou: Mir publishers, 1980.
3. BAYER Farben Revue.*Textile Printing Auxiliares*,v.17,p.76, 1969.
4. DALTIN, D., ALCANTARA, M.R. *Química Nova*,v.19,n.03,p.320, 1996.
5. SCHRAMM, G. *Introduction to Pratical Viscosimetry*. Gebruder Haake Catalog, 1989.
6. DALTIN, D. *Estudo dos parâmetros físico químicos da estamparia têxtil com corantes reativos visando a substituição dos espessantes nas formulações de tintas*. São Paulo, 1996. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de concentração: Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
7. EISBERG, R., RESNICK, R. *Física Quântica*. Rio de Janeiro: Ed. Campus Ltda, 1974.
8. VANIN, J. A. *Propriedades ópticas e magnéticas de liomesofases colestéricas*. São Paulo, 1985. Tese (Livre – Docência) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
9. GIL, V. M. S., GERALDES, C.F.G.C. *Ressonância Nuclear Magnética*: Fundamentos, métodos e aplicações. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
10. ESMLEY, J. W., LINDOM, J. C., *NMR Spectroscopy Using LC Solvents*. Oxford: Pergamon Press, 1975.
11. FELIPPE JÚNIOR, O. *Estudo do processo de colesterização em cristais líquidos liotrópicos*. São Paulo, 1995. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de concentração: Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
12. PAOLI MONTEIRO, V. R. *Sítios, bicamadas e colestericidade em cristais líquidos liotrópicos aquosos formados por micelas finitas de anfifílicos*. São Paulo, 1981. Tese (Doutorado em ciência, área de concentração: Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
13. POPLE, J.A.; SCHNEIDER, W. G., BERNSTEIN, H. J. *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*. Nova Iorque: McGraw Hill Book Company Inc ,1959.
14. SLICHTER, C. P. *Principles of Magnetic Resonance*. Nova Iorque: Harper and Row, 1963.
15. RAMSEY, N. F., PURCELL, E. M. *Phys. Rev* .,v.85,p.143, 1952.
16. SNYDER, L. C. *J Chem Phys*.,v.43,p.4041, 1965.
17. COHEN, M.H., REIF, F. *Solid State Phys*.,v.5,p.321, 1957.
18. RADLEY, K., REEVES, L. W., TRACEY, A. S. *J Phys Chem*.,v.80,p.174, 1976.
19. SEELIG, J. *Quart. Rev. Biophy*.,v.10,p.353, 1977.
20. WAHLSTROM, E.L. *Cristalografia Óptica*. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico SA e Edusp, 1969.
21. BOHR, M., WOLF, E. *Principles of Optics*. Londres: Pergamon Press, 1980.
22. SANT'ANA, Z.A. *Transições de fase nemática e colestérica uniaxial-biaxial em um sistema liotrópico sem álcool*. São Paulo, 1992. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de concentração: Física do Estado Sólido) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
23. SAUPE, A., "*J. Coll. Interf. Sci*.,v.58,n.3,p.549, 1977.

24. HARTSHORNE, N.H. *Liquid Crystals and Plastic Crystals.* Nova Iorque:.John Wiley and Sons, 1974.v.2.
25. GENNES, P.G. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford: Clarendon Press, 1975.
26. KLEMAN, M. *Liquid Crystals and Plastic Crystals*. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 1974.v.1.

Capítulo 3 - Técnicas e Arranjos Experimentais

3.1 – Mesofases Estudadas

3.1.1 – Amostras utilizadas nas medidas reológicas

Utilizamos os seguintes constituintes básicos, com as concentrações em porcentagem molar de cada componente, na preparação das mesofases:

Tabela 3.1 – Composição básica da amostra utilizada nas medidas reológicas, composição expressa em porcentagem de fração molar.

Componentes	Amostra nemática	Amostra colestérica
Laurato de potássio	4,60	4,60
Cloreto de decilamônio	0,69	0,69
Água	94,71	94,70
Brucina		0,01

Foram várias as amostra utilizadas mas neste capítulo optamos por apresentar a composição básica. No apêndice A apresentaremos a composição exata de cada amostra, em porcentagem de fração molar.

Os reagentes foram preparados e recristalizados no laboratório de cristal liquido do Instituto de Química, exceto a brucina heptahidratada que foi cedida pelo laboratório de Química do IFUSP.

3.1.2 – Amostras utilizadas nas medidas de RMN

Utilizamos basicamente os mesmos componentes, apenas adicionando um composto como molécula teste, a alanina.

Tabela 3.2 – Composição básica da amostra utilizada nas medidas espectroscópicas, composição expressa em porcentagem de fração molar

Componentes	Amostra Colestérica
Laurato de potássio	4,59
Cloreto de decilamônio	0,69
Água	94,47
Brucina	0,016
dl alanina	0,17
l alanina	0,08

O composto *dl* alanina e *l* alanina são comerciais provenientes da empresa Aldrich Chemical Company, Inc. A *dl* alanina deuterada foi preparada pela Profa. Dra. Ana Maria Galvão Pereira, durante seu doutoramento neste laboratório.

Utilizamos o composto *dl* alanina deuterada na posição alfa em algumas amostras, para uma eventual possibilidade de obtenção de espectros de deutério. Nestas amostras substituimos a *dl* alanina por *dl* alanina deuterada, na mesma proporção. Alguns espectros de deutério de amostras assim preparadas foram obtidos, mas eram tão simples que não forneceram informações adicionais.

3.2 – Preparo das mesofases

As amostras foram sempre preparadas por pesagem dos componentes diretamente no tubo de ensaio. Após a pesagem, os tubos tampados e selados com parafilme, eram agitados e centrifugados alternadamente até homogeneização da amostra. Fazíamos uma verificação inicial da natureza das fases, via visualização entre polarizadores cruzados.

Para as medidas óticas, acondicionamos a amostra em capilares planos de 0,2mm (provenientes da "Vitro Dynamics Inc."). Os capilares foram preenchidos por sucção das amostras utilizando uma bomba de vácuo. A vedação das extremidades dos capilares foi feita com parafilme, fita de teflon e novamente parafilme, para evitar evaporação e contato da amostra com a água.

3.3 – Orientação e Observação

Os capilares foram submetidos ao campo de um ímã permanente de 1,42 T (parte de um antigo espectrômetro de RMN Perkin Elmer modelo R-10). Uma vez orientadas, os capilares eram transferidos para um dispositivo (descrito a seguir) onde controlávamos e mantínhamos a amostra alinhada através de dois ímãs permanentes, fixos no dispositivo (campo magnético de 500 Gauss). A luz pode ser polarizada por sucessivas reflexões mas a maneira mais simples é a utilização de polarizadores (filtros). Estes filtros deixam passar apenas certos componentes da luz com determinada direção de polarização, obtemos então a luz plano polarizada. Este dispositivo foi acoplado a um microscópio polarizado, de onde observávamos a textura, os passos e registrávamos as fotomicrografias.

3.4 – Equipamentos

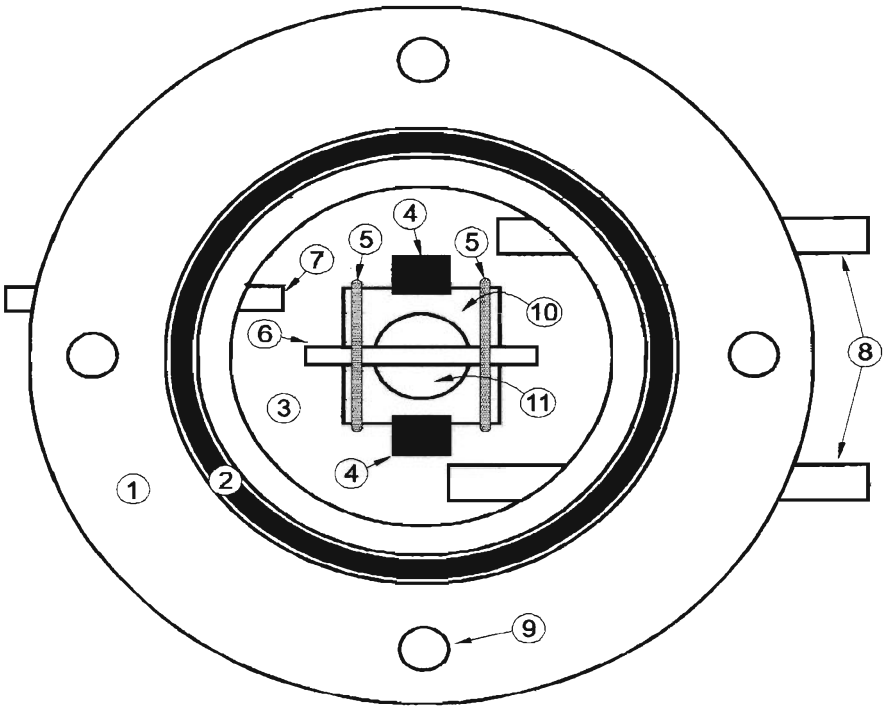
3.4.1 – Microscopia Ótica sob luz Polarizada

A platina termostatizada foi construída na oficina do Instituto de Química para possibilitar a identificação das fases existentes e determinar as temperaturas de transição.

Este acessório consiste de um recipiente raso de nylon, com tampa, no qual acoplamos um termômetro e dois pequenos ímãs, além de dois canos para entrada e saída de água de comprimentos diferentes para garantir a circulação de água dentro da platina. A tampa é fechada com quatro parafusos, possuindo também um anel retentor (O'ring) para garantir a vedação. Foram feitos orifícios, para passagem de luz, tanto na parte de baixo como na tampa do porta amostra. Nestes orifícios colocamos lâminas de vidro fixadas com cola de silicone, para garantir a vedação. Dois pequenos imãs (500 G) foram adaptados e colados ao lado da lâmina de vidro na partes de baixo do recipiente, para manter a orientação da amostra. Como o capilar fica imerso em água colocamos duas presilhas de borracha para fixação da posição do mesmo. O esquema do dispositivo esta apresentado na figura 3.1.

A termostatização era feita por um banho, modelo Brookfield TC-500, com controle de temperatura com precisão de $0,1^0C$. A estabilização da temperatura, deste banho, é rápida. Foi observado que se ocorrer uma variação de temperatura de $0,5^0C$ é necessário, aproximadamente, dois minutos para haver a estabilização.

O recipiente termostatizado foi então adaptado a um microscópio ótico (Zeiss modelo universal) com câmara fotográfica acoplada.[01] Foi possível então observar e fotografar a textura das amostras, determinar as temperaturas de transição e o passo das amostras.



1- ISOLANTE TÉRMICO
2- ANEL DE VEDAÇÃO (O'RING)
3- ÁGUA CIRCULANTE
4- ÍMÃ
5- ELÁSTICOS FIXADORES
6- CAPILAR
7- TERMÔMETRO
8- CANOS P/ ENTRADA E SAÍDA DE ÁGUA
9- PARAFUSOS
10- LÂMINA DE VIDRO
11- JANELA P/ OBSERVAÇÃO

Figura 3.1 – Esquema do dispositivo termostatizado.

3.4.2 – Descrição do Reômetro

Para obtenção dos dados reológicos utilizamos um reômetro Brookfield, modelo LVDV-III, tipo cone-placa, com aquisição e processamento de dados automatizados. Este modelo do aparelho é usado para medir valores de viscosidade, em amostras submetidas a rotações no intervalo de 0,1 a 150 rpm. Na aquisição de dados e seu tratamento foi utilizado o programa Rheocalc V1.1, fornecido pela própria Brookfield. O erro das medidas é de 1% e a reprodutibilidade é de 0,2%.[02]

A geometria do equipamento mostra que o centro do cone (parte giratória) toca a placa (estacionária), como esquematizado nas figuras 3.2 e 3.3.

O modelo LVDV-III foi escolhido como o mais conveniente por necessitar de uma quantidade mínima de amostra, aproximadamente 0,5 mL. Este equipamento também permite o controle de temperatura da amostra, por circulação de água termostatizada.

A água termostatizada foi obtida do banho Brookfield, modelo TC-500, que estabiliza dentro de 0,1°C.[03]

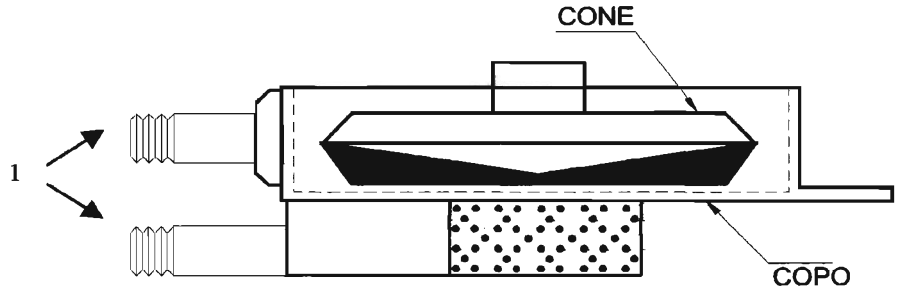


Figura 3.2 – Esquematização do fluxo no sistema cone-placa, onde a parte escura representa a amostra. 1- entrada e saída de água.

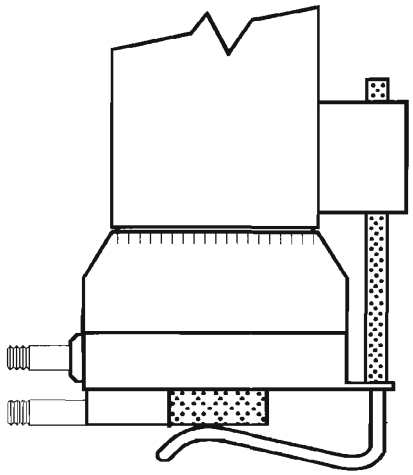


Figura 3.3 – Apresentação da geometria do reômetro

3.4.3 – Equipamento de RMN

Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro Bruker, modelo Avance-DRX 500, operando na frequência de 500 MHz para observação de próton com campo magnético de 11,744 T.[04] Utilizamos a técnica de acumulação de pulsos e posterior aplicação da transformada de Fourier à soma dos decaimentos induzidos livres (FID).

Utilizamos o acessório para amostras com diâmetro de 5 mm, designado pelo fabricante como *5 mm 500 MHz multinuclear inverso*, por ele indicado para obtenção tanto de espectros de próton quanto de deutério.

A temperatura do equipamento foi controlada por uma unidade de temperatura variável, modelo B-VT 2000, da própria Bruker. Este equipamento permite uma precisão de 0,1 K no controle da temperatura.[05]

Os espectros de próton das diferentes mesofases, destinados à observação da linha larga, foram obtidos observando-se um intervalo máximo de 275kHz (55 ppm), usando um tempo de aquisição de dados de 0,435 s, largura de pulso de 13,3 μs e 0,500 s de intervalo entre cada sequência pulso-aquisição. Estas condições foram encontradas por experimentação.

Os espectros de próton para observação dos acoplamentos diretos foram obtidos nas larguras usuais de varredura (5 ppm).

3.5- Referências

1. ZEISS. *Folha de informação*, Oberkochen,n.29, 1978.
2. BROOKFIELD Digital Rheometer. *Model DV-III Manual n.M/91-210-A*. Stoughton, MA (USA): Brookfield Engineering laboratories, Inc.
3. BROOKFIELD Refrigerated Bath/Circulator. *Model TC-500 Manual n.M/91-073*. Stoughton, MA (USA):Brookfield Engineering laboratories, Inc.
4. BRUKER. *Avance User's Guide*. version 1.1. Fällanden, Switzerland, 1994.
5. BRUKER. *Variable temperature Unit BVT 2000*. Fällanden, Switzerland, 1993. [Manual]

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes às múltiplas medidas realizadas no presente estudo.

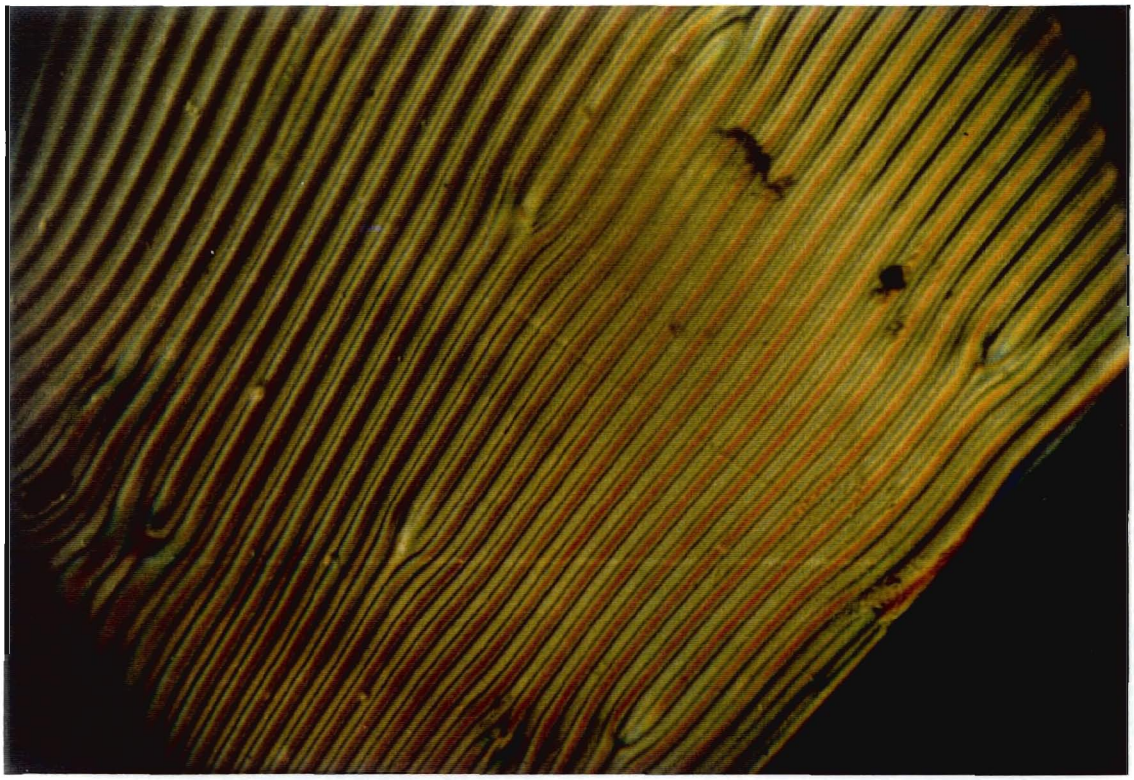
4.1 - Diagramas de fase

Para observar as várias texturas das mesofases, foi usado o dispositivo termostatizado, descrito no item 3.4.1, acoplado ao microscópico polarizado.

Utilizamos a técnica de microscopia ótica de luz polarizada para determinar as temperaturas de transição, observando as texturas. Os padrões permitiram caracterizar as fases, nas diferentes amostras, como: nemática calamítica (N_C), colestérica calamítica (Ch_C), colestérica discoidal (Ch_D), colestérica biaxial (Ch_B) e isotrópica (I_{SO}).

A transição da fase nemática calamítica para a isotrópica é distinta, porque passamos de uma textura planar para uma isotrópica. As mesofases colestéricas foram mais exaustivamente estudadas porque apresentavam a fase biaxial. A transição de fase colestérica discoidal para a isotrópica é facilmente observada por causa da mudança significativa na textura, pois se passa de um padrão com planos colestéricos para uma isotrópica. Na transição colestérica calamítica para colestérica biaxial, na presença de campo magnético, se passa de uma textura planar para textura com planos colestéricos. Na transição colestérica biaxial para colestérica discoidal a textura com planos colestéricos permanece, mas ocorre o aparecimento do homeotrópico.[01]

A transição colestérica biaxial para colestérica discoidal é a mais difícil de se observar pois o aparecimento/desaparecimento do homeotrópico pode ser de caracterização difícil. Na figura 4.1, apresenta-se uma fotomicrografia na qual uma parte da amostra tem uma textura colestérica discoidal e a outra, colestérica biaxial.



ρ = 74 mm 0,5 mm

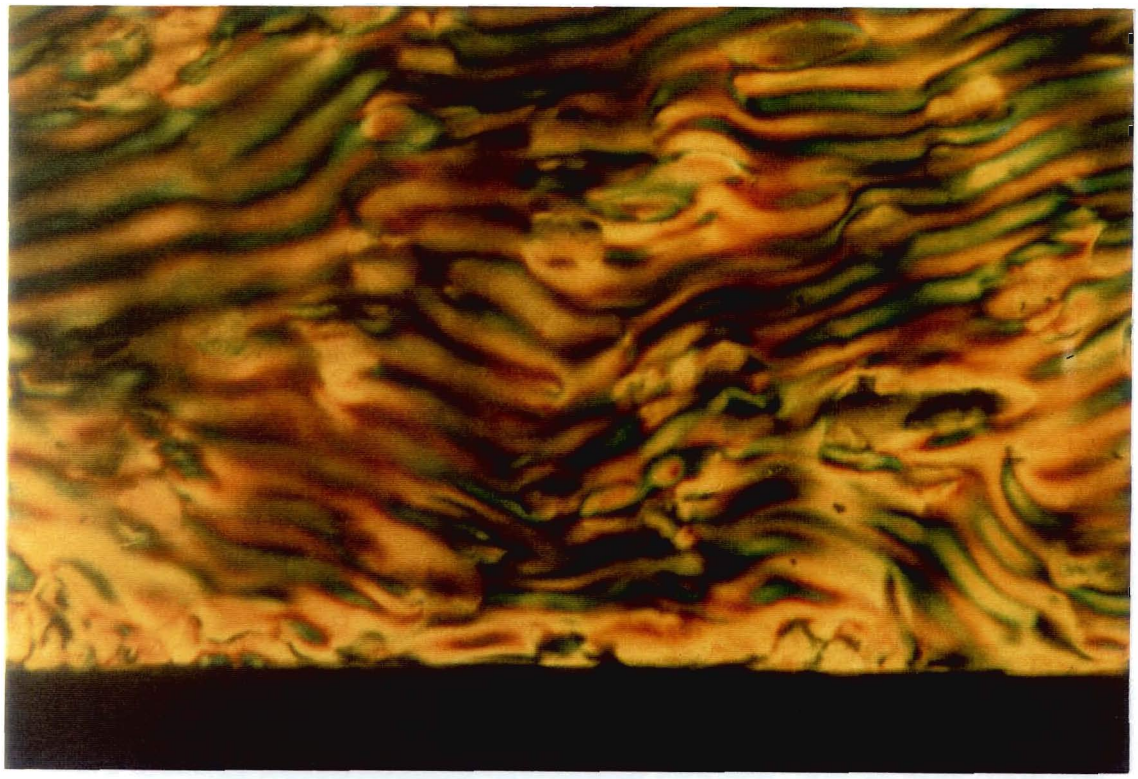
Figura 4.1 – Fotomicrografia de uma amostra colestérica. A amostra apresenta duas regiões de texturas distintas, uma com padrão biaxial e a outra, discoidal.

Para eliminar a possibilidade de gradientes térmicos e magnéticos que causariam a coexistência das fases, foram adaptados ao dispositivo termostatizado dois ímãs, para garantir a manutenção da orientação. Um cuidado adicional foi o de aguardar tempo suficiente para assegurar a termostatização das amostras.

Na figura 4.2 são apresentadas fotomicrografias que exibem as texturas características de cada fase, obtidas colocando-se as amostras no dispositivo termostatizado com os ímãs devidamente ajustados.

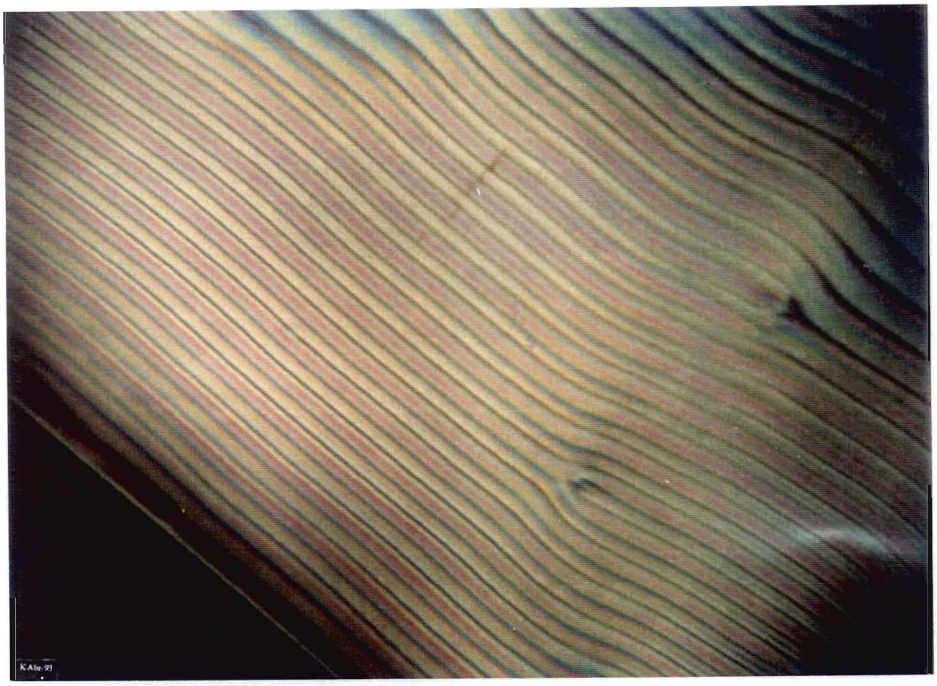
ρ = 74 mm 0,5 mm

Figura 4.2- Texturas em diferentes mesofases:
a) amostra nemática calamítica



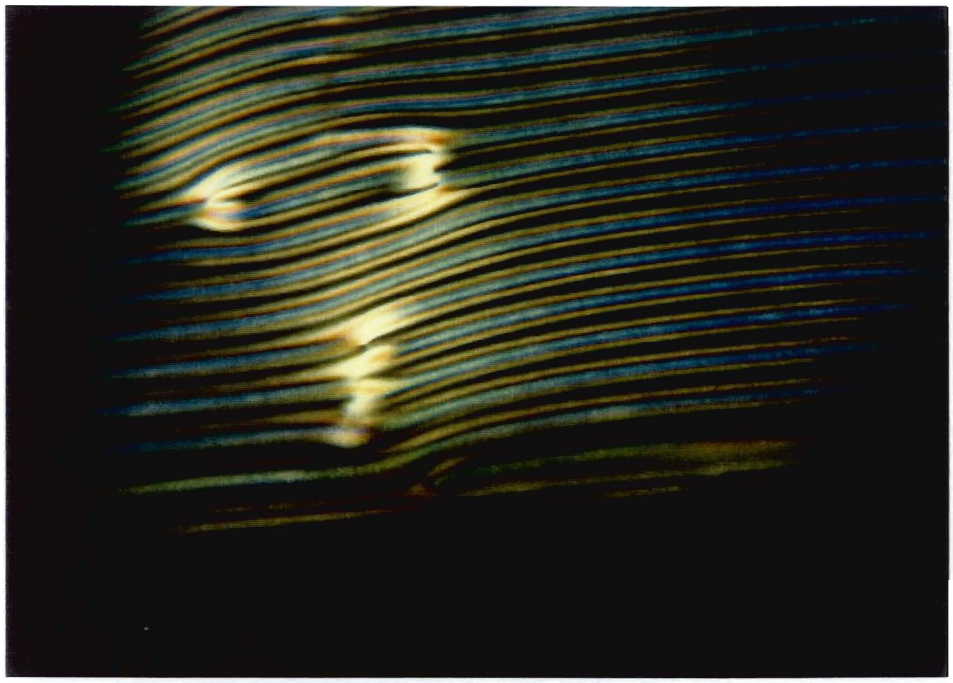
ρ = 74 mm 0,5 mm

Figura 4.2 b) amostra colestérica calamítica



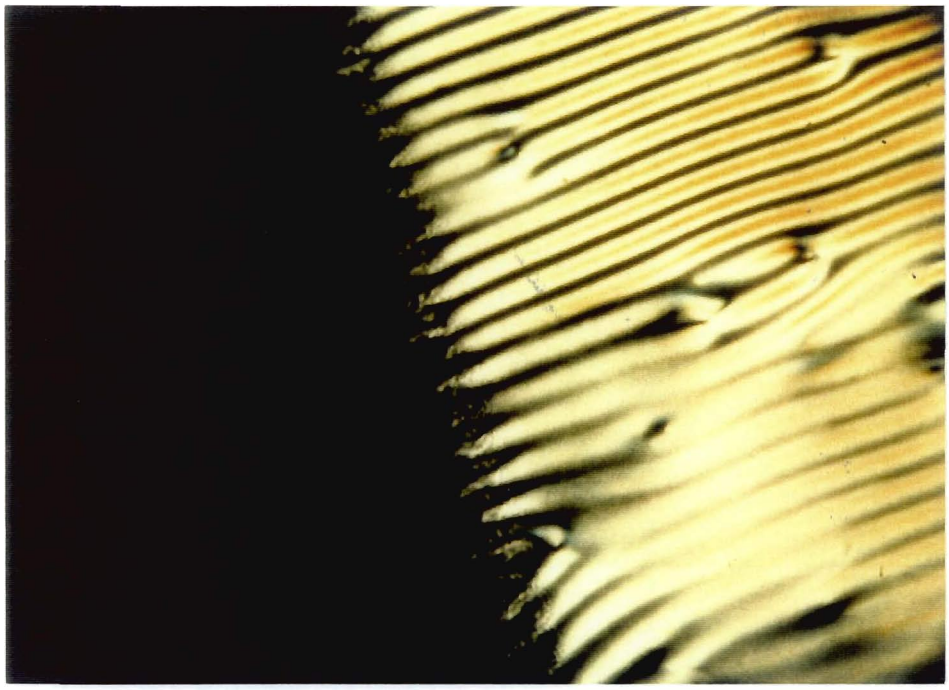
ρ = 74 mm 0,5 mm

Figura 4.2 c) amostra colestérica biaxial



ρ = 74 mm 0,5 mm

Figura 4.2 d) amostra colestérica discoidal



ρ = 74 mm 0,5 mm

Figura 4.2 e) amostra isotrópica

As concentrações dos componentes de cada mesofase estão especificadas no Apêndice A. Esquematizamos, abaixo, a sequência típica das texturas observadas.

Amostra nemática:

$$N_C \xrightarrow{54^0C} Iso$$

Amostra colestérica:

$$Ch_C \xrightarrow{15,5^0C} Ch_B \xrightarrow{31,5^0C} Ch_D \xrightarrow{53^0C} Iso$$

Na figura 4.3 mostramos um diagrama de fases da amostra colestérica KL/DaCl/H_2O/BS, *dl* e *l* alanina. Nele mantivemos constante a concentração de anfifílicos, na razão $\frac{[DaCl]}{[Kl]} = 0,15$. A relação da quantidade de brucina em cada amostra também segue uma regra estabelecida experimentalmente no Grupo de Fluidos Complexos, do Prof. Dr. Antônio M. Figueiredo Neto, no IFUSP:

$$m_{BS} = P \times 10{,}131\left(\frac{m_{KL}}{238{,}42} + \frac{m_{DaCl}}{192{,}5}\right) \quad (1)$$

onde P é uma constante de valor estabelecido pelo experimentador e que varia, normalmente, entre 0,1 e 0,3. A expressão se originou da constatação empírica da existência de uma relação molar ótima que permite a observação da fase biaxial.[02]

As concentrações do agente quiral, que diferenciam as amostras dentro do conjunto, são dadas na tabela 4.1, assim como os valores dos respectivos passos.

Tabela 4.1 – Variação do passo em função da concentração de brucina.

Amostra	Concentração molar de brucina/%[]	Passo medido/μm
RMN7	0,011	103
RMN2	0,016	80
RMN4	0,030	40

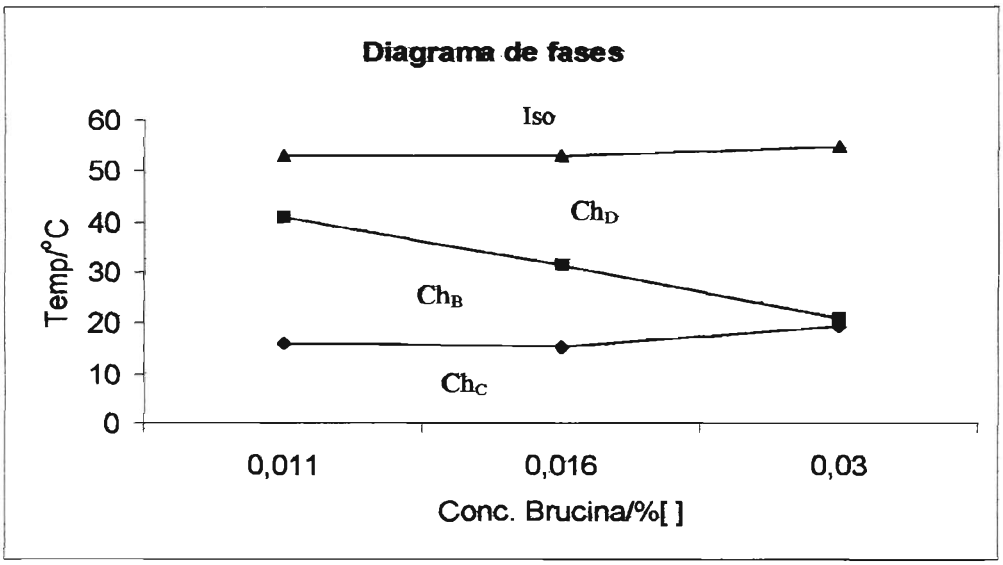


Figura 4.3 - Diagrama de fases característico da amostra colestérica

Observa-se que em todas as amostras as texturas típicas de cada fase permanecem as mesmas, mas a faixa de existência de cada uma se modifica. A figura 4.3 evidencia que a região de existência da fase discoidal aumenta e a da região de fase biaxial diminui à medida que a concentração de brucina é aumentada. Isto sugere que

a presença de maior quantidade de brucina sugere que as micelas permaneçam objetos biaxiais dentro de uma faixa maior de temperatura.

Este resultado é interessante, pois no início do trabalho tentamos obter o efeito de aumento da região de existência de fase biaxial adicionando um composto adequado. Na época, utilizamos o agente surfactante Renex (composto etoxilado, do qual se conhecia o número de HLB). Trata-se de composto largamente utilizado na indústria, em bases puramente empíricas, para estabilizar emulsões. Comparamos resultados obtidos com a amostra original e com adição de 1% em massa (concentração usual dos aditivos industriais) de HLB 9, HLB 17,8 e HLB 19. Estes valores de HLB foram escolhidos por serem os valores que, teoricamente, estabilizariam uma amostra em pH de meio básico. Entretanto, em investigações preliminares, o efeito observado foi o deslocamento das temperaturas de transição e não o aumento de existência de uma determinada fase.

4.2 - Medidas Reológicas

Com as temperaturas de transição determinadas passamos a verificar e analisar o comportamento reológico de cada fase das mesofases estudadas. Analisamos amostras nemáticas e colestéricas, nas quais se constatou um comportamento geral semelhante.

Vários foram os parâmetros investigados, um por vez, já que os reogramas iniciais indicaram um comportamento não newtoniano para os cristais líquidos liotrópicos.

Tendo em vista tratarem-se de sistemas com comportamento não newtoniano, os cristais líquidos liotrópicos podem apresentar a variação de comportamento com a variação da taxa de cisalhamento e com tempo de cisalhamento. Portanto, analisamos estes dois fatores separadamente. Cada reograma foi obtido em programas cíclicos, nos quais o tempo de aquisição para cada ponto variou de 03 s a 1 min e o tempo de repouso entre medidas (durante o qual não há cisalhamento) variou de 1 min a 5 min. Em alguns experimentos, chegamos a aguardar meia hora entre uma medida e outra.

Devemos enfatizar a diferença entre tempo de aquisição e tempo de repouso. Chamamos tempo de aquisição o tempo que a amostra está, continuamente, cisalhada sob uma determinada taxa de cisalhamento. Então determinamos o valor da tensão de cisalhamento para aquela determinada taxa. Há, em geral, um incremento/descréscimo unitário da taxa de cisalhamento e uma nova determinação do valor da tensão após o tempo de cisalhamento imposto naquela taxa. Por outro lado, tempo de repouso é o tempo que o disco fica parado entre um ciclo de medidas e outro.

Um reograma é composto por duas curvas, uma de subida, correspondendo a incrementos crescentes na taxa de cisalhamento, seguida de uma curva de descida, correspondente à retomada decrescente da mesma taxa de subida. Nos gráficos, para diferenciarmos a curva de descida e subida, devemos observar o ponto representado por um asterísco, pois ele marca o início da medida.

Os reogramas mostrados nas figuras 4.4 a 4.8 exibem os comportamentos observados. Os reogramas comparados foram obtidos conjuntamente em uma bateria de dados. As condições específicas de cada medida estão mostradas nos índices das figuras.

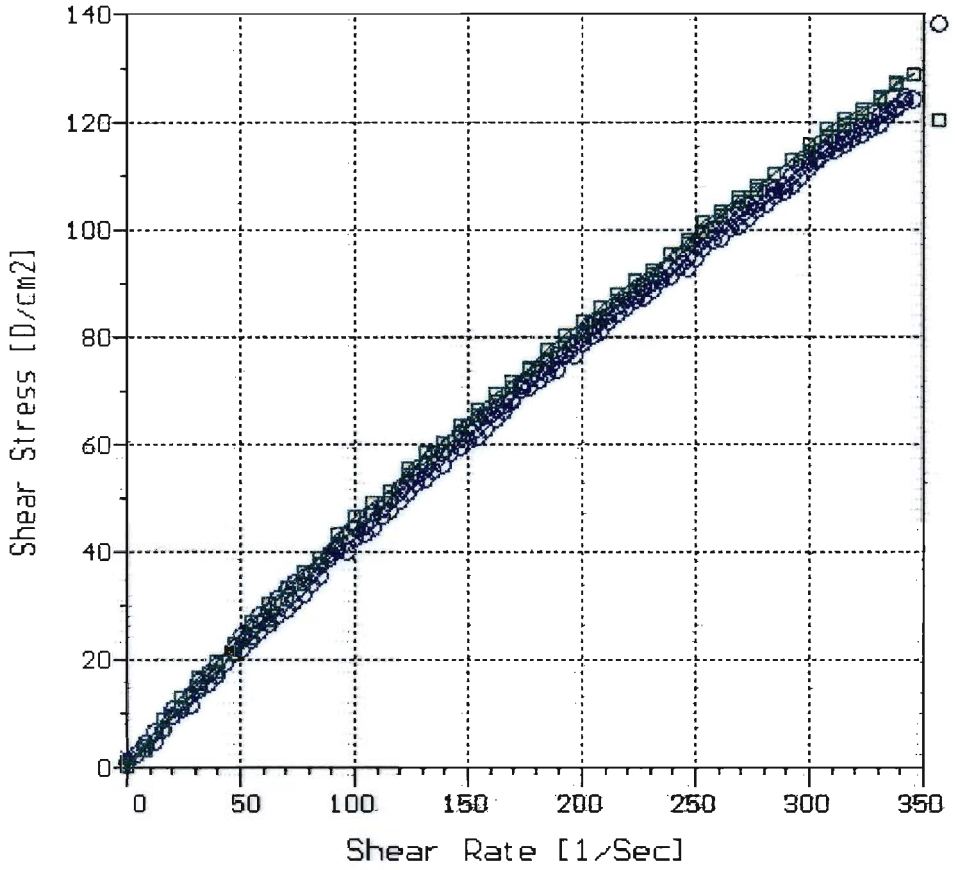


Figura 4.4 - Reogramas consecutivos (Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento) obtidos em câmara na umidade ambiente (ver página 77), na temperatura de 20°C:
O- 4ª sequência, tempo de aquisição de 03 s, rotação máxima de 90,1 rpm
□- 5ª sequência, tempo de aquisição de 30 s, rotação máxima de 90,1 rpm, intervalo de 01min entre sequências.
Amostra REO1.

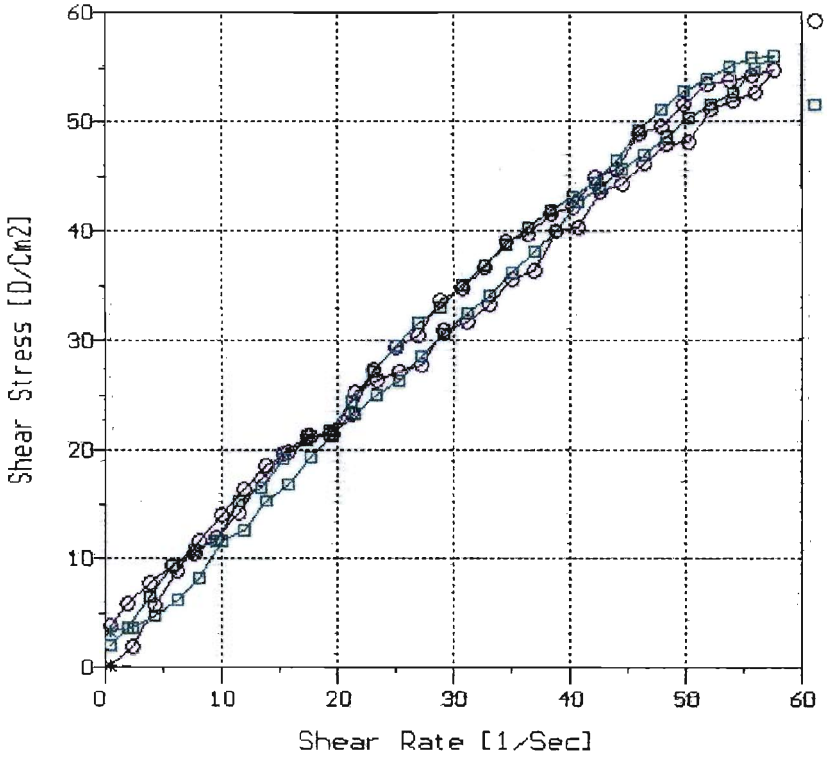


Figura 4.5 - Reogramas consecutivos (Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento) obtidos em câmara na umidade ambiente, na temperatura de 22,5°C:
O- 1ª sequência, tempo de aquisição de 03 s, rotação máxima de 7,1 rpm
□- 2ª sequência, tempo de aquisição de 10 min, rotação máxima de 7,1 rpm, intervalo de 01min.
Amostra REO2.

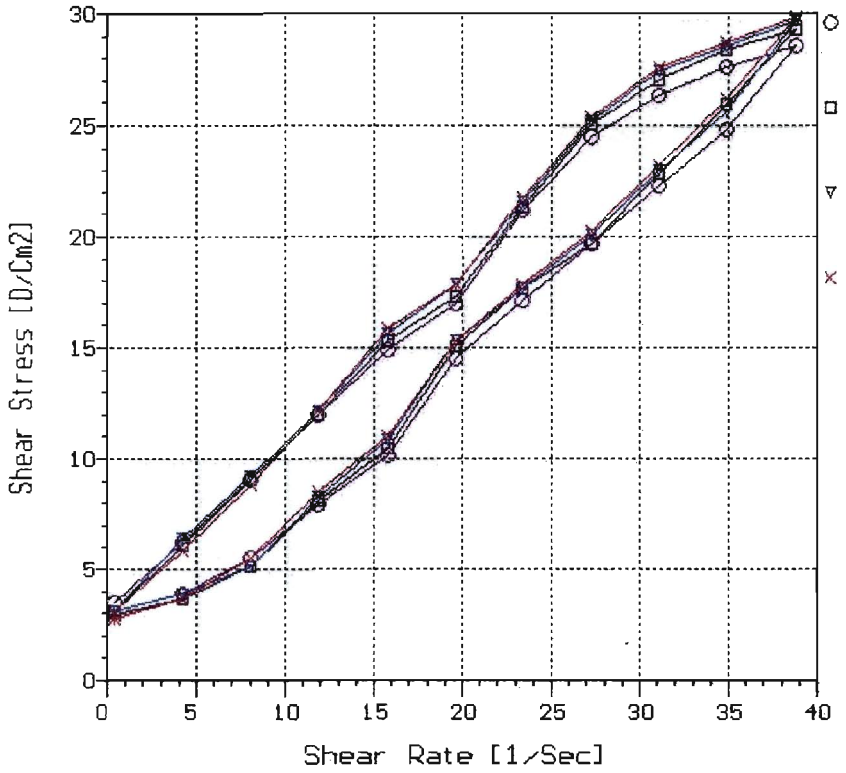


Figura 4.6 - Reogramas consecutivos (Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento) obtidos em câmara saturada (ver página75), na temperatura de 25°C:
O- 08ª sequência, tempo de aquisição de 03 s, rotação máxima de 10,1 rpm
□- 09ª sequência, tempo de aquisição de 30 s, rotação máxima de 10,1 rpm, intervalo de 01min entre sequências
∇- 10ª sequência, tempo de aquisição de 03 s, rotação máxima de 10,1 rpm, intervalo de 01 min entre sequências
x - 11ª sequência, tempo de aquisição de 03 s, rotação máxima de10,1 rpm, intervalo de 01min entre sequências.
Amostra REO3.

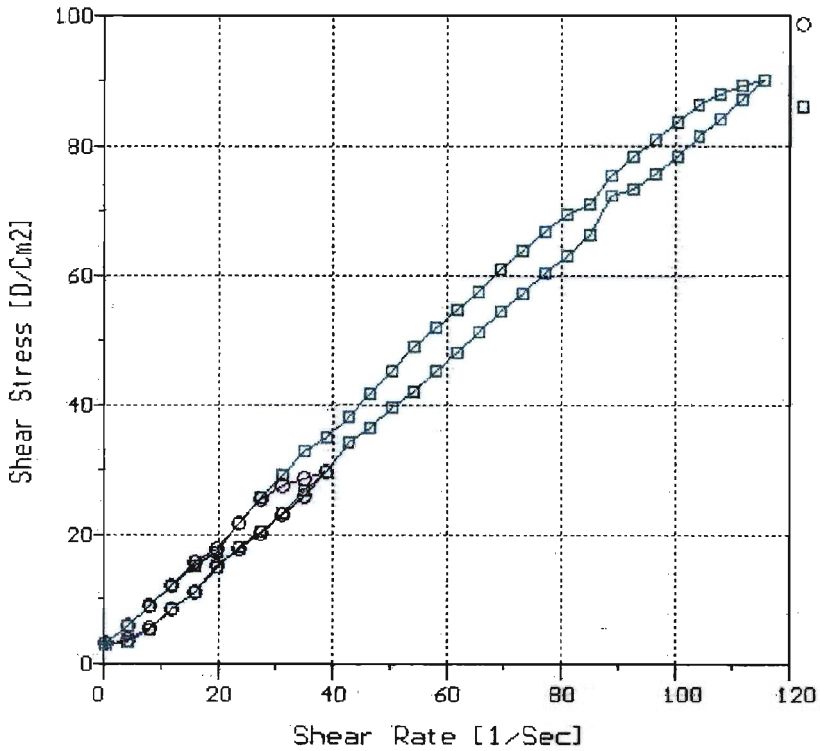


Figura 4.7 - Reogramas consecutivos (Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento) obtidos em câmara saturada , na temperatura de 27°C:
O - 11ª sequência, tempo de aquisição de 03 s, rotação máxima de 10,1 rpm
□ - 12ª sequência, tempo de aquisição de 03 s, rotação máxima de 50,1 rpm, intervalo de 05min entre sequências.
Amostra REO3.

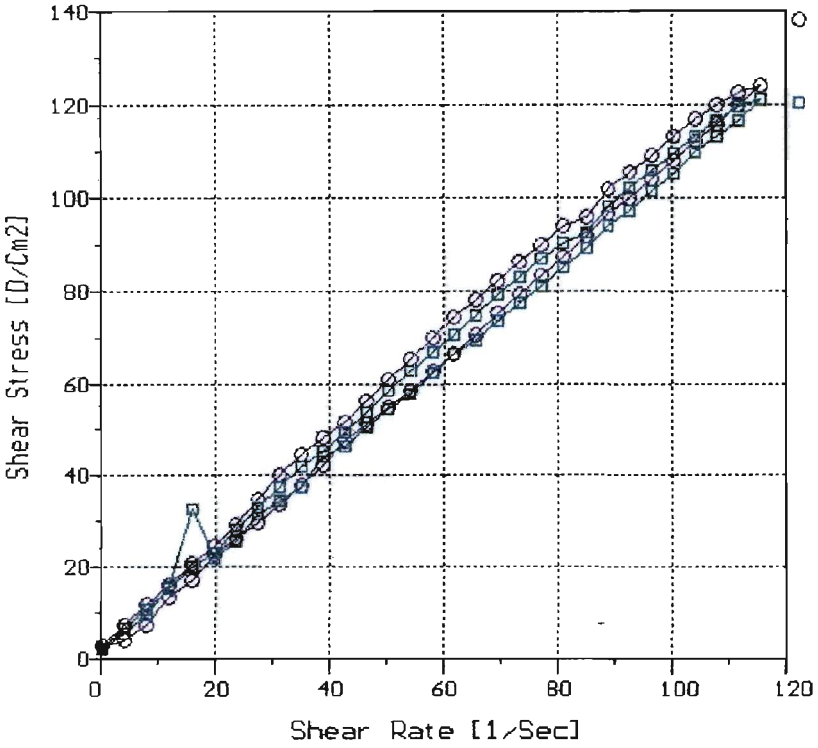


Figura 4.8 - Reogramas consecutivos (Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento) obtidos em câmara saturada, na temperatura de 27°C:
O- 08ª sequência, tempo de aquisição de 03 s, rotação máxima de 30,1 rpm
□- 09ª sequência, tempo de aquisição de 03 s, rotação máxima de 30,1 rpm, intervalo de 30min entre sequências.
Amostra REO3.

A partir dos reogramas das figuras 4.4 a 4.8, concluímos que o tempo de aquisição de 03 s entre cada ponto e intervalo de 1 min, para o tempo de repouso entre medidas, foi suficiente para obter o comportamento característico das amostras. Em função dos resultados, resolvemos adotar como máxima taxa de cisalhamento o valor de 40 s^{-1} que, no instrumento empregado, equivale à rotação de 10,1 rpm do cone do reômetro.

A etapa seguinte consistiu em variar a temperatura nas quais são executados os ciclos de medida, para poder analisar o comportamento de cada fase.

Durante as medidas reológicas, tomamos o cuidado de termostatizar o banho de água que controla a temperatura do compartimento de amostra por aproximadamente uma hora antes da colocação da mesma. Depois que verificávamos a efetiva termostatização do banho, colocávamos a amostra no porta amostra e esperávamos

mais meia hora, pelo menos, para garantir a homogeneidade da temperatura. Colocávamos a quantidade de no mínimo 0,5 mL de amostra.

Foram obtidas várias sequências de dados sob uma determinada temperatura. Depois a amostra era aquecida, termostatizada e era feito novamente a aquisição de uma outra sequência de dados. Este processo foi repetido até varrermos todas as fases da amostra em estudo.

Para verificar a reprodutibilidade dos resultados tivemos o cuidado de repetir, nas mesmas condições, as medidas para compará-las.

Nas figuras 4.9 a 4.14 exemplificamos as curvas de ciclos característicos.

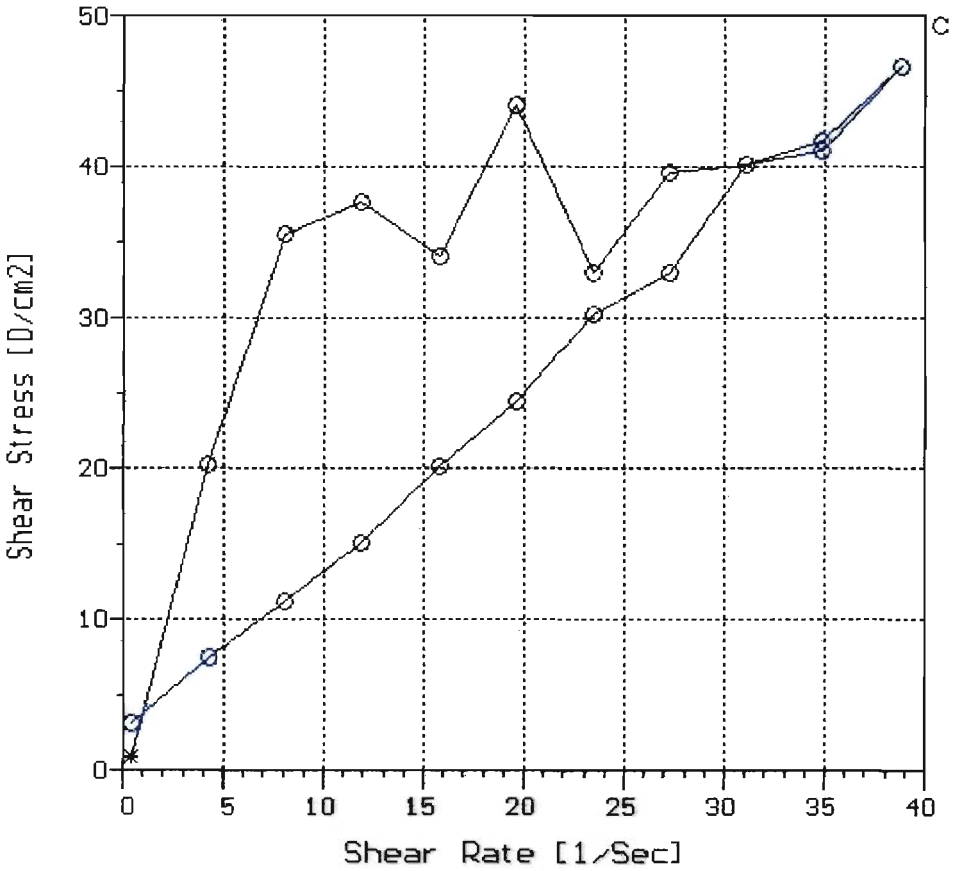


Figura 4.9- Reograma (Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento) obtido em câmara de amostra na umidade ambiente, temperatura de 27°C, tempo de aquisição de 03 s, rotação máxima de 10 rpm. Comportamento não newtoniano, plástico, tixotrópico. Trata-se do 1°cisalhamento.
Amostra REO4.

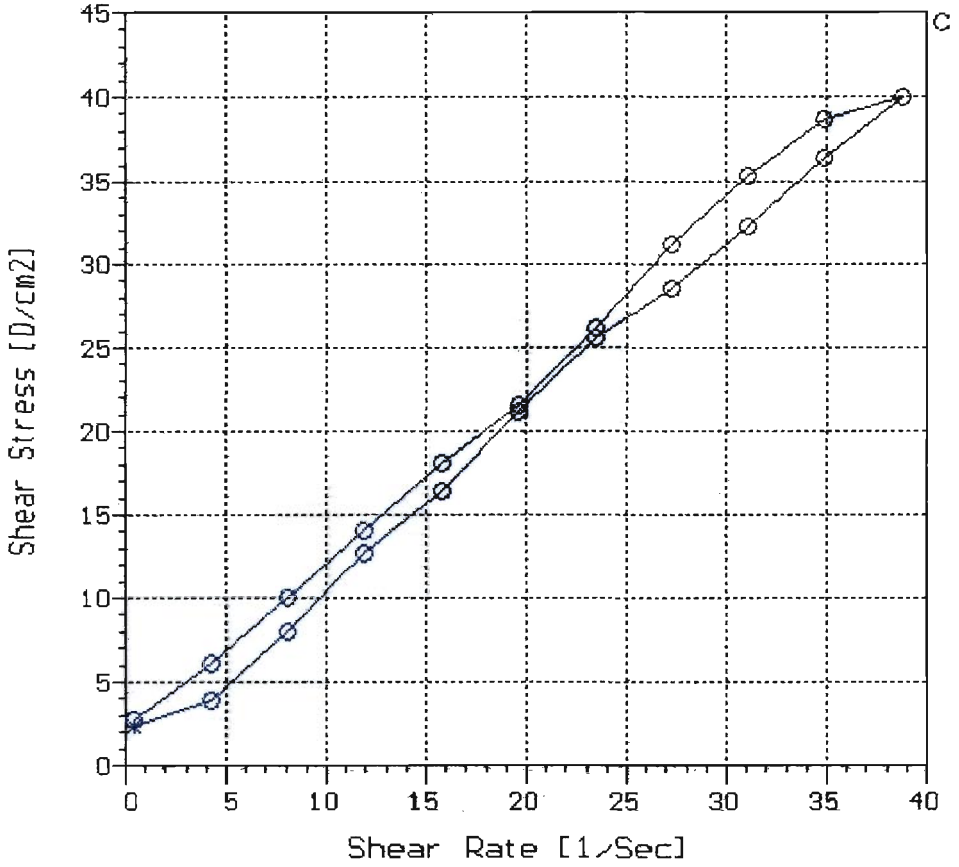


Figura 4.10 - Reograma (Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento) obtido em câmara de amostra na umidade ambiente, temperatura de 27°C, tempo de aquisição de 03 s, rotação máxima de 10 rpm. Comportamento não newtoniano, plástico, reopéxico. Trata-se do 4º cisalhamento.
Amostra REO4.

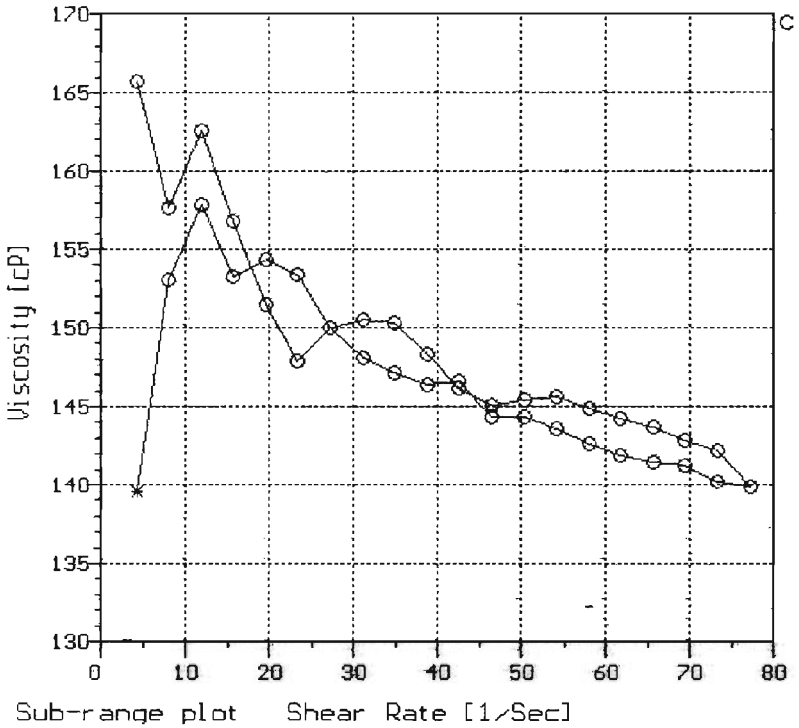


Figura 4.11 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento. Ao longo de cada reograma observa-se diminuição da viscosidade com o aumento da taxa. Reograma obtido em câmara saturada na temperatura de 34^0C , 5^0 cisalhamento.
Amostra REO1.

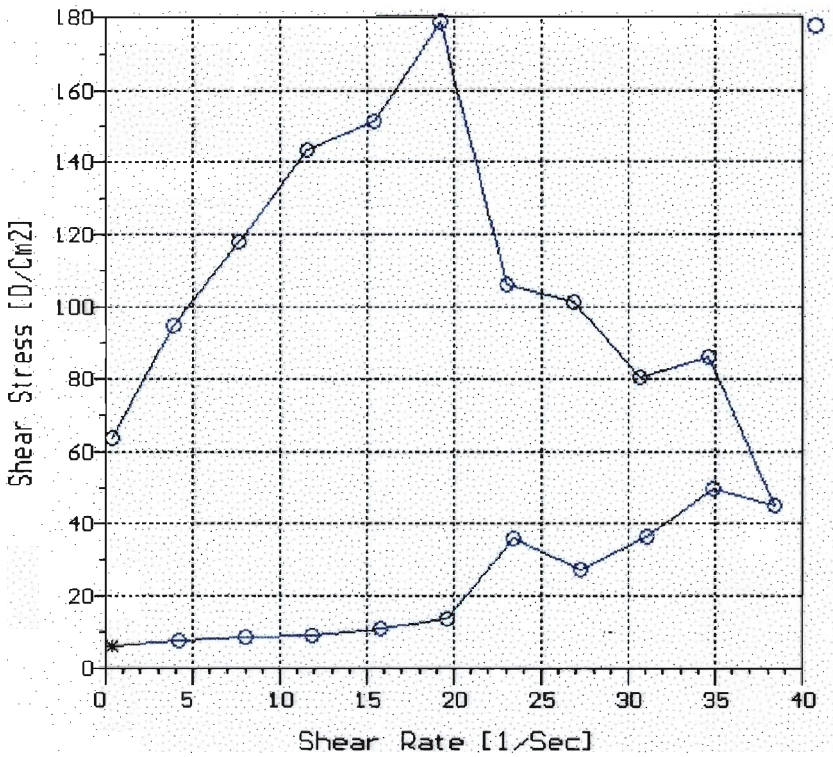


Figura 4.12 – Exemplo de um reograma onde observamos o aumento drástico do índice de reopexia. Dados obtidos em câmara na umidade ambiente, temperatura de 55^0C, tempo de aquisição 30 s, taxa máxima de rotação de10,1 rpm, 12^0 cisalhamento. Amostra REO5.

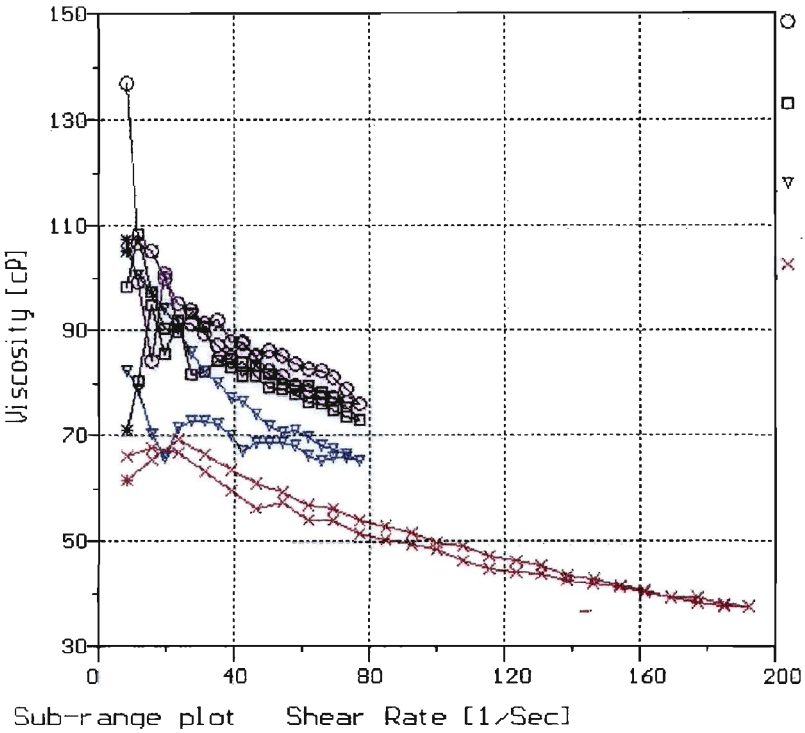


Figura 4.13 - a) Reogramas consecutivos (Viscosidade x Taxa de cisalhamento) obtidos em câmara na umidade ambiente, na temperatura de 47^0C. Dados obtidos em sequência com troca de amostra entre temperaturas, sequência do 3^0 ao 6^0 cisalhamento .Observa-se que a viscosidade diminui com a quantidade de cisalhamento.
Amostra REO1.
O- 03º cisalhamento
□- 04º cisalhamento
∇ - 05º cisalhamento
x – 06º cisalhamento

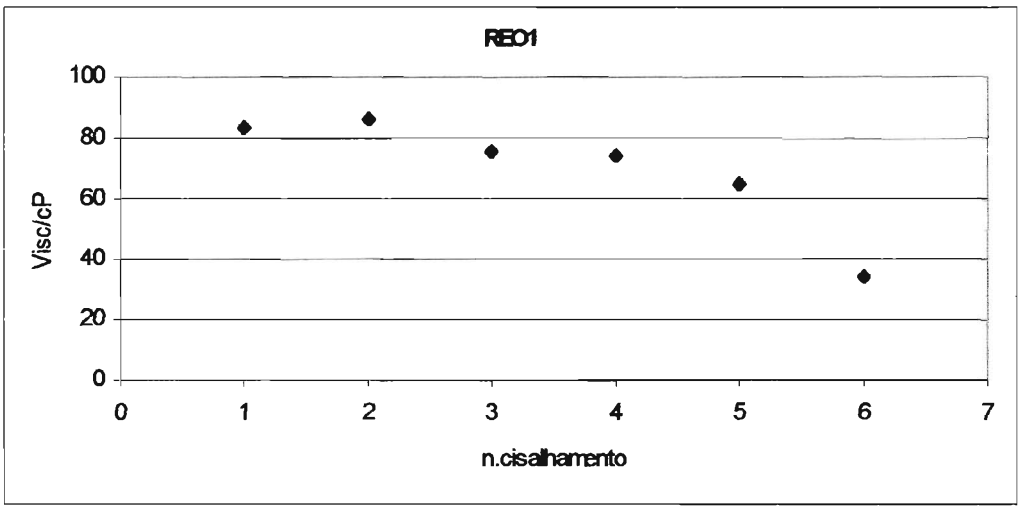


Figura 4.13 b) Gráfico da viscosidade em relação a quantidade de cisalhamento, temperatura de 47^{0}C.
Amostra REO1.

Tabela 4.2 – Tabela da figura 4.13 b), temperatura de 47^{0}C, dados obtido em câmara na umidade ambiente sem troca de amostra entre temperaturas, valores obtidos do melhor ajuste teórico.

Sequência de reogramas	Valor da viscosidade aparente/cP
01	83,5
02	86,4
03	75,9
04	74,4
05	65,0
06	34,1

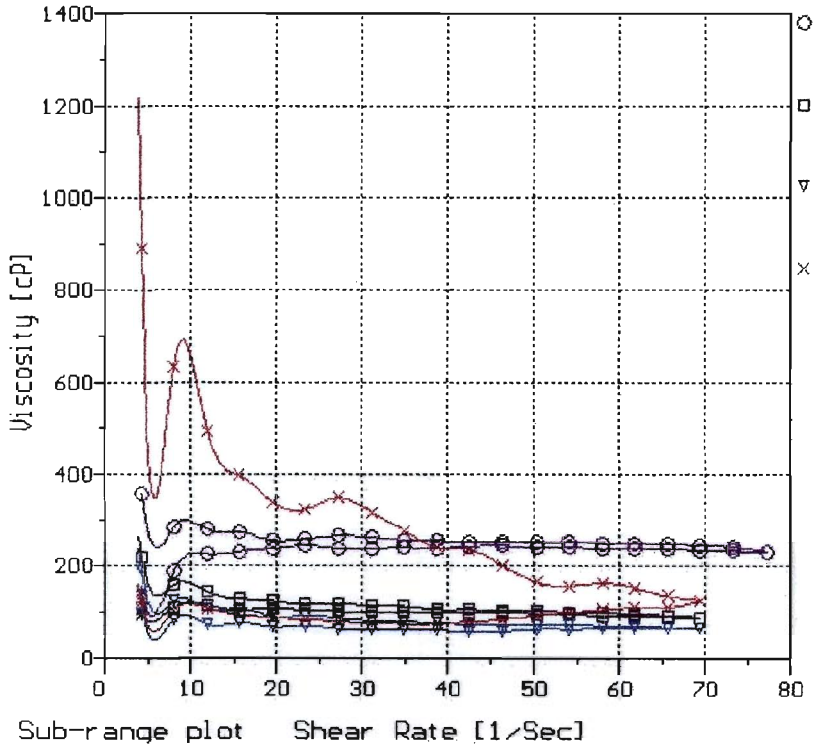


Figura 4.14 a) – Gráfico da Viscosidade em relação à taxa de cisalhamento, obtido em câmara na umidade ambiente, 4^0 cisalhamento para cada temperatura analisada:
O – reograma obtido na tempeartura de 34^0C,
□ - reograma obtido na tempeartura de 47^0C,
∇ - reograma obtido na tempeartura de $47,5^0$C
x - reograma obtido na tempeartura de 48^0C.
Observa-se uma queda no valor da viscosidade aparente e depois um aumento.
Amostra REO1.

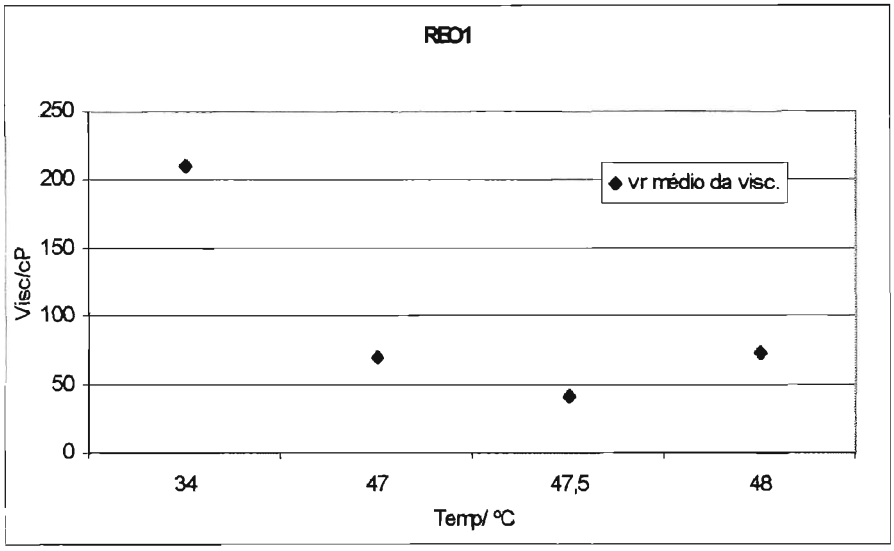


Figura 4.14 b) – Gráfico de Viscosidade aparente em relação a temperatura Amostra REO1.

Tabela 4.3 – Dados do gráfico da figura 4.14 b), obtidos em câmara na umidade ambiente sem troca de amostra entre as temperaturas. Valores médios da viscosidade aparente obtidos a partir do ajuste teórico.

Temperatura /°C	**Valor médio da viscosidade /cP**
34,0	210,60
47,0	69,88
47,5	41,33
48,0	72,80

A análise dos reogramas consecutivos, obtidos em uma mesma temperatura, mostrava que o primeiro reograma indicava comportamento tixotrópico e nos demais o comportamento se alterava para reopéxico. Além disso, em cada um dos reogramas, o valor da viscosidade aparente diminuia com a taxa de cisalhamento. Os resultados também indicam que o índice de reopexia aumenta drasticamente para temperaturas altas (tipicamente, perto da transição colestérica discoidal – isotrópica).

A análise do conjunto dos reogramas, obtidos nas várias temperaturas, mostrava que o valor (médio) da viscosidade aparente em função da temperatura em geral diminui. Para cada temperatura, foi calculado um valor médio para a viscosidade aparente, que está mostrado na tabela 4.3 e na figura 4.14 b).

Para eliminar a dupla interpretação desses resultados, que podiam ser entendidos como consequência da quantidade de cisalhamento ou do efeito da temperatura, foram feitas novas sequências de reogramas. Para cada variação de temperatura foi colocada uma nova porção de amostra no compartimento do reômetro, sempre com o cuidado de aguardar o tempo suficiente para a termostatização.

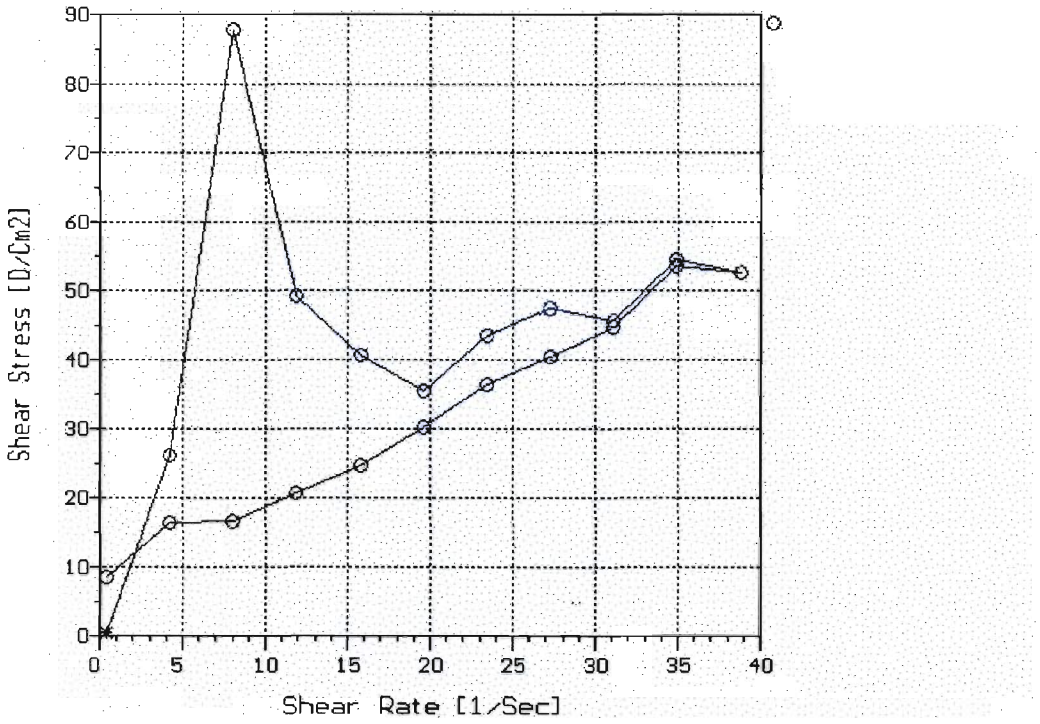


Figura 4.15 – Primeiro reograma da sequência, mostrando comportamento tixotrópico (temperatura de 54^{0}C).
Amostra REO1.

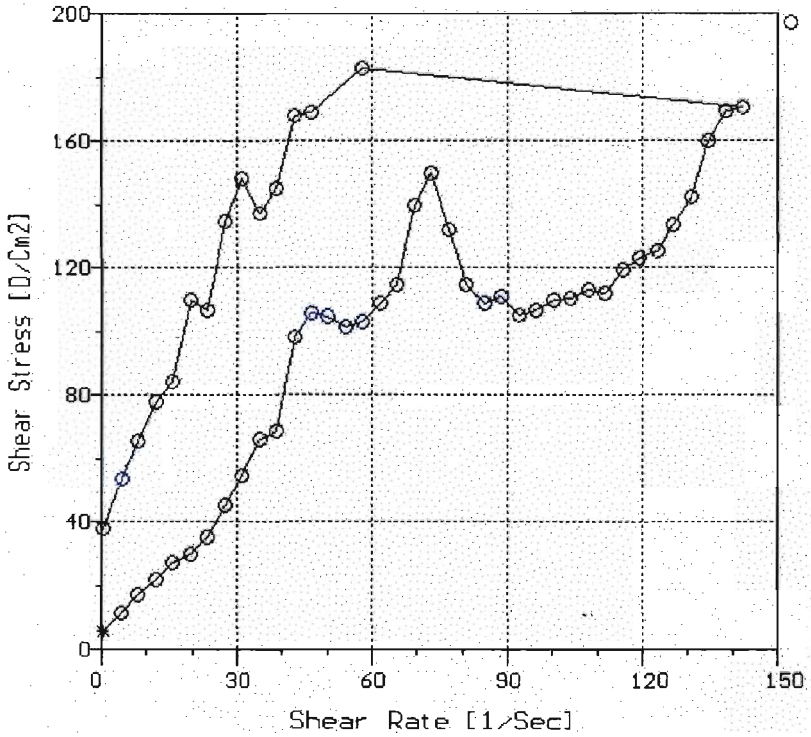


Figura 4.16 - Oitavo reograma da mesma sequência da figura 4.15, mostrando mudança para comportamento reopéxico (temperatura 54°C).

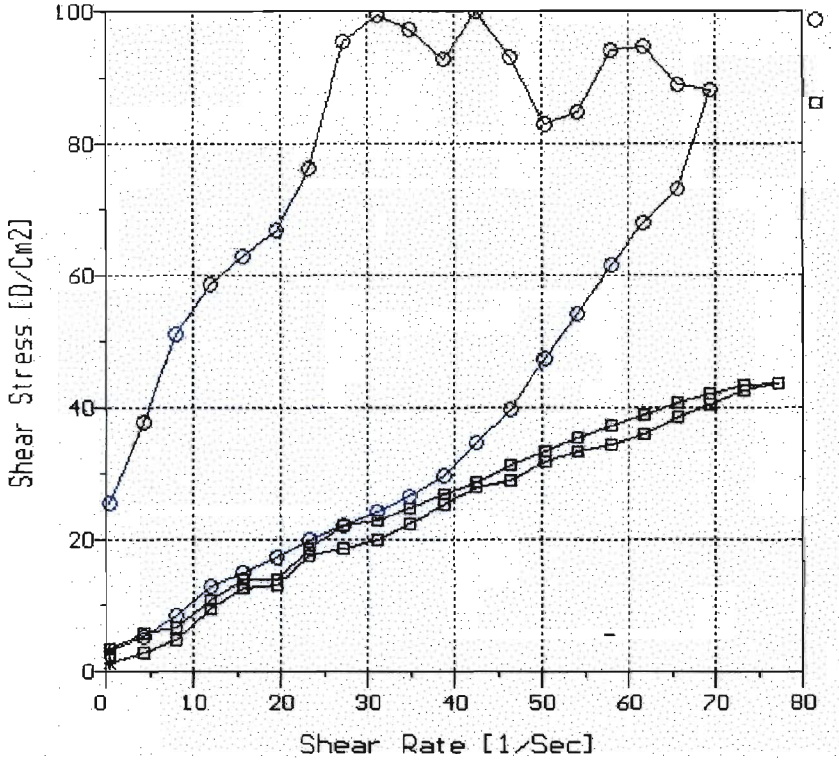


Figura 4.17 – Comparação entre o terceiro e o vigésimo cisalhamentos. Reogramas realizados na temperatura de 48°C em câmara na umidade ambiente:
O – 20^0 cisalhamento da amostra
□ - 3^0 cisalhamento da amostra.
Amostra REO1.

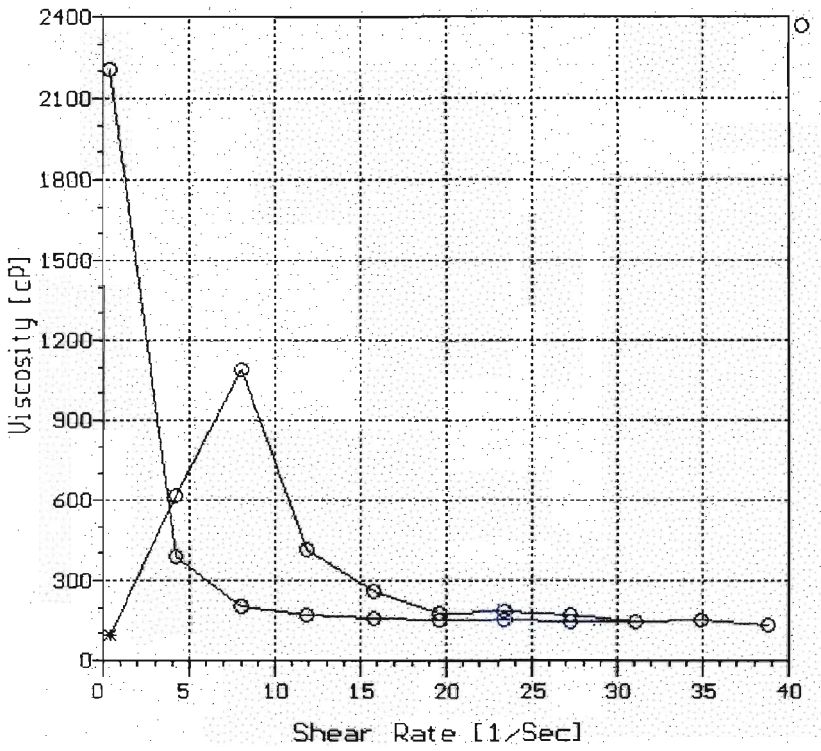


Figura 4.18 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento, sob temperatura constante, com troca de amostra a cada mudança de temperatura (54°C).
Amostra REO4.

Nas condições das figuras 4.15 a 4.18, continuamos a observar o mesmo comportamento verificado anteriormente. Independentemente da temperatura, o primeiro reograma de uma sequência é tixotrópico e os demais alteram o comportamento para reopéxico. Em cada reograma, o valor da viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Este comportamento é o observado na figura 4.18, devido a escala do reograma o valor da viscosidade é aparentemente constante. O aumento do índice de reopexia parecia depender muito mais do valor da temperatura do que da quantidade de cisalhamento, já que em amostra muito cisalhadas (isto é, cisalhadas durante muito tempo), mas em temperaturas mais baixas, observávamos um aumento menor (figura 4.17).

O conjunto destes dados indica que as micelas sofrem um processo de orientação por fluxo, provocado pelo cisalhamento. A amostra possui uma organização micelar

quando em repouso. Ao se iniciar o processo de medida, ocorre uma quebra desta organização, o que leva à verificação de um comportamento tixotrópico. Em seguida, ocorre uma reorganização provocada pelo fluxo, o que conduz a um comportamento reopéxico. Analisando uma sequência de dados sob temperatura constante, verifica-se que este processo de reorganização é constatado pela diminuição do valor da viscosidade aparente.[03] O valor da viscosidade aparente é calculada pelo programa Brookfield Rheocalc V1.1.

Para analisarmos o aumento drástico do índice de reopexia, em função da temperatura ou em função da quantidade de cisalhamento, comparamos dados obtidos em compartimento da amostra do reômetro na umidade ambiente e na situação de saturação com vapor d'água. Classificamos como "câmara ambiente" as condições naturais do porta amostra, ou seja, aquele submetido à umidade ambiente. Designamos como "câmara saturada" com vapor d'água, aquele arranjo experimental no qual colocamos um anel de algodão embebido em água dentro do porta amostra. É importante ressaltar que este anel é fixado nas bordas internas do compartimento de amostra para evitar qualquer contato com a amostra. Os resultados obtidos estão mostrados nas figuras 4.19 a 4.22.*

* O anel descrito como embebido em água era na verdade umedecido. Tomamos este cuidado para evitar que em altas temperaturas a água, que poderia se condensar no teto do compartimento da amostra, pingasse e alterasse a sua composição.

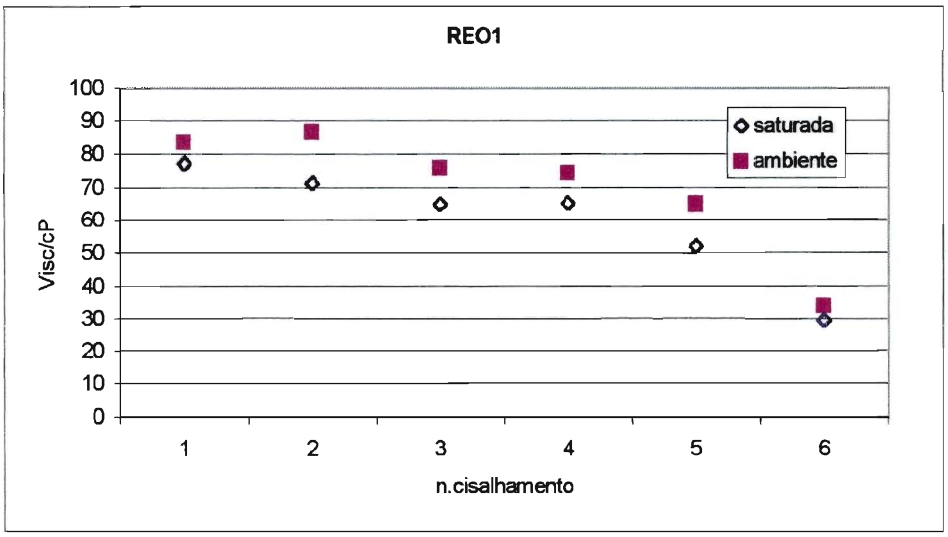


Figura 4.19 – Gráfico de viscosidade em relação a quantidade de cisalhamento, na temperatura de 47^{0}C, em duas condições de câmara.
Amostra REO1.

Tabela 4.4 – Dados da figura 4.19, valores de viscosidade aparente obtidos do melhor ajuste teórico. Dados obtidos em diferentes condições de câmara, na umidade ambiente e saturada, na temperatura de 47^{0}C, sem troca de amostra entre temperaturas.

n.cisalhamento	**Viscosidade em câmara ambiente/cP**	**Viscosidade em câmara saturada/cP**
01	83,5	73,0
02	86,4	71,4
03	75,9	65,0
04	74,4	65,4
05	65,0	52,0
06	34,1	29,7

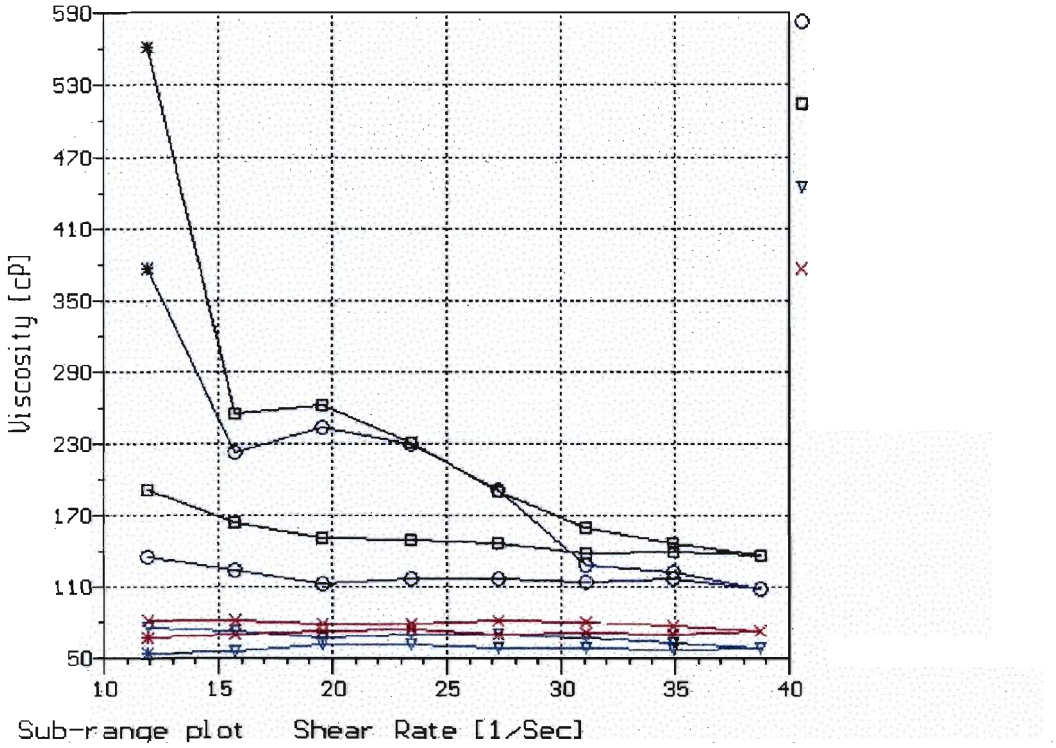


Figura 4.20- Reogramas (viscosidade em relação a taxa de cisalhamento) obtidos em dias consecutivos e em câmara saturada e na umidade ambiente, temperatura de 27°C, tempo de aquisição de 03s, rotação máxima de 10 rpm:
O- 2º cisalhamento da amostra em câmara na umidade ambiente.
□- 2º cisalhamento da amostra em câmara na umidade ambiente, 1 dia depois.
∇ - 2º cisalhamento da amostra em câmara saturada.
x- 2º cisalhamento da amostra em câmara saturada, 1 dia depois.
Amostra REO3.

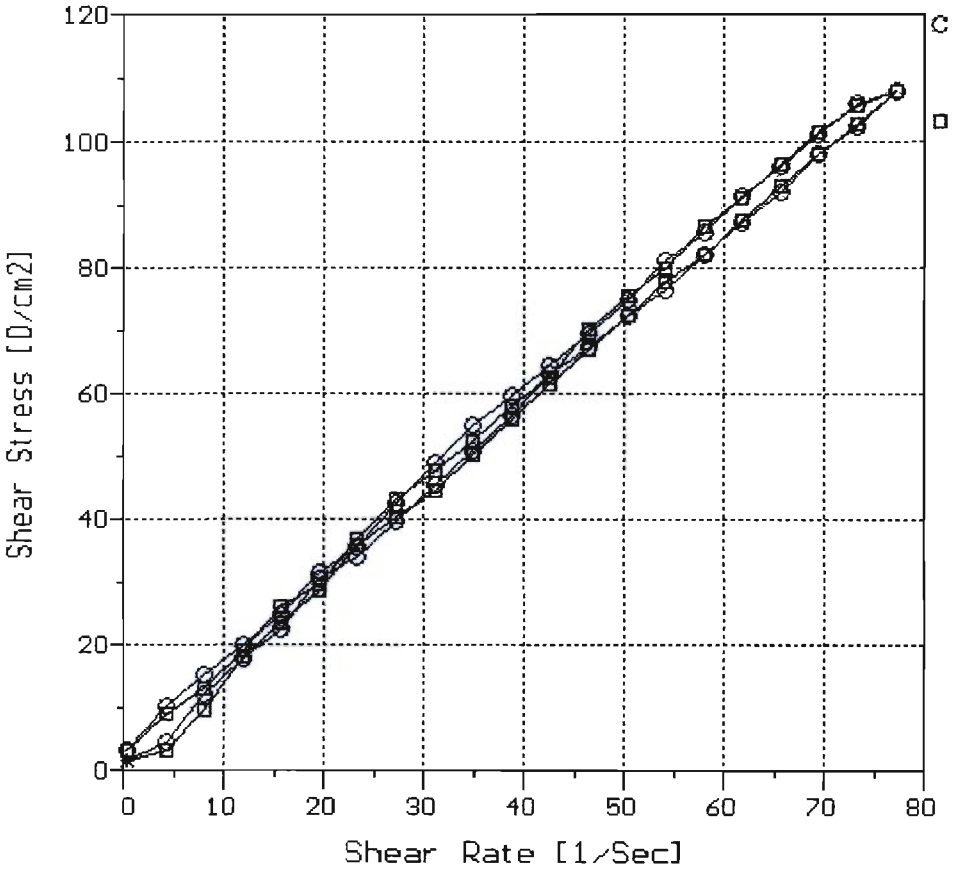


Figura 4.21 - Reogramas (Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento) consecutivos obtidos em câmara saturada com vapor de água, na temperatura de 34°C:
O- 3ª sequência, tempo de aquisição de 03 s, rotação máxima de 20,1 rpm,
□- 4ª sequência, tempo de aquisição de 03 s, rotação máxima de 20,1 rpm, intervalo de 01min entre sequências.
Amostra REO1.

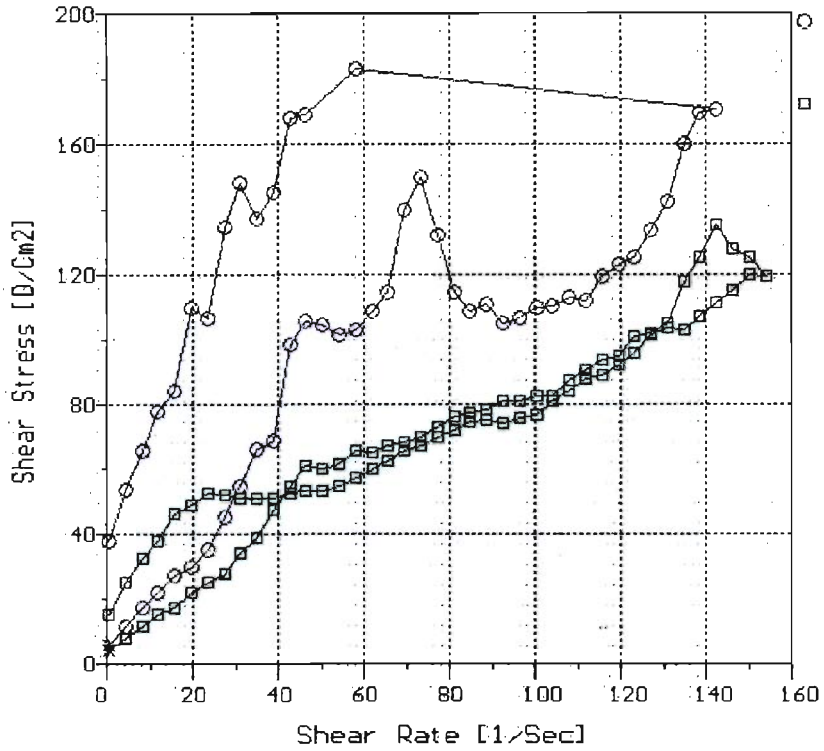


Figura 4.22 – Reogramas obtidos na temperatura 54^0C sem troca de amostra entre temperaturas, 8^0 cisalhamento na temperatura. Dados obtidos em duas condições de câmara:
O –câmara na umidade ambiente
□ - câmara saturada
Amostra REO4.

Comparando os reogramas obtidos, nas mesmas condições, variando apenas o ambiente do compartimento de amostra, percebemos que o valor da viscosidade aparente é menor quando a medida é feita em câmara saturada. Apesar dos cuidados, nas duas condições do porta amostra, ao comparamos medidas feitas em dias consecutivos observamos que, de um dia para o outro, o valor da viscosidade sofre um pequeno aumento, mostrando uma perda espontânea de água.

A sobreposição de reogramas consecutivos, obtidos em câmara saturada, indicam que a reprodutibilidade dos dados é excelente nestas condições.*

O aumento drástico do índice de reopexia pode ser interpretado como uma "perda de água", durante o cisalhamento, devido ao efeito de aumento da pressão parcial de vapor d'água com o aumento de temperatura. Os resultados indicam que a amostra "perde água" para o meio ambiente, efeito que se torna mais pronunciado com o aumento do tempo de cisalhamento. Como seria de se esperar, em temperaturas mais altas este efeito é acentuado. As perdas de água ao longo das determinações experimentais levam a um aumento de viscosidade da amostra que está sendo investigada.

Para analisar a possibilidade de "perda de água", foi feito um estudo mais detalhado, em um trabalho de iniciação científica, de um sistema liotrópico nemático. Reogramas consecutivos indicaram que a viscosidade aumenta, fato que pode ser explicado pela alteração da composição da amostra. A análise de perda de massa foi observada em amostra acondicionada em porta amostra em umidade ambiente, em um período de 120 minutos. No experimento repetido em ambiente saturado, sob processo de cisalhamento ou não, observou-se que o sistema não perde água. Em ambiente saturado o valor da viscosidade aparente diminuia com a quantidade de cisalhamento.[04]

No presente trabalho, nas temperaturas de 47^0C e $47,5^0$C, foi feito um estudo da variação da viscosidade aparente com a quantidade de cisalhamento. Os reogramas consecutivos foram obtidos em duas condições, uma com troca de amostra entre cada temperatura e outra, sem troca. Além disso, foi feita uma sequência adicional, também em duas condições diferentes, a saber , de "câmara na umidade ambiente"e "câmara saturada" de vapor d'água . Em geral, a viscosidade diminuia com a quantidade de cisalhamento, o que é uma indicação do efeito de orientação micelar pelo fluxo do liotrópico (figuras 4.19, 4.23 a 4.26). Comparando os resultados obtidos com e sem troca de amostra entre temperaturas, em diferentes condições de câmara, observamos uma maior oscilação entre os valores de viscosidade em dados obtidos sem troca de amostra. Esse resultado corrobora que a quantidade de cisalhamento favorece a orientação por fluxo.

Perto da transição para a fase isotrópica, isto é, à temperatura acima de 48^0C, nas amostras muito cisalhadas nota-se uma diminuição da viscosidade aparente. Isto pode ser relacionado com os efeitos de orientação advindo do longo tempo de cisalhamento da amostra. Por outro lado, quando se observa o resultado da experiência em que houve troca de amostras, verifica-se que a menor quantidade de cisalhamento das mesmas implica em aumento da viscosidade. Neste caso, o efeito deve ser atribuído à perda de água, proporcionada pela maior pressão de vapor devido à temperatura mais alta (figuras 4.25 e 4.26). O resultado pode indicar uma competição entre os efeitos de orientação e "perda de água"

---

* A observação das condições do ambiente da câmara de amostra, após a sequência de medidas, mostrou que, em "câmara ambiente", a borda da amostra ficava seca. Em "câmara saturada" o anel umedecido secava e o teto do compartimento mostrava gotas de água condensada. A borda da amostra não mostrava alteração, não havendo indicação de que as gotas de água pingavam sobre ela, tendo em vista que a amostra mantinha a mesma aparência que em "câmara seca".

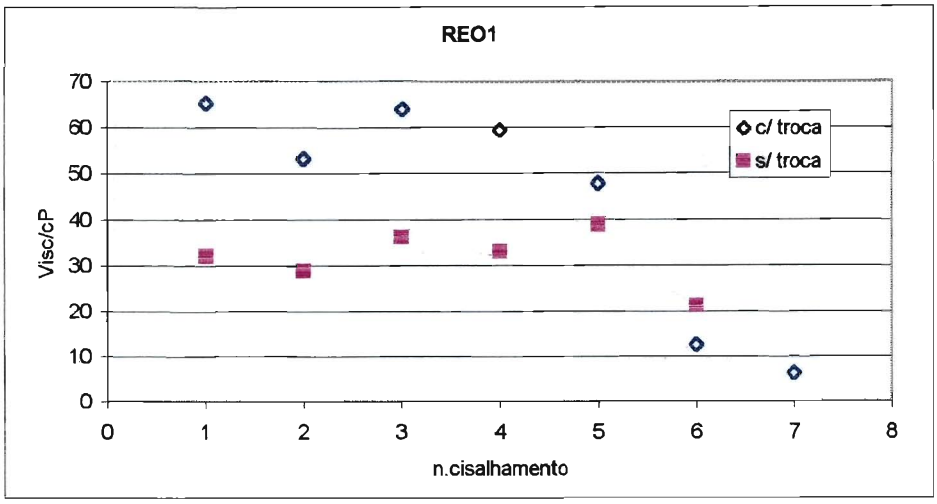


Figura 4.23- Gráfico de viscosidade em relação a quantidade de cisalhamento, na temperatura de 47,5^{0}C, em duas condições, com e sem troca de amostra entre temperaturas, em câmara saturada.
Amostra REO1.

Tabela 4.5 – Dados da figura 4.23, valores de viscosidade aparente obtidos do ajuste teórico. Dados obtidos, na temperatura de 47,5^{0}C, em diferentes condições, com e sem troca de amostra entre temperaturas.

n.cisalhamento	**Viscosidade sem troca de amostra/cP**	**Viscosidade com troca de amostra/cP**
1	32,2	65,4
2	28,8	53,4
3	36,2	64,2
4	33,1	59,4
5	38,9	47,8
6	21,3	12,7
7		6,6

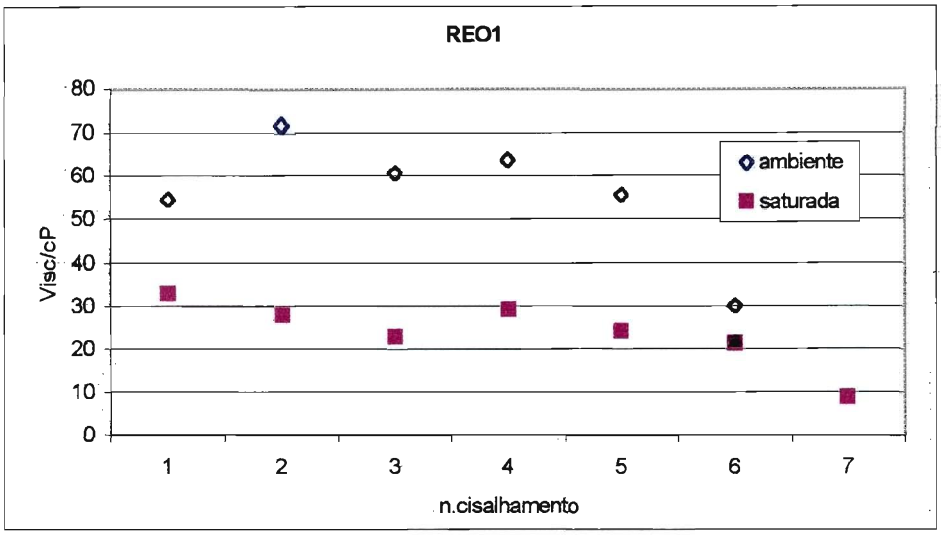


Figura 4.24 - Gráfico de viscosidade em relação a quantidade de cisalhamento, na temperatura de 47^{0}C, em duas condições de câmara.
Amostra REO1.

Tabela 4.6 – Dados da figura 4.24, valores de viscosidade aparente obtidos do ajuste teórico. Dados obtidos em diferentes condições de câmara, na umidade ambiente e saturada, na temperatura de 47^{0}C, com troca de amostra entre temperaturas.

n.cisalhamento	**Viscosidade em câmara ambiente/cP**	**Viscosidade em câmara saturada/cP**
1	54,6	33,0
2	71,7	27,9
3	60,6	23,0
4	63,7	29,2
5	55,6	24,1
6	30,2	21,2
7		8,9

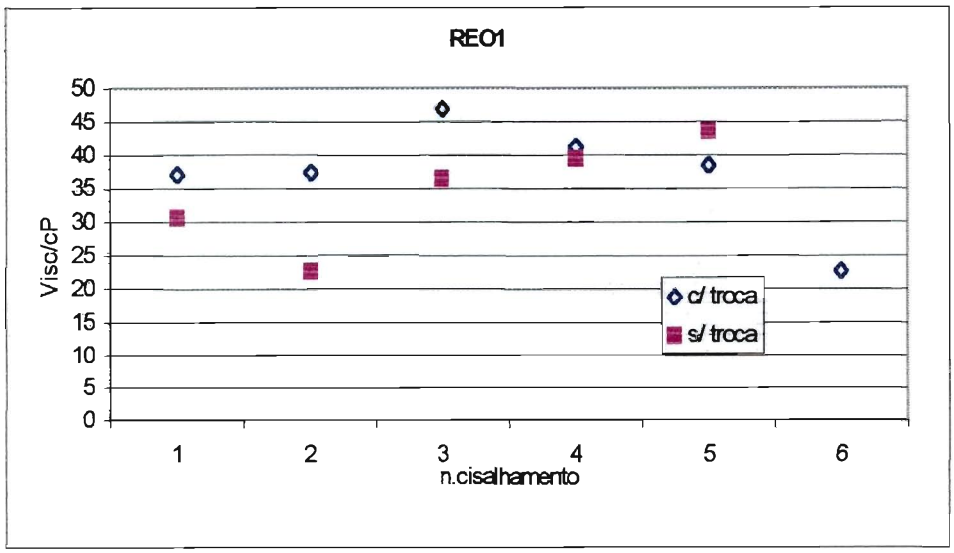


Figura 4.25 – Gráfico de viscosidade em relação a quantidade de cisalhamento, na temperatura de 48^{0}C, em duas condições com e sem troca de amostra entre temperaturas, em câmara saturada.
Amostra REO1.

Tabela 4.7 – Dados da figura 4.25, valores de viscosidade aparente obtidos do ajuste teórico. Dados obtidos em câmara saturada, na temperatura de 48^{0}C, sem e com troca de amostra entre temperaturas.

n.cisalhamento	**Viscosidade sem troca de amostra /cP**	**Viscosidade com troca de amostra /cP**
1	30,7	37,0
2	22,9	37,3
3	36,5	47,0
4	39,5	41,2
5	43,6	38,5
6		22,8

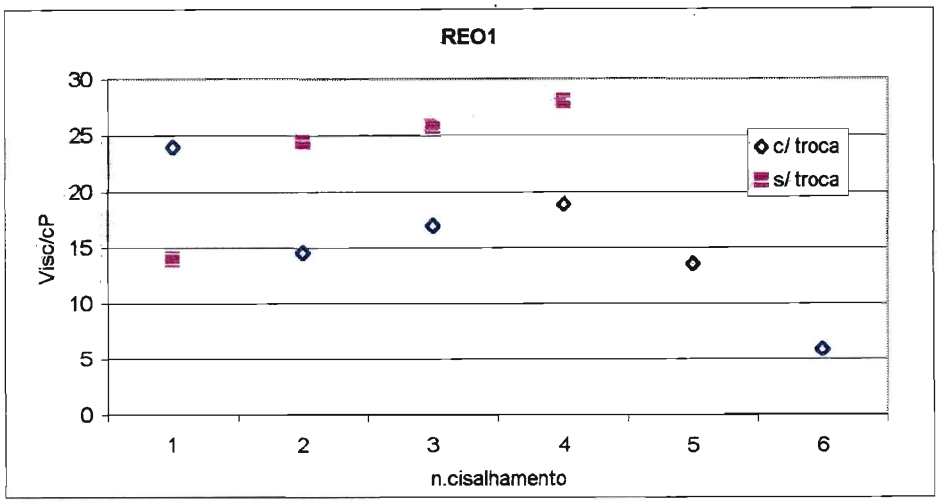


Figura 4.26 - Gráfico de viscosidade em relação a quantidade de cisalhamento, na temperatura de 54^{0}C, em duas condições com e sem troca de amostra entre temperaturas, em câmara saturada.
Amostra REO1.

Tabela 4.8 – Dados da figura 4.26, valores de viscosidade aparente obtidos do ajuste teórico. Dados obtidos em câmara saturada, na temperatura de 54^{0}C, sem e com troca de amostra entre temperaturas.

n.cisalhamento	**Viscosidade sem troca de amostra /cP**	**Viscosidade com troca de amostra /cP**
1	14,0	24,0
2	24,5	14,6
3	25,9	17,0
4	28,1	18,9
5		13,6
6		5,9

Para verificar se era possível induzir a modificação da composição da amostra ("perda de água") também fizemos algumas medidas em "câmara seca", na qual colocamos um anel, fixado no compartimento de amostra com alguns fragmentos de gel secante. Neste experimento, o procedimento adotado foi o de , de início, termostatizar a amostra dentro do porta amostra. Em seguida, o compartimento da amostra foi aberto, rapidamente, para a colocação de um anel de fita adesiva dupla-face, na qual estavam presos fragmentos de sílica-gel. Aguardava-se mais um minuto para retomar a condição de termostatização e aí se iniciava as medidas. Na figura 4.27 apresentamos o reograma obtido.

Nestas condições, após as medidas verificou-se que, em "câmara seca", a amostra ficava evidentemente adulterada, com a constituição de espuma e esbranquiçada.

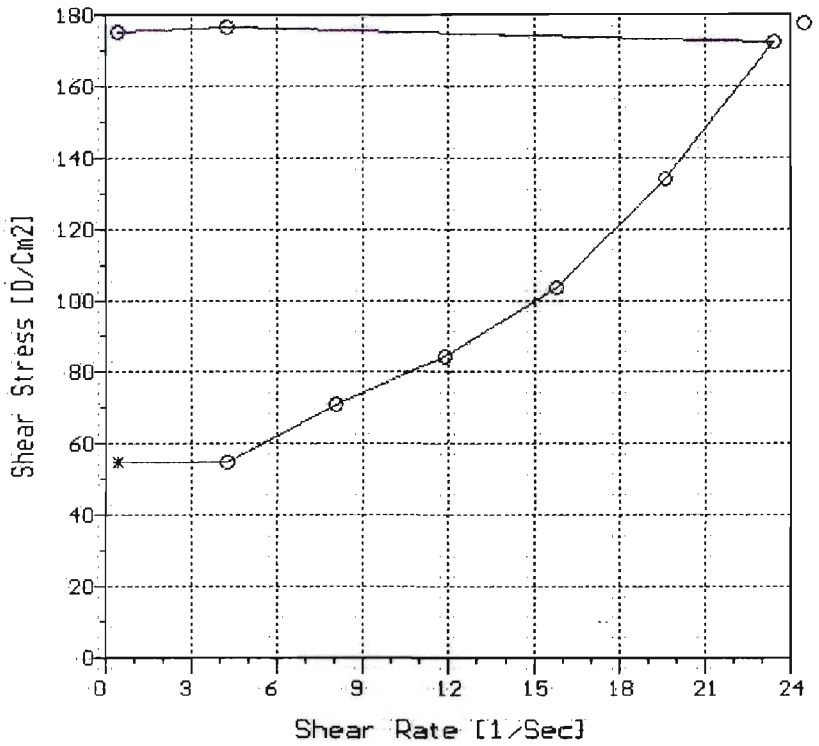


Figura 4.27-Reograma (Tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) obtido na temperatura de 22°C, 6° cisalhamento. Reograma obtido em "câmara seca".
Amostra REO4.

Portanto, o resultado indicou a ocorrência de uma modificação na constituição da amostra, já que o comportamento observado, na temperatura de 22°C, é equivalente ao de uma amostra muito cisalhada, numa temperatura alta.

A seguir, comparamos os nossos estudos em liotrópicos, com fluidos não-newtonianos, com uma determinação experimental em cristal líquido termotrópico. Em geral, os termotrópicos se comportam reconhecidamente como fluidos newtonianos.[05] Na figura 4.28 apresentamos um dos reogramas, obtidos em nosso laboratório. Confirmamos que o comportamento é de um fluido newtoniano, tanto pela observação do reograma quanto pelo ajuste teórico obtido. A observação do cristal líquido ao microscópio ótico indicou que na temperatura da medida reológica, aproximadamente 63^0C, a mesofase é nemática.

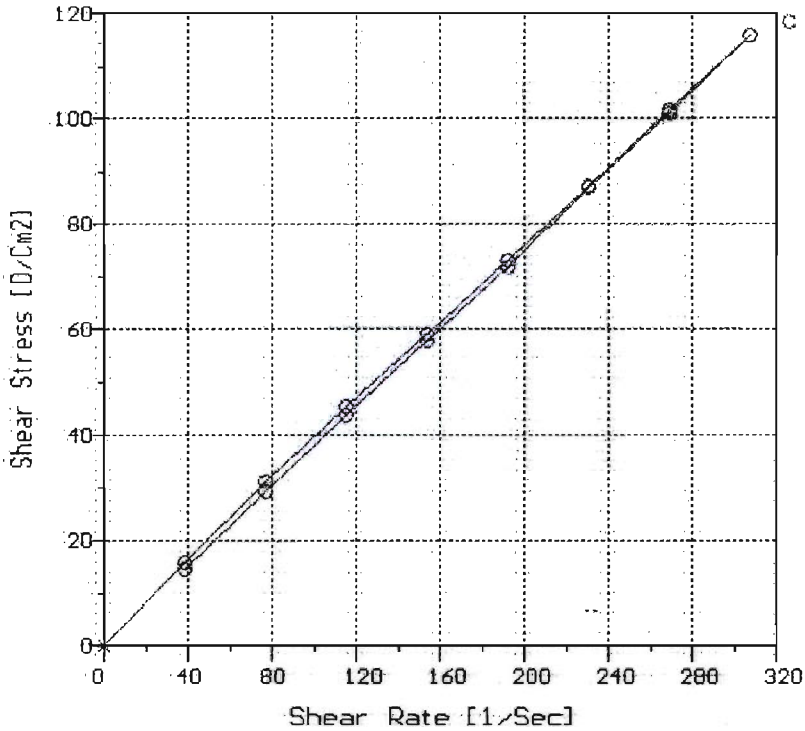


Figura 4.28 a) – Reograma característico de um cristal líquido termotrópico (MBBA), obtido no equipamento usado neste trabalho para estudar os liotrópicos.

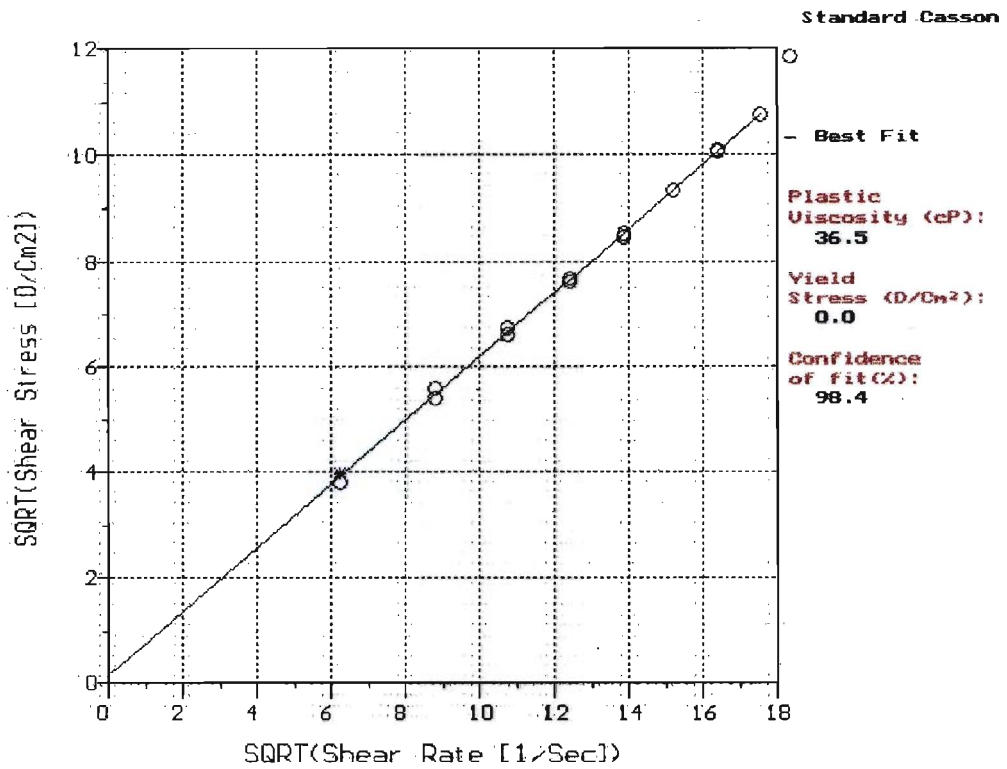


Figura 4.28 b) – Ajuste teórico dos dados do reograma do cristal líquido termotrópico (MBBA)

Utilizando os programas fornecidos pelo o reômetro, Brookfield Rheocalc V 1.1, fizemos também um ajuste teórico dos nossos resultados. Obtivemos como melhor aproximação o ajuste fornecido pela equação de Casson.[06]:

$$\sqrt{S} = \sqrt{S_B} + \sqrt{\eta_{pl}}\sqrt{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

Nas figuras 4.29 a 4.33 colocamos alguns exemplos desses resultados e apresentamos algumas comparações entre os ajustes para evidenciar que o permitido pela equação de Casson é realmente o melhor. Assim, na sequência, comparamos os ajustes fornecidos pelos programas do fabricante, que se aplicam às equações da lei de potência, equação de Bingham e equação de Casson.

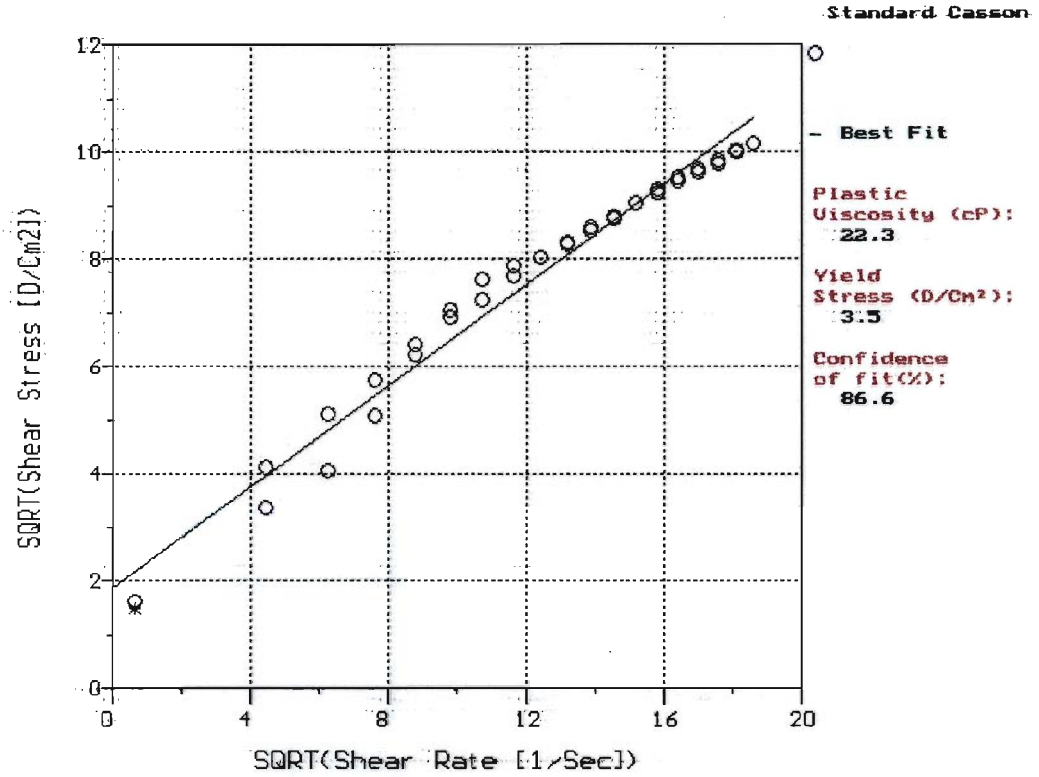


Figura 4.29 – Melhor ajuste teórico dos dados obtidos, com troca de amostra entre temperaturas, em câmara na umidade ambiente, na temperatura de 47^{0}C, 7° cisalhamento da amostra.
Amostra REO1.

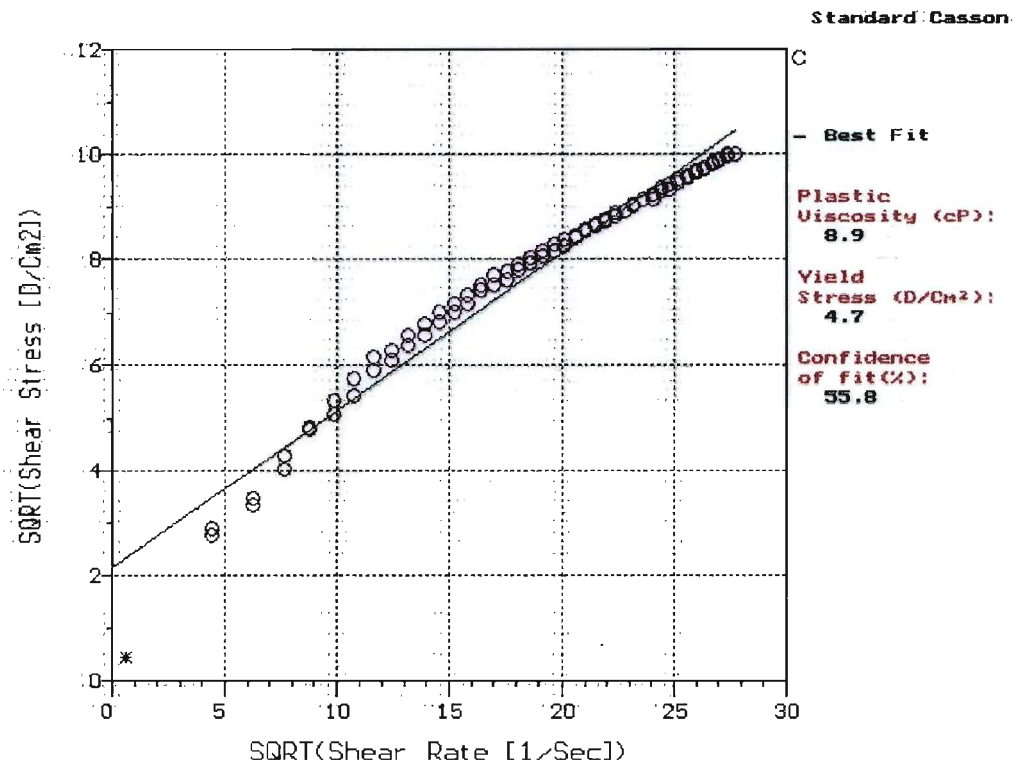


Figura 4.30 - Melhor ajuste teórico dos dados obtidos , com troca de amostra entre temperaturas, em câmara saturada, na temperatura de 47^{0}C, 7° cisalhamento da amostra. Amostra REO1.

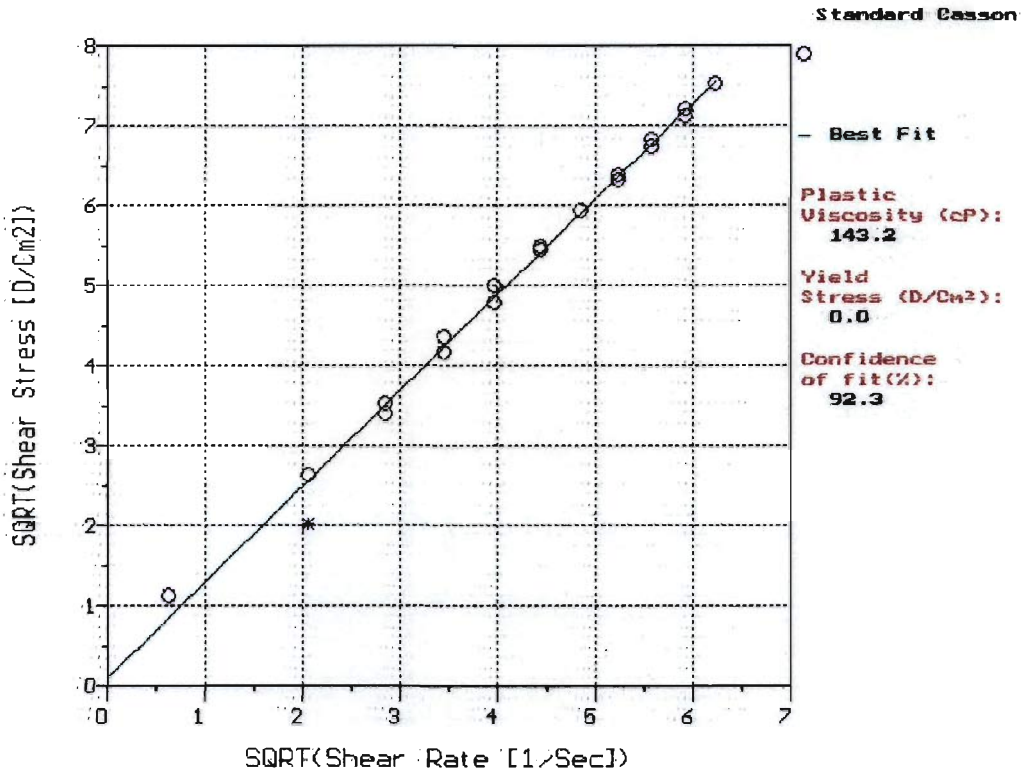


Figura 4.31 - Comportamento newtoniano. Melhor ajuste teórico dos dados obtidos , sem troca de amostra entre temperaturas, em câmara saturada, na temperatura de 34^{0}C. Amostra REO1.

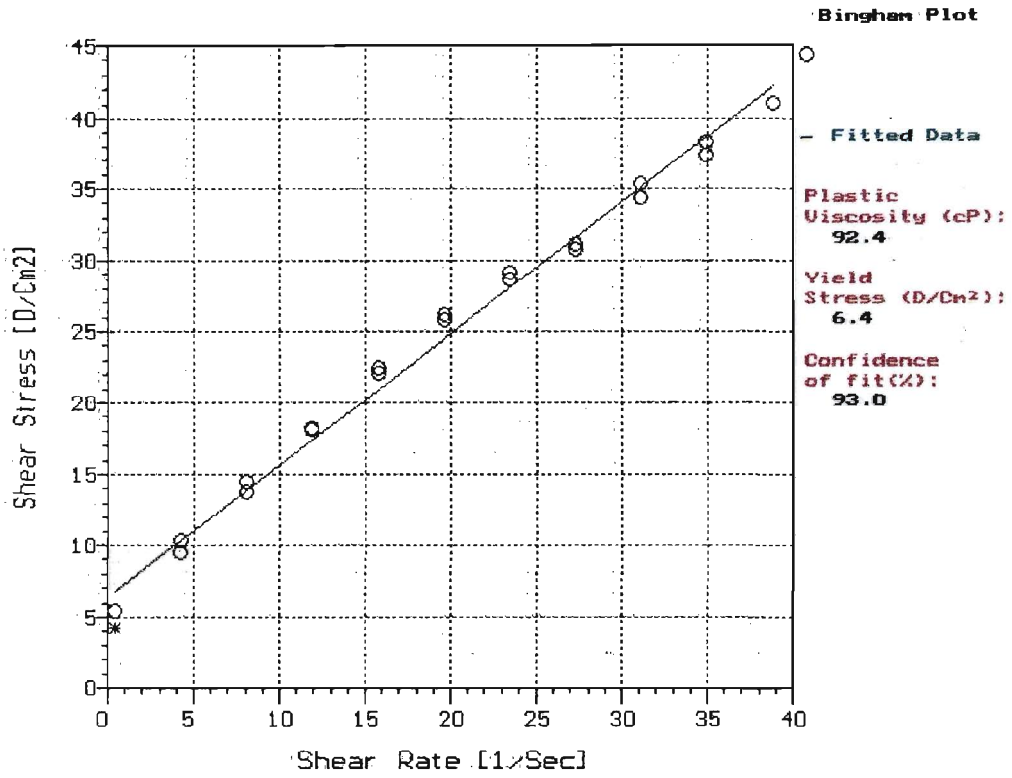


Figura 4.32 - a) Ajuste teórico dos dados obtidos, sem troca de amostra entre temperaturas, em câmara na umidade ambiente, na temperatura de 54^0C.
Amostra REO4.

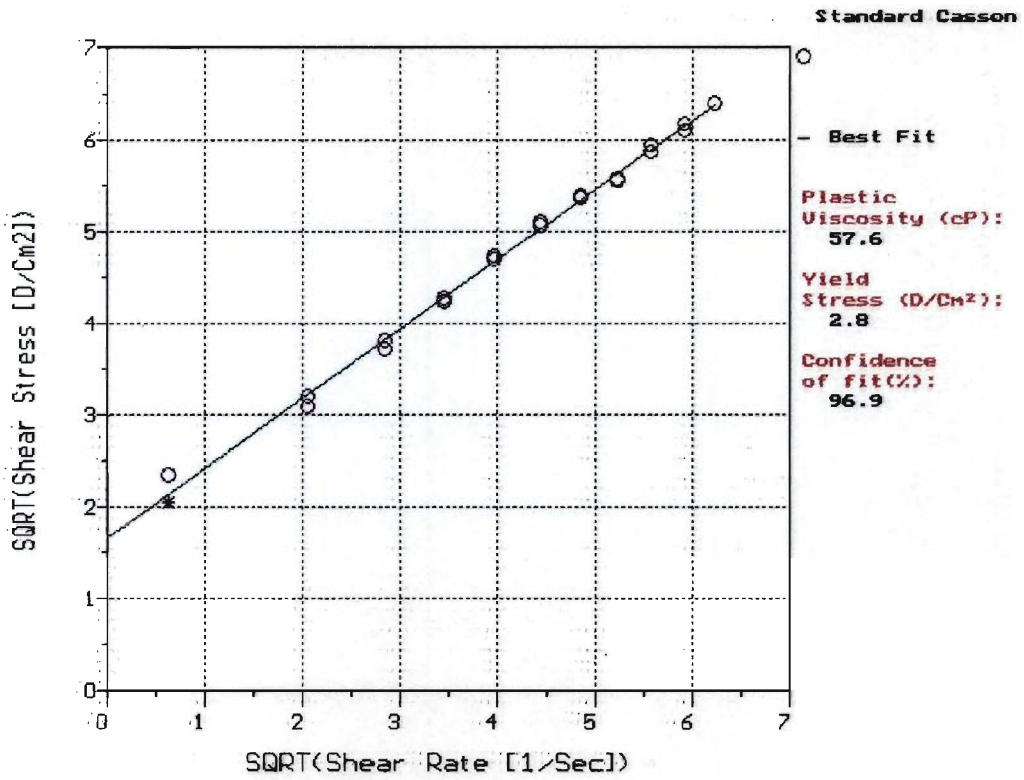


Figura 4.32 - b) Melhor ajuste teórico dos dados obtidos, sem troca de amostra entre temperaturas, em câmara na umidade ambiente, na temperatura de 54^0C.

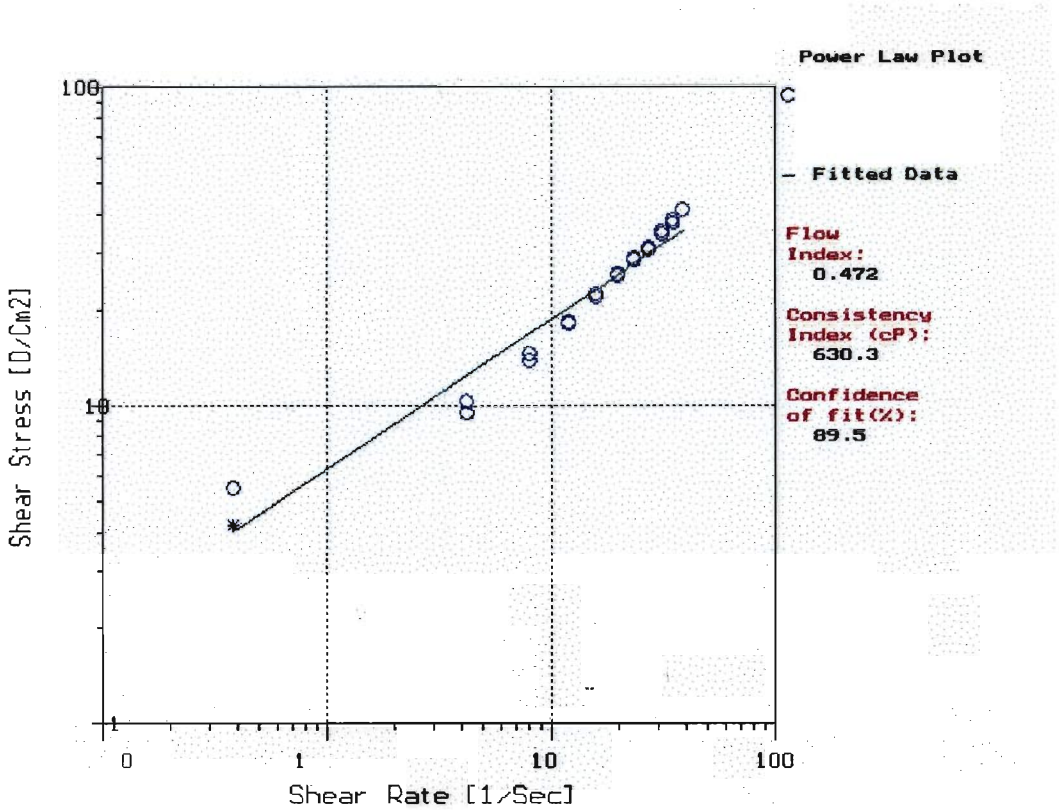


Figura 4.32 - c) Ajuste teórico dos dados obtidos, sem troca de amostra entre temperaturas, em câmara na umidade ambiente, na temperatura de 54^0C.

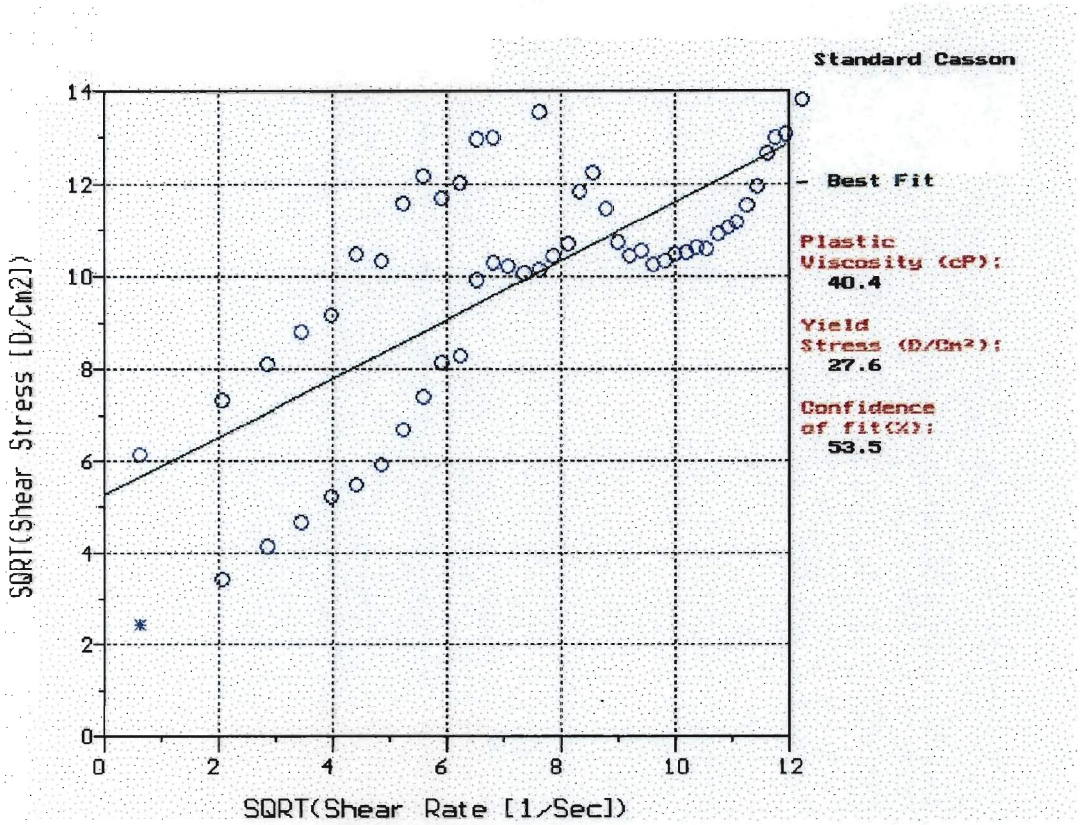


Figura 4.33 – Melhor ajuste teórico dos dados obtidos, sem troca de amostra entre temperaturas, em câmara na umidade ambiente, na temperatura de 54^0.
Amostra REO4.

Dos vários resultados obtidos concluimos que, quando há um ajuste razoável, a equação que melhor está adequada aos nossos resultados é a de Casson. Mesmo na situação extrema, em que o ajuste não é razoável, - e que corresponde à situação em que atingimos o limite de operação do equipamento -, a reta fornecida pelo ajuste de Casson indica, pelo menos, a inclinação do reograma (figura 4.33).

Apenas em uma determinada condição de medida, na temperatura de 34^0C, com dados obtidos em câmara saturada, sem troca de amostra entre temperaturas, constatamos um comportamento newtoniano para a amostra. Este caso específico, mostrado na figura 4.31, é caracterizado pela ausência de limiar, sugerindo que conseguimos estabelecer, experimentalmente, uma condição onde possivelmente a interação intermicelar se tornou muito fraca.

De tudo o que foi exposto, concluimos que, do ponto de vista macroscópico, as amostras de cristais líquidos liotrópicas analisadas possuem comportamento de fluido não newtoniano, plástico, com dependência temporal da viscosidade, alterando o comportamento de tixotrópico para reopéxico.

4.3 – Medidas de RMN

Para o estudo de espectros de RMN utilizamos como molécula de prova (molécula "probe") a alanina. Adicionamos este componente à amostra matriz, nas composições especificadas no apêndice A.

Trabalhos anteriores[07,08] indicam que através de espectroscopia de RMN de próton é possível constatar a distinção de sinais dos isômeros *d* e *l* da alanina. Apesar de trabalhos recentes do grupo[09] não terem tido sucesso na observação da distinção, resolvemos insistir na possibilidade da observação, pois publicações também recentes[10] mostram que a distinção é efetiva e a escolha do sistema é que facilita ou não a observação (pode depender da composição, temperatura etc).

Procedeu-se à variação da quantidade do indutor para verificar se o passo da hélice (interação maior entre as micelas) poderia influenciar na distinção dos isômeros.

De cada amostra, foram obtidos vários espectros de próton, variando a temperatura, para analisar cada fase da amostra e verificar se notávamos alguma diferença entre os espectros. O equipamento utilizado (Bruker 500 MHz) permitia este controle de temperatura com precisão de 0,1 K. A variação de temperatura foi feita para estudarmos a fase biaxial liotrópica. Na literatura não é relatado nenhum estudo de RMN desta fase.

Tivemos sempre o cuidado de aguardar tempo suficiente para a termostatização da amostra. Para a verificação analisávamos dois espectros consecutivos (com intervalo de aproximadamente 10 min entre eles). Se observávamos os mesmos valores de desdobramento era porque a termostatização tinha ocorrido senão esperávamos mais tempo e fazíamos novamente a comparação.

Dos vários espectros obtidos notamos que não há distinção entre os sinais dos dois enantiômeros da *dl* alanina. Os espectros de próton da alanina podem ser interpretados como sendo de 1ª ordem, equivalente ao sistema de spins A_3X.[11]

Na figura 4.34 colocamos uma sequência de espectros onde observamos a coexistência de fases e posterior indicação de existência de uma única fase. Estes espectros foram obtidos em torno da transição $Ch_C - Ch_B$. Notamos também, nestes espectros, que não há a distinção entre os isômeros.

A coexistência de fases pode ser explicada pela desuniformidade na termostatização em torno da temperatura ambiente. Obtivemos sequências semelhantes para as amostras analisadas e comparáveis, de tal modo que, o próprio espectro de RMN indica se a amostra está convenientemente termostatizada.

Os espectros obtidos com amostra RMN1 indicavam um resultado promissor. A observação dos espectros parecia indicar que tínhamos detectado a resolução dos isômeros. Na figura 4.35 apresentamos um espectro obtido, para esta amostra.

Mas uma análise mais detalhada indicou que uma outra explicação possível era que observávamos uma sobreposição de espectro de spin 1, onde os picos se desdobram em tripletes. Simulações de forma de linha confirmam esta suposição. No apêndice B apresentamos a forma de linha de um espectro de próton, resultante do acoplamento direto de um deutério (spin 1) com um próton, quando a separação das linhas é da mesma ordem de grandeza da semi largura.

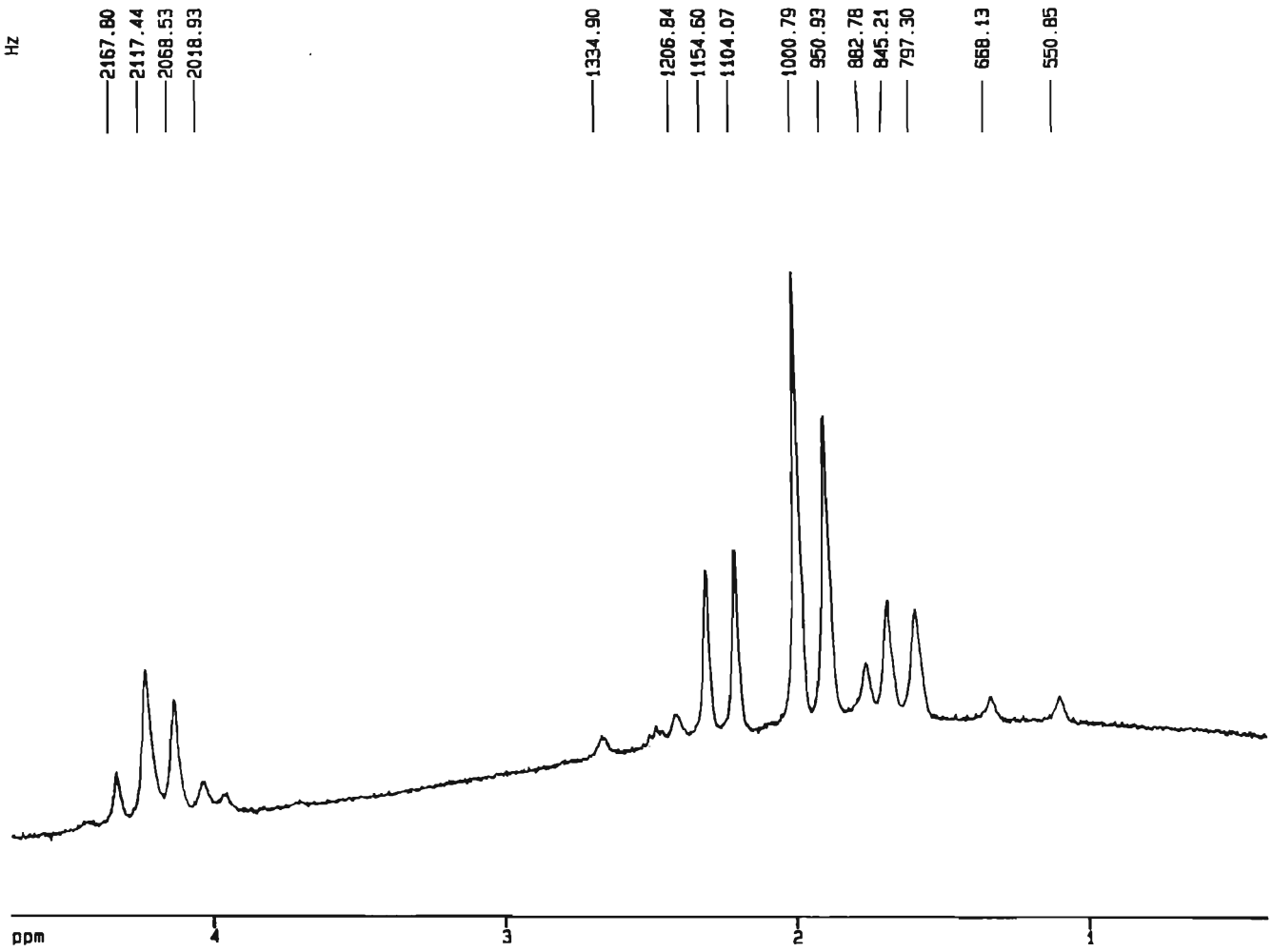


Figura 4.34 – Espectro de *dl* alanina em amostra colestérica, amostra RMN6
a) temperatura de 285 K

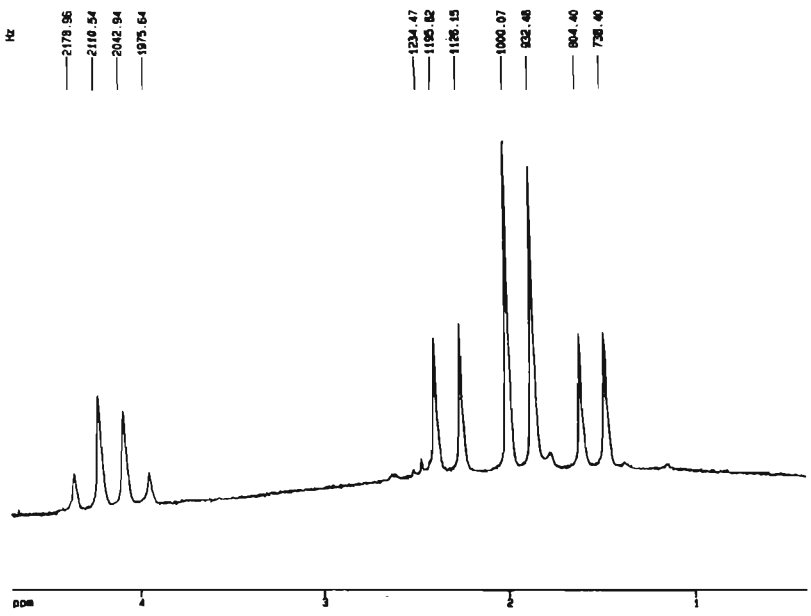


Figura 4.34 - b) temperatura de 287,5 K

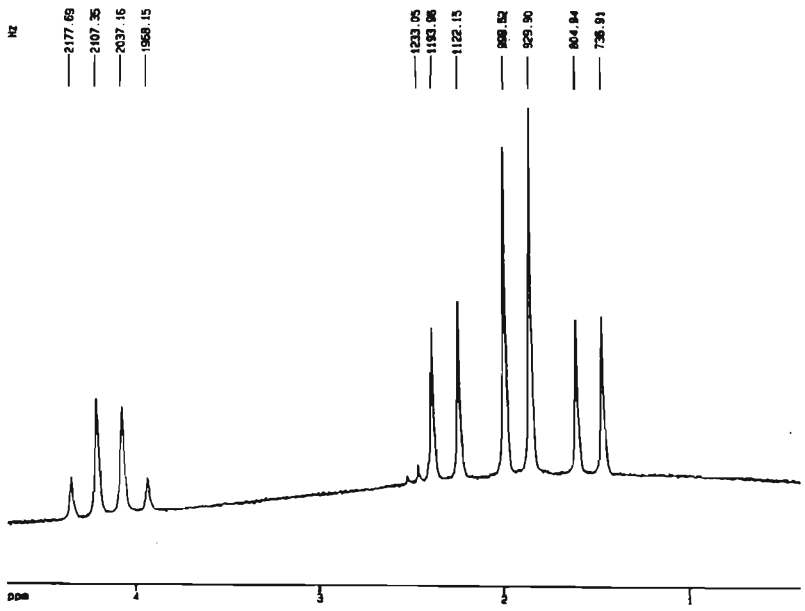


Figura 4.34 - c) temperatura de 291 K

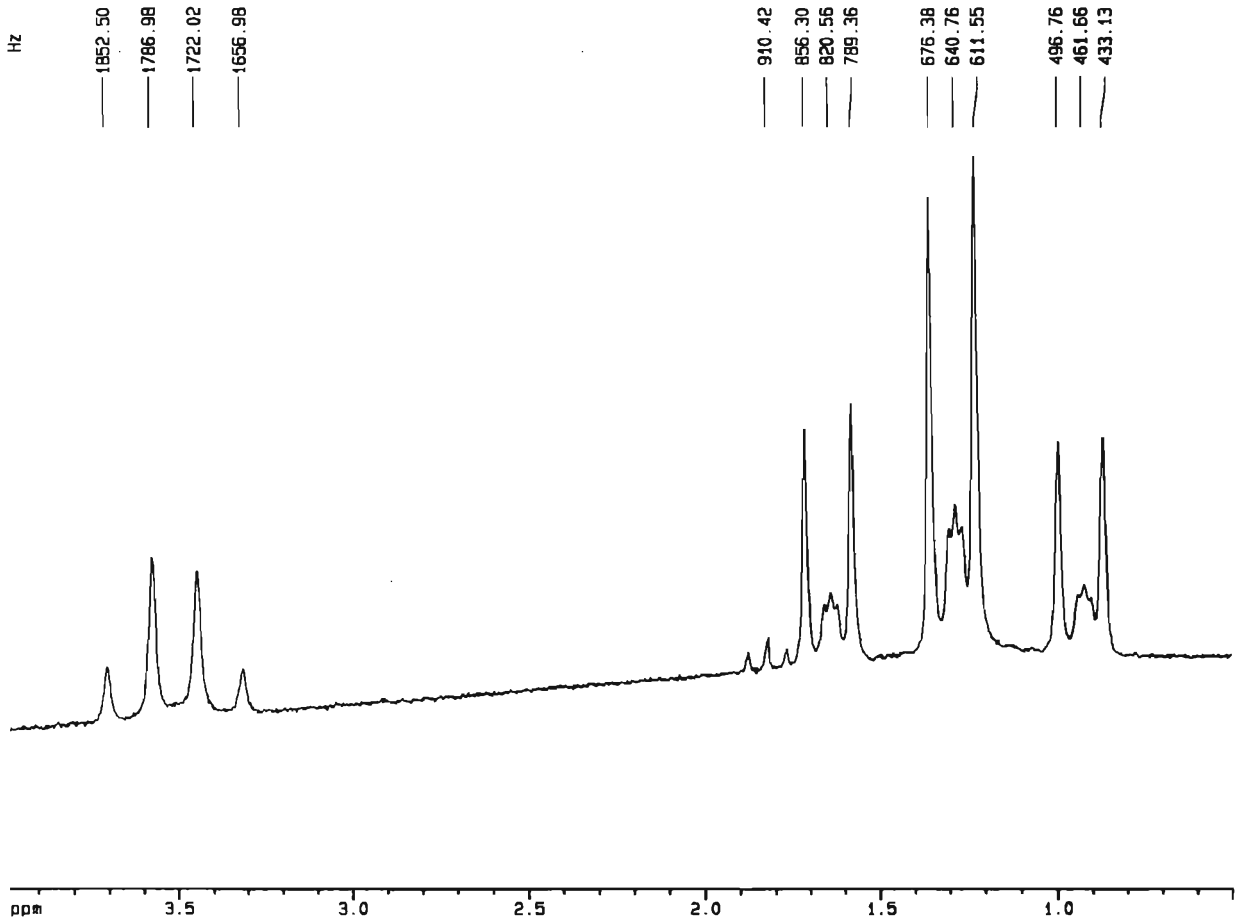


Figura 4.35 – Amostra colestérica com *dl* alanina deuterada e *l* alanina, temperatura 291K. Amostra RMN1.

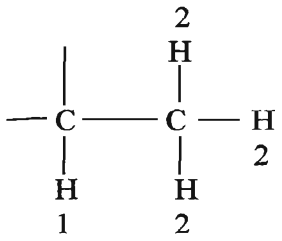
Os valores das constantes de acoplamento direto (D_{ij}) podem ser obtidos diretamente da análise dos espectros anisotrópicos da alanina. E os acoplamentos se relacionam com o grau de ordem S_{ij} através da equação (ver item 2.2.1):

$$D_{ij} = -\frac{k_{ij}}{r_{ij}^{3}} S_{ij} \qquad (3)$$

onde $k_{ij} = \dfrac{\hbar \gamma_i \gamma_j}{2\pi}$

Para um par de prótons, o valor da constante k_{HH} = 240.134 Hz Å^3 [11]. Com este valor, supondo a distância, podemos determinar o valor do parâmetro de ordem.

Os prótons da alanina responsáveis pelo espectro observados foram numerados conforme o esquema abaixo:



Assumimos o valor de r_{22} = 1,79 Å (distância entre os hidrogênios do grupo metila) que foi calculado considerando a distância r_{C-H} =1,096 Å, além de supor os ângulos CHC tetraédricos (109° 47').

Para r_{12} (distância entre o hidrogênio do CH e o hidrogênio da metila) consideramos uma distância média, r_{12} = 2,67 Å (09), levando em conta a livre rotação do grupo metila.

Como estamos analisando espectros de RMN de solutos em sistemas anisotrópicos devemos considerar também os acoplamentos indiretos (J_{ij}) e os deslocamentos químicos relativos (δ_{ij}).

A alanina isotrópica, dissolvida em água, apresenta um deslocamento químico relativo entre os prótons 1 e 2 de 2,6 ppm e acoplamento indireto (J_{ij}) de 7,3Hz [12,13]. Por ser um espectro de 1ª ordem o valor do deslocamento químico δ_{12} pode ser medido diretamente do espectro.

Do espectro anisotrópico, determinam-se os desdobramentos T_{12} e T_{22}, relativos as interações que envolvem os grupos CH e CH_3. Estes desdobramentos estão ligados com D_{12} e D_{22} através das relações (11,14):

$$T_{12} = |J_{12} + D_{12}| \qquad (4)$$

e

$$T_{22} = \left|\left(\frac{3}{2}\right)D_{22}\right| \qquad (5)$$

A) Resultados obtidos a partir dos espectros de RMN

A partir dos espectros de RMN analisamos o ordenamento do soluto alanina na mesofase. Os graus de ordem foram calculados a partir dos respectivos acoplamentos diretos. Experimentalmente, tem-se os valores dos desdobramentos T_{12} e T_{22} obtidos diretamente dos espectros, que substituidos nas equações (4) ou (5), levam aos valores dos acoplamentos diretos, sendo necessário, no caso de D_{12}, considerar também o acoplamento indireto. O grau de ordem é determinado a partir do valor do desdobramento direto, por substituição na equação (3). Na Tabela 4.8, os valores estão apresentados com sinais absolutos, estabelecidos a partir da tese de doutoramento de A. M G. Pereira[09], que para este fim usou técnica de dupla ressonância sobre os sinais da alanina. A locução sinal absoluto é jargão dos espectroscopistas de RMN e significa que se conhece exatamente qual é o sinal (positivo ou negativo) do parâmetro determinado.

Tabela 4.8 – Dados obtidos da amostra RMN1 *

Temp/K	Semi larg/Hz	S12 x 10^3	S22 x 10^3
288,6	3981,66	6,221E-03	-3,189E-03
291	4251,13	5,844E-03	-2,915E-03
291	4107,32	5,739E-03	-2,845E-03
292,7	3713,47	5,152E-03	-2,536E-03
294,7	3125	3,300E-03	-1,661E-03
294,9	2616,93	3,432E-03	-1,789E-03
297	2688,82	3,305E-03	-1,686E-03
298	2730,86	3,193E-03	-1,629E-03
300		3,091E-03	-1,552E-03
300,3		3,073E-03	-1,518E-03
306,1	2211,45	2,798E-03	-1,302E-03
312,1	2013,02	2,505E-03	-1,094E-03
317,2	1837,6	2,208E-03	-9,083E-04
321,7	1711,07	1,997E-03	-7,595E-04
327,1	0,0	0,000E+00	0,000E+00

Na figura 4.36, observa-se que existe uma correlação entre os parâmetros de ordem S_{12} e S_{22}, quando se varia a temperatura.

A localização do soluto nos diferentes compartimentos da mesofase[15,16] envolve as suas características hidrofílicas ou hidrófobicas[15,17] .

* Existe repetição de dados porque foram analisados espectros obtidos em dias diferentes e em alguns espectros não foi registrada a linha larga.

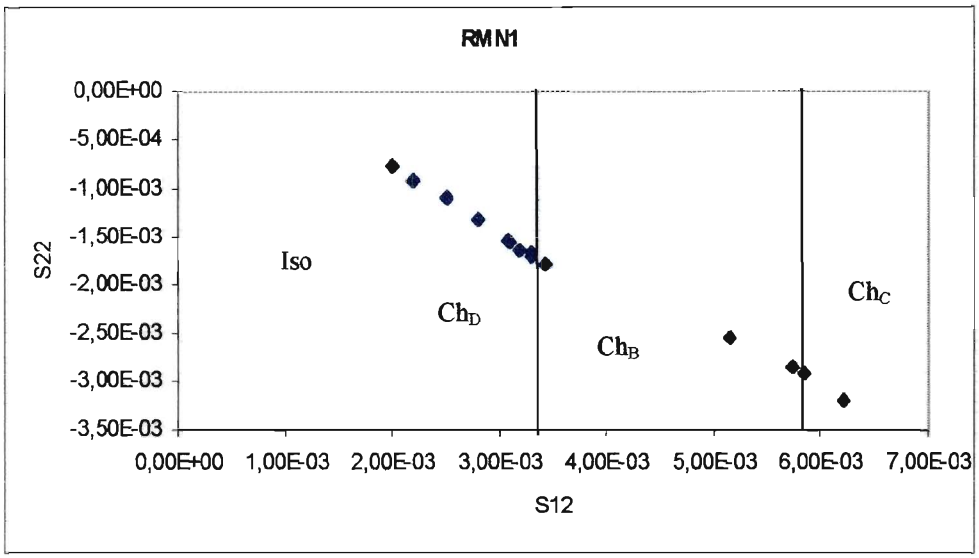


Figura 4.36 – Gráfico do parâmetro de ordem S_{12} em relação a S_{22}, amostra RMN1

Podemos confirmar, da análise do gráfico da figura 4.36, os estudos anteriores[09,15] que atribuem a localização da alanina preferencialmente no meio aquoso.

Nas figuras 4.37 e 4.38 são mostrados os gráficos de S_{12} em relação a temperatura e da semi largura da linha larga do espectro tomado na semi-altura (semi largura na semi-altura) em função da temperatura. Ressalta-se que, em ambos, o aspecto geral das curvas é o mesmo.

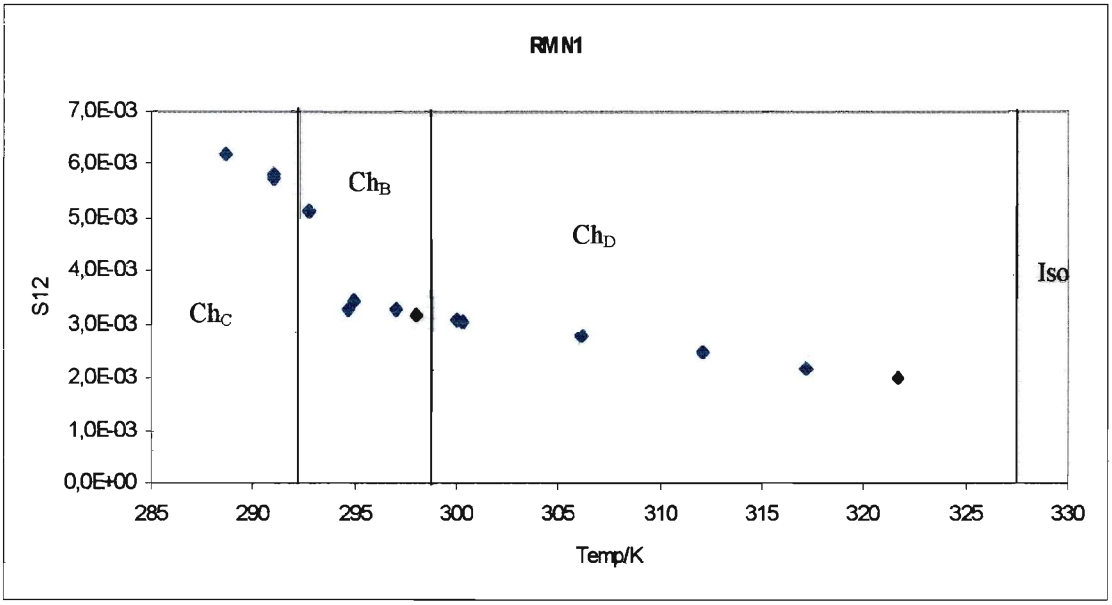


Figura 4.37 - Gráfico de S_{12} em relação a temperatura, amostra RMN1

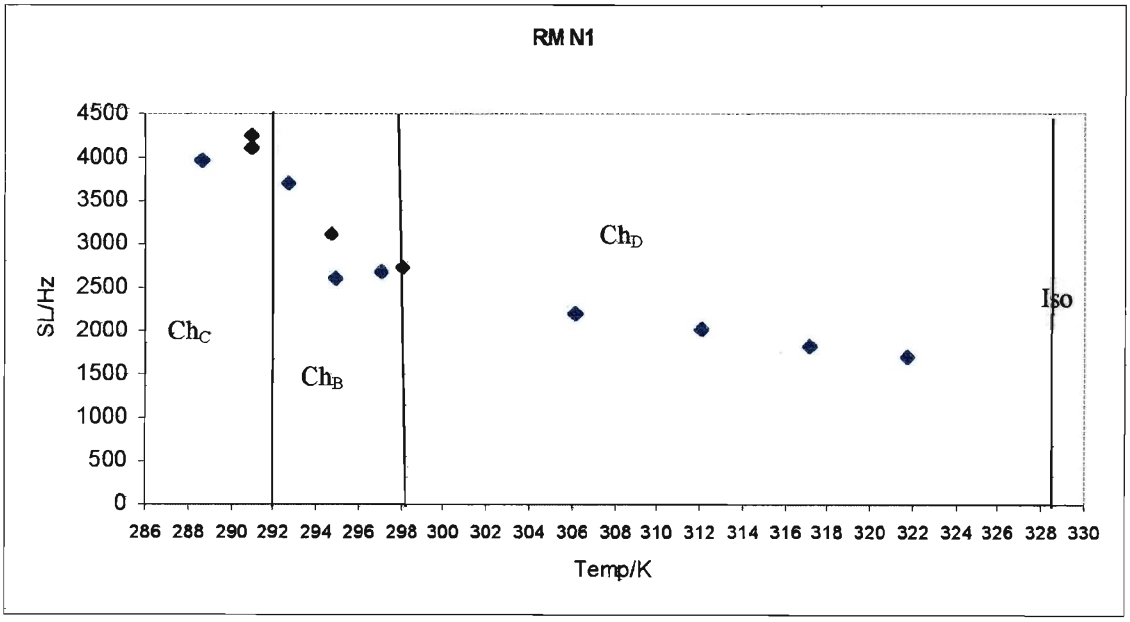


Figura 4.38 – Gráfico da semi largura na semi altura em relação a temperatura, amostra RMN1.

A diminuição do grau de ordem com o aumento da temperatura, mostrados nos gráficos das figuras 4.37 e 4.38, confirma a observação direta dos espectros, apresentados na figura 4.39, que indica uma diferença de orientação em cada fase. A figura 4.40 mostra as linhas largas de uma mesma mesofase, a diferentes temperaturas, todas na fase colestérica discoidal. Embora a variação de ordem com a temperatura (semi largura da linha larga) seja mais discreta na região colestérica discoidal do que na região de fase colestérica calamítica (conforme mostra a figura 4.37), ela é distintamente notada. A simples inspeção visual dos espectros da figura 4.40 mostra nitidamente a diminuição da largura da linha larga (os espectros estão representados na mesma escala).

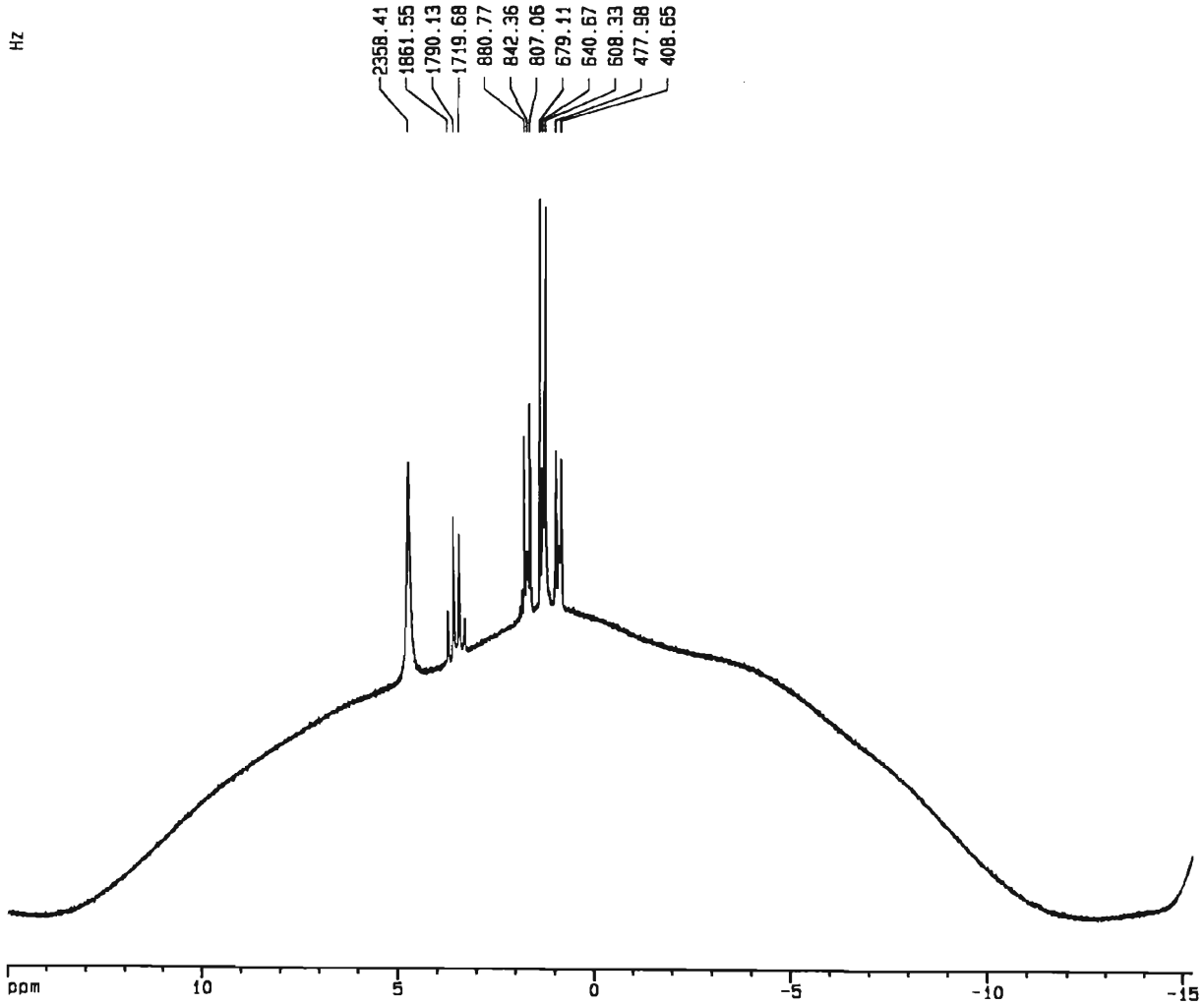


Figura 4.39 a) - Espectro de uma amostra na temperatura de 288,6K, fase calamítica. Amostra RMN1.

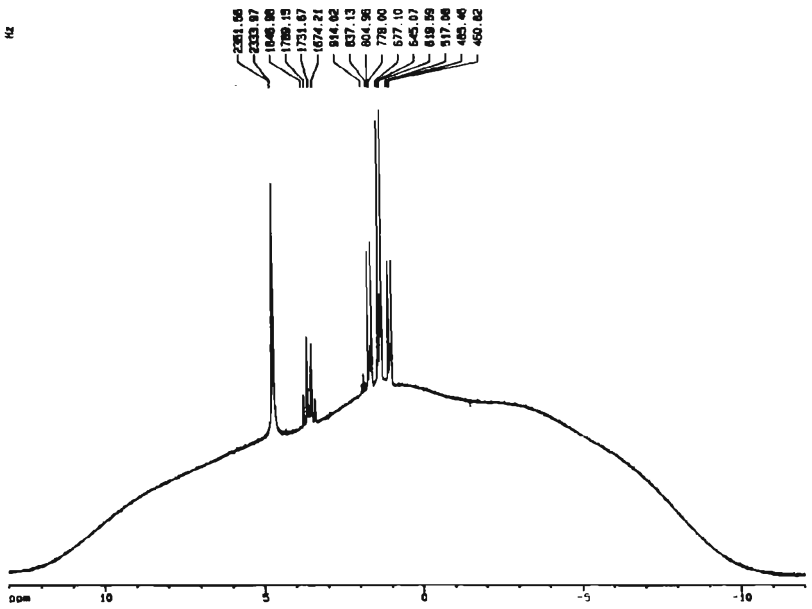


Figura 4.39 b) - Espectro de uma amostra na temperatura de 292,7K, fase biaxial.

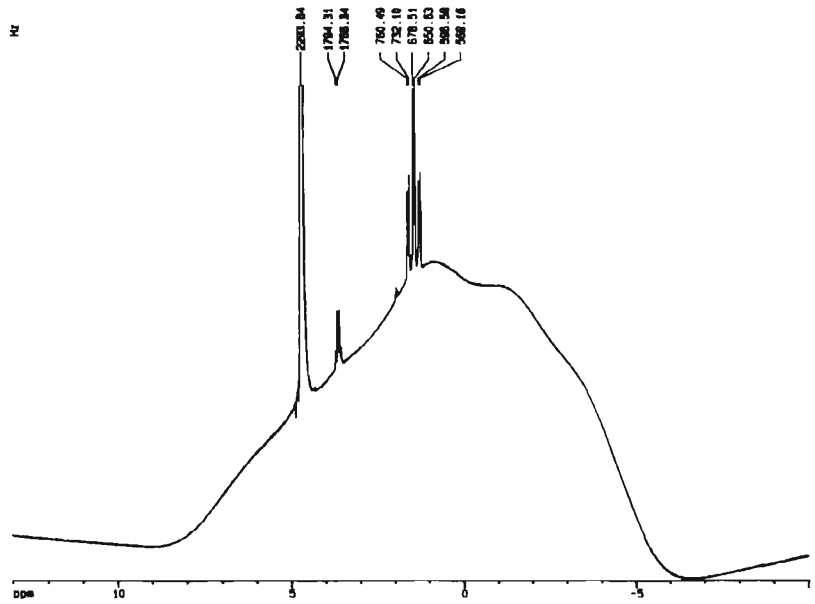


Figura 4.39 c) - Espectro de uma amostra na temperatura de 306,1K, fase discoidal.

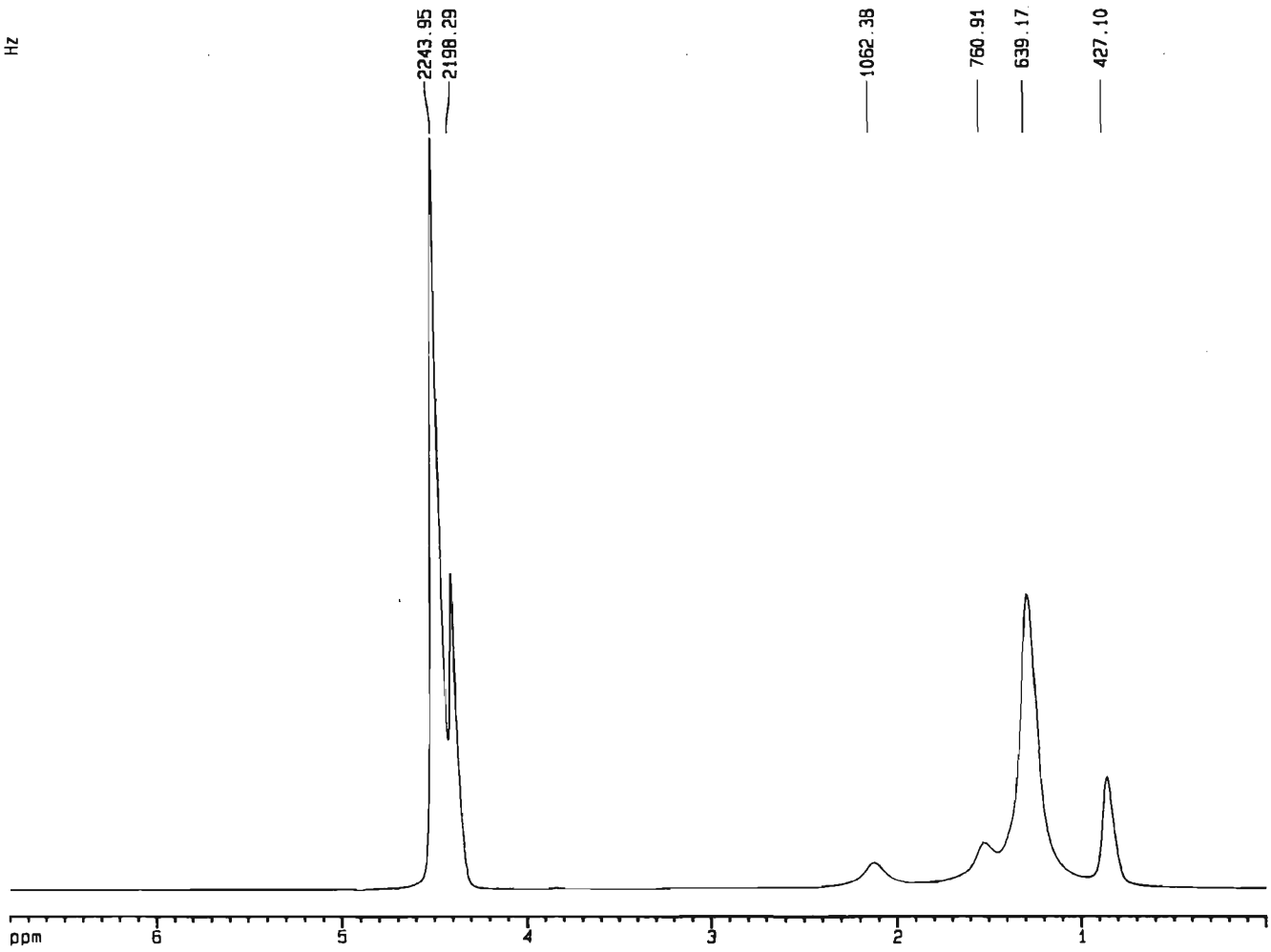


Figura 4.39 d) - Espectro de uma amostra na temperatura de 327,1K, fase isotrópica.

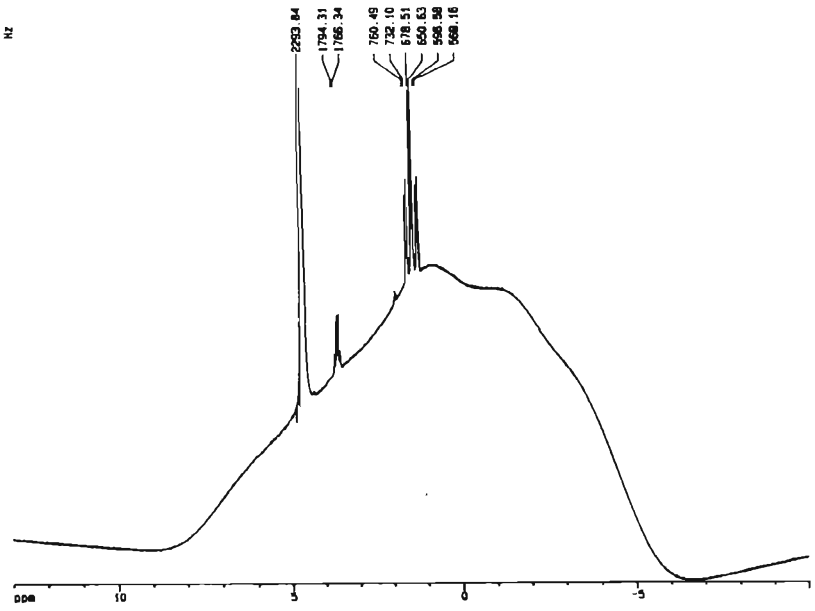


Figura 4.40 a) - Espectro de uma amostra na temperatura de 306,1K, fase discoidal. Amostra RMN1.

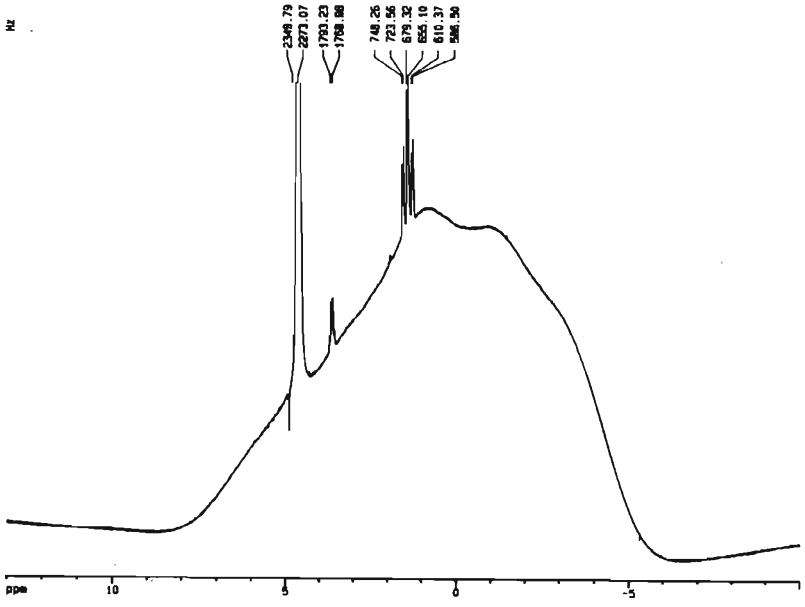


Figura 4.40 b) - Espectro de uma amostra na temperatura de 312,1K, fase discoidal.

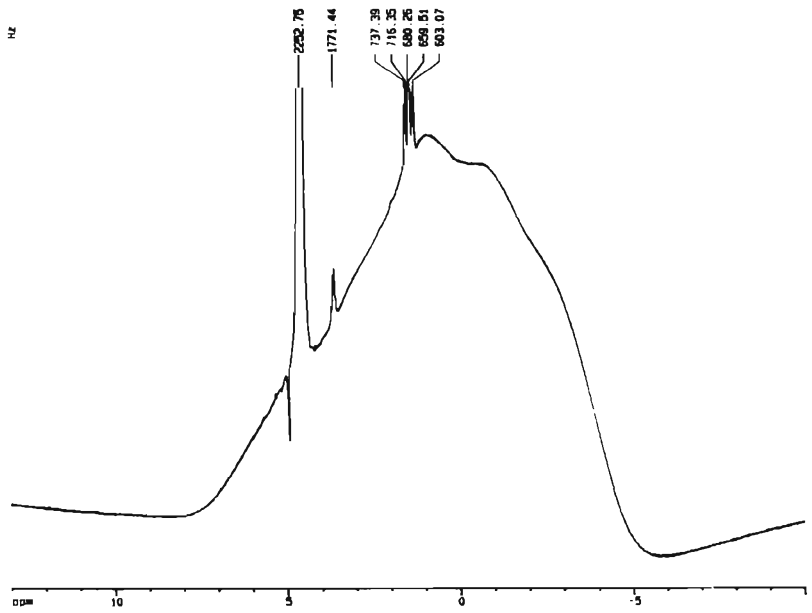


Figura 4.40 c) - Espectro de uma amostra na temperatura de 317,2K, fase discoidal.

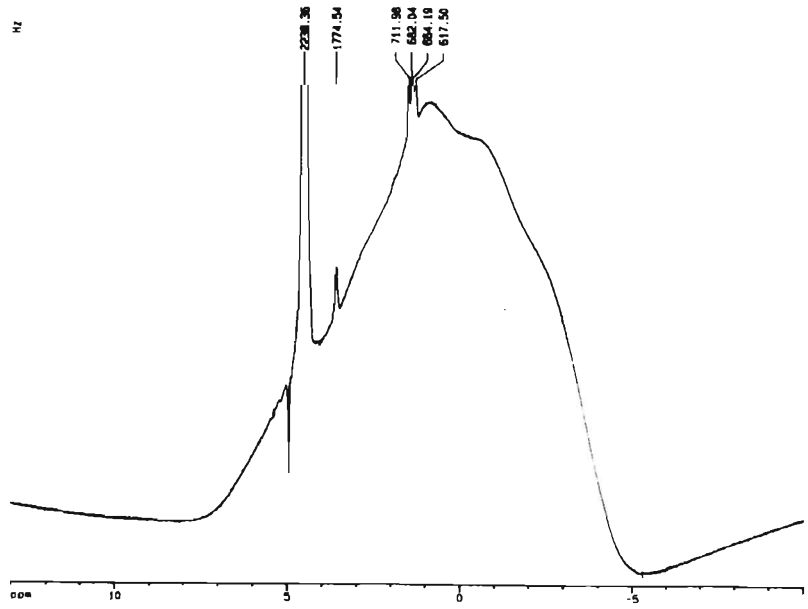


Figura 4.40 d) - Espectro de uma amostra na temperatura de 321,7K, fase discoidal.

B) Comparação entre amostras

B.1- Amostras RMN1 e RMN5

Comparamos duas amostras às quais adicionamos como molécula probe a alanina, na forma de *dl* alanina deuterada e *l* alanina. A *l* alanina é adicionada para aumentar a intensidade do sinal de um dos isômeros e assim, em caso de resolução dos sinais dos enantiômeros, poder-se fazer a atribuição. Devemos salientar que analisamos a forma protonada presente no espectro obtido. Embora a quantidade do indutor seja diferente nas duas fases, na figura 4.41 observamos a correlação entre os parâmetros de ordem (S_{12} x S_{22}). Nela, existem duas regiões de correlação, e se verifica que é a faixa de temperatura, aos entornos da temperatura de transição, que define se o ponto dado pertence a uma ou outra correlação.

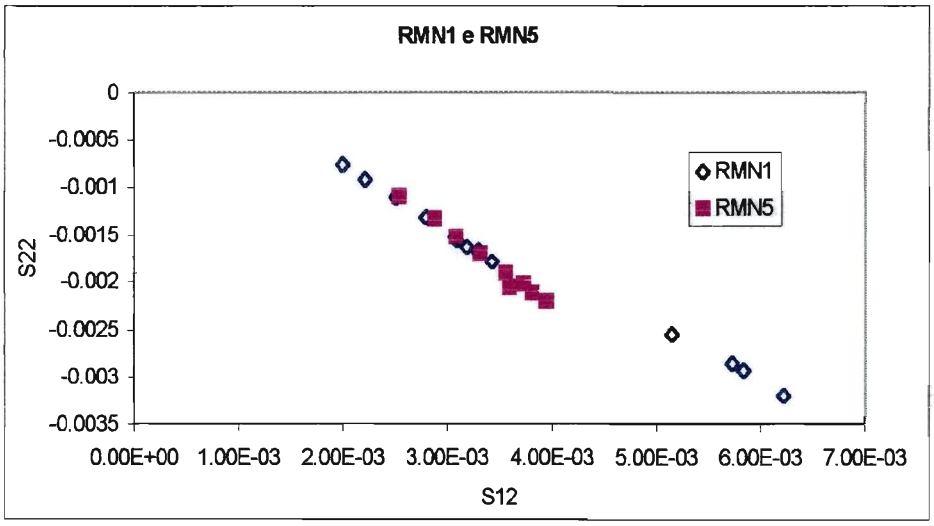


Figura 4.41 - Relação entre os parâmetros de ordem (amostras RMN1 e RMN5).

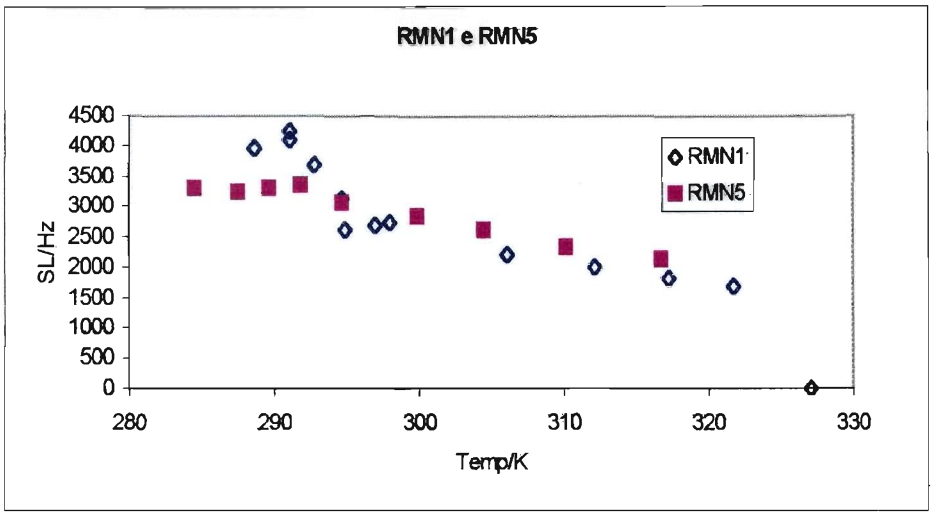


Figura 4.42 – Semi largura da linha larga em relação a temperatura (amostras RMN1 e RMN5).

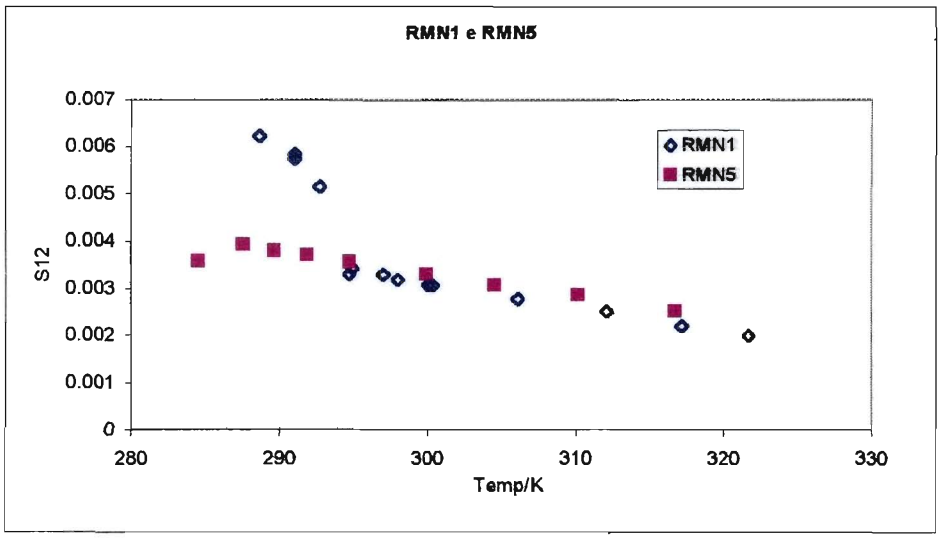


Figura 4.43 – Variação do parâmetro S_{12} em relação a temperatura (amostras RMN1 e RMN5).

O formato da curva dos gráficos (semi largura em função da temperatura – figura 4.42 e S_{12} em função da temperatura – figura 4.43) é equivalente. Em temperaturas mais baixas, na fase colestérica calamítica, observamos uma ordem menor, mas em temperaturas mais altas, tipicamente na fase colestérica discoidal, não notamos alteração da ordem.

B.2 – Amostras RMN3 e RMN4

A observação da linha larga tem a vantagem de permitir a comparação entre amostras com e sem soluto. Comparando as amostras com e sem molécula probe, notamos que a forma da curva da largura em relação a temperatura, mostrado na figura 4.44, não se modifica, mas novamente observamos uma alteração do grau de ordenamento das fases nas regiões calamítica e biaxial. Na amostra sem alanina, a fase colestérica calamítica é mais ordenada que na amostra com alanina. Na fase discoidal, os dois sistemas apresentam, aproximadamente, o mesmo grau de ordem. Isto mostra que o empacotamento de discos é menos sensível à presença de solutos que o empacotamento de unidades cilíndricas.

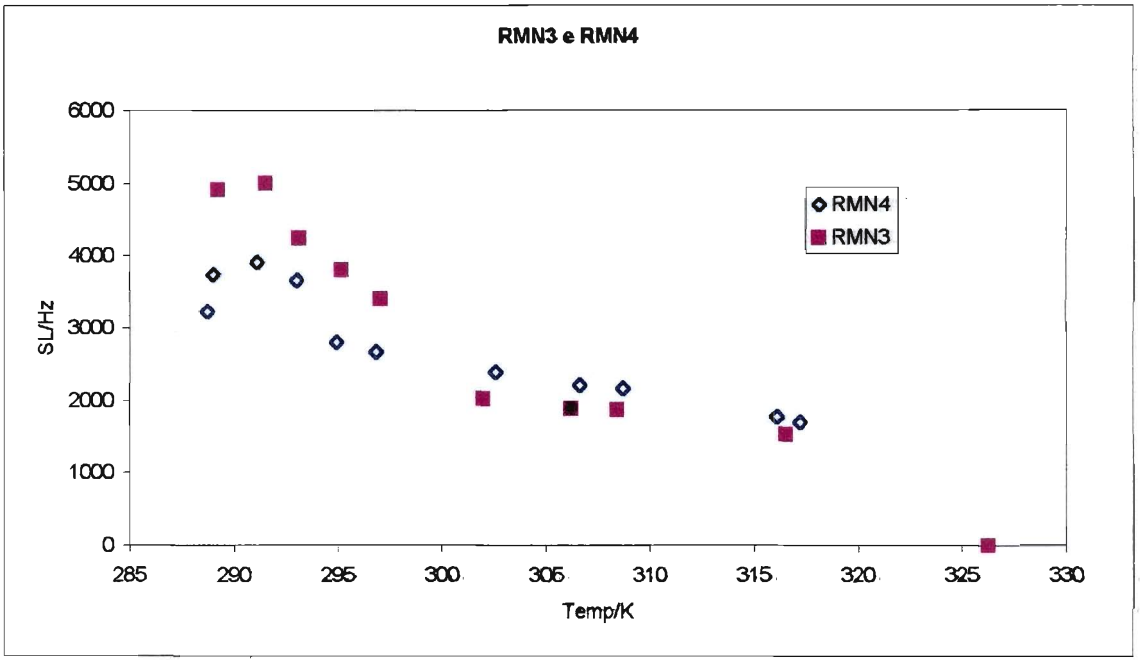


Figura 4.44 – Variação da semi largura na semi altura em relação a temperatura (amostras RMN3 e RMN4).

B.3 – Amostras RMN4 e RMN5

Analisando as amostras RMN4 e RMN5 observamos o mesmo comportamento do gráfico S_{12} em relação a S_{22}, da figura 4.41. O gráfico semi largura em relação a temperatura, da figura 5.46 reproduz o resultado da figura 4.42. Compara-se a razão [*dl*alan]/[*l* alan], tomada como quociente das frações molares. A amostra RMN4 apresenta [*dl* alan]/[*l* alan] = 1,64 e a amostra RMN5 apresenta [*dl* alan]/[*l* alan] = 2,04. Esta variação de 20% na razão faz com que o ordenamento da alanina na fase colestérica calamítica seja diferente, mas as razões S_{12}/S_{22} não são muito alteradas. É importante notar que comportamento semelhante ao mostrado na figura 4.47 apareceu nas amostras da figura 4.43 do item B.1. Adicionalmente, a curva do gráfico S_{12} em relação a temperatura, exibido na figura 4.47 (da amostra com *dl* alanina deuterada) tem comportamento semelhante ao da figura 4.43 do item B.1.

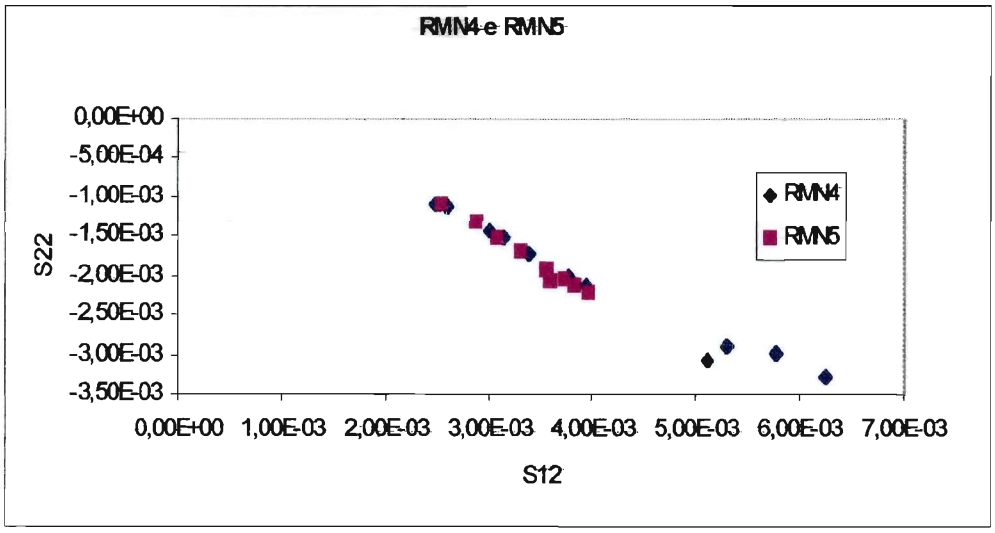


Figura 4.45 - Relação entre os parâmetros de ordem (amostras RMN4 e RMN5).

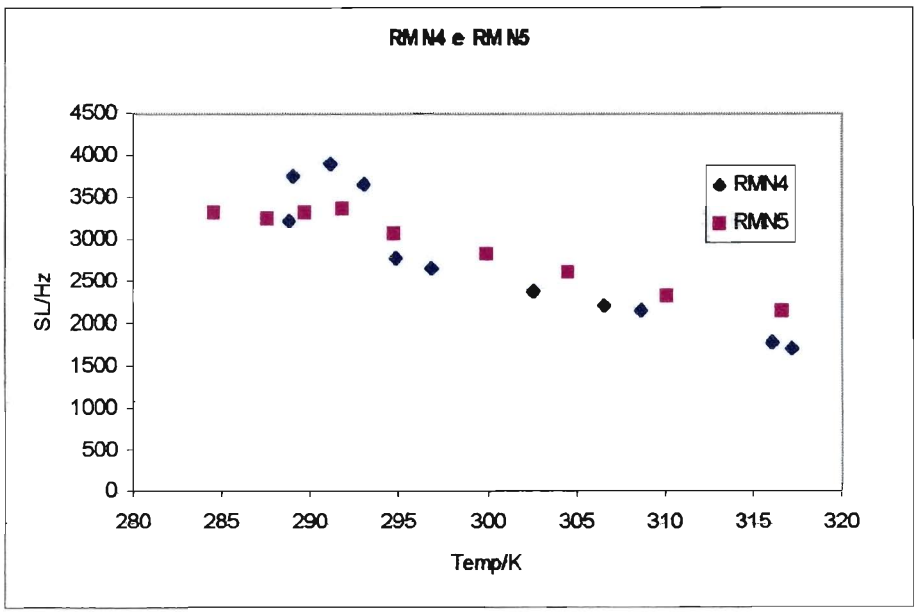


Figura 4.46 – Variação da semi largura na semi altura em relação a temperatura (amostras RMN4 e RMN5).

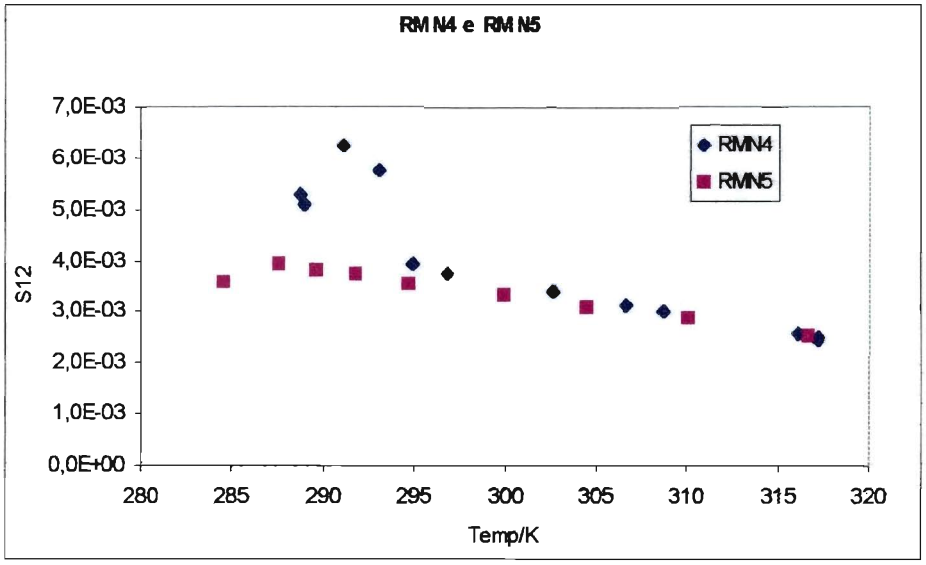


Figura 4.47 – Variação de S_{12} em relação a temperatura (amostras RMN4 e RMN5).

B.4 – Amostras RMN2 e RMN6

A diferença entre as duas amostras é a presença de excesso de *l* alanina.

A figura 4.48 mostra a correlação entre os graus de ordem, já mencionado. As figuras 4.49 e 4.50 mostram o formato das curvas das variações do parâmetro S_{12} e da semi largura em relação a temperatura.

Embora haja um excesso enantiomérico na amostra RMN6, a ocorrência das fases, associadas à figura 4.50, não é afetada.

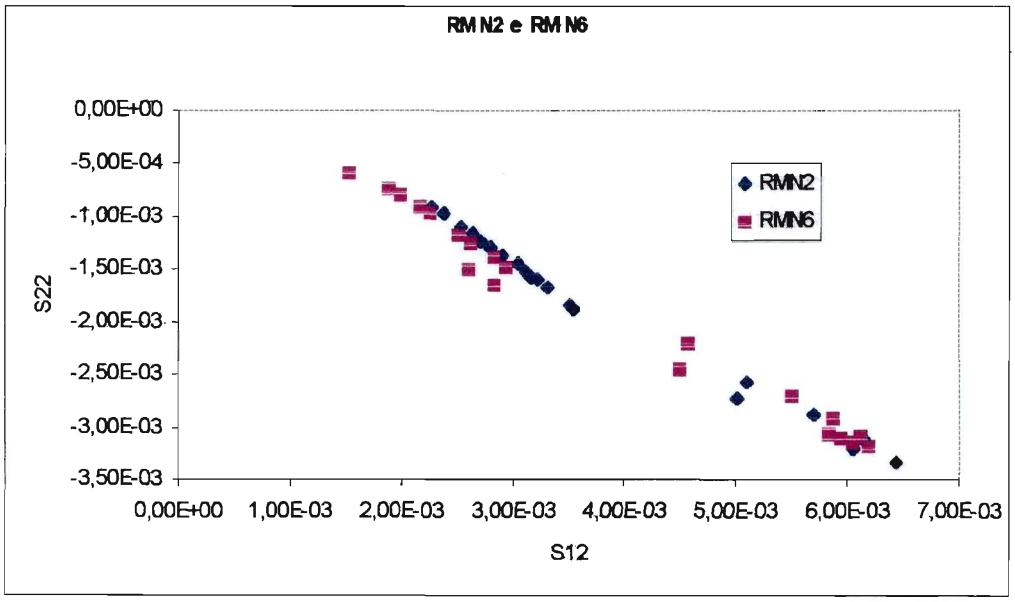


Figura 4.48 - Relação entre os parâmetros de ordem (amostras RMN2 e RMN6).

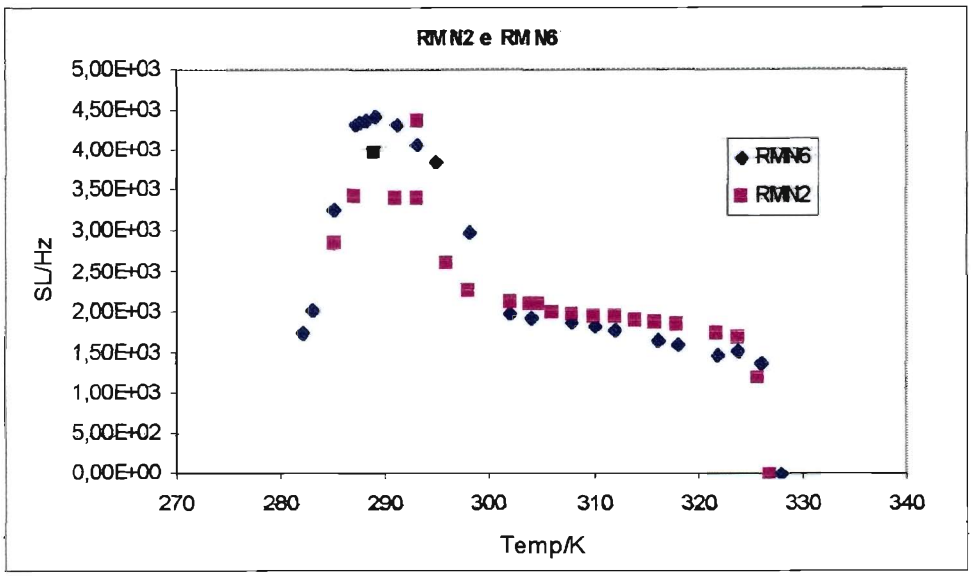


Figura 4.49 – Variação da largura na semi altura em relação a temperatura (amostras RMN2 e RMN6).

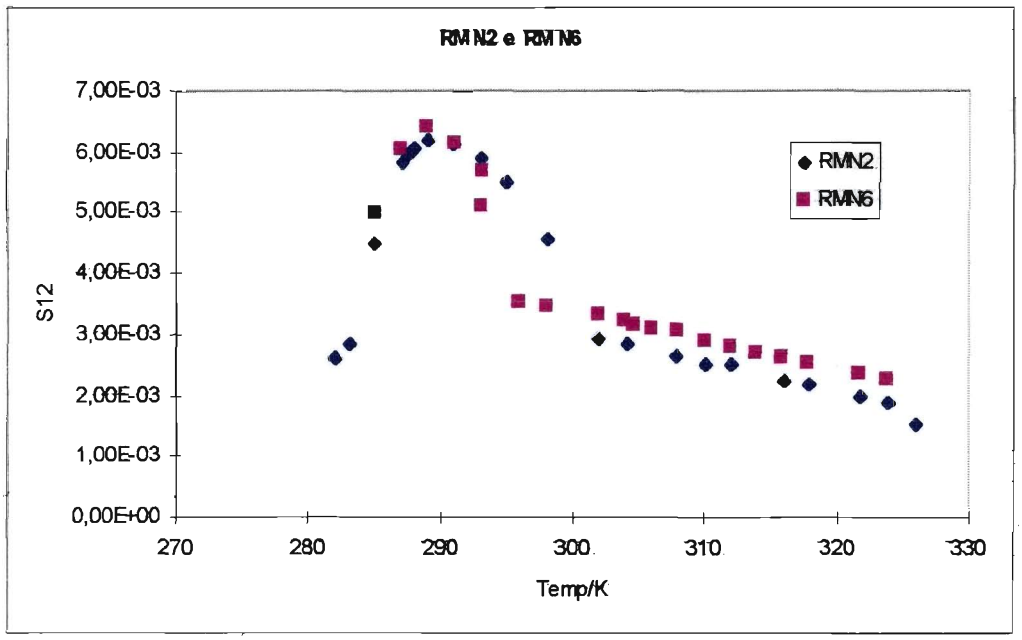


Figura 4.50 – Variação de S_{12} em relação a temperatura (amostras RMN2 e RMN6).

B.5 – Amostras RMN1 e RMN4

As sequências das figuras 4.51 a 4.53 comparam fases cuja diferença se refere a variação da concentração do indutor brucina.

Embora a amostra RMN1 tenha alanina deuterada e a RMN2 não, as razões ([*dl* alan]/[*l* alan]) são semelhantes. Certamente, químicos não esperariam efeitos isotópicos associados ao ordenamento da espécie deuterada em relação a espécie protonada. Os gráficos confirmam este fato.

No item B.3, levantou-se a suposição de que as razões S_{12}/S_{22} não são muito alteradas com a variação da razão [*dl* alan]/[*l* alan], embora o parâmetro S_{12} fosse sofrer mudanças com a referida razão, especificamente na região de transição $Ch_C - Ch_B$. O resultado mostrado na figura 4.53 confirma esta suposição, já que neste gráfico se constata equivalência no parâmetro S_{12} das duas mesofases, na região da transição $Ch_C - Ch_B$ acima referida.

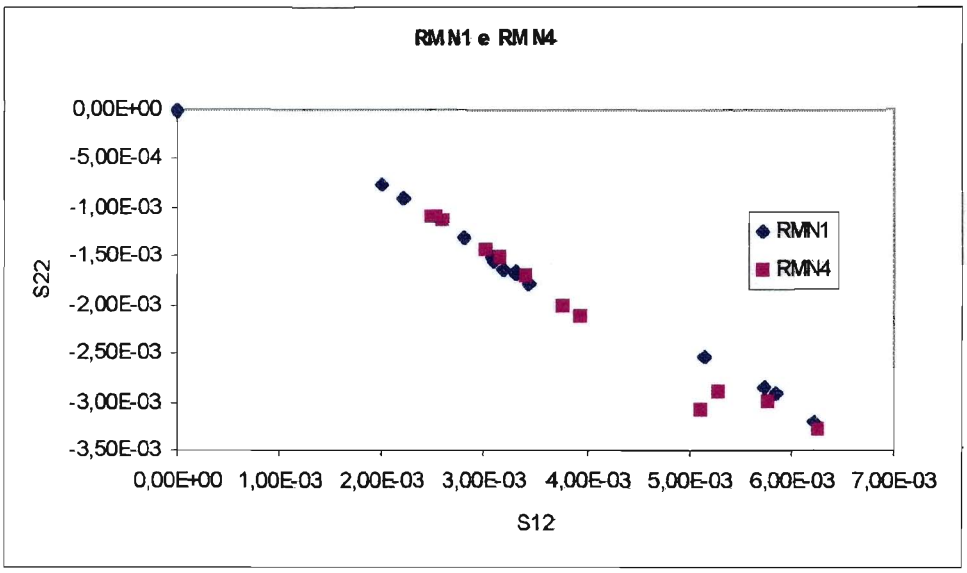


Figura 4.51 - Relação entre os parâmetros de ordem (amostras RMN1 e RMN4).

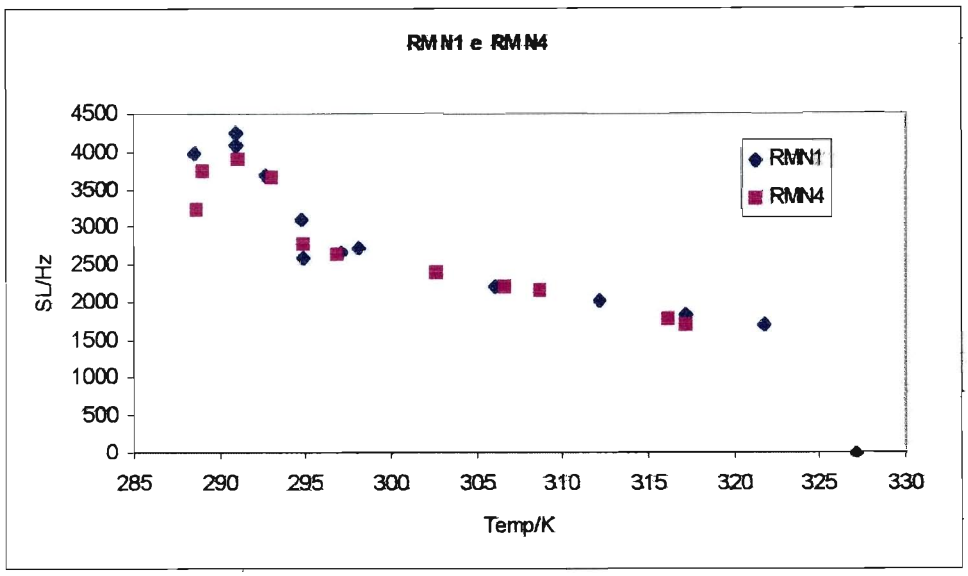


Figura 4.52 – Variação da largura na semi altura em relação a temperatura (amostras RMN1 e RMN4).

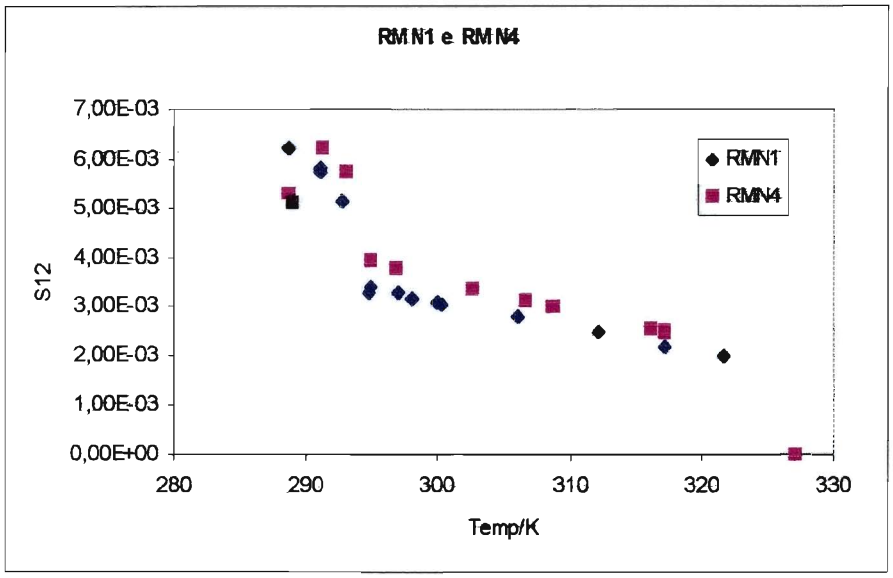


Figura 4.53 – Variação de S_{12} em relação a temperatura (amostras RMN1 e RMN4).

B 6 – Comparação Geral dos parâmetros de ordem

A figura 4.54 apresenta a variação dos graus de ordem S_{12} em relação a S_{22} em todas as amostras estudadas. Existem duas regiões predominantes de correlação, uma delas associada a um menor ordenamento e corresponde a fase colestérica discoidal, Ch_D. A região mais ordenada (isto é, de valores de $|S_{12}|$ e $|S_{22}|$ maiores) corresponde a fase calamítica, Ch_C. Fica evidente também a maior dispersão dos parâmetros de ordem na região de fase biaxial, Ch_B.

Embora neste conjunto de fases haja variação sensível do indutor brucina, na concentração de alanina e na sua razão enantiomérica, aparentemente isto não afeta a correlação. Portanto, a generalidade do comportamento permite propor que o mecanismo fundamental da interação soluto/liomesofase é o mesmo, variando ligeiramente para cada fase do sistema mesomórfico.

A partir da RMN, foi também possível constatar as transições entre diferentes fases, corroborando aquilo que a autora da presente tese já havia constatado por ocasião de seu trabalho de mestrado.[02] A transição $Ch_B - Ch_D$, indicada como de segunda ordem na referida dissertação, é confirmada pela não descontinuidade das curvas obtidas a partir da RMN, nomeadamente as de semi largura da linha larga ou do parâmetro de ordem S_{12}, ambas em relação à temperatura.

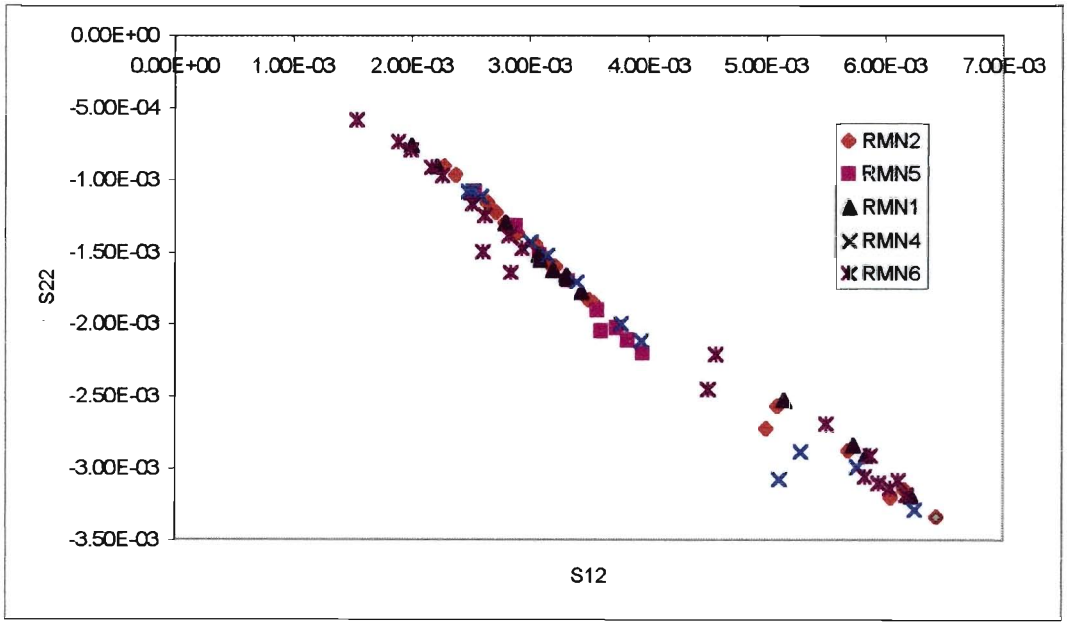


Figura 4.54 - Relação entre os parâmetros de ordem

4.4 - Referências

1. FIGUEIREDO NETO, A.M., GALERNE, Y., LIÉBERT, L. *J. Phys. Chem.*,v.89,p.3939, 1985.
2. SANT'ANA, Z.A. *Transições de fase nemática e colestérica uniaxial-biaxial em um sistema liotrópico sem álcool.* São Paulo, 1992. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de concentração: Física do Estado Sólido) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
3. ALCANTARA, M.R., VANIN, J.A. *Colloids and Surfaces A*,v.97,p.151,1995.
4. ALCANTARA, M.R., DIAS, L.C.F., VANIN, J.A. *Anais Assoc. Bras. Quim.*,v.45,n.2,p.47, 1996.
5. POLYMERS & and Liquid Crystals. *Virtual Texbook and Vitual Lab.*, http://plc.cwru.edu.
6. BROOKFIELD Rheocalc Software. *Manual n.M/91-220-B.* Stoughton, MA (USA): Brookfield Engineering laboratories, Inc.
7. TRACEY, A.S., DIEHL, P. *FEBS lett.*,v.59,p.131, 1975.
8. RADLEY, K., TRACEY, A.S., TRACEY, M.M. *Can. J. Chem.*,v.55,p.2404, 1977.
9. PEREIRA, A. M. G. *Estudo de novas liomesofases colestéricas anfifílicos quirais.* São Paulo, 1991. Tese (Doutorado em ciência, área de concentração: Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
10. CANET, I. et al. *J. Am. Chem. Soc.*,v.116,p.2155, 1994.
11. EMSLEY, J.W., LINDON, J.C. *NMR Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents.* Oxford: Pergamon Press, 1975.
12. BOVERY, F.A., TIERS, G.V.D. *J. Am. Chem. Soc.*,v,81,p.2870, 1959.
13. ROBERTS, G.C.K., JARDETZKY, O. *Adv. Protein Chem.*, v.24,p.447, 1970.
14. SNYDER, L.C. *J. Chem. Phys.*,v.43,p.4041, 1965.
15. SUZUKI, M. *Estruturas de íons organo-metálicos orientados em fases nemáticas liotrópicas*, 1974. Dissertação (Mestrado em ciência, área de concentração: Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
16. DIEHL, P., TRACEY, A.S. *Can. J. Chem.*,v.53,p.2755, 1975.
17. WENNERSTROM, H. *Chem. Phys. Lett.*,v.18,p.41, 1973.

Capítulo 5 - Conclusões

Ao longo do presente estudo, procurou-se caracterizar as mesofases liotrópicas, através das suas propriedades reológicas e de ressonância magnética nuclear. Especial atenção foi dada à fase biaxial, o que vem a ser a contribuição original do presente trabalho, já que a caracterização desta fase continua sendo objeto de discussão e controvérsia.

As diferentes fases dos sistemas mesomórficos puderam ser inequivocamente identificadas pelos critérios já clássicos de observação das texturas ao microscópio polarizado.

Do ponto de vista reológico, foi investigado o comportamento com variação de temperatura, estabelecendo-se , adicionalmente a dependência temporal sob cisalhamento constante e a dependência da taxa de cisalhamento. Constatou-se o caráter *não newtoniano* de todas as mesofases liotrópicas aqui investigadas. Entre as regularidades observadas, verificou-se que o primeiro reograma a ser determinado revela comportamento dependente do tempo do tipo tixotrópico e nos seguintes, a alteração para reopéxico. Este comportamento revela a quebra da superestrutura que gera a organização micelar. A dependência com o cisalhamento é do tipo plástico, devido à presença de um *limiar de escoamento*, também designado de *cedência*. A cedência é variável com a temperatura. O comportamento observado é geral, sendo também constatado para a mesofase biaxial.

Ainda quanto a dependência com o cisalhamento, a viscosidade diminui com seu aumento. O índice de reopexia aumenta drasticamente com a temperatura. Mensurações realizadas com atenção especial ao controle de umidade da câmara de medida do reômetro e comparação com experimentos com troca intermediária de amostra evidenciaram que há efeitos de perda de água que precisam ser considerados para a efetiva avaliação dos experimentos.

A viscosidade cai com o aumento de temperatura mas, a partir da temperatura caracterizada pelo aumento dramático do índice de reopexia (próximo da transição para isotrópico), passa a aumentar, indicando maximização das interações micelares no sistema organizado.

As medidas de RMN envolveram espectros de próton, com temperatura variável. As fases receberam, como soluto de prova, alanina, racêmica ou em diferentes razões enantioméricas. Os estudos da dependência com temperatura de parâmetros de ordem e de semi largura da linha larga típica das liomesofases

mostraram resultados coincidentes. Isto indica que o soluto acompanha a ordem da micela da mesofase e as transições de fase do sistema.

Há aumento da ordem da mesofase quando se passa da fase calamítica para a biaxial, e diminuição na mudança para fase discótica, como seria de se esperar para um fluido complexo constituído a partir de unidades micelares anisométricas biaxiais.

Os espectros de RMN de próton observados para as fases calamítica, biaxial e discótica são basicamente do tipo A_3X orientado, não se verificando alterações muito drásticas dos desdobramentos quadrupolares, deslocamentos químicos ou formato de linha. Estas características também corroboram a concepção de liomesofases constituídas a partir de uma micela cuja forma permanece a mesma nas diferentes fases que se sucedem à medida que a temperatura é variada.

Na dissertação de mestrado da autora do presente estudo, foi observado que a transição biaxial-discótica podia ser acompanhada por uma medida macroscópica de intensidade de luz relacionada com a birrefringência. Foi detectado que a referida transição era de segunda ordem e que o modelo da Mecânica Estatística que melhor se adaptava ao observado era o Modelo XY e não o de campo médio de Landau. No presente trabalho, as transições observadas se coadunam com a segunda ordem anteriormente verificada pela autora. Embora possa ser questionado se o intervalo entre os pontos do conjunto de temperatura não tenha sido suficientemente pequeno, a dependência dos graus de ordem com a temperatura é compatível com uma transição biaxial-discoidal, originando nos gráficos (fig. 5.37, por exemplo) curvas bastante suaves na região de transição, como se esperaria para a segunda ordem.

No presente trabalho,o formato das curvas da variação da semi largura ou do parâmetro de ordem, ambos em relação à temperatura, permitem inferir a ocorrência de transições de fase, em temperaturas compatíveis com as obtidas das medidas ao microscópio polarizado.

Apêndice A

Composição das Amostras

A1 - Composição das amostras utilizadas nas medidas reológicas. Quantidade de cada componente expressa em porcentagem de fração molar.

Comp. (% [])	REO1	REO2	REO3	REO4	REO5
DaCl	0,691	0,692	0,690	0,690	0,694
KL	4,601	4,601	4,600	4,600	4,603
H_2O	94,700	94,696	94,700	94,690	94,712
Brucina	0,010	0,011	-	-	-

A2 - Composição das amostras utilizadas nas medidas de RMN. Quantidade de cada componente expressa em porcentagem de fração molar.

Comp. (% [])	RMN1	RMN2	RMN3	RMN4	RMN5	RMN6
DaCl	0,688	0,686	0,691	0,688	0,691	0,687
KL	4,591	4,585	4,600	4,589	4,595	4,588
H_2O	94,467	94,466	94,677	94,419	94,431	94,538
Brucina	0,010	0,016	0,030	0,029	0,032	0,016
dl alanina		0,166		0,166		0,164
l alanina	0,092	0,083		0,101	0,083	
dl alanina deut.	0,153				0,169	

A3 – Composição das amostras apresentadas no diagrama de fases. Quantidade de cada componente expressa em porcentagem de fração molar

Comp. (% [])	RMN7
DaCl	0,761
KL	5,067
H_2O	93,876
Brucina	0,011
dl alanina	0,179
l alanina	0,106
dl alanina deut.	-

Também se utilizou as amostras RMN2 e RMN4

Abreviaturas:
DaCl = Cloreto de decilamônio
KL = Laurato de potássio
BS = Brucina

Apêndice B

Forma da linha resultante do acoplamento direto de um próton a um deutério.

A seguir, calculamos a forma de linha de um sinal de RMN de próton, correspondendo a um próton (spin 1/2) acoplado a um deutério (spin 1),. Admitimos que o acoplamento direto de deutério com próton é da mesma ordem de grandeza da semi largura da linha.

A figura apresentada abaixo é obtida através da somatória de linhas lorentzianas:

$$I(\nu) = \Sigma \frac{1}{1 + \left(\frac{\nu \pm \nu_0}{w} \right)^2}$$

onde w = semi largura da linha lorentziana
ν_0 = frequência dos picos

Para calcular, parte-se do fato de que o acoplamento HD desdobra o sinal correspondente ao próton em um conjunto de três picos de igual intensidade. A separação entre os picos é tomado como unitária e se varia a semi largura. Utilizou-se uma planilha Excel 7.0.

As quatro formas de linha mostradas a seguir supõem a semi largura assumindo os valores de 0,1, 0,3, 0,5 e 0,7 valores tomados em relação à separação unitária entre os picos.

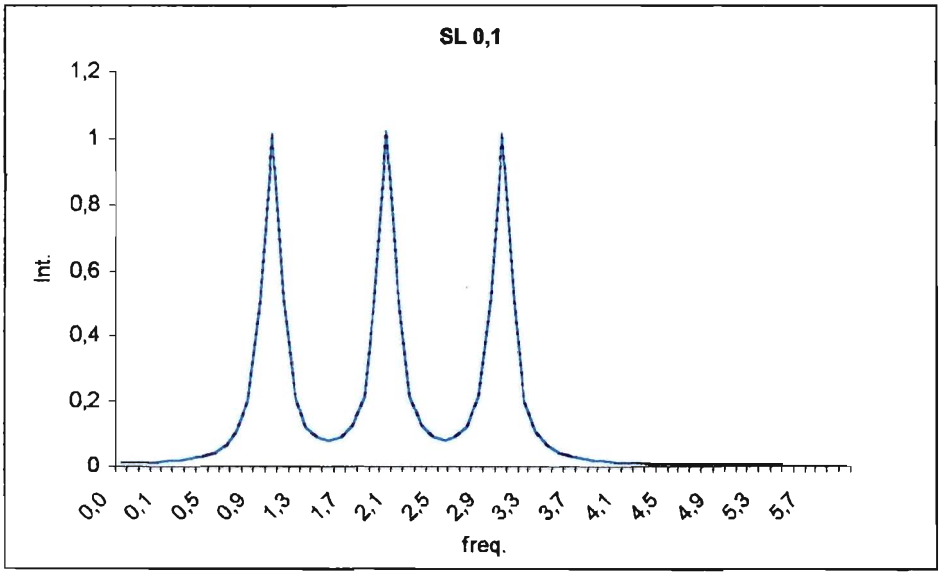


Figura B 1 –Forma de linha calculada (SL = semi largura).

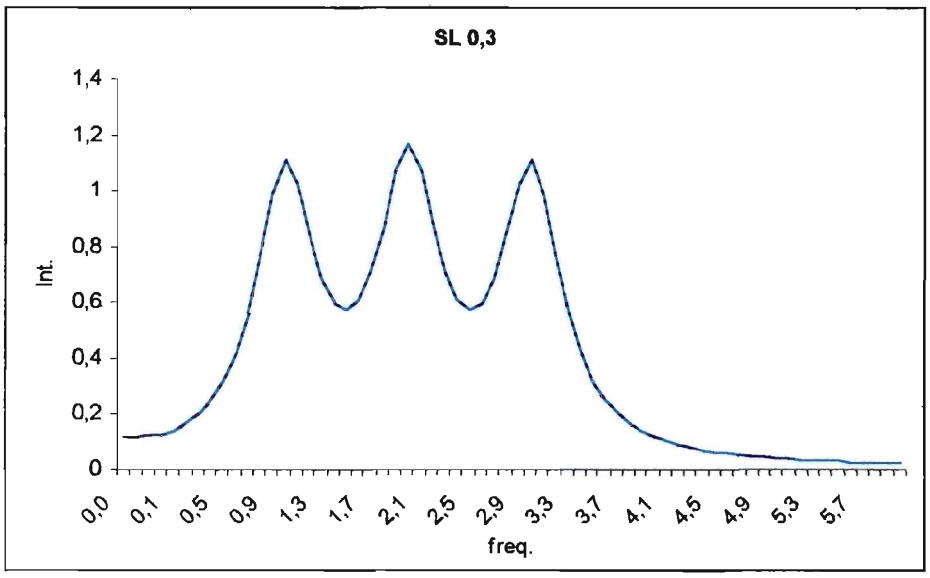


Figura B 2 –Forma de linha calculada.

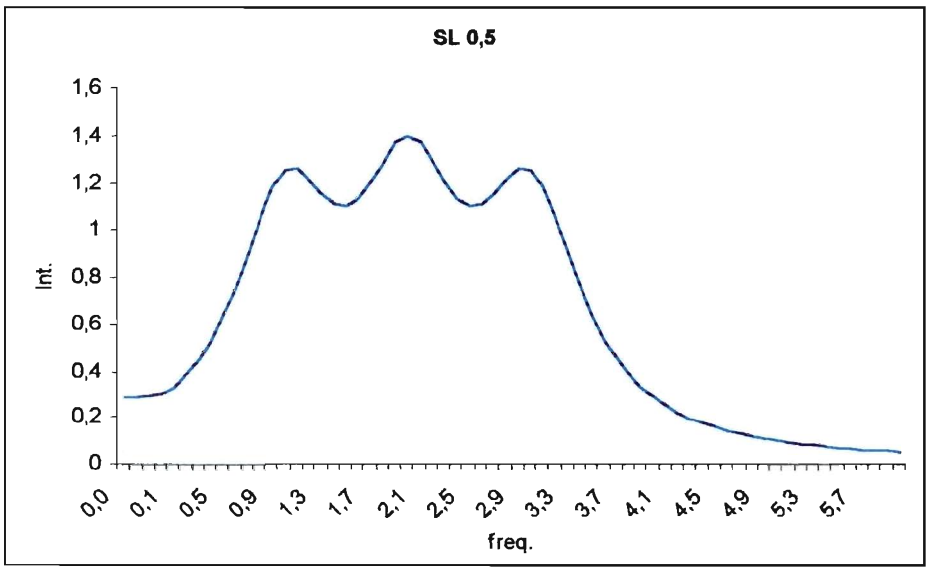


Figura B 3 –Forma de linha calculada.

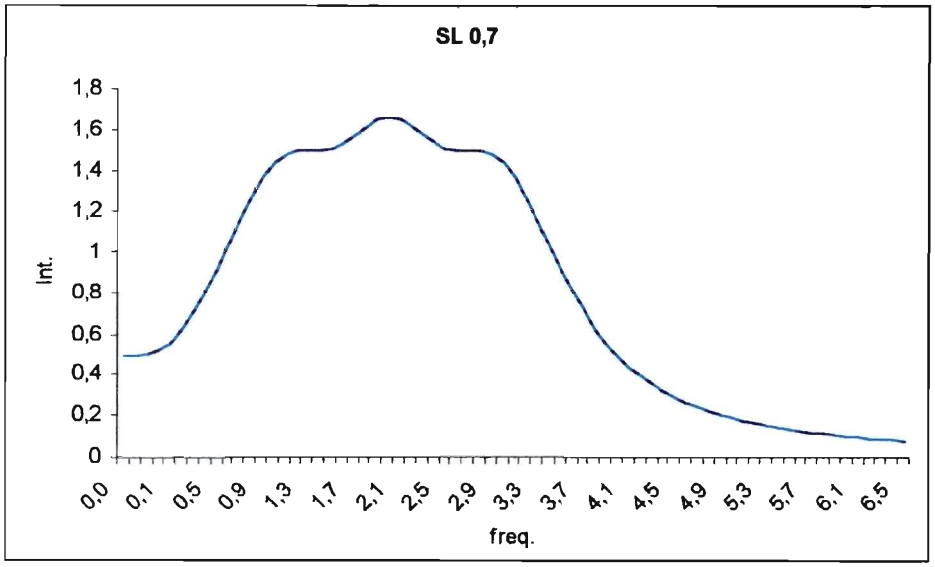


Figura B 4 –Forma de linha calculada.

Apêndice C

Resultados obtidos para as diferentes amostras.

C 1 - Amostras RMN1 e RMN5 comparadas no item B1 do capítulo 05.

Os dados experimentais da amostra RMN1 estão especificados na tabela 5.8 do capítulo 05.

Tabela C 1 – Dados da amostra RMN5

Temp/K	Semi larg/Hz	Média T12	Média T22	S12 x 10^3	S22 x 10^3
284,5	3322,072	45,42	86,03	3,600E-03	-2,055E-03
287,5	3265,766	49,78	92,2	3,946E-03	-2,202E-03
289,6	3322,072	48,18	88,55	3,819E-03	-2,115E-03
291,8	3378,378	47,1	85	3,733E-03	-2,030E-03
294,7	3068,694	44,98	79,98	3,565E-03	-1,910E-03
299,9	2843,468	41,85	71,18	3,317E-03	-1,700E-03
304,5	2618,243	38,92	63,55	3,085E-03	-1,518E-03
310,1	2336,712	36,35	55,28	2,881E-03	-1,320E-03
316,7	2139,64	31,98	45,4	2,535E-03	-1,084E-03

C 2– Amostras RMN3 e RMN4 comparadas no item B2 do capítulo 05.

Tabela C 2 – Dados da amostra RMN3

Temp(K)	Semi larg (Hz)
289,2	4906,75
291,5	4996,299
293,1	4238,602
295,1	3807,24
297	3413,387
302	2025,527
306,2	1894,242
308,4	1875,488
316,5	1537,9
326,3	-

Tabela C 3 – Dados da amostra RMN4

Temp/K	Semi larg/Hz
288,7	3240,842
289	3750,975
291,1	3916,018
293	3668,453
294,9	2790,725
296,8	2655,69
302,6	2385,62
306,6	2205,573
308,7	2160,561
316,1	1777,962
317,2	1710,444

C 3 – Amostras RMN4 e RMN5 comparadas no item B3 do capítulo 05

Tabela C 4 – Dados da amostra RMN4 *

Temp/K	Semi larg/Hz	Média T12	Média T22	S12 x 10^3	S22 x 10^3
288,7	3240,842	66,79	-120,92	5,294E-03	-2,888E-03
289	3750,975	64,53	128,76	5,115E-03	-3,075E-03
291,1	3916,018	78,85	-137,53	6,250E-03	-3,285E-03
293	3668,453	72,78	-125,28	5,769E-03	-2,992E-03
294,9	2790,725	49,65	-88,68	3,935E-03	-2,118E-03
296,8	2655,69	47,54	-83,84	3,768E-03	-2,002E-03
302,6	2385,62	42,8	-71,54	3,393E-03	-1,709E-03
306,6	2205,573	39,67	-63,82	3,144E-03	-1,524E-03
308,7	2160,561	37,97	-59,77	3,010E-03	-1,428E-03
316,1	1777,962	32,66	-46,82	2,589E-03	-1,118E-03
317,2	1710,444	31,77	-45,32	2,518E-03	-1,082E-03
317,2		31,24	-45,31	2,476E-03	-1,082E-03

* Existe duplicação de temperaturas porque foram analisados espectros obtidos em dias diferentes.

C 4 – Amostras RMN2 e RMN6 comparadas no item B4 do capítulo 05

Tabela C 5 – Dados da amostra RMN2 *

Temp/K	Semi larg/Hz	S12 x 10^3	S22 x 10^3
285	2853,87	5,004E-03	-2,731E-03
287	3438,39	6,048E-03	-3,200E-03
288,9	3988,54	6,430E-03	-3,333E-03
290,9	3404,01	6,167E-03	-3,147E-03
293	4377,91	5,101E-03	-2,575E-03
293	3404,01	5,697E-03	-2,880E-03
295,8	2618,24	3,541E-03	-1,865E-03
297,9	2269,34	3,496E-03	-1,843E-03
301,9	2114,61	3,307E-03	-1,674E-03
303,8	2080,23	3,210E-03	-1,596E-03
304,6	2080,23	3,171E-03	-1,578E-03
305,9	1994,27	3,105E-03	-1,513E-03
307,9	1959,88	3,048E-03	-1,443E-03
309,9	1942,69	2,899E-03	-1,366E-03
311,9	1942,69	2,796E-03	-1,295E-03
313,8	1891,12	2,716E-03	-1,225E-03
315,8	1873,92	2,645E-03	-1,161E-03
317,8	1839,54	2,533E-03	-1,094E-03
321,7	1753,58	2,372E-03	-9,661E-04
323,8	1684,81	2,271E-03	-9,047E-04
325,7	1186,25		
326,8	-		

* Existe duplicação de temperaturas porque foram analisados espectros obtidos em dias diferentes.

Tabela C 5 – Dados da amostra RMN6

Temp/K	Semi larg/Hz	Média D12	Média D22	S12 x 10^3	S22 x 10^3
282	1753,58	32,87	62,68	2,605E-03	-1,497E-03
283	2011,46	35,83	68,73	2,840E-03	-1,642E-03
285	3249,28	56,83	102,68	4,505E-03	-2,452E-03
287,1	4317,53	73,58	128,05	5,832E-03	-3,058E-03
287,5	4352,07	75,03	129,83	5,947E-03	-3,101E-03
288	4386,61	76,23	131,35	6,042E-03	-3,137E-03
289	4421,15	78,03	133,23	6,185E-03	-3,182E-03
291	4332,38	77,12	129,05	6,113E-03	-3,082E-03
293	4091,69	74,18	122,05	5,880E-03	-2,915E-03
294,9	3851	69,53	112,95	5,511E-03	-2,698E-03
298	2991,4	57,63	92,73	4,568E-03	-2,215E-03
301,9	1977,08	37,03	61,63	2,935E-03	-1,472E-03
304,1	1925,5	35,62	58,01	2,823E-03	-1,386E-03
307,8	1856,73	33,08	52,25	2,622E-03	-1,248E-03
310,1	1822,35	31,73	48,93	2,515E-03	-1,169E-03
312	1770,77	31,73	48,93	2,515E-03	-1,169E-03
316,1	1650,43	28,47	40,63	2,257E-03	-9,704E-04
317,9	1598,85	27,32	38,15	2,166E-03	-9,112E-04
321,9	1461,32	25,1	33,2	1,990E-03	-7,929E-04
323,9	1512,89	23,78	30,75	1,885E-03	-7,344E-04
326	1375,36	19,32	24,4	1,531E-03	-5,828E-04
328	-				

Curriculum Vitae

1. Dados Pessoais

Nome: Zósia Angélica de Sant'Ana
Data de nascimento: 11/06/66
Estado civil: solteira
Endereço: Rua José Piragibe 228 Bl B apto. 32 Vila Indiana
São Paulo – SP CEP 05585-040
Tel.: 210-1140

2. Formação Escolar

3° Grau: Instituto de Física - USP
Titulação: Bacharel em Física
Licenciada em Física

Faculdade de Economia e Administração – FEA - USP
Atualmente cursando o 3° ano de Ciências Contábeis

2° Grau: Instituto Nossa Senhora do Sagrado Coração
Titulação: Auxiliar de Escritório

Escola Técnica de Divinópolis
Titulação: Técnica de Química
Divinópolis - MG

2.1. Pós-Graduação

Doutora em Química - área de físico-química – Especialidade Reologia e RMN de Cristais Líquidos, pelo Instituto de Química da USP.

Mestre em Ciências - Modalidade Física - Especialidade Ótica de Cristais Líquidos, pelo Instituto de Física da USP

3. Atividades Profissionais

Assistente administrativa bilíngue na Empresa Inter Partner (emprego atual)

Professora na Escola Castro Alves (1997)

Monitora de Laboratório de Química Fundamental – USP (1997/96)

Monitora em Ensino de Física: - Exposição Física do caleidoscópio ao carrossel – USP (1989)

Centro Integrado de Ciências (CIC) - USP (1987)

Monitora de laboratório de física I (1987)

Auxiliar de Escritório - Laboratório Fleury (1985)

Estagiária na Indústria Siderúrgica Pains (1984)

4. Publicações

SANT'ANA, Z. A., NETO, A. M. F. *Uniaxial-to-biaxial cholesteric and nematic phase transitions on a lyotropic alcohol-free mixture*. *Phys. Rev. A*,v.46, n.12, p.7630 ,1992.

TOLÉDANO, P., NETO, A. M. F. and SANT'ANA, Z. A. *Phase diagrams of lyotropic cholesteric fluids*. *Phys. Rev. E* ,v.61,p.486, 2000.