UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ESTUDO ESTRUTURAL DAS PARAFINAS
NORMAIS COM $17 \leq n \leq 34$

Ireno Denicoló . . .

Orientador: Aldo Félix Craievich

USP / FQ / 84

8-2-66662

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE
SÃO CARLOS, USP, PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
(Física Aplicada)

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - São Paulo

1984

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

IRENO DENICOLÓ

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 14 DE novembro DE 1984.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. ALDO FÉLIX CRAIEVICH

- Orientador

Dr. YVONNE PRIMERANO MASCARENHAS

Dr. ANTÔNIO RICARDO DRÖHER RODRIGUES

Dr. CONSTANTINO TSALLIS

Dr. LIA QUEIRÓZ DO AMARAL

A realização deste trabalho foi possível graças ao suporte dado pelas Instituições de apoio à pesquisa como: FAPESP, FINEP, CNPq; SUBIN, CNRS e CAPES e os Departamentos de Física da Universidade Federal de Santa Catarina e do Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Dedico este trabalho
à minha esposa.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Aldo F. Craievich, em especial, o meu agradecimento pela orientação, ensinamentos, apoio e incentivo.

- Ao Dr. Jean Doucet, pelos ensinamentos, discussões e acompanhamento na coleta de dados experimentais e aquisição das amostras.

- À Profª Drª Yvone P. Mascarenhas, pelo seu constante e indispensável auxílio.

- Ao Prof. Dr. Sérgio Mascarenhas, pelo seu permanente incentivo e interesse.

- Aos Professores do Departamento de Química e Física Molecular e do Departamento de Física e Ciência dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos/USP, pela participação na minha formação.

- Aos colegas José R. Beltran, Ivo Vencato, Carlos A. de Simone, Johnny Rizzieri, Shoyu Otani, Aurea T. Inumaru, Carlos O.P. Santos, Maria T.P. Gambardella e Sandra H. Pulcinelli, pelo apoio, estímulo e amizade.

- Ao Prof. Dr. Jan F.W. Slaets, Srs. Valdeci Massaro e Valdir Melchior pela colaboração no uso do computador.

- Ao Sr. Carlos A. Trombella pela constante presença na execução da parte prática.

- Ao Sr. Geraldo Catarino pelas condições favoráveis de trabalho.

- Ao Sr. Carlos Duarte, pela datilografia.

ÍNDICE

Lista de Tabelas	xiv
Resumo e Abstract	xvi
Capítulo I - ANTECEDENTES	1
1.1 - Introdução	1
1.2 - Importância do estudo das parafinas ..	4
1.3 - Antecedentes bibliográficos	5
1.3.1 - Propriedades termodinâmicas ..	6
1.3.2 - Formas estruturais conhecidas.	8
1.3.3 - Modelos propostos	14
1.3.4 - Dinâmica molecular	15
1.4 - Objetivo e plano geral de trabalho ...	17
Capítulo II - TÉCNICAS UTILIZADAS	20
2.1 - Introdução	20
2.2 - Princípio do diagrama de pó	21
2.3 - Câmara de Guinier	21
2.3.1 - Monocromador	23
2.3.2 - Preparação e controle térmico das amostras	25
2.3.3 - Obtenção dos diagramas	26
2.3.4 - Indexação das reflexões	28
2.4 - Utilização da radiação de sincrotron .	28
2.4.1 - Montagem experimental	32
2.4.2 - Monocromador	33
2.4.3 - Câmara de ionização	34
2.4.4 - Acondicionamento das amostras.	34
2.4.5 - Detector e tratamento eletrôni co	35
2.5 - Câmara de precessão	40

2.6 - Análise Térmica Diferencial (ATD)	41
2.7 - Textura Ótica	45
Capítulo III - ESTUDO EXPERIMENTAL DAS PARAFINAS ÍMPARES DE	
17 $\leq$ n $\leq$ 25	46
3.1 - Introdução	46
3.2 - Transições de fase	47
3.2.1 - Análise Térmica Diferencial	
(ATD)	47
3.2.2 - Textura Ótica	50
3.3 - Dados obtidos com difração de raio X .	52
3.3.1 - Diagramas de monodomínio	52
3.3.1.1 - Fase cristalina	55
3.3.1.2 - Fase rotatória I (R_I)	56
3.3.1.3 - Fase rotatória II (R_{II})	57
3.3.2 - Diagrama de pó	57
3.3.2.1 - Dados obtidos na fase cristali	
lina	58
3.3.2.2 - Dados obtidos na fase rotató	
ria I, (R_I)	65
3.3.2.3 - Dados obtidos na fase rotató	
ria II, (R_{II})	70
3.4 - Modelo proposto para a fase rotatória.	73
Capítulo IV - ESTUDO EXPERIMENTAL DAS PARAFINAS PARES DE	
18 $\leq$ n $\leq$ 26	84
4.1 - Comentários iniciais	84
4.2 - Transições de fase	85
4.2.1 - Análise térmica diferencial	
(ATD)	85
4.2.2 - Textura Ótica	87
4.3 - Dados obtidos com difração de raio X .	89

4.3.1 - Dados obtidos na fase cristali	
na	89
4.3.2 - Dados obtidos na fase rotató-	
ria	105
4.4 - Modelo proposto para a fase rotatória.	106
Capítulo V - ESTUDO EXPERIMENTAL DAS PARAFINAS $C_{27}H_{56}$,	
$C_{28}H_{58}$, $C_{29}H_{60}$, $C_{32}H_{66}$ e $C_{34}H_{70}$	109
5.1 - Comentários iniciais	109
5.2 - Transições de fase	110
5.2.1 - Análise térmica diferencial	
(ATD)	110
5.2.2 - Textura ótica	111
5.3 - Dados obtidos com difração de raio X .	114
5.3.1 - Dados coletados na fase crista	
lina	114
5.3.2 - Dados obtidos na fase rotató -	
ria	123
Capítulo VI - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DA MISTURA BINÁRIA	
$C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$	129
6.1 - Considerações gerais	129
6.2 - Resultados experimentais	130
6.2.1 - Análise térmica diferencial	
(ATD)	130
6.2.2 - Dados obtidos da difração de	
raio X	135
6.2.2.1 - Fase cristalina	135
6.2.2.2 - Fase rotatória	140
6.2.3 - Textura ótica	144
6.3 - Análise dos dados experimentais	144

Capítulo VII - ESTUDO DE MOVIMENTO MOLECULAR E DEFEITOS CON	
FORMACIONAIS NAS PARAFINAS COM $19 \leq n \leq 28$.	148
7.1 - Sumário das estruturas médias	148
7.2 - Defeitos estruturais	150
7.3 - Determinação de defeitos de estrutura	
através da difração de raio X	153
7.4 - Resultados experimentais	159
7.4.1 - Parafinas ímpares	161
7.4.2 - Parafinas pares	167
7.4.3 - Mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$	175
7.5 - Discussão dos resultados	179
Capítulo VIII - CONCLUSÕES	184
8.1 - Fase cristalina	185
8.1.1 - Parafinas ímpares	186
8.1.2 - Parafinas pares	186
8.2 - Fase rotatória	188
8.2.1 - Fase rotatória I, R_I	189
8.2.2 - Fase rotatória II, R_{II}	191
8.2.3 - Fase rotatória III, R_{III}	193
8.2.4 - Fase rotatória IV, R_{IV}	194
8.3 - Mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$	195
8.4 - Desordens estruturais	196
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	198

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Estrutura lamelar das parafinas normais	2
Figura 2	- Simetria molecular	6
Figura 3	- Diagrama de fase	7
Figura 4	- Entalpia de transição de fase e de fusão	8
Figura 5	- Vista esquemática da sub-cela	11
Figura 6	- Tipos de sub-cela observadas nas parafinas	12
Figura 7	- Diagrama ilustrando as modificações cristalinas das parafinas	13
Figura 8	- Esquema de uma molécula girando ao redor de E_L	16
Figura 9	- Esquema do efeito "Kink"	16
Figura 10	- Conformação trans e defeitos "end-gauche", "double-gauche", "Kink", de uma molécula parafínica	17
Figura 11	- Esquema da câmara de Guinier simétrica	22
Figura 12	- Esquema da câmara de Guinier assimétrica	23
Figura 13	- Princípio do monocromador Jahannson	24
Figura 14	- Esquema do porta amostra	25
Figura 15	- Acoplagem do porta amostra na câmara térmica ..	26
Figura 16	- Diagrama de pó	27
Figura 17	- Espectro de radiação de sincrotron	30
Figura 18	- Esquema da montagem experimental para a utilização da radiação sincrotrônica	32
Figura 19	- Princípio do monocromador de curvatura elástica	33
Figura 20	- Vista do porta amostra e da câmara térmica	35
Figura 21	- Diagrama de bloco do sistema eletrônico	37
Figura 22	- Processamento do sinal eletrônico	38
Figura 23	- Espectros de teste de homogeneidade e linearidade do detector	39
Figura 24	- Princípio do método de precessão	40
Figura 25	- Curva ideal de ATD	43

Figura 26 - Curva de ATD da parafina $C_{23}H_{48}$	44
Figura 27 - Curvas de ATD das parafinas ímpares	48
Figura 28 - Calor específico da parafina $C_{23}H_{48}$	49
Figura 29 - Fotografias de textura ótica das parafinas ímpares com $17 \leq n \leq 23$	51
Figura 30 - Diagramas de monodomínio das parafinas $C_{21}H_{42}$ e $C_{23}H_{48}$	53
Figura 31 - Orientação dos eixos cristalográficos	55
Figura 32 - Diagramas de pó de parafinas ímpares	58
Figura 33 - Molécula parafínica na conformação trans	59
Figura 34 - Estrutura da fase cristalina da $C_{23}H_{48}$	61
Figura 35 - Variação dos parâmetros a, b e c com temperatura	63
Figura 36 - Variação da área, volume e da razão $ a / b $ com temperatura	64
Figura 37 - Comportamento da densidade com temperatura	65
Figura 38 - Descontinuidades de $ a $, $ b $, $ c $, área e volume na transição de fase cristalina $\rightarrow R_I$	68
Figura 39 - Relevamento densitométrico de diagramas de pó da parafina $C_{23}H_{48}$	70
Figura 40 - Empacotamento lateral estático	74
Figura 41 - Estrutura da fase rotatória I, R_I , das parafinas ímpares	76
Figura 42 - Ilustração do vetor molecular $\vec{P}_m$	77
Figura 43 - Representação de desordem estática	78
Figura 44 - Posições moleculares relativas entre camadas adjacente	79
Figura 45 - Representação esquemática da fase R_{II}	81
Figura 46 - Deslocamento de camadas adjacentes durante a transição $R_I \rightarrow R_{II}$	83
Figura 47 - Curva de ATD de parafinas pares	86

Figura 48 - Fotografias de textura ótica das parafinas pares com $18 \leq n \leq 26$	88
Figura 49 - Diagramas de pó das parafinas com $18 \leq n \leq 26$.	90
Figura 50 - Evolução dos parâmetros $ a $, $ b $ e $ c $ com temperatura	92
Figura 51 - Evolução dos ângulos α , β e γ com temperatura .	93
Figura 52 - Variação da área e volume com temperatura	94
Figura 53 - Variação com temperatura da densidade	96
Figura 54 - Esquema do empacotamento molecular dentro da camada triclinica	97
Figura 55 - Explicação do ângulo $\beta (\sim 72^\circ)$	98
Figura 56 - Representação do provável posicionamento molecular nas camadas	99
Figura 57 - Empacotamento molecular dentro de camadas ortorrômbica e triclinica	100
Figura 58 - Comportamento com temperatura dos parâmetros $ a $, $ b $ e $ c $, nas formas monoclinica e triclinica da parafina $C_{26}H_{54}$	102
Figura 59 - Evolução com temperatura dos ângulos α , β e γ nas formas triclinica e monoclinica da parafina $C_{26}H_{54}$	102
Figura 60 - Deslocamento entre moléculas vizinhas	103
Figura 61 - Estrutura monoclinica da $C_{26}H_{54}$	104
Figura 62 - Intervalo de temperatura de domínio da fase rotatória	106
Figura 63 - Diagrama de fase das parafinas com $18 \leq n \leq 26$.	108
Figura 64 - Curvas de ATD	110
Figura 65 - Fotografias de textura ótica	113
Figura 66 - Diagramas de pó das parafinas com $n \geq 27$	115
Figura 67 - Variação com temperatura de $ a $, $ b $ e $ c $ das parafinas $C_{27}H_{56}$ e $C_{29}H_{60}$	116

Figura 68 - Evolução com temperatura da área, volume e densidade das parafinas com $n \geq 27$	118
Figura 69 - Evolução de $ a $, $ b $, $ c $ e com temperatura, nas parafinas $C_{28}H_{58}$, $C_{32}H_{36}$ e $C_{34}H_{70}$	120
Figura 70 - Inclinação das moléculas nas formas monoclinicas	121
Figura 71 - Relevamento densitométrico de diagramas de pó da $C_{29}H_{60}$	125
Figura 72 - Plote de $(d - \ell)$ versus n	126
Figura 73 - Diagrama de fase ($T \times n$)	127
Figura 74 - Evolução das curvas de ATD com concentração de $C_{23}H_{48}$	131
Figura 75 - Determinação das temperaturas T_i e T_f	132
Figura 76 - Diagrama de fase da mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$	134
Figura 77 - Diagramas de pó da mistura $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$	136
Figura 78 - Plote de $ a $, $ b $ e $ c $ versus concentração de $C_{23}H_{48}$	137
Figura 79 - Evolução da razão $ a / b $ em função da temperatura e da concentração de $C_{23}H_{48}$	138
Figura 80 - Evolução com concentração de $C_{24}H_{50}$ da densidade, área e volume	139
Figura 81 - Variação de $ a $, $ b $ e $ c $ com a concentração de $C_{24}H_{50}$	140
Figura 82 - Diagrama de fase da mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$ com dados de ATD e difração de raio X ..	142
Figura 83 - Variação de $ a $, $ b $ e $ c/2 $ com concentração na fase R_I	143
Figura 84 - Espessura de camada, na fase R_{II} , em função da concentração de $C_{24}H_{50}$	143
Figura 85 - Fotografias de textura ótica de algumas concentrações da mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$	145

Figura 86 - Representação esquemática da densidade eletrônica num cristal perfeito de parafina	152
Figura 87 - Representação esquemática da função $\eta(z)$	157
Figura 88 - Diagrama de difração de raio X a baixo ângulo da parafina $C_{21}H_{44}$	160
Figura 89 - Plote do quadrado do fator de estrutura	162
Figura 90 - Dependência de d_{av} e D_t com temperatura para as parafinas ímpares	165
Figura 91 - Plote de D_t , d_{av} e d_s em função de n	166
Figura 92 - Plote em função de n da fração de moléculas com defeitos "Kink"	168
Figura 93 - Espectro de difração de raio X da parafina $C_{24}H_{50}$..	169
Figura 94 - Plote do quadrado do fator de estrutura da parafina $C_{24}H_{50}$	170
Figura 95 - Dependência de D_t e d_{av} com temperatura das parafinas pares	172
Figura 96 - Plote de D_t , d_{av} e d_s em função do comprimento molecular	173
Figura 97 - Variação de D_t em função do comprimento molecular das parafinas ímpares e pares	174
Figura 98 - Diagrama de difração de raio X a baixo ângulo, na concentração de 75%, da mistura $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$..	176
Figura 99 - Plote do quadrado do fator de estrutura para a mistura $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$	177
Figura 100 - Plote em função da temperatura de $ a / b $, L , D_t e d_{av}	178
Figura 101 - Diagrama de fase da série parafínica estudado ..	185
Figura 102 - Diagrama de fase ressaltando a fase rotatória ..	189

LISTA DE TABELAS

Tabela	I - Comparação entre um gerador de ânodo girante e a radiação X de sincrotron	31
Tabela	II - Temperatura de transição de fase das parafinas ímpares	50
Tabela	III - Comparação entre a espessura da camada L_M e o comprimento molecular calculado L_C	60
Tabela	IV - Indexação do diagrama de pó da $C_{21}H_{44}$	62
Tabela	V - Determinação dos índices $h k l$	67
Tabela	VI - Indexação das reflexões correspondentes à fase R_I , da parafina $C_{25}H_{52}$	69
Tabela	VII - Indexação das reflexões corresponden a fase R_{II} da parafina $C_{23}H_{48}$	71
Tabela	VIII - Distâncias entre eixos moleculares de acordo com o aumento da temperatura	72
Tabela	IX - Temperatura de transição de fase com $18 \leq n \leq 26$	86
Tabela	X - Indexação das reflexões observadas nos diagramas de pó da fase cristalina, da parafina $C_{22}H_{46}$	91
Tabela	XI - Comparação entre o comprimento molecular calculado e medido das parafinas pares	95
Tabela	XII - Indexação das reflexões de um diagrama de pó que exhibe as formas triclínica e monoclínica.	101
Tabela	XIII - Temperaturas experimentais de transição de fase	111
Tabela	XIV - Indexação das reflexões observadas nos diagramas de pó da fase cristalina da parafina $C_{28}H_{58}$	117

Tabela XV - Indexação das reflexões na fase cristalina (monoclínica) da parafina $C_{32}H_{66}$	119
Tabela XVI - Distâncias reticulares medidas em Å nas fases R_{II} e R_{IV} da parafina $C_{27}H_{56}$	124
Tabela XVII - Temperatura de transição de fase, [$^{\circ}C$] em vá- rias concentrações, da mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$	133
Tabela XVIII - Características principais da estrutura média das parafinas com $19 \leq n \leq 28$	149
Tabela XIX - Parâmetros de estrutura e de desordem das pa- rafinas ímpares	164
Tabela XX - Parâmetros de estrutura e de desordem das pa- rafinas ímpares	171

RESUMO

O presente trabalho experimental é devotado ao estudo das estruturas médias e suas desordens, nas parafinas normais (C_nH_{2n+2}), abrangendo os compostos com $17 \leq n \leq 34$ exceto as com $n = 30, 31$ e 33 .

A técnica aqui utilizada é a da difração de raio X, cuja radiação é proveniente de geradores convencionais e de sincrotron.

As parafinas acima, com o aumento da temperatura exibem as fases cristalina, líquida e uma intermediária denominada rotatória cuja estrutura média era tida como hexagonal e que ora é objeto de um estudo mais detalhado.

A simetria molecular das parafinas com n ímpar difere das com n par, assim também ocorrendo com suas estruturas lamelares médias. As parafinas ímpares, na fase cristalina exibem uma estrutura com rede ortorrômbica de camada dupla, grupo espacial $Pcam$, 4 moléculas por cela, parâmetros de $|a| \approx 7,5 \text{ \AA}$, $|b| \approx 5,0 \text{ \AA}$ e $|c| \approx 2 L_M$ (L_M , comprimento molecular) e a razão $|a|/|b|$ é de 1,50. Nos compostos com $n = 17, 19$ e 21 , elevando-se a temperatura, ocorrem as transições de fase cristalina $\rightarrow$ rotatória I (R_I) $\rightarrow$ líquida. No domínio térmico da fase R_I , $|a|/|b|$ evolue de $\sim 1,56$ ao limite superior $\sim 1,69$, devido à expansão de $|a|$ e contração de $|b|$, o que é conseqüente de uma desordem orientacional do plano molecular (oscilação do plano molecular). Como na fase precedente, a estrutura pseudo-hexagonal da fase R_I é ortorrômbica, de dupla camada, com 4 moléculas por cela, porém de grupo espacial $Fm2m$.

Nas parafinas com $n = 23$ e 25 , além da fase R_I , observou-se uma fraca transição de primeira ordem $R_I \rightarrow$ rotatória II (R_{II}) e posteriormente, à fase líquida.

Na fase R_{II} , $|a|/|b|$ atinge o valor de $\sqrt{3}$, caracterizando uma estrutura hexagonal (romboédrica) de camada tripla, do

tipo ABC ABC..., grupo espacial $R \bar{3}M$, cada cela contendo 3 moléculas e sendo a distância entre as moléculas de $4,77 \text{ \AA}$. As moléculas que oscilavam na fase R_I , passam a girar ao redor de seu eixo longo na fase R_{II} , formando cilindros.

As parafinas com $n = 27$ e 29 exibem as transições cristalina $\rightarrow$ rotatória III (R_{III}) $\rightarrow$ Rotatória IV (R_{IV}) $\rightarrow$ líquida. As estruturas das fases R_{III} e R_{IV} são triclinicas e monoclinica respectivamente, onde as moléculas também giram ao redor de seu eixo longo.

Nas parafinas pares com $18 \leq n \leq 24$, observou-se na fase cristalina, uma estrutura triclinica com os parâmetros $|a| \approx 4,2 \text{ \AA}$, $|b| \approx 4,8 \text{ \AA}$, $|c| \approx L_M$, $\alpha \approx 98^\circ$, $\beta \approx 73^\circ$ e $\gamma \approx 108^\circ$. Aumentando-se a temperatura, ocorrem as transições cristalina $\rightarrow R_{II}$ $\rightarrow$ líquida. A parafina $C_{26}H_{56}$ apresenta simultaneamente, na fase cristalina, as formas triclinica e monoclinica com os parâmetros $|a| \approx 5,6 \text{ \AA}$, $|b| \approx 7,5 \text{ \AA}$, $|c| \approx 2L_M$ e $\beta \approx 61^\circ$, o que se observa também nos compostos com $n = 28$ e 34 . Já a parafina $C_{32}H_{66}$ difere na forma que é só monoclinica, com os parâmetros $|a| \approx 7,5 \text{ \AA}$, $|b| \approx 5,0 \text{ \AA}$, $|c| \approx 2L_M$ e $\beta \approx 81^\circ$. A parafina $C_{28}H_{58}$ passa pelas transformações cristalina $\rightarrow R_{IV}$ $\rightarrow$ líquida, e as com $n = 32, 34$, cristalina $\rightarrow R_{III}$ $\rightarrow$ líquida.

O estudo de desordem estrutural efetuado, envolveu as parafinas com $17 \leq n \leq 28$, que exibissem a fase rotatória estável - exceto $n = 18$ e 20 . Constatou-se na fase rotatória - considerando-se que a fase cristalina está ausente de desordens estruturais - deslocamentos moleculares longitudinais crescentes com n , devido à desordem orientacional dos planos moleculares. Também verificou-se que a concentração de defeitos "Kink" aumenta com n , independentemente se n é par ou ímpar.

ABSTRACT

This thesis is devoted to the study of the average structure and molecular disorders of normal paraffins (C_nH_{2n+2}), with $17 \leq n \leq 34$, excepted $n = 30, 31$ and 33 .

The main technique which was used is X-ray diffraction. Conventional generators and synchrotron radiation sources have provided the X-ray beams which were used in the several types of studies.

Paraffins exhibit several solid phases. At low temperature the equilibrium phase is named crystalline phase. Between this phase and the liquid, a mesophase which was called rotator phase was discovered. This phase has an average lattice with a symmetry which was taken as hexagonal. The aim of this work is a detailed study of the structure of this mesophase.

The symmetry of the molecules of paraffins with odd n differs from that of even n . The average structure of the crystalline phases of odd and even numbered paraffins are also different. The structure of the crystalline phase of odd paraffins exhibits an orthorhombic lattice with double layers, spatial group P_{cam} , 4 molecules per unit cell, lattice parameters $a = 7.5 \text{ \AA}$, $b = 5.0 \text{ \AA}$ and $c = 2 L_M$ (L_M being the molecular length) and the ratio $(a/b) = 1.5$. Odd compounds with $n = 17, 19$ and 21 exhibit two phase transitions at increasing temperatures: crystal (C) $\rightarrow$ rotator I (R_I) $\rightarrow$ liquid. Within the temperature domain of stability of the R_I phase, a/b evolves from 1.56 to 1.69 , as a consequence of an expansion of the parameter a and a contraction of b , which are associated with the orientational disorder of the molecules (libration of the molecular plane). The lattice of the pseudo-hexagonal R_I phase is orthorhombic, double layered, with 4 molecules per unit cell and spatial group F_{m2m} .

Odd-numbered $C_{23}H_{48}$ and $C_{25}H_{52}$ also exhibit the R_I phase. An additional weak transition to a rotator II (R_{II}) phase, some degrees below the liquid, has been detected.

For R_{II} , a/b reaches the value $\sqrt{3}$ which corresponds to a rhombohedral lattice associated with a triply layered structure ABC ABC, spatial group $R\bar{3}_m$, 3 molecules per unit cell and a distance between neighbouring molecules of 4.77 Å. The molecules, which librate in phase R_I , are rotating around their long axis in R_{II} phase.

Paraffins with $n = 27$ and 29 exhibit the transitions: crystal $\rightarrow$ rotator III (R_{III}) $\rightarrow$ rotator IV (R_{IV}) $\rightarrow$ liquid.

The structures of phases R_{III} and R_{IV} have triclinic and monoclinic lattices, respectively, and the molecules also rotate around their long axis.

Even paraffins with $18 \leq n \leq 24$ present a crystalline phase with triclinic lattice. Their lattice parameters are $a = 4.2$ Å, $b = 4.8$ Å, $c = L_M$, $\alpha = 98^\circ$, $\beta = 73^\circ$ and $\gamma = 108^\circ$. By increasing the temperature, the transitions crystal $\rightarrow R_{II}$ $\rightarrow$ liquid occur. The paraffin $C_{26}H_{54}$ exhibit, simultaneously, structures with triclinic and monoclinic modifications are $a = 5.6$ Å, $b = 7.5$ Å, $c = 2 L_M$ and $\beta = 61^\circ$. The same lattice has been found in the $C_{28}H_{58}$ and $C_{29}H_{60}$ compounds.

The paraffin $C_{32}H_{66}$ presents a monoclinic modification. Their lattice parameters are $a = 7.5$ Å, $b = 5.0$ Å, $c = 2 L_M$ and $\beta = 81^\circ$. The phase transitions in $C_{28}H_{58}$ are crystal $\rightarrow$ rotator IV $\rightarrow$ liquid and, in $C_{32}H_{66}$ and $C_{34}H_{70}$, they are: crystal $\rightarrow$ rotator III $\rightarrow$ liquid.

This study focused the attention to paraffins with $17 \leq n \leq 28$, excepted $n = 18$ and 20 which do not exhibit rotator phases. It has been detected the presence of longitudinal displacements of the molecules with increasing amplitude for

increasing molecular length.

It has also been established the existence of intra molecular defects (kinks) which increase in number for increasing molecular length.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 - Introdução

Dos compostos orgânicos, os hidrocarbonetos saturados também chamados de parafina (parafina, do latim, significa "pouca afinidade") ou alcanos, com fórmula geral $C_n H_{2n+2}$, caracterizam-se pela ausência total de grupos funcionais de qualquer espécie e por sua notável falta de reatividade. Em $C_n H_{2n+2}$, variando-se n , obtêm-se as fórmulas de uma família de compostos que, não há limite para o número de átomos de carbono que podem ser ligados numa cadeia hidrocarbonada.

As parafinas ocorrem na natureza e algumas podem ser obtidas em condições puras de fontes naturais. A fonte natural mais conhecida é a do petróleo, embora também possam ser obtidas da madeira.

As moléculas alongadas de parafina, na fase sólida, alinham-se umas paralelas às outras, formando camadas. O eixo principal da cadeia E_L pode ser perpendicular ou inclinado, em relação ao plano das camadas, veja Fig. 1.

Em 1927 já existiam vários trabalhos que analisavam, com raio X, compostos de cadeia longa. Acreditava-se que, em se estudando alguns destes compostos orgânicos de cadeia longa, poder-se-ia determinar um mecanismo elucidativo para melhor compreensão de outros compostos similares. Müller¹ em 1927, estudava uma série de substâncias com cadeias parafínicas, mais precisamente, ácidos graxos. Observou, então, que as cadeias parafínicas desempenhavam um papel importante na forma estrutural destes compostos graxos. Partindo desta observação, Müller² começou a estudar as parafinas, sendo a primeira, a $C_{29}H_{60}$.

Fig. 1 - a) Esquema da conformação trans da molécula de parafina normal. b) Estruturas de camada com os eixos E_L perpendiculares à superfície lamelar (camada retangular). c) Estrutura de camada com os eixos E_L inclinados em relação ao plano lamelar (camada oblíqua).

Em 1930, novamente Müller³ observou uma série de parafinas, chegando às seguintes conclusões:

- Algumas parafinas apresentam uma fase intermediária entre a cristalina e a líquida, isto é, uma fase a poucos graus abaixo da temperatura de fusão.

- O comportamento das parafinas com n par, difere daquelas com n ímpar.

- Observou ainda, que os parâmetros da cela unitária

variavam com o aumento da temperatura. O parâmetro $|a|$ expande-se mais acentuadamente do que o $|c|$, cuja variação é imperceptível; enquanto que para $|b|$, notou-se uma contração.

Em 1932, Müller⁴ propôs um modelo para a fase intermediária entre a sólida e a líquida. Nesta fase, as moléculas teriam liberdade de girar ao redor do eixo principal E_L , conduzindo a uma molécula "média" com simetria de revolução e, consequentemente, estabelecendo-se uma estrutura de simetria hexagonal. Esta fase, que ocorre num intervalo relativamente pequeno de temperatura, seria conhecida como a fase rotatória. Posteriormente, foi constatado que esta fase rotatória ocorria nas parafinas com n ímpar, da C_9H_{20} a $C_{45}H_{92}$ e nas com n par, da $C_{22}H_{46}$ a $C_{44}H_{90}$.

A partir dos estudos de Müller, poucos pesquisadores se interessaram pelo assunto, até o fim da década de 40. A partir de então, e na década de 50, a pesquisa em parafinas foi acentuada e mantida quase constante nos anos que se seguiram. Em 1962 Martin G. Broadhurst⁵ fez um apanhado geral da literatura existente até então, reunindo de maneira harmoniosa os estudos feitos sobre a série de parafinas (aqui e mais adiante, quando houver referência à série parafínica, deve-se entender por: o intervalo de n em que a fase rotatória ocorre, isto é, aproximadamente de C_9H_{20} a $C_{45}H_{92}$).

Além da técnica de difração de raio X, outras técnicas foram utilizadas mais recentemente, no estudo das parafinas. Técnicas como NMR, IR, espalhamento quasielástico de nêutrons e absorção dielétrica, foram úteis principalmente no estudo da fase rotatória. Os resultados obtidos com tais técnicas têm geralmente comprovado o modelo original de Müller, embora neste não haja previsão de defeitos moleculares.

1.2 - Importância do Estudo das Parafinas

Já em 1927, Müller¹ concluía que as parafinas, por serem compostos químicos mais simples, poderiam fornecer modelos para melhor compreensão de outras substâncias com cadeia molecular semelhante ou compostos que contenham cadeias parafínicas. Portanto, o comportamento das parafinas pode ser tomado como base para se entender compostos mais complicados como ácidos graxos e cristais líquidos termotrópicos⁶ (especialmente as fases esméticas). As membranas, que são caracterizadas por moléculas com uma parte polarizada e duas cadeias parafínicas contendo entre 14 e 20 átomos de carbono^{7,8}, e outros compostos de camada apresentam características estruturais semelhantes às parafinas. O estudo das parafinas pode ainda fornecer subsídios estruturais a um grande número de compostos orgânicos e biológicos contendo cadeias parafínicas, como por exemplo, nas várias fases exibidas pelos sistemas lecitina-água⁹ e outros cristais líquidos liotrópicos¹⁰.

Nosso interesse reside no fato de as parafinas apresentarem uma grande variedade de formas polimorfas. Uma análise do empacotamento molecular nas diversas formas cristalinas, proporcionaria um melhor discernimento entre as causas e fatores que tornam uma modificação mais estável, quando comparada com outra. É ainda possível estudar-se este polimorfismo, em função da temperatura e do número de átomos de carbono na cadeia. A grande importância dada ao estudo destes sistemas simples é também justificada pelo fato de os mesmos possibilitarem algum desenvolvimento teórico, o que seria muito difícil de se obter através de sistemas mais complicados.

Obs.: Quando na Tese estiver escrito "estrutura ortorrômbica" ou "monoclínica" etc., significa que a estrutura é com rede de Bravais, correspondente.

1.3 - Antecedentes Bibliográficos

Em todos os compostos nos quais os átomos de carbono ligam-se com quatro outros átomos, observa-se que o ângulo entre as ligações, correspondem àqueles de um tetraedro. Eles são chamados de carbonos tetraédricos. No caso das parafinas, cada carbono liga-se a outros dois átomos de carbono (exceto nos terminais CH_3) e a dois hidrogênios (I).

Estas circunstâncias, entretanto, não determinam completamente a forma da cadeia, já que pode haver rotação na ligação C-C. Quando os átomos de carbono são coplanares e formam um zig-zag, veja Fig. 1, as moléculas encontram-se na configuração trans (t - t - t) ou de mínima energia.

As moléculas com fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, possuem uma simetria própria, que difere conforme seja n par ou ímpar. Quando n é par, a simetria molecular inerente é 2/m, Fig. 2, enquanto que as com n ímpar, têm simetria mm.

Os primeiros estudos dedicados exclusivamente às parafinas, começaram com a utilização da técnica de difração de raio-X. Estes trabalhos detectaram formas diferentes na fase sólida. Conseqüentemente uma melhor caracterização deste polimorfismo foi feita através de medidas termodinâmicas, que são apresentadas em seguida.

Fig. 2 - Simetria molecular das parafinas normais.

1.3.1 - Propriedades Termodinâmicas

A partir dos trabalhos de Müller^{1,2,3 e 4} muitos esforços têm sido feitos no intuito de determinar a temperatura e calor (entalpia) de transição de fase, associado ao polimorfismo apresentado pelas parafinas. Estes trabalhos, normalmente, apresentavam dados de um conjunto de compostos^{11,12,13}. Por vezes, alguns membros da série eram estudados por autores diferentes e apresentavam desencontros nos dados obtidos. Apesar de muitos dados na literatura, nenhuma interpretação destes, envolvendo toda a série parafínica, era proposta. Coube e Martin G. Broa

dhurst⁵ (1962) juntar tais dados e combiná-los numa forma simples e unificada, veja Fig. 3, dando uma visão mais ampla do comportamento termodinâmico da série. Este apanhado geral mostra a temperatura e os calores de transição de fase, além de fazer uma correlação das notações de fase utilizadas na literatura, até então.

Fig. 3 - Temperaturas experimentais de fusão e transição de fase das parafinas, contendo de 8 a 44 átomos de carbono por molécula. Os dados são da literatura⁵.

lecular e da inclinação do eixo E_L em relação ao plano da camada.

- A estrutura das parafinas com n par, difere daquela com n ímpar.
- O parâmetro $|a|$, expande-se com o aumento da temperatura, ao passo que $|b|$ contrai-se. O parâmetro $|c|$ apresenta uma expansão quase imperceptível com o aumento da temperatura.
- Com o aumento da temperatura, algumas parafinas exibem duas formas estruturais diferentes, isto é, ocorre uma mudança de fase antes da fusão. A fase correspondente às temperaturas mais baixas, ficou conhecida como a fase cristalina, na qual se supõe que as moléculas não apresentam desordens significantes. A outra fase ocorre num pequeno intervalo de temperatura entre a fase cristalina e a líquida. Esta fase intermediária, ficou conhecida como fase rotatória, devido ao modelo proposto para explicá-la que como o nome já evidencia, as moléculas na fase rotatória teriam liberdade para girar ao redor de seu eixo E_L . A simetria da molécula média é cilíndrica, e conseqüentemente, a rede de Bravais da estrutura é hexagonal.

Nos estudos que se seguiram, foi dada maior atenção à fase cristalina, aceitando-se a rede hexagonal para a fase rotatória. Apesar disso, Mazee¹², estudando a $C_{21}H_{44}$, afirmava que a fase rotatória apresentada por este composto, não era rigorosamente hexagonal; este fato não recebeu a devida importância uma vez que se acreditava que uma pequena percentagem de impurezas podia alterar a estrutura.

Em 1953, Smith¹⁴, estudando a fase cristalina de $C_{23}H_{48}$, concluiu que o grupo espacial ortorrômbico P_{bcm} , seria o mais

compatível com a estrutura desta fase.

A despeito de algumas controvérsias de estrutura^{15,16}, apresenta-se na Fig.3, um resumo das formas estruturais encontradas na série. Este apanhado geral procura juntar as estruturas já observadas, de tal forma que o comportamento de toda a série parafínica seja coerente. Pode-se notar que na fase cristalina as redes de Bravais associadas são: triclínica ou monoclínica, para as parafinas pares e ortorrômbricas, para as ímpares.

Como já se conhecia a estrutura cristalina de muitos membros da série, Kitaigorodskii¹⁷, baseado na sua "Theory of Chain Molecule Close - Packing" (Teoria do Empacotamento Molecular) previa as várias modificações cristalinas das parafinas; para tal, as seguintes considerações principais eram assumidas:

- O cristal de uma parafina é formado de camadas empilhadas umas sobre as outras.
- Os eixos E_L das moléculas alinham-se paralelamente. Este eixo E_L pode estar perpendicular ao plano da camada (camadas retangulares) ou inclinado (camadas oblíquas).
- A espessura das camadas depende do número de átomos de carbono na cadeia, isto é, depende de n .

Como se pode notar, estas hipóteses estão baseadas nas observações de Müller.

De acordo com estas hipóteses, a sub-cela (unidade definida dentro da camada com parâmetros $|a_s|$, $|b_s|$ e $|c_s|$, sendo os dois primeiros iguais aos da cela e, $|c_s|$ corresponde ao período repetido ao longo do eixo E_L , de $2,54 \text{ \AA}$, que é a distância entre carbonos dos grupos C_2H_4) mostrada esquematicamente na Fig. 5, e o empilhamento das camadas fornecem todas as informações da estrutura cristalina. É onde a sub-cela corresponde ao modo como ocorre o empacotamento lateral dos grupos C_2H_4 , uma vez que esta teoria considera uma cadeia infinitamente longa e

Fig. 5 - Vista esquemática dos parâmetros a_s , b_s e c_s da sub-celula. c_s corresponde ao comprimento entre carbonos dos grupos C_2H_4 . a_s e b_s dependem do acomodamento lateral das moléculas.

despreza os efeitos dos grupos terminais para o empacotamento nessas sub-celas. Com isto, as parafinas podem formar quatro modificações cristalinas, veja Fig. 6: Triclínica T e Monoclínica M, com camadas oblíquas; Ortorrômbica O e Hexagonal H, com camadas retangulares.

A formação de camadas oblíquas e retangulares pode ser explicada levando-se em conta a dissimilaridade de simetria molecular entre as cadeias com n par e ímpar, veja Fig. 2. As cadeias pares têm simetria própria $2/m$. Quando as moléculas formam um cristal, somente o centro de inversão é retido; conseqüentemente, permite a formação de camadas oblíquas, que por sua vez, explicaria as modificações triclinicas e monoclinicas. As cadeias ímpares tem simetria mm e retêm um dos espelhos m , no cristal; este espelho só permite a formação de camadas retangulares, explicando as modificações ortorrômbicas e hexagonais.

Mnyukh¹⁸ (1962) combinou os princípios da teoria de empacotamento molecular¹⁷ com a energia da rede cristalina (defini

da como a soma da energia de empacotamento lateral dos grupos CH_2 numa camada e a energia de acomodamento dos grupos terminais CH_3 no empilhamento das camadas), para explicar a alternância estrutural que ocorre nas cadeias pares, veja Fig. 7, passando da triclínica para a monoclínica, a partir da $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$.

Fig. 6 - a) Sub-cela da estrutura triclínica, contendo um grupo

C_2H_4 , com os parâmetros:

$$a_s = 4,3 \text{ \AA} \quad b_s = 4,8 \text{ \AA} \quad c_s = 2,54$$

$$\alpha = 90^\circ \quad \beta = 107,5^\circ \quad \gamma = 107^\circ$$

onde a_{s1} é a projeção de a_s no plano.

b) Sub-cela da estrutura ortorrômica, contendo dois

grupos C_2H_4 , com os parâmetros:

$$a_s = 7,45 \text{ \AA} \quad , \quad b_s = 4,95 \text{ \AA} \quad c_s = 2,54 \text{ \AA} \quad e$$

$$\phi = 41^\circ$$

c) Sub-cela da fase rotatória.

so que para a fase rotatória, na maioria das vezes, assumia-se a estrutura hexagonal. Além disso, os dados de parâmetros de rede em ambas as fases eram fornecidos para uma dada temperatura, sem que houvesse a preocupação de se observar o comportamento destes parâmetros com a temperatura, salvo os trabalhos de Maze¹² e Müller⁴.

Os desacordos na literatura, relativamente à temperatura e calor de transição de fase ou ainda de estrutura, para uma dada parafina, eram atribuídos à presença de impurezas nas amostras utilizadas. Postulava-se que pequenas quantidades de impurezas^{13,21} podiam alterar a estrutura cristalina. Já que as impurezas, provavelmente, deveriam ser membros vizinhos daqueles que eram purificados, a maneira mais prática de avaliar a influência destas impurezas seria estudar o comportamento de misturas binárias. Este tipo de mistura^{22,23} não tem comprovado mudanças estruturais, sempre que pequenas quantidades de um componente é adicionado ao outro.

1.3.3 - Modelos Propostos

Dois modelos são propostos para explicar a fase rotatória. O primeiro modelo foi apresentado por Müller⁴ (1932), e era baseado nos dados obtidos através de difração de raio X.

Müller observou que na transição cristalina rotatória, as dimensões laterais da cela unitária se alteravam o bastante para que se verificasse a simetria hexagonal ($|a|/|b| = \sqrt{3}$, além disso, percebeu que este arranjo seria o mesmo que se empacotassem cilindros lateralmente. Então, propôs que na transição de fase cristalina rotatória, as moléculas de conformação trans, adquirem a liberdade de girar ao redor de seu eixo E_L , tornando-se, efetivamente, uma estrutura molecular média de simetria cilíndrica. Portanto, este modelo é caracterizado por uma desordem

orientacional, veja Fig. 8. Neste modelo não há qualquer consideração a defeitos conformacionais como: defeitos "kinks", "end-gauche" ou "double-gauche".*

Alguns estudos^{24,25,26,27 e 28} teóricos baseados no modelo de Müller, têm tido um sucesso moderado na determinação de temperatura e calor de transição de fase.

O segundo modelo baseia-se inteiramente em defeitos conformacionais. Este modelo alternativo era proposto por Pechhold e Blasembrey²⁹ (1967). Os autores mostraram que algumas propriedades observadas em polímeros, podiam ser explicadas em se considerando a existência de defeitos conformacionais específicos, denominados "kinks", veja Fig. 9. Tal consideração, no entanto, não foi levada em conta, nas parafinas.

1.3.4 - Dinâmica Molecular

As investigações do tipo de desordem apresentada pela fase rotatória, foram intensificadas com o emprego de técnicas como: NMR^{30,31}, espalhamento inelástico de nêutrons^{32,33,34} ou absorção dielétrica³⁵. Estas técnicas enfatizam os aspectos dinâmicos da transição de fase. Os resultados obtidos têm normalmente endossado o modelo original de Müller⁴.

Em adição à demonstração das múltiplas transições de fase, Strobl³⁵ e outros têm demonstrado indiretamente, que na fase rotatória há uma grande fração de moléculas numa conformação não planar. Estima-se que entre 40% a 70% das moléculas da $C_{33}H_{68}$, não são planares nesta fase. Esta estimativa é baseada no experimento de difração de raio X, em que se admite a existência de defeitos "kinks", proposto no segundo modelo. Estes defeitos também foram comprovados através de outras técnicas como:

* As descrições destes defeitos são apresentadas na Fig. 10.

Fig. 8 - Representação esquemática da molécula parafínica girando ao redor de seu eixo E_L .

Fig. 9 - Esquemática do defeito intra-molecular denominado de feito "Kink".

IR^{36,37,38} e espectroscopia de Raman^{39,40}. Portanto, evidencia-se a inadequação do modelo rotacional como uma descrição completa do comportamento das moléculas na fase rotatória.

A dinâmica molecular da fase rotatória, em se utilizando a técnica de espalhamento quasielástico de nêutrons³⁵, tem mostrado na $C_{33}H_{68}$, que é um processo difuso, onde as componentes rotacionais e longitudinais são independentes; além disso,

os defeitos de cadeia não implicam num aumento do raio de giro dos prótons - se comparado com o da cadeia girando na sua conformação mais distendida, isto é, na conformação trans.

Recentemente, um estudo espectroscópico de Zerbi⁴⁰, tem mostrado a presença de ligações "gauche", próximo aos terminais da $C_{19}H_{40}$, na fase rotatória.

Snyder⁴¹ e outros, utilizando IR, estudaram as parafinas ímpares da $C_{17}H_{36}$ a $C_{29}H_{60}$, verificando conformações não-coplanares, pouco antes da fusão. Posteriormente os defeitos foram identificados como: "end-gauche", "kinks" e "double-gauche", veja figura abaixo.

Fig. 10 - Representação esquemática dos defeitos das cadeias parafínicas.

1.4 - Objetivo e Plano Geral de Trabalho

Neste trabalho, as parafinas de $C_{17}H_{36}$ a $C_{29}H_{60}$, $C_{32}H_{66}$ e $C_{34}H_{70}$, são objeto de estudo. Neste conjunto de compostos, so-

mente as $C_{18}H_{38}$ e $C_{20}H_{42}$ não exibem a fase rotatória.

O objetivo principal do trabalho é estudar a estrutura da fase rotatória nos compostos acima citados e na mistura $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$. Este estudo começa a partir da fase cristalina, pois pretende-se avaliar sistematicamente a evolução dos parâmetros de rede com temperatura no domínio de cada fase. Com este procedimento, deseja-se ter uma visão mais precisa de como estes parâmetros são alterados na transição de fase cristalina rotatória. Além disso, propõe-se investigar a ocorrência de defeitos estruturais na fase rotatória.

Com o auxílio da técnica de difração de raio X e da análise térmica diferencial (ATD), pretende-se cumprir as seguintes etapas:

- a) Acompanhar a evolução dos parâmetros cristalográficos a , b , c , α , β e γ com temperatura em cada fase, tanto nos compostos puros, como em cada concentração da mistura $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$.
- b) Obter-se diagramas de monocristais de algumas parafinas, tanto na fase cristalina como na fase rotatória.
- c) Verificar a influência da adição de impurezas conhecidas a um composto puro. Ainda na mistura $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$, montar diagrama de fase e encontrar um modelo de empacotamento de cadeias parafínicas com diferentes comprimentos moleculares.
- d) Através das medidas de intensidades das reflexões 00 ℓ , verificar a ocorrência de defeitos estruturais, particularmente, defeitos inter e intra-moleculares.

O plano de trabalho é apresentado na seguinte sequência:

- No primeiro capítulo, faz-se um resumo dos anteceden

tes sobre parafinas.

- O segundo capítulo é dedicado à descrição das montagens usadas na técnica de difração de raio X. Aqui inclui-se: coleta de dados experimentais, preparação das amostras, ATD, montagem feita para difração de raio X, utilizando a radiação de sincrotron e uma observação da textura ótica.
- No terceiro capítulo, são apresentados e analisados os resultados experimentais obtidos das parafinas ímpares $17 \leq n \leq 25$.
- Os capítulos quarto e quinto terão o mesmo procedimento do terceiro, nos conjuntos: da $C_{18}H_{38}$ a $C_{26}H_{54}$ com n par e da $C_{27}H_{56}$ a $C_{29}H_{60}$, $C_{32}H_{66}$ e $C_{39}H_{70}$ respectivamente.
- No sexto capítulo são apresentados e analisados os resultados experimentais de difração de raio X da mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$. Acrescenta-se o diagrama de fase obtido dos dados da ATD.
- O sétimo capítulo é dedicado ao estudo de defeitos inter e intra-moleculares, a partir dos dados experimentais obtidos da difração de raio X, das reflexões 00l.
- As discussões serão apresentadas no oitavo e último capítulo.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS UTILIZADAS

2.1 - Introdução

A técnica de difração de raio X é a que tem fornecido a quase totalidade dos dados experimentais desta tese. Três tipos de montagens foram utilizadas.

A montagem para estudos de difração de raio X em amostras policristalinas, é constituída por uma câmara de Guinier com radiação monocromatizada. Esta montagem foi programada para fazer um estudo sistemático do comportamento dos parâmetros de rede das diversas estruturas cristalinas, em função da temperatura.

Uma segunda montagem, utilizando radiação de sincrotron e amostras policristalinas, foi prevista para o estudo de defeitos inter e intra-moleculares.

Uma terceira montagem, composta por uma câmara de precessão, foi utilizada para o estudo de monocristais (fase cristalina) ou monodomínios (fase rotatória).

A temperatura de transição de fase, nos compostos puros e nas diversas concentrações da mistura $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$ foi determinada através da técnica de Análise Térmica Diferencial (ATD).

A textura ótica de cada uma das fases dos compostos puros e de algumas concentrações da mistura $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$ foram fotografadas num microscópio com luz polarizada.

Cada um destes arranjos experimentais são descritos rapidamente, uma vez que os mesmos são bastante conhecidos.

2.2 - Princípio do Diagrama de Pó

Supõe-se que um feixe de raio X monocromático, com comprimento de onda λ , incida sobre um pó cristalino. Não tendo uma orientação preferencial dos grãos, todas as orientações possíveis dos planos reticulares estão presentes num pequeno volume de amostra. Nestas condições, certamente, o feixe de raio X estará incidindo sobre planos cristalinos, cuja distância interplanar é d , segundo um ângulo θ . Quando a condição de reflexão de Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$, é satisfeita por uma família de planos reticulares, o feixe incidente será refletido segundo a geratriz de um cone de revolução. Este fenômeno pode ser explorado fotograficamente pela impressão sobre um filme.

A análise de um espectro de pó de um composto conhecido, consiste na medida dos ângulos de reflexão, obtidos a partir das posições dos anéis sobre o filme. Com estes ângulos é possível encontrar-se as distâncias reticulares dos planos que refletem o feixe de raio X.

O estudo sistemático da evolução dos parâmetros de rede com temperatura, está baseado neste princípio.

Em seguida descreve-se a montagem experimental de difração de raio X, pelo método de pó.

2.3 - Câmara de Guinier⁴²

A montagem de Guinier por transmissão pode ser simétrica ou assimétrica, conforme mostra as Figs. 11 e 12, respectivamente. O monocromador é constituído de uma lâmina de quartzo levemente curvada, que assegura a focalização do feixe refletido, veja Fig. 13.

- A anticátodo
 FE fenda de entrada
 DH,DV diafragamas: horizontal e vertical
 M lâmina do monocromador
 CT câmara térmica
 AM amostra
 CF câmara fotográfica
 F filme
 P anteparo do feixe direto
 Fi feixes difratados

Fig. 11 - Esquema geral da câmara de Guinier simétrica.

Este tipo de câmara, comparada com a clássica câmara de pó de Debye-Scherrer, apresenta uma série de vantagens:

- O feixe de raio X é estritamente monocromático.
- A focalização, proporcionada pelo monocromador, assegura grande nitidez (raias finas), dos cones de difração.
- O domínio angular da câmara de Guinier simétrica, é inferior ao da assimétrica. A vantagem da segunda, é o seu maior domínio angular, onde 2θ pode alcançar cerca de 80° :

A maioria dos diagramas de pó, foram obtidos com uma câmara de Guinier simétrica.

Fig. 12 - Esquema geral da câmara de Guinier assimétrica.

2.3.1 - Monocromador

Sua função é monocromatizar e focalizar o feixe de raio X. A monocromatização é feita pela reflexão de uma família de planos reticulares de um monocristal (lâmina de quartzo), colocado no caminho do raio X, entre a fonte de radiação e a amostra.

Para assegurar a reflexão em toda a superfície da lâmina, pode-se mostrar que o corte deve ter um raio de curvatura de $2R$, veja Fig. 13, antes de ser aplicada a curvatura elástica. Quando esta última curvatura é feita, a lâmina proporciona a focalização do feixe num raio R . A montagem assimétrica é obtida pelo ângulo α , não nulo, feito entre os planos refletor e a superfície da lâmina.

A radiação de raio X utilizada, provém de um tubo com ânodo de cobre e foco linear fino. Os planos reticulares refleto

res $(1\ 0\ \bar{1}\ 1)$ do monocristal de quartzo, distância interplanar correspondente de $3,34\ \text{\AA}$, permite selecionar a radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$. A distância SM, entre o foco do tubo e o monocromador (90 mm), é suficientemente grande para separar o dublete $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($1,5403\ \text{\AA}$) - $\text{CuK}_{\alpha 2}$ ($1,5443\ \text{\AA}$).

Fig. 13 - Princípio do monocromador do tipo Jahannson.

As características técnicas da lâmina de quartzo são: $R = 316\ \text{mm}$ e $\alpha = 6,1^\circ$, estes valores proporcionam que $SM \neq SF$ e para $\text{CuK}_{\alpha 1}$ tem-se: $SM = 90\ \text{mm}$ e $MF = 210\ \text{mm}$.

O feixe de raio X provém do ânodo de um tubo montado na horizontal, sobre um gerador Rigaku. A fonte constitui-se de um tubo de foco linear fino, com o plano do ânodo na vertical e fazendo um ângulo de $\sim 6^\circ$, com os raios medianos do feixe. Tem-se trabalhado com uma tensão de 40 KV e uma intensidade de 30 ou 35 mA.

2.3.2 - Preparação e Controle Térmico das Amostras

O grau de pureza dos compostos investigados, era aquele fornecido pelo fabricante, já que nenhum processo de purificação era feito antes de sua utilização.

A preparação das amostras constitui-se em fundi-las e resfriá-las rapidamente. Este resfriamento rápido proporcionava a maior homogeneidade de orientações dos planos refletoras, na amostra. Após este processo, a amostra era acondicionada entre lâminas de Mylar ($25\text{ }\mu\text{m}$), de tal forma que a espessura fosse cerca de $0,5\text{ mm}$, veja Fig. 14.

Fig. 14 - Esquema geral do porta amostra. A espessura da amostra é cerca de $0,5\text{ mm}$.

O porta-amostra é colocado dentro de uma câmara térmica, veja Fig. 15. Nesta câmara, onde circula água com temperatura controlada, é inserido um termopar muito próximo à amostra, com a finalidade de aferir a sua temperatura. Para o sistema atingir um regime estacionário, entre as perdas e ganhos de calor, espera-se cerca de 10 minutos; posteriormente, a temperatura é mantida dentro de uma faixa de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$, durante o tempo de

exposição (~ 1 h 45 min) da amostra ao raio X.

Fig. 15 - Esquema de acoplagem da câmara térmica e o porta-amostra utilizado na câmara de Guinier simétrica.

2.3.3 - Obtenção dos Diagramas

O porta-filme cilíndrico faz com que o filme se posicione sobre o círculo de focalização do monocromador, veja Fig. 11; este mesmo posicionamento é observado pela amostra. O feixe de raio X incidente é difratado pela amostra, em cones que impressionam o filme. As linhas de difração correspondem às intersecções dos cones de reflexão com o filme cilíndrico. Na montagem simétrica da câmara de Guinier, a medida é feita entre duas raias simétricas ℓ_s , em relação ao feixe direto, que é sempre marcado sobre o filme, Fig. 16. Na montagem assimétrica, ℓ_a é medido a partir do feixe direto, a uma dada raia. Estas medidas de

ℓ (mm), podem ser convertidas em um ângulo 2θ pelas relações:

$$2\theta = \frac{\ell_s}{2} K\alpha \quad (\text{montagem simétrica}) \quad (1)$$

$$2\theta = \ell_a K\alpha \quad (\text{montagem assimétrica}) \quad (2)$$

onde α é um fator relacionado aos comprimentos do filme, antes e após sua revelação. K é uma constante geométrica que corresponde a $180/\pi R$, sendo R o raio da câmara e igual a $180/\pi$ mm, portanto neste caso, K é igual à unidade.

Fig. 16 - Diagrama de pó obtido numa câmara de Guinier simétrica.

Constata-se que a câmara de Guinier apresenta as condições necessárias para fazer-se um estudo sistemático dos parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ) com temperatura, já que distâncias reticulares de aproximadamente $50 \text{ \AA}$ a $2 \text{ \AA}$ podem ser medidas. Uma vez obtidos os diagramas de pó, a posição das reflexões eram medidas, obtendo-se então os ângulos 2θ e as distâncias interplanares correspondentes. A seguir, é feita a indexação das reflexões observadas.

2.3.4 - Indexação das Reflexões

No caso das parafinas, os sistemas cristalinos são conhecidos, salvo pequenos detalhes. Portanto, a indexação das reflexões foi facilitado, sem que houvesse a necessidade de recorrer a qualquer método de indexação. Indexadas as principais reflexões, foi possível determinar, aproximadamente, os parâmetros a , b , c , α , β e γ . Além desses dados, fornecia-se os valores do comprimento de onda λ e a precisão do ângulo medido 2θ , para cada reflexão; todas estas informações eram introduzidas num programa de refinamento dos parâmetros de rede, baseado na regra dos mínimos quadrados. Após o refinamento, além dos novos parâmetros, obteve-se o ângulo 2θ calculado para cada conjunto de índices hkl . Com os valores de 2θ medidos e calculados, fazia-se uma comparação, e quando a diferença entre eles fosse igual ou inferior a $0,03^\circ$, considerava-se concluído o processo de refinamento. Desta forma foram obtidos os melhores valores de a , b , c , α , β e γ e do volume da cela unitária.

Um segundo programa que gera os d_{hkl} , a partir dos parâmetros refinados, permitia comparar os d_{hkl} calculados com os medidos. Desta maneira foi possível indexar todas as reflexões.

Esta última etapa completa o procedimento de obtenção de dados experimentais, através de diagramas de pó.

2.4 - Utilização da Radiação de Sincrotron

Quando um corpo eletricamente carregado é acelerado, ele emite radiação eletromagnética. Devido à pequena massa do elétron, este é o mais eficiente emissor de radiação, quando sujeito à mudança de velocidades. É esta a propriedade usada em fontes de radiação eletromagnética tais como: fontes luminosas, gerador de raio X. Estes dispositivos provocam variações das ve-

locidades dos elétrons. A variação de velocidade dos elétrons pode ser em módulo ou em direção. A variação em módulo, como é o caso nos tubos convencionais de raio X, é responsável pelo espectro branco de emissão (Bremsstrahlung). A variação em direção, é a que ocorre quando os elétrons seguem uma trajetória curva, imposta por um campo magnético. Tais máquinas que armazenam elétrons na forma de um feixe circulante em circuito fechado, são conhecidos como anéis de armazenamento. A radiação que os elétrons emitem, é conhecida como radiação sincrotron (ou sincrotrônica).

A Fig. 17 mostra a forma geral do espectro de radiação sincrotrônica. A escala horizontal é definida pela quantidade λ_c , conhecida como comprimento de onda crítico, o qual divide o espectro em dois setores de igual área. Na escala vertical, tem-se o número de fótons por segundo por miliradiano de abertura horizontal, por miliampere de corrente eletrônica no anel e por MeV de energia de elétrons circulando no anel de armazenamento.

Na prática, o valor de λ_c é dado pela expressão:

$$\lambda_c = \frac{5,6 R}{E^3} = \frac{18,6}{B E^2} \text{ (Å)} \quad (3)$$

onde E é a energia dos elétrons dada em GeV, R é o raio da órbita dado em metros e B é o campo magnético guia dado em Tesla. No caso do anel DCI, (anel do Laboratoire de Utilization de Radiation Eletromagnétique - LURE) usado nesta montagem experimental, tem-se R = 3,82 m e E = 1,6 GeV, obtendo-se então um $\lambda_c = 3,9 \text{ Å}$.

A forma geral do espectro mostra que a radiação estende-se, desde a região de raio X, até a do infra-vermelho.

O espectro é contínuo, e a radiação emitida pelos elétrons está confinada ao plano de órbita, sendo a divergência vertical de apenas $0,1 \text{ m rad} \approx 0,006^\circ = 2 \text{ segundos de arco}$. Uma outra

Fig. 17 - Forma geral do espectro de radiação de um elétron, movendo-se numa trajetória curva por GeV.

propriedade é a polarização da radiação, com o vetor do campo elétrico paralelo ao plano orbital. Além disso, os elétrons circulam em grupos compactos e em sincronismo com a rádio-freqüência do campo elétrico aplicado, o qual restaura a cada ciclo, a energia perdida na emissão de radiação. Finalmente, a quantidade de radiação emitida é diretamente proporcional ao número de elétrons armazenados, ou a corrente circulante no sincrotron. Nos anéis consegue-se alta corrente eletrônica (no DCI é aproximadamente de 300 mA), conseqüentemente obtém-se alta intensidade de fótons, que em condições comparáveis, pode ser de 100 a 1000 vezes maior que nos geradores convencionais.

Os tubos convencionais são muito pouco eficientes na produção de raio X, uma vez que cerca de 99% da energia dos elétrons é convertida em calor no ânodo. Esta dissipação de calor é que constitui na prática, limitações na produção de radiação X por tubos convencionais.

Num anel de armazenamento, a radiação é inteiramente produzida pela aceleração centrípeta dos elétrons, produzida por um campo magnético. Os elétrons são mantidos numa trajetória cur

va e fechada, devido à ação guia dos dipolos magnéticos. Este processo é muito mais eficiente que a geração em tubos convencionais, já que quase toda a energia fornecida aos elétrons é convertida em radiação. A comparação entre um gerador de ânodo rotatório e a radiação X de sincrotron, é dada na Tabela I. Nos sincrotrons, o limite na produção de radiação é determinada pela dissipação de calor nas paredes do tubo do anel, no qual é feito alto-vácuo.

TABELA I - Comparação entre um gerador de
ânodo girante e a radiação X
de sincrotron.

	GX6 ânodo girante tubo 2,4 KW ($C_u K_\alpha$)	DCI 1,72 GeV e 240 mA	
BRILHO DE IMPACTO	Espalhamento a baixo ângulo, com duplo monocromador.	x 500	a 1000
	Cristalografia de proteínas em monocromador de um único foco.		
	o 1 mm ³ de amostra	x 50	a 160
	. pequenas amostras	x 30	a 60
	Espalhamento difuso (largos ângulos, baixa resolução e grandes amostras) com um monocromador curvo de grafite.	x 20	a 40
	Nenhum comprimento de onda característico (background contínuo), EXAFS experimentos com um ânodo girante de 100 KW	$\times 10^4$	

2.4.1 - Montagem Experimental

Esta montagem foi realizada no LURE (Laboratoire de Utilization de Radiation Eletromagnétique - Université Paris - Sud - Orsay - França - associado ao CNRS) e utilizada durante o intervalo de 24 horas. A Fig. 18 mostra o esquema da montagem experimental.

Fig. 18 - Esquema geral da montagem experimental para a utilização da radiação sincrotrônica.

2.4.2 - Monocromador

O feixe de radiação proveniente do anel é branco e limitado pelas fendas F_1 , as quais dão ao feixe uma secção transversal de $\sim 30 \text{ mm}^2$, sendo de 10 mm de altura. A monocromatização é feita pela reflexão dos planos (111) de um cristal de germânio. A radiação monocromatizada tem um comprimento de onda de $1,608 \text{ \AA}$. O cristal monocromador é curvado elasticamente para focalizar o feixe. A curvatura é feita mecanicamente, conforme mostra a Fig. 19. Para tal, deforma-se uma lâmina de cristal triangular através de uma força aplicada no vértice V, obtendo-se assim, uma curvatura cilíndrica. Além disso, a distância monocromador - ponto de focalização, pode ser ajustável de acordo com a tensão aplicada.

Fig. 19 - Princípio do monocromador de curvatura elástica.

2.4.3 - Câmara de Ionização

Após a monocromatização da radiação incidente, obtém-se um feixe de raio X com um comprimento de onda de $1,608 \text{ \AA}$. Este feixe, em seguida, passa através de uma câmara de ionização. Esta câmara consiste de placas paralelas, separadas de 1 cm, entre as quais se estabelece um campo elétrico, devido à diferença de potencial (330 Volts) aplicado nas mesmas. Uma vez que o feixe de raio X ioniza o ar, parte destes íons são atraídos pelas placas, originando uma corrente elétrica que é detectada num eletrômetro. Esta corrente elétrica (da ordem de 10^{-7} A) é proporcional à intensidade do feixe de raio X que passa através da câmara de ionização. Desta forma, pode-se avaliar constantemente a intensidade do feixe incidente sobre a amostra. Se a corrente elétrica medida decresce, conseqüentemente a intensidade do feixe de raio X diminui; isto se deve ao número de elétrons circulantes no anel que também decresce. Ainda, com esta monitorização constante do feixe de raio X, é possível normalizar a medida de intensidade das reflexões, nos diversos espectros obtidos.

Após a câmara de ionização, o feixe de raio X passa pelas fendas F_2 , as quais eliminam as radiações parasitas.

2.4.4 - Acondicionamento das Amostras

A amostra policristalina é fundida na peça metálica P_a , Fig. 20. Com este procedimento, a amostra adquire a forma cilíndrica, com diâmetro de 10 mm e espessura de $\sim 2,8 \text{ mm}$. A amostra, ainda no estado líquido, é mergulhada em nitrogênio líquido ($\sim -180^\circ\text{C}$). Com este choque térmico, obtém-se cristalitos com as mais variadas orientações; conseqüentemente, maior número de planos reticulares satisfazem a condição $\lambda = 2d \sin \theta$, compensando parcialmente a imobilidade da amostra durante a sua exposição

ao raio X.

Fig. 20 - Vista do porta-amostra (P_a) e da câmara térmica.

O porta-amostra P_a , é introduzido na câmara térmica, na qual a temperatura é controlada através da circulação de água. Um termopar é inserido tocando a peça P_a , o qual afere constantemente a temperatura da amostra.

Após o raio X ter incidido na amostra, o feixe direto e o difratado, passam por uma câmara de vácuo primário (10^{-2} torr). Esta câmara, veja Fig. 18, tem a finalidade de reduzir o espalhamento pelo ar. Ainda, nesta câmara é colocado o aparador do feixe direto. Em seguida, o feixe difratado incide num detector proporcional, cuja descrição de funcionamento é feito juntamente com o aparato eletrônico utilizado.

2.4.5 - Detector e Tratamento Eletrônico

Os feixes de raio X difratados pela amostra, incidem sobre um detector proporcional de linha de retardo sensível à posição. A distância amostra-detector é ~ 180 mm e a abertura da janela do detector é de ~ 50 mm. No entanto, 10 mm desta janela do detector é encoberta pelo aparador do feixe direto; então em

~ 40 mm incidiam os feixes difratados. Com estas dimensões, o ângulo máximo de difração (2θ) é de $\sim 12^\circ$. Este arranjo permite que se observem até a quarta ordem das reflexões 00 ℓ (a reflexão de quinta ordem era muito pouco intensa).

Os feixes de raio X difratados pela amostra, incidem no detector ionizando o gás que envolve o filamento. Estes íons são atraídos pelo filamento retilíneo originando-se um pulso elétrico, que por sua vez, induz outro pulso no filamento em espiral (linha de retardo). Este último filamento envolve o retilíneo. Os pulsos propagam-se pelo filamento em espiral até os terminais A e B, que em seguida passam por um tratamento eletrônico, mostrado nas Figs. 21 e 22.

Seguindo o diagrama de bloco, Fig. 21 e a Fig. 22, pode-se acompanhar as etapas de processamento dos sinais que chegam aos terminais A e B. Estes sinais sofrem de imediato uma pré-amplificação, vistos esquematicamente na Fig. 22a. Em seguida, os sinais são amplificados e diferenciados, Figs. 22b e 22c. De acordo com a posição de incidência dos fótons, Fig. 22, o pulso que segue para a direita, chega antes ao terminal B, do que aquele que chega em A. Assim, no pico do pulso B, é disparado um contador de tempo (pequeno pulso). O mesmo ocorre com o sinal proveniente do terminal A. Estes pulsos são retardados de tempos diferentes t_A e t_B ; tendo o cuidado para que a diferença $t_A - t_B$ seja no mínimo, igual ao tempo necessário para um pulso percorrer toda a extensão da linha de retardo (filamento em espiral) t_L . Então tem-se que $t_A - t_B \geq t_L$. Desta forma, o pulso B sempre dispara o contador de tempo e o pulso A interrompe a contagem de tempo, Fig. 22e.

Agora, seguindo a coluna central do diagrama de bloco, primeiramente os sinais A e B são somados e amplificados, respectivamente Figs. 22f e 22g. O analisador monocal tem a função de eliminar pulsos indesejáveis como: ruído eletrônico (background) e

Fig. 21 - Diagrama de bloco do sistema eletrônico utilizado. S (somador), AM (amplificador), D (analisador monocanal) DP (disparador de pulso para controle de tempo), CTA (conversor de tempo em amplitude, LD (analisador multicanal e leitura de dados)

pulsos de alta energia.

Selecionados os pulsos e o tempo t entre os sinais A e B correspondentes, há uma conversão de t em amplitude. Então, um pequeno intervalo de amplitude corresponde a um determinado canal. Desta forma, há uma correspondência entre posição de inci

Fig. 22 - Processamento dos sinais provenientes dos terminais A e B.

dência de fótons no detector e o canal, e, conseqüentemente, o ângulo 2θ de difração é então determinado.

Para tornar operacional o conjunto detector e eletrônica, faz-se necessário avaliar:

a) Determinação da homogeneidade de eficiência.

Esta aferição é feita com o auxílio de uma fonte radioativa ^{55}Fe (6 KeV), colocada a uma grande distância do detector. Após algumas horas de exposição a fonte ^{55}Fe , obtém-se o número de fótons incidentes por canal, como mostra a Figura abaixo.

Fig. 23 - Espectros para testar a homogeneidade e linearidade do detector. O espectro superior avalia a homogeneidade e o inferior, a linearidade. A, aparador do feixe direto.

Nota-se a formação de um patamar, isto é, todos os canais tiveram estatisticamente a mesma contagem. Numa pequena região, esta homogeneidade de contagens não é observada, significando uma perda de eficiência local no detector. Então, para que a eficiência seja uniforme, coincidiu-se o aparador do feixe direto sobre a região defeituosa. Assim, os feixes de raio X difratados incidiam sobre uma região de eficiência homogênea do detector.

b) Determinação de resolução e linearidade.

Ainda com a fonte ^{55}Fe , é colocado um "pente" (lâmina opaca ao raio X com várias fendas de 500 μm a 5 mm de distância) sobre a janela do detector. O efeito do pente pode ser visto no

O método de precessão de Buerger, consiste em fazer interceptar a esfera de Ewald, com todos os nodos do nível estudado e susceptível de difratar. Para tal, é imposto ao cristal um movimento de rotação tal, que o eixo cristalográfico escolhido, descreva, ao redor do feixe direto, um cone com ângulo 2μ ; uma fenda circular plana seleciona o cone de difração escolhido.

O filme é ligado mecanicamente ao cristal e à fenda, de forma a ficarem sempre paralelos ao nível estudado, passando pelo ponto fixo I' .

Da Fig. 24, tem-se:

$$I'P' / IP = OI' / OI = F, \quad (4)$$

$$\text{logo } I'P' = FIP \quad (5)$$

assim, o nível é reproduzido em uma escala F sobre o filme, que o visualiza sem deformá-lo. Os níveis superiores são obtidos pelo mesmo procedimento. Faz-se simplesmente, variar a distância filme-cristal, a fim de conservar o fator F . Os outros parâmetros que devem ser levados em conta são, a distância S fenda-filme, o raio r da fenda, que se calcula a partir do período segundo o eixo C , e os ângulos μ e ν , pelas seguintes relações:

$$\nu = \cos \mu - d^* \quad (6)$$

$$S = r \cot \nu \quad (7)$$

onde d^* é a distância, no espaço recíproco, entre níveis estudados.

2.6 - Análise Térmica Diferencial (ATD)⁴⁴

Cada reação química ou transformação física, libera ou absorve calor, causando variação na temperatura local. A técnica de ATD é capaz de determinar variações que não são acompa -

nhadas por mudanças de peso, tal como uma alteração na estrutura do cristal ou fusão. ATD é um processo dinâmico no qual as condições de equilíbrio não são mantidas; portanto, variações de temperatura em determinadas reações, não correspondem à temperatura de equilíbrio termodinâmico. Geralmente, transições de fase, reduções, desidratações e algumas reações de decomposição são endotérmicas, enquanto que as oxidações, cristalização e outras reações de decomposição são exotérmicas. Os diagramas de ATD são característicos da substância investigada, segundo uma dada condição experimental, pode-se usar a ATD para a identificação de substâncias.

O procedimento experimental consiste no aquecimento ou resfriamento das amostras e do material de referência, sob as mesmas condições e simultaneamente, registrando a diferença de temperatura entre elas. No caso ideal de aquecimento ou resfriamento, o fluxo de calor é feito com velocidade constante em ambas as amostras. Se a diferença de temperatura entre a substância investigada e a referência permanecer constante, então o registro é uma linha horizontal. Esta linha é chamada de linha-base.

A relação $\Delta T = f(t)$, representa a velocidade de aquecimento relativa à da amostra de referência. A primeira derivada $d(\Delta T)/dT = f'(t)$, fornece a aceleração ou desaceleração relativa à velocidade de aquecimento que ocorre, quando a amostra é submetida a uma mudança que libera ou absorve calor. Esta mudança é registrada como um desvio da linha-base. Se $f'(t) < 0$, o processo é exotérmico, se $f'(t) > 0$, é endotérmico. A diferença de temperatura entre a substância analisada e a amostra-referência, é registrada a partir de dois termopares: um, colocado na amostra e o outro, na referência e conectados em oposição.

Cada reação química ou mudança física, dá origem a picos na curva de ATD, veja Fig. 25. Sob condições conhecidas,

a temperatura, o calor de reação e a velocidade do processo, podem ser determinados.

Até a temperatura inicial T_1 , na Fig. 25, nenhuma reação ocorre, ou seja $\Delta T = 0$. Em T_2 , a velocidade de reação aumenta e o efeito endotérmico torna-se evidente. No ponto T_m , ΔT é máximo. No ponto T_3 , a amostra volta a ser um material inerte, $\Delta T = 0$. De maneira semelhante, o subsequente efeito exotérmico pode ser avaliado.

Fig. 25 - Curva ideal de ATD.

A curva de ATD, permite uma análise quantitativa e qualitativa dos efeitos acima descritos. O interesse principal deste trabalho é determinar a temperatura de transição de fase.

O aparelho Mettler ATD foi utilizado na obtenção das curvas de ATD. O procedimento é o seguinte: as amostras, com massa entre 4,4 mg e 4,9 mg, são acondicionadas em cápsulas de alumínio. Antes de obter-se a curva de ATD, durante o aumento da temperatura, as cápsulas são aquecidas até que ocorra a fusão da amostra, sendo depois resfriadas.

A velocidade de aquecimento ou resfriamento $d\Delta T/dt$ é de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e a constante de retardo de 0,5 (característica do

aparelho de ATD). Agora com a equação

$$T_{\text{trans}} = T_p - \tau \frac{dT_p}{dt} + \frac{u'}{S} \quad (8)$$

onde T_p é a temperatura programada, τ é a constante de retardo, $\frac{dT_p}{dt}$ é a velocidade de aquecimento aplicada, u' é o valor medido a partir da linha-base até a curva de ATD e S é a sensibilidade da sonda de medida de ATD, com o valor constante de 100 $V/^{\circ}C$. O valor de u' é sempre nulo, porque T_p coincide sempre com a linha-base, veja Figura abaixo.

Fig. 26 - Curva de ATD da parafina $C_{23}H_{48}$, durante o processo de aquecimento.

2.7 - Textura Ótica

Após cada transição de fase, durante o processo de resfriamento, são observadas mudanças de textura ótica, tanto nos compostos puros, como em algumas concentrações da mistura $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$. A observação das texturas foram feitas em um microscópio (Leitz), por transmissão de luz polarizada.

As fotos de textura são feitas com uma ampliação de 40 vezes.

As amostras são colocadas entre lâminas de vidro e fundidas em seguida. Desta maneira, forma-se uma fina película do material entre as lâminas. Estas lâminas não sofriam qualquer processo que induzessem um alinhamento das moléculas.

CAPÍTULO III

ESTUDO EXPERIMENTAL DAS PARAFINAS

ÍMPARES DE $17 \leq n \leq 25$

3.1 - Introdução

Neste capítulo se inicia a apresentação e análise dos dados experimentais obtidos através da utilização da técnica de difração de raio X. Esta parte do trabalho é inteiramente consagrada ao estudo do conjunto de parafinas ímpares com $17 \leq n \leq 25$, mais precisamente da $C_{17}H_{36}$, $C_{19}H_{40}$, $C_{21}H_{44}$, $C_{23}H_{48}$ e $C_{25}H_{52}$. É neste conjunto de parafinas que se tem o maior volume de informações sobre a fase rotatória.

As cinco parafinas acima citadas serão estudadas juntas por apresentarem várias características comuns que vão ser notadas no decorrer de seu estudo; a simetria molecular mm, no entanto, é uma característica comum que já pode ser mencionada. O limite superior deste conjunto, $n = 25$, será melhor compreendido no capítulo IV, onde serão estudadas as parafinas pares e ímpares, com mais de 25 átomos de carbono na cadeia.

As investigações deste conjunto de substância, começa pela ATD, determinando-se a temperatura de transição de fase e, conseqüentemente delimitando o intervalo de existência de cada fase. Em seguida, a textura de cada fase é observada e fotografada. A etapa seguinte consiste coletar dados, usando a técnica de difração de raio X em duas montagens diferentes: a primeira, com uma câmara de precessão, onde são obtidos os diagramas de monodomínio e a segunda, com uma câmara de Guinier para os diagramas de pó. A primeira permite observar a rede recíproca sem deformação e a segunda, fornece maior precisão nos valores dos parâmetros de rede.

Com os dados fornecidos pelas duas montagens, pretende-se determinar a estrutura de cada fase, porém não se tem como objetivo encontrar o posicionamento dos átomos, e sim, a provável disposição das cadeias parafínicas dentro da cela unitária, propondo-se um modelo que melhor descreva a fase rotatória.

As amostras utilizadas tinham procedência comercial e nenhum processo de purificação era feito posteriormente. O grau de pureza das amostras, fornecido pelo fabricante (Fluka), é o seguinte:

$C_{17}H_{36}$	- heptadecano	99%
$C_{19}H_{40}$	- nonadecano	>99%
$C_{21}H_{44}$	- heneicosano	>97%
$C_{23}H_{48}$	- tricosano	>99%
$C_{25}H_{52}$	- pentacosano	>98%

A análise de espectrometria de massa provou a ausência de compostos homólogos vizinhos em concentração superior a 0,3% na $C_{23}H_{48}$, e 0,2% na $C_{25}H_{52}$.

3.2 - Transições de Fase

Neste conjunto de parafinas apenas duas fases eram conhecidas. Em temperaturas mais baixas correspondia a fase cristalina, e a região a poucos graus abaixo da fusão, a fase rotatória. Desta maneira, cada composto exibia três fases na seguinte seqüência:

Cristalina → rotatória → líquida

3.2.1 - Análise Térmica Diferencial (ATD)

As curvas de ATD de todos os compostos ora estudados são mostradas na Fig. 27, tanto no processo de aquecimento como no do resfriamento. Em todas as curvas de ATD, nota-se dois pi-

Fig. 27 - Curvas de Análise Térmica Diferencial tanto no aquecimento como no resfriamento. As setas indicam a transição de fase $R_I \rightarrow R_{II}$.

cos principais. O primeiro corresponde à transição cristalina $\rightarrow$ rotatória e o segundo à transição rotatória $\rightarrow$ líquida; estas transições são todas de primeira ordem. As regiões, anterior ao primeiro pico e posterior ao segundo pico, são domínios das fases cristalina e líquida, respectivamente. Portanto, entre as duas fases, está o domínio da fase rotatória. Dentro do intervalo de existência desta última fase as parafinas C₂₃H₄₈ e C₂₅H₅₀ mostram, nas curvas de ATD, um pequeno pico (indicado pela seta na Fig. 27 que corresponde a uma transição de fase de primeira ordem com baixa entalpia de transição, o qual separa duas fases, que passarão a ser denominadas de Rotatória I (R_I) e a anterior a fusão, Rotatória II (R_{II}).

Experimentos de Calorimetria de Varredura Diferencial (Differential Scanning Calorimetry), DSC, foram feitos com o apa

relho Perkin-Elmer DSC-2; no intuito de esclarecer melhor a transiçãõ $R_I \rightarrow R_{II}$, veja Fig. 28. Para ambos os compostos, esta transiçãõ de fase caracteriza-se por um pico fraco, correspondendo

a um $H \approx 25 \text{ cal mole}^{-1}$. Um outro pico na curva de DSC é observado. Este pico está cerca de 1°C acima da transiçãõ cristalina R_I , com um $\Delta H \approx 100 \text{ cal mole}^{-1}$. A origem deste pico não tem sido ainda esclarecida; corresponderia a uma outra transiçãõ de fase do composto puro ou ainda, à presença de impurezas, o que explicaria o fato de que as temperaturas de transiçãõ de fase obtidas, são ligeiramente diferentes daquelas das parafinas muito puras. A Tabela II contém as

Fig. 28 - Calor específico aparente de $C_{23}H_{48}$ no intervalo de $37-52^\circ\text{C}$ (velocidade de aquecimento = $0,31^\circ\text{C/min}$). A flexa indica a transiçãõ $R_I \rightarrow R_{II}$.

temperaturas de transiçãõ de fase medidas, comparadas com as da literatura.

A seguinte seqüência de fases foi verificada, através das curvas de ATD:

$C_{17}H_{36}$	}	cristalina $\rightarrow$ rotatória I $\rightarrow$ líquida
$C_{19}H_{40}$		
$C_{21}H_{44}$		
$C_{23}H_{48}$	}	cristalina $\rightarrow$ rotatória I $\rightarrow$ rotatória II
$C_{25}H_{52}$		

TABELA II

Temperatura de transição de fase das parafinas
ímpares [$^{\circ}\text{C}$]

COMPOSTO	C $\rightarrow$ R _I		R _I $\rightarrow$ R _{II}	R _I ou R _{II} $\rightarrow$ LIQ.	
	EXP.	LIT.	EXP.	EXP.	LIT.
C ₁₇ H ₃₆	11,2	10,6	-	21,5	22,0
C ₁₉ H ₄₀	20,5	22,1	-	30,5	32,1
C ₂₁ H ₄₄	32,7	32,6	-	40,8	40,3
C ₂₃ H ₄₈	40,5	40,6	45,5	47,3	47,6
C ₂₅ H ₅₂	46,0	47,1	49,0	53,8	53,6
PRECISÃO	0,2		0,2	0,2	

LIT. - Valores da literatura⁵.

C $\rightarrow$ R_I corresponde à transição de fase cris
talina $\rightarrow$ rotatória I.

R_I $\rightarrow$ R_{II} corresponde à transição de fase rota
tória I $\rightarrow$ rotatória II.

R_I ou R_{II} $\rightarrow$ Liq. corresponde as transições de
fase rotatória I ou rotatória II $\rightarrow$ lí-
quida.

Determinadas as temperaturas de transição de fase, pas-
sa-se a observar as alterações de textura que estas transições
produzem.

3.2.2 - Textura Ótica

Na Fig. 29 são apresentadas algumas fotografias de tex
tura da C₂₃H₄₈. Este conjunto de positivos é um exemplo das
transformações observadas no conjunto de parafinas ímpares em

(a)

(b)

(c)

(d)

Fig. 29 - Seqüência de fotografias de textura ótica, da parafina $C_{23}H_{48}$. a) corresponde ao processo de aquecimento até a fusão; b) após a fusão, resfriando-se, passa-se à fase rotatória R_{II} a $47^{\circ}C$; c) resfriando-se à fase rotatória R_I a $43^{\circ}C$; d) finalmente à fase cristalina.

questão.

A textura da amostra antes de fundir é mostrada na Fig. 29a; sua aparência não se altera quando se eleva a temperatura até a fusão. Após a fusão da parafina, baixa-se a temperatura, conseqüentemente ocorre a cristalização à fase R_{II} . A cristalização consiste no surgimento de linhas em várias direções que se alargam até delimitar os monodomínios, vistos na Fig. 29b. Baixando-se mais a temperatura, passa-se pela transição $R_{II} \rightarrow R_I$. A Fig. 29c mostra a textura da fase R_I , que em comparação com a da fase R_{II} , não apresenta qualquer alteração significativa. Esta semelhança de textura significa, provavelmente, que as alterações estruturais associadas à transição $R_{II} \rightarrow R_I$ são muito pequenas. Baixando-se, novamente a temperatura, passa-se da fase R_I à cristalina, cuja textura é mostrada na Fig. 29d. Num processo muito rápido, surgem estrias (rachaduras) paralelas às fronteiras longitudinais dos monodomínios. Estas rupturas podem ser atribuídas ao surgimento de tensões, devido à passagem de uma fase à outra de menor simetria. Estas observações também foram feitas em cristais líquidos termotrópicos, quando da passagem da fase esmética à fase cristalina⁴⁵.

3.3 - Dados Obtidos com Difração de Raio X

3.3.1 - Diagramas de Monodomínios

Os diagramas de monodomínios de melhor qualidade, foram obtidos da parafina $C_{23}H_{48}$. Os monocristais deste composto foram crescidos a partir da solução de $C_{23}H_{48}$ em clorofórmio (espessura de ~0,5 mm e área de 3 mm²). Nas amostras fornecidas pelo fabricante (Fluka), foram encontrados pequenos monocristais das parafinas $C_{19}H_{40}$ e $C_{21}H_{44}$. Alguns diagramas foram feitos com estes monocristais, porém, não são de boa qualidade e não serão

Figura 30

Fig. 30 - Difratoograma de monodomínios.

- a) $C_{21}H_{44}$, plano (a^*, b^*) , fase cristalina, a temperatura de $23^{\circ}C$.
- b) $C_{21}H_{44}$, plano (a^*, b^*) , fase rotatória, a temperatura de $35^{\circ}C$. As linhas pontilhadas indicam duas outras orientações para a^* .
- c) $C_{23}H_{48}$, plano (a^*, b^*) , fase cristalina a temperatura ambiente ($\sim 20^{\circ}C$).
- d) $C_{23}H_{48}$, plano (a^*, c^*) , fase cristalina a temperatura de $\sim 20^{\circ}C$.
- e) $C_{23}H_{48}$, plano (a^*, b^*) , fase rotatória I a temperatura de $41,4^{\circ}C$.
- f) $C_{23}H_{48}$, plano (a^*, c^*) , fase rotatória I (R_I), a temperatura de $44^{\circ}C$.
- g) $C_{23}H_{48}$, plano (a^*, b^*) , fase rotatória II (R_{II}) a temperatura de $45,5^{\circ}C$.

Nos diagramas (a) e (b) foi utilizado a radiação $CuK\alpha$ com filtro de Ni. Nos demais diagramas, utilizou-se a radiação $MoK\alpha$ em um monocromador de grafite com dupla curvatura ($\lambda = 0,71\text{\AA}$). Os difratogramas mostrados não estão reduzidos ou ampliados.

apresentados.

3.3.1.1 - Fase Cristalina

Os diagramas das Figs. 30a, 30c e 30d foram obtidos na fase cristalina. As reflexões contidas no losângulo mais interno, devem-se à difração da radiação com comprimento de onda $\lambda/2$, ou seja do primeiro harmônico. A maioria dos diagramas da Fig. 30 foram obtidos com radiação monocromatizada ($M_o K_{\alpha} = 0,71 \text{ \AA}$). Então, ao redor das reflexões de Bragg aparece o espalhamento difuso, devido às vibrações de rede; neste caso, sua intensidade é proporcional ao quadrado do fator de estrutura molecular. Observa-se ainda, outro espalhamento difuso segundo planos recíprocos, que são atribuídos a movimentos moleculares correlacionados. Embora os diagramas exibam espalhamento difuso, no entanto, o estudo dos mesmos não faz parte dos objetivos deste trabalho.

As reflexões do diagrama da Fig. 30a, correspondem no espaço real, à existência de um retículo retangular periódico, cujos comprimentos dos parâmetros são:

$$a = (7,48 \pm 0,02) \text{ \AA}$$

$$b = (4,97 \pm 0,02) \text{ \AA}$$

para uma temperatura de $-20,0^{\circ}\text{C}$.

Fig. 31 - Orientação dos eixos cristalográficos em relação às faces do monocristal.

No diagrama da Fig. 30c tem-se, perpendicularmente ao plano $(\vec{a}, \vec{b})$, a espessura de camada de $(31,2 \pm 0,1) \text{ \AA}$ e o parâmetro $|c|$ correspondendo a duas espessuras lamelares, ou a dois comprimentos de molécula.

A Fig. 31 mostra a orientação dos eixos recíprocos nos monocristais em forma de tablete.

A estrutura desta fase é de dupla camada e pseudo-hexagonal, já que a razão $|a|/|b|$ é de $(1,50 \pm 0,01)$ (se fosse hexagonal esta razão devia ser igual a $\sqrt{3} = 1,73$). De acordo com as reflexões presentes nos dois diagramas, conclui-se que o grupo espacial compatível com a estrutura da fase cristalina é o Pcam, comprovando os resultados já conhecidos¹⁴.

3.3.1.2 - Fase Rotatória I (R_I)

Aumentando-se a temperatura, ocorre a transição de fase cristalina $\rightarrow R_I$. Nas Figs. 30b, 30e e 30f são mostrados os diagramas da fase R_I . Em comparação com os da fase anterior, nota-se de imediato, que as reflexões de grandes ângulos desaparecem. Este fato atribui-se ao aumento da agitação térmica, isto é, ao decréscimo do fator de Debye-Waller.

A orientação dos planos recíprocos $(hk0)^*$ e $(h0l)^*$ permanecem imutáveis na transição de fase cristalina R_I . As reflexões dos diagramas da fase R_I , podem ser indexadas a partir de um retículo retangular, com os parâmetros medindo, numa temperatura de $(43,0^\circ\text{C})$:

$$a = (7,80 \pm 0,02) \text{ \AA}$$

$$b = (5,00 \pm 0,02) \text{ \AA}$$

Através do diagrama, Fig. (30f), obtém-se a espessura de camada de $(32,7 \pm 0,1) \text{ \AA}$, embora nada se pode afirmar, agora, sobre o comprimento do parâmetro $|c|$. No entanto, algumas diferenças entre os diagramas de fase cristalina e os da fase R_I , podem ser notadas. A principal delas reside na ausência das reflexões $h+k=2n+1$, na fase R_I ; significando que a face C é centrada como se rá confirmada mais adiante. A estrutura aproxima-se mais à hexagonal, entretanto, continua sendo pseudo-hexagonal, já que a razão $|a|/|b|$, no início

da fase R_I , é de $(1,56 \pm 0,01)$. O espalhamento difuso atribuído a movimentos moleculares correlacionados é alterado, principalmente entre os diagramas que mostram os planos $(hk0)^*$.

3.3.1.3 - Fase Rotatória II (R_{II})

Elevando-se novamente a temperatura, ocorre a transição de fase $R_I \rightarrow R_{II}$. A Fig. 30g, mostra as reflexões observáveis na fase R_{II} . Esta fase também é caracterizada por um fraco fator Debye-Waller. Comparando com a fase anterior, o plano recíproco $(hk0)^*$ não mudou de orientação. Um retículo retangular periódico ainda se observa, com os parâmetros medindo:

$$a = (8,25 \pm 0,02) \text{ \AA}$$

$$b = (4,76 \pm 0,02) \text{ \AA}$$

a uma temperatura de $46,0^\circ\text{C}$. Com estes valores, a razão $|a|/|b|$ atinge o valor de $\sqrt{3}$, que é o característico de uma estrutura hexagonal. Outra evidência da estrutura hexagonal para a fase R_{II} , é que as reflexões apresentam a simetria de rotação de ordem 6. Portanto, a transição de fase $R_I \rightarrow R_{II}$ corresponde à passagem de uma estrutura pseudo-hexagonal, a uma hexagonal.

3.3.2 - Diagrama de Pó

Todos os diagramas de pó são obtidos através de uma câmara de Guinier simétrica e radiação $C_{uK\alpha 1}$ ($1,5403 \text{ \AA}$). Uma mostra destes diagramas, de cada fase exibida pelos compostos ora estudados, são mostrados na Fig. 32.

Para melhor clareza, os dados experimentais obtidos de cada fase serão apresentados separadamente, embora algumas figuras e tabelas abranjam dados de todas as fases, afim de se fazer comparações.

Fig. 32 - Diagramas de pó das parafinas ímpares $C_{23}H_{46}$ e $C_{25}H_{52}$

- a) $C_{23}H_{48}$, fase cristalina, $T = (25,0 \pm 0,2)^{\circ}C$
- b) $C_{23}H_{48}$, fase R_I , $T = (44,0 \pm 0,2)^{\circ}C$
- c) $C_{23}H_{48}$, fase R_{II} , $T = (47,0 \pm 0,2)^{\circ}C$
- d) $C_{25}H_{52}$, fase cristalina, $T = (43,0 \pm 0,2)^{\circ}C$
- e) $C_{25}H_{52}$, fase R_I , $T = (47,5 \pm 0,2)^{\circ}C$
- f) $C_{25}H_{52}$, fase R_{II} , $T = (53,0 \pm 0,2)^{\circ}C$

3.3.2.1 - Dados Obtidos na Fase Cristalina

As reflexões dos diagramas de pó correspondentes à fase cristalina, são indexadas a partir de uma cela ortorrômbica, cujos parâmetros $|a|$, $|b|$ e $|c|$ concordam com aqueles encontrados nos diagramas de monodomínio. O eixo principal das moléculas alinha-se paralelo ao eixo $\vec{c}$ e, o parâmetro $|c|$ equivale a dois comprimentos de molécula, ou seja $|c| = 2 L_c$; esta equivalência pode ser vista na Tabela III, a qual permite a comparação entre

L_M (espessura da camada, medida) e o valor L_C , que corresponde ao comprimento calculado da molécula na sua conformação trans.

O cálculo do comprimento da molécula é feito da seguinte maneira: A Fig. 33 contém os dados necessários para se determinar L_C , o qual se obtém da seguinte relação:

$$L_C = (n-1) 1,273 + 2[1,05 \cos (\sim 34^\circ) + R_H] \quad (\text{\AA}) \quad (9)$$

onde, n é o número de átomos de carbono e R_H é o raio de Van der Waals do hidrogênio⁴⁶ ($R_H = 1,17 \text{ \AA}$).

Fig. 33 - Molécula parafínica na conformação trans. R_H é o raio de Van der Waals do hidrogênio.

A tabela IV mostra indexação das reflexões de um dos compostos, comparando as distâncias reticulares medidas, com as calculadas a partir dos parâmetros obtidos de um programa de refinamento, baseado no método dos mínimos quadrados.

TABELA III

Comparação entre a espessura da camada L_M ,
e o comprimento molecular calculado L_C .

FASE	C	R _I	R _{II}	
COMPOSTOS	$L_M[\text{\AA}]$	$L_M[\text{\AA}]$	$L_M[\text{\AA}]$	$L_C[\text{\AA}]$
C ₁₇ H ₃₆	23,6	23,8	-	24,5
C ₁₉ H ₄₀	26,2	26,4	-	27,0
C ₂₁ H ₄₄	28,7	29,1	-	29,5
C ₂₃ H ₄₈	31,3	31,7	31,7	32,1
C ₂₅ H ₅₂	33,6	34,2	34,3	34,6
PRECISÃO	0,1	0,1	0,1	-

C - fase cristalina

R_I- fase rotatória I

R_{II}- fase rotatória II

De acordo com os diagramas de monodomínio e os de $p\bar{o}$, constata-se que as reflexões com os índices hkl e $hk0$, estão presentes sem qualquer restrição, as $h0l$: $h = 2n$ e as $0kl$: $l = 2n$, também estão presentes, além das conseqüentes $h00$: $h = 2n$ e $00l$: $l = 2n$. Com estas condições, conclui-se que a cela unitária é ortorrômbica primitiva e consistente com o grupo espacial $Pcam$. Nesta estrutura, as moléculas estão em posição especial com simetria m e multiplicidade 4, comprovando os resultados já conhecidos^{5,13,14,17,19}. Um desenho esquemático do arranjo molecular é dado pela figura abaixo.

Fig. 34 - Estrutura da fase cristalina da $C_{23}H_{48}$, após A.E. Smith¹⁴. a) Projeção sobre o plano (a,c) . b) Projeção sobre o plano (a,b) . Por simplicidade as moléculas da camada superior são omitidas. c) Representação dos elementos de simetria, da fase cristalina, do grupo espacial $Pcam$.

A evolução dos parâmetros de rede em função da temperatura, tem sido acompanhada em todos os compostos e é mostrada na Fig. 35. Nesta fase, os parâmetros expandem-se muito lentamente com os seguintes coeficientes: para o $|a|$ de $-0,003 \text{ \AA} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, para o $|b|$ de $-0,0015 \text{ \AA} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ e para o $|c|$ de $-0,015 \text{ \AA} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Como consequência destas expansões, a área e o volume (aqui, e em diante, mesmo nos próximos capítulos, quando se referir a área e volume, deve-se entender área por molécula e perpendicular ao

TABELA IV

Indexação do diagrama de pó da C₂₁H₄₄

h k l	d _{hkl} (calculado) [Å]	d _{hkl} (medido) [Å]
0 0 2	28,65	28,64 0,20
0 0 4	14,33	14,34 0,10
0 0 6	9,550	9,540 0,050
0 0 8	7,163	7,154 0,025
0 0 10	5,730	5,725 0,010
0 0 12	4,775	4,760 0,010
1 1 0	4,144	4,138 0,010
1 1 3	4,050	4,037 0,010
1 1 5	3,897	3,892 0,010
2 0 0	3,738	3,734 0,010
2 0 3	3,668	3,664 0,010
2 0 5	3,553	3,549 0,010
2 1 0	2,989	2,986 0,010
0 2 0	2,490	2,489 0,005
0 2 8	2,352	2,363 0,005
0 2 9	2,319	2,324 0,005
3 1 0	2,228	2,230 0,005
3 1 4	2,202	2,198 0,005
3 1 8	2,128	2,135 0,005
2 2 0	2,072	2,072 0,005
2 2 7	2,009	2,010 0,005
2 2 10	1,949	1,951 0,005
4 0 0	1,869	1,865 0,005

$a = (7,48 \pm 0,02) \overset{\circ}{\text{Å}}$, $b = (4,98 \pm 0,02) \overset{\circ}{\text{Å}}$,
 $c = (57,3 \pm 0,1) \overset{\circ}{\text{Å}}$ e $T = (24,0 \pm 0,02) \overset{\circ}{\text{C}}$.

eixo molecular E_L e, volume por molécula), também se expandem com coeficientes de ~0,011 Å² °C⁻¹ e de ~0,22 Å³ °C⁻¹, respectivamente; já a razão |a|/|b| permanece praticamente constante, 1,50, como pode ser visto na Fig. 36. A densidade decresce linearmente na taxa de 0,00087 g cm⁻³ °C⁻¹, porém nota-se que a medida que L_M aumenta, há um acréscimo quase regular da densidade de ~0,01 g cm⁻³; este comportamento pode ser visto na Fig. 37.

Observando-se a Fig. 35, constata-se que |a| e |b| comportam-se de maneira semelhante, além de seus valores serem praticamente os mesmos; isto significa que o empacotamento lateral das moléculas é o mesmo para todos os compostos. O parâmetro |c|,

Fig. 35 - Variação dos parâmetros a, b e c (L) com temperatura na fase cristalina e rotatória.

a partir da $C_{17}H_{36}$, aumenta regularmente de um composto ao seguinte de $\sim 5,0 \text{ \AA}$, veja Tabela III, cujo valor corresponde na molécula, a duas distâncias entre carbonos vizinhos e não relacionados por ligação. Embora seja o parâmetro $|c|$ diferente para cada composto, a estrutura de dupla camada permanece. Portanto, é seguro supor que a estrutura exibida nesta fase, seja a mesma para todas as parafinas em questão, mais especificamente, uma estrutura compatível com os elementos de simetria do grupo espacial $Pcam$.

Fig. 36 - Variação da área $|a| \cdot |b|$, do volume por molécula e a razão $|a|/|b|$ com temperatura.

Este parágrafo foi além da simples apresentação dos dados experimentais. Tal procedimento é justificado através do objetivo deste trabalho, que é estudar a fase rotatória; além disso, a estrutura da fase cristalina já era bem conhecida e a contribuição feita, foi a avaliação dos parâmetros em função da temperatura. Portanto, considera-se desnecessário uma nova análise dos dados experimentais, uma vez que a mesma já tenha sido feita rapidamente.

Fig. 37 - Comportamento da densidade com temperatura. Densidade na fase líquida, para as cadeias parafínicas é de $\sim 0,78 \text{ g/cm}^3$.

3.3.2.2 - Dados Obtidos na Fase Rotatória I, (R_I)

A transição de fase cristalina $\rightarrow R_I$, evidenciada pela ATD, Fig. 27, também é observada nos diagramas de pó, Fig. 32, os quais indicam que houve uma alteração de estrutura nesta transição. Os diagramas, nesta fase, possuem menor número de reflexões e menos intensas. O valor máximo de 2θ para o qual foram detectadas linhas de difração, que era de $\sim 50^\circ$, passa a ser de $\sim 40^\circ$; isto quando comparado com a fase cristalina. Contudo, esta fase pode ser caracterizada por uma forte agitação térmica das moléculas e por seu ordenamento tridimensional.

Os diagramas de pó da fase R_I e os da precedente, são semelhantes, principalmente na posição das duas reflexões mais internas. Indexando a primeira e a segunda com os índices 1 1 0

e (2 0 0), respectivamente (como na fase cristalina); constata-se que essa indexação não é correta para as linhas 111 e 200. A indexação correta é feita supondo que a primeira reflexão seja 111 e a 110 ausente, veja Tabela V. A Tabela VI mostra a indexação de todas as reflexões. Nota-se que $h+k$, $h+l$ e $k+l=2n$, isto é, são quantidades pares (ou h , k e l são de mesma paridade), o que significa que a rede de Bravais é ortorrômbica com todas as faces centradas, ou seja, uma cela F. Esta cela contém quatro moléculas.

Esta é a principal diferença entre a estrutura na fase cristalina (cela ortorrômbica primitiva) e a na fase R_I .

O parâmetro $|c|$, como na fase anterior, corresponde a $2L_M$, portanto tem-se novamente uma estrutura de dupla camada, AB, AB, AB, ..., porém diminui a diferença $L_M - L_C$, veja Tabela III.

As descontinuidades de parâmetros em função de n , que ocorre na transição cristalina $\rightarrow R_I$, são mostradas na Fig. 38. Este aumento crescente com n da descontinuidade, também é consequentemente observada na razão $|a|/|b|$, na área, no volume e na densidade.

O comportamento com temperatura de $|a|$, $|b|$ e $|c|$, veja Fig. 35, mostra que $|a|$ expande-se de maneira mais acentuada para os compostos com cadeias mais longas. O comportamento de $|b|$ é similar ao de $|a|$, porém contraindo-se. A expansão de $|a|$ é maior do que a contração de $|b|$; isto é comprovado pelo aumento médio da área e o volume de $\sim 0,045 \text{ \AA}^2 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\sim 0,64 \text{ \AA}^3 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente, veja Fig. 36. Consequência, é o decréscimo linear da densidade de $\sim 0,0143 \text{ g cm}^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, porém mantendo-se na mesma faixa para todos os compostos, veja Fig. 37.

A variação anisotrópica de $|a|$ e $|b|$ com temperatura, produz um aumento na razão $|a|/|b|$, atingindo o valor máximo de $\sim 1,68$; esta razão tende ao valor de $\sqrt{3}$, o qual caracterizaria a simetria hexagonal. No entanto, nesta fase, tal valor não é

TABELA V

Determinação dos índices h k l

	d_1 primeira linha d_{110} [Å]	d_2 segunda linha d_{113} [Å]	d_3 terceira linha d_{115} [Å]	c [Å]	$d_2^{-2}-d_1^{-2}$ EXP. [Å ⁻²]	$d_3^{-2}-d_1^{-2}$ EXP. [Å ⁻²]	$d_2^{-2}-d_1^{-2}=$ com $d_1=d_{110}$ $= 9/c^2$	$d_3^{-2}-d_1^{-2}=$ com $d_1=d_{110}$ $= 25/c^2$	$d_2^{-2}-d_1^{-2}$ com $d_1=d_{111}$ $= 24/c^2$	$d_3^{-2}-d_1^{-2}=$ com $d_1=d_{111}$ $= 24/c^2$
C ₁₇ H ₃₆	4,228	4,100	-	47,5	0,00355	-	0,00399	-	0,00355	-
C ₁₉ H ₄₀	4,229	4,125	3,937	52,8	0,00285	0,00860	0,00323	0,00897	0,00287	0,00861
C ₂₁ H ₄₄	4,207	4,120	3,962	58,1	0,00241	0,00720	0,00367	0,00741	0,00337	0,00711
C ₂₃ H ₄₈	4,176	4,106	-	63,3	0,00197	-	0,00225	-	0,00200	-
C ₂₅ H ₅₂	4,169	4,108	-	68,4	0,00172	-	0,00192	-	0,00171	-
PRECISÃO	0,010	0,010	0,010	0,1	-	-	-	-	-	-

Fig. 38 - Descontinuidade de a, b, c , $|a| \cdot |b|$ e volume por molécula devido à transição de fase cristalina $\rightarrow$ rotatória I. Em cada gráfico, no eixo das ordenadas, está plotada a diferença entre o valor obtido logo após a transição cristalina $\rightarrow R_I$ e o valor anterior à esta transição.

atingido, veja Fig. 36, logo a estrutura é apenas pseudo-exagonal.

TABELA VI

Indexação das reflexões correspondentes à fase R_I , da parafina $C_{25}H_{52}$.

h k l	$d_{hkl}[\text{\AA}]$ CALCULADO	$d_{hkl}[\text{\AA}]$ MEDIDO
0 0 2	34,25	34,20 ±0,20
0 0 4	17,13	17,05 ±0,10
0 0 6	11,417	11,351 ±0,05
1 1 1	4,169	4,170 ±0,010
1 1 3	4,108	4,103 ±0,010
2 0 0	4,052	4,058 ±0,010
2 0 2	4,032	4,026 ±0,010
0 2 0	2,435	2,426 ±0,005
3 1 1	2,364	2,362 ±0,005
3 1 7	2,300	2,303 ±0,005

$a = (8,12 \pm 0,02) \text{\AA}$
 $b = (4,87 \pm 0,02) \text{\AA}$
 $c = (68,5 \pm 0,1) \text{\AA}$
 $T = (49,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$

Dos cinco compostos, os três primeiros exibem a transição $R_I \rightarrow$ líquida⁴⁷. Nos dois últimos, ocorre uma transição entre as fases R_I e a líquida, chamada de Rotatória II, R_{II} , veja Fig. 27. Os dados experimentais desta fase, são apresentados a seguir.

3.3.2.3 - Dados Obtidos na Fase Rotatória II (R_{II})

A medida que n aumenta, o intervalo de temperatura correspondente à fase rotatória diminui, logo, os menores intervalos ocorrem nas $C_{23}H_{48}$ e $C_{25}H_{52}$. Além disso, se estes intervalos são repartidos em duas fases, R_I , R_{II} , é óbvio que a faixa de temperatura devida a R_{II} é bastante reduzida, se comparada com a da R_I nos três primeiros compostos, veja Tabela II.

Nesta fase o número de reflexões é novamente reduzida, bem como suas intensidades; este fato pode ser visto na Fig. 39, a qual exhibe o relevamento densitométrico das reflexões desta fase, comparado com as da anterior. Nesta figura não aparece a

Fig. 39 - Relevamento densitométrico de diagramas de pó da parafina $C_{23}H_{48}$, nas fases R_I e R_{II} . Nos diagramas originais há outras reflexões a altos ângulos que são de baixa intensidade. As indexações foram baseadas em células ortorrômbicas e hexagonal.

reflexão correspondente a $2,38 \text{ \AA}$, que é muito fraca. Ao redor desta reflexão e da mais intensa $4,13 \text{ \AA}$, o espalhamento difuso é bastante caracterizado, veja Fig. 32. As reflexões são indexadas a partir de uma cela ortorrômbica, contendo 6 moléculas, uma vez que o parâmetro $|c|$ equivale a $3L_M$; portanto a estrutura é formada de três camadas. Além disso, os parâmetros $|a|$ e $|b|$, durante a transição $R_I \rightarrow R_{II}$, sofrem uma descontinuidade suficiente para que a razão $|a|/|b|$ alcance o valor de $\sqrt{3}$, conseqüentemente a estrutura é baseada numa rede hexagonal⁴⁸. Estas são as principais alterações de estrutura, ocorridas durante a transição $R_I \rightarrow R_{II}$.

A Tabela VII, mostra a indexação das reflexões através de uma cela hexagonal, a qual corresponde à metade do volume de uma cela ortorrômbica e logicamente, contendo 3 moléculas. Na Fig. 35 os parâmetros $|a|.|b|$ graficados, são aqueles da cela ortorrômbica; isto é feito para fins comparativos com os obtidos nas fases precedentes.

TABELA VII

Indexação das reflexões correspondente
a fase R_{II} , da parafina $C_{23}H_{48}$.

h k i l	$d_{hkl}[\text{\AA}]$	$d_{hkl}[\text{\AA}]$
	CALCULADO	MEDIDO
0 0 0 3	31,7	31,8 ± 0,2
0 0 0 6	15,85	15,85 ± 0,10
0 0 0 9	10,567	10,567 ± 0,050
0 0 0 12	7,925	7,925 ± 0,050
1 $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$	4,118	4,124 ± 0,010
1 $\bar{1}$ 0 5	4,029	4,035 ± 0,010
1 $\bar{2}$ $\bar{1}$ 0	2,380	2,386 ± 0,005
1 $\bar{2}$ $\bar{1}$ 9	2,322	2,318 ± 0,005

$a = (4,76 \pm 0,02) \text{\AA}$
 $c = (95,1 \pm 0,2) \text{\AA}$

$T = (46,5 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$

Durante a transição $R_I \rightarrow R_{II}$, os parâmetros $|a|$ e $|b|$ passam por uma descontinuidade oposta e praticamente igual, uma vez que a área e o volume não são alterados, veja Fig. 36. Esta descontinuidade oposta, indica que houve um reacomodamento lateral das moléculas, isto é, dentro da camada.

É importante notar, embora para intervalos pequenos de temperatura, que os parâmetros de rede permanecem constantes e, conseqüentemente também a área, volume, $|a|/|b|$ e densidade.

A diferença entre L_M e L_C , é praticamente a mesma mantida na fase anterior. Já as distâncias entre moléculas vizinhas, dada por $|b|$ e $(|a|^2 + |b|^2)^{1/2}/2$, tem se alterado a cada transição de fase. A variação destas distâncias é mais acentuada na fase R_I , veja Tabela VIII.

TABELA VIII

Distâncias entre eixos moleculares de acordo com o aumento da temperatura.

T [°C]	b [Å]	$\frac{\sqrt{a^2 + b^2}}{2}$
		Å
21,0	4,97	4,48
24,0	4,97	4,48
27,0	4,97	4,48
30,0	4,97	4,49
33,0	4,97	4,49
36,0	4,97	4,50
38,2	4,97	4,50
39,0	4,98	4,50
40,0	4,98	4,51
41,0	4,99	4,52
42,0	4,98	4,66
43,0	4,94	4,69
44,0	4,89	4,71
45,0	4,85	4,73
46,0	4,77	4,77
47,0	4,77	4,77
48,0	4,77	4,77
48,5	4,77	4,77
0,2	0,02	0,02

Estes valores são obtidos da $C_{23}H_{48}$.

Até aqui, tem-se mencionado descontinuidades dos parâmetros de rede, durante a transição $R_I \rightarrow R_{II}$. Estas descontinuidades são obtidas a partir de diagramas consecutivos, sendo um no fim da fase R_I e o outro, no início da R_{II} e, normalmente com a diferença de 1°C . Se a diferença de temperatura entre eles fosse menor, talvez as descontinuidades fossem menores, concordando com a fraca transição $R_I \rightarrow R_{II}$.

De posse destes dados experimentais das fases R_I e R_{II} , faz-se necessário analisá-los detalhadamente, no sentido de encontrar modelos de estrutura que sejam consistentes com as observações feitas durante a coleta dos dados. Esta análise é feita a seguir, nas duas fases rotatórias, R_I e R_{II} .

3.4 - Modelo Proposto para a Fase Rotatória

As parafinas $C_{17}H_{36}$, $C_{19}H_{40}$ e $C_{21}H_{44}$ exibem somente a fase R_I , já as $C_{23}H_{48}$ e $C_{25}H_{52}$ exibem as fases R_I e R_{II} , veja a Fig. 27 e mais precisamente a Tabela II.

Seguindo a ocorrência de fases (Crist. $\rightarrow R_I \rightarrow R_{II}$), propõe-se primeiramente um modelo estrutural para a fase R_I , com o intuito de esclarecer as modificações estruturais, que ocorrem durante a transição Crist. $\rightarrow R_I$.

Na fase R_I , o acomodamento das moléculas nas camadas e o empilhamento destas, podem ser descritas através de uma cela ortorrômbica com todas as faces centradas, isto é, uma cela F. Estruturalmente, isto indica que todas as moléculas são cristalograficamente equivalentes. A partir deste fato experimental e das características geométricas clássicas das cadeias parafínicas, veja Fig. 33; pode-se arranjar as moléculas conforme mostra a Fig. 40. Calculando-se os parâmetros de acomodamento lateral a partir da geometria molecular, obtém-se:

$$a \approx 7,8 \text{ \AA}$$

$$b \approx 5,0 \text{ \AA}$$

Estes valores concordam com os obtidos experimentalmente. Qualquer outra maneira de se posicionar as moléculas, teria o inconveniente dos impedimentos estéricos, isto é, não seria possível encontrar valores de $|a|$ e $|b|$, que concordassem com os medidos. Considerando-se este arranjo das moléculas nas camadas, procura-se determinar o grupo espacial mais compatível com a estrutura da fase: R_I .

Fig. 40 - Empacotamento lateral estático, quando projetado sobre o plano $(\vec{a}, \vec{b})$ na fase rotatória.

As reflexões, dos diagramas de pó, foram indexadas a partir de um sistema ortorrômbico. Os índices das reflexões são todos pares ou todos ímpares, caracterizando uma cela (4 moléculas por cela) com todas as faces centradas, veja Tabela VI. Esta constatação, reduz a escolha a somente três grupos espaciais: $F222(D_2^7)$, $Fmm2(C_{2v}^{18})$ e $Fmmm(D_{2h}^{23})$.

Os experimentos de infravermelho (IR)⁴¹ e espectroscopia de Raman⁴⁰, mostram que as moléculas encontram-se todas, primeiramente na conformação trans. No entanto, se há ligações "gauche", estas não estão posicionadas de maneira regular no cristal, que possa alterar a simetria do "posicionamento médio" das moléculas. Conseqüentemente e de acordo com a Tabela III, o espelho plano perpendicular a E_L , passando pelo $(n+1)/2$ éximo átomo de carbono, é conservado pelas cadeias parafínicas ímpares. Este fato elimina o grupo espacial $F222$ e implica numa variação de $Fmm2$ para o $Fm2m$.

No grupo espacial $Fm2m$, a simetria pontual com multiplicidade 4 é mm . O espelho paralelo ao plano $(\vec{a}, \vec{b})$, corresponde ao $m_{||}$, veja Fig. 2, que é inerente das moléculas. O segundo espelho, paralelo ao plano $(\vec{b}, \vec{c})$, pode ser o $m_{\perp}$. Com esta explicação dos dois espelhos, as moléculas teriam um posicionamento fixo, isto é, sem qualquer tipo de movimento molecular, Fig. 40. Este arranjo não concordaria com os tipos de expansão de $|a|$ e contração de $|b|$, as quais são características de movimentos moleculares.

Outra maneira de se explicar o espelho paralelo ao plano $(\vec{b}, \vec{c})$, é supor-se que as moléculas oscilam ao redor dos eixos longos E_L . Esta desordem estrutural dinâmica implicaria numa expansão de $|a|$ e numa contração de $|b|$, à medida que a amplitude ψ de oscilação, aumenta. Este aumento de ψ , é acompanhado sempre com o acréscimo da temperatura. A Fig. 41, mostra esquematicamente o grupo espacial $Fm2m$.

Antes de considerar o grupo espacial $Fmmm$, define-se o vetor $\vec{P}_m$ como mostra a Fig. 42. No grupo espacial $Fmmm$, a simetria pontual com multiplicidade 4 é mmm . O espelho plano perpendicular a $\vec{a}$ daria origem a uma desordem dinâmica, idêntica aquela já assumida anteriormente para o grupo espacial $Fm2m$. O espelho plano perpendicular a $\vec{b}$, seria consequência de uma desordem estática. Esta desordem deve ser levada em conta, uma vez que com experimentos de raio X não se pode distinguir o sentido de $\vec{P}_m$, veja Fig. 43. Cálculos de energia potencial⁴⁹, mostram que já na fase cristalina existe um outro mínimo, quando se gira a molécula de 180° em relação a sua orientação mais estável. Strobl e co-autores⁵⁰ observam, que no início da fase rotatória da parafina $C_{33}H_{68}$, as moléculas davam saltos rotacionais de 180° ao redor de E_L , destruindo a orientação de longo alcance. Portanto, justifica-se a consideração da desordem estática na fase R_I .

Fig. 41 - Estrutura da fase rotatória I.

- a) projeção sobre o plano $(\vec{a}, \vec{c})$
- b) projeção sobre o plano $(\vec{b}, \vec{c})$
- c) projeção sobre o plano $(\vec{a}, \vec{b})$; as moléculas parafínicas são representada pelo vetor molecular $\vec{P}_m$, veja Fig. 42.
- d) a representação dos elementos de simetria da fase R_I , do grupo espacial $Fm2m$.

Fig. 42 - Ilustração do vetor molecular P_m .

O modelo correspondente a Fig. 43, concorda com as expansões anisotrópicas de $|a|$ e $|b|$, bem como o modelo da Fig. 40. Estes dois arranjos são compatíveis com os grupos espaciais $Fmmm$ e $Fm2m$, respectivamente. A principal diferença entre os dois grupos espaciais é que um considera as desordens estática e dinâmica, enquanto que o outro, só a desordem dinâmica.

A distinção entre os grupos $Fmmm$ e $Fm2m$ pode ser feita comparando-se a intensidade das reflexões observadas e a intensidade calculada a partir do fator de estrutura. Infelizmente, a diferença entre as intensidades correspondentes as estruturas de cada grupo espacial, é comparável com o erro experimental.

Estudos recentes de espalhamento de nêutrons⁵¹, tem indicado que na fase R_I não ocorrem saltos rotacionais de 180° de $\vec{P}_m$, e sim, oscilação de $\vec{P}_m$. Então, a desordem estatística só poderia ocorrer durante as alterações estruturais devido à transição de fase Crist. $\rightarrow R_I$, o que aparentemente é pouco provável. Portanto, os experimentos de espalhamento de nêutrons indicam que o grupo espacial $Fm2m$ seria o mais provável, e talvez, o mais compatível para descrever a estrutura da fase R_I .

Fig. 43 - Projeção de $\vec{P}_m$ sobre o plano $(\vec{a}, \vec{b})$. O duplo sentido de $\vec{P}_m$ representa uma desordem estática e ψ é a amplitude de oscilação molecular correspondente a uma desordem dinâmica. Os vetores $\vec{P}_m$ tracejados representam as moléculas da camada superior.

Na fase cristalina, a estrutura é de dupla camada, sendo que a molécula da camada inferior, localiza-se no centro de gravidade do triângulo formado pelos eixos E_L de moléculas adjacentes da camada inferior. Na fase R_I , a estrutura também é de dupla camada. Agora, a molécula da camada superior localiza-se no centro do losângulo formado por quatro eixos E_L de moléculas adjacentes da camada inferior. Conseqüentemente durante a transição de fase Crist. $\rightarrow R_I$, ocorre uma reorientação de $\vec{P}_m$ e um deslizamento entre camadas adjacentes, veja Fig. 44. Os gráficos da Fig. 38, mostram as discontinuidades de parâmetros devido à transição Crist. $\rightarrow R_I$. O parâmetro $|a|$ sofre uma discontinuidade que cresce com n , ao passo que para $|b|$, a diferença $(b_{R_I} - b_{\text{crist.}})$

Fig. 44 - Posições moleculares relativas entre camadas adjacentes. Os círculos vazios correspondem à camada de referência. A seta indica o deslocamento de camadas na transição de fase cristalina $\rightarrow$ rotatória I.

passa de positiva a negativa, indicando que à medida que n aumenta, a estrutura se aproxima à simetria hexagonal. Este fato experimental pode ser justificado: durante a transição Crist. $\rightarrow$ R_I , as moléculas passam de um posicionamento fixo de $\vec{P}_m$, para um movimento oscilatório de $\vec{P}_m$ com amplitude inicial ψ_i , logo após a transição de fase. À medida que se aumenta a temperatura, no intervalo correspondente à fase R_I , a amplitude também aumenta; até uma amplitude ψ_f , indicando o fim do domínio da fase R_I . À medida que n aumenta, ψ_i também cresce, isto é, $\psi_i(C_{17}H_{36}) < \psi_i(C_{19}H_{40})$; embora que $\psi_f(C_{17}H_{36}) > \psi_f(C_{19}H_{40})$. Sendo $\Delta a = a_{R_I} - a_{\text{crist}}$ e

$\Delta b = b_{R_I} - \Delta b_{\text{crist}}$, observa-se que os módulos, $|\Delta a_{n+2} - \Delta a_n|$ e $|b_{n+2} - \Delta b_n|$, aumentam, concordando com a amplitude crescente $\psi_i(n)$.

O aumento de $\psi_i(n)$ pode tornar mais acentuados os deslocamentos paralelos ao eixo E_L de toda a cadeia, devido às interações com moléculas vizinhas. Estes deslocamentos que não ocorrem na fase cristalina, produzem pequenas rugosidades na superfície lamelar. Ainda, o movimento oscilatório das moléculas alteram os encaixes dos terminais CH_3 entre camadas adjacentes. A estes dois movimentos moleculares (translação e oscilação), pode-se atribuir a descontinuidade de $|c|$ e o aumento de $|\Delta c_{n+2} - \Delta c_n|$. Os deslocamentos longitudinais das moléculas tem sido observados em espalhamento difuso de raio X, na $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ ⁵². Observou-se ainda, que estes deslocamentos moleculares possuem um período de correlação; inclusive, no plano $(\vec{a}, \vec{b})$, constatou-se deslocamentos moleculares segundo as direções $\vec{a}$ e $\vec{b}$, os quais podem ser provenientes da oscilação $\vec{P}_m$.

As parafinas $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ e $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ exibem a transição de fase $R_I \rightarrow R_{II}$. Na primeira, o intervalo de temperatura de domínio da fase R_{II} , é de $\sim 3^\circ\text{C}$ e na segunda, de $\sim 5^\circ\text{C}$.

Na fase R_I , a expansão de $|a|$ e contração de $|b|$ com o aumento da temperatura, faz com que a razão $|a|/|b|$ evolua de 1,56 à 1,69. Com a transição $R_I \rightarrow R_{II}$, esta razão passa a assumir o valor de $\sqrt{3} = 1,73$; este valor é característico de uma estrutura com rede hexagonal. A espessura da camada equivale ao comprimento da molécula, veja Tabela III; então, o eixo $\vec{c}$ está paralelo aos eixos E_L e, conseqüentemente, as moléculas conservam seu espelho m_{II} .

As reflexões dos diagramas de pó da fase R_{II} foram indexados, segundo uma cela hexagonal com a condição de que, $-h + k + l = 3n$. As reflexões relacionadas com a espessura das camadas, foram indexadas com 00ℓ : $\ell = 3n$, significando que a estrutura é de tripla camada, como foi observado por Ungar⁵³. Então

o parâmetro $|c|$ corresponde a três comprimentos moleculares e ca da cela contém 3 moléculas. Estes fatos experimentais conduzem ao grupo espacial $R\bar{3}m$ (D_{3d}^5), com o sítio de simetria $\bar{3}m$. Nesta estrutura, o centro de gravidade da molécula, da camada superior, localiza-se no ápice de um romboedro, conforme mostra a Fig. 45. O empilhamento das camadas, nesta fase romboedral, é do tipo ABCABC..., diferindo do empilhamento das duas fases anteriores, onde era ABAB...

(a)

(b)

Fig. 45 - a) Vista ao longo do eixo molecular E_L . Os símbolos com um único círculo representam as moléculas da primeira camada, os duplos círculos representam as moléculas da segunda camada e, os triplos-círculos correspondem às moléculas da terceira camada.

b) Representação espacial do posicionamento molecular na fase romboédrica (R_{II}).

Experimentos recentes de espalhamento de nêutrons^{49,50} evidenciam que as moléculas giram livremente ao redor de seu eixo longo E_L . Este fato experimental pode ser explicado desta forma: À medida que se aumenta a temperatura, a amplitude de oscilação de $\vec{P}_m$, cresce. Da mesma forma, aumentando n , também aumentará P_m . Então, na $C_{21}H_{44}$, a amplitude máxima de oscilação ψ_f , não é suficiente para que haja rotação da molécula, por isso não se observa a transição à fase R_{II} . Já as parafinas com $n = 23$ e 25 , a amplitude aumenta com a temperatura, na fase R_I , até uma ψ_f , com energia muito próxima à necessária para a molécula girar livremente ao redor de E_L . Portanto, a passagem $R_I \rightarrow R_{II}$ é caracterizada por uma transição de fase de primeira ordem fraca. Esta desordem orientacional total de $\vec{P}_m$, reforça o modelo de Müller⁴ no qual as moléculas médias são consideradas como cilindros.

Cada molécula da camada superior, situa-se no centro do triângulo formado pelos eixos E_L de cadeias vizinhas da camada inferior, veja Fig. 46. Comparando com a fase R_I , pode-se entender a transição $R_I \rightarrow R_{II}$, como sendo um processo de deslocamento de camadas adjacentes e um aumento ao máximo da desordem orientacional de $\vec{P}_m$. Esta conclusão é reforçada pelo fato de que durante a transição $R_I \rightarrow R_{II}$, não ocorrem rearranjos significativos (falta de descontinuidades dos parâmetros $|a|$ e $|b|$) no acomodamento lateral das cadeias parafínicas.

Tanto a fase R_I como a R_{II} , são marcadas por um alto fator Debye-Waller, isto é, ocorrem deslocamentos moleculares a partir de sua posição de equilíbrio, porém mantendo o ordenamento de longo alcance. Estas observações são típicas de um cristal orientacionalmente desordenado.

As descontinuidades dos parâmetros $|a|$ e $|b|$, devido à transição $R_I \rightarrow R_{II}$, são muito pequenas e estão praticamente na faixa do erro experimental. O parâmetro $|c|$, a área, volume e a densidade permanecem praticamente constantes. Estas pequenas des

continuidades são consistentes com o pequeno calor de entalpia da transição $R_I \rightarrow R_{II}$.

Fig. 46 - A seta indica o deslocamento de camadas adjacentes, que ocorre durante a transição de fase $R_I \rightarrow R_{II}$.

CAPÍTULO IV

ESTUDO EXPERIMENTAL DAS PARAFINAS PARES DE $18 \leq n \leq 26$

4.1 - Comentários Iniciais

No capítulo anterior estudou-se as parafinas ímpares de $17 \leq n \leq 25$, tendo sido proposto um modelo para a fase rotatória. Neste capítulo, o objetivo é, novamente, o estudo da fase rotatória, porém das parafinas pares de $18 \leq n \leq 26$. Nestes compostos, os com $n = 18$ e 20 não exibem a fase rotatória, mas os dados experimentais obtidos na fase cristalina destes e dos demais, também são expostos.

Há muitas características comuns que serão evidenciadas no decurso deste capítulo, porém o limite superior deste conjunto, será esclarecido no capítulo seguinte.

As investigações dos compostos, ora estudados, são iniciadas com a determinação do intervalo de temperatura de domínio de cada fase, através da ATD. Em seguida, a textura de cada fase é observada microscopicamente e fotografada. Prosseguindo, são coletados, através de diagramas de pó, os dados experimentais. Com estes dados, pretende-se propor modelos estruturais prováveis para cada fase exibida nos compostos com $18 \leq n \leq 26$.

As parafinas em questão, foram adquiridas da Fluka com os seguintes graus de pureza:

$C_{18}H_{38}$ - octadecano >99%

$C_{20}H_{42}$ - eicosano >97%

$C_{22}H_{46}$ - docosano >99%

$C_{24}H_{50}$ - tetracosano >99%

$C_{26}H_{54}$ - hexacosano >99%

Estes compostos não passam por qualquer processo de pu

rificação adicional.

A dificuldade de se obter monocristais das parafinas pares, inviabilizou o estudo de monodomínios nas fases exibidas pelas mesmas; conseqüentemente, não são apresentados diagramas de monocristais.

4.2 - Transições de Fase

4.2.1 - Análise Térmica Diferencial (ATD)

As curvas de ATD das parafinas pares são mostradas na Fig. 47, tanto no processo de aquecimento como no do resfriamento. No processo de aquecimento, os compostos com $n = 18$ e 20 , exibem um único pico nas curvas de ATD; estes máximos correspondem à transição de fase cristalina $\rightarrow$ líquida. Durante o resfriamento, a curva de ATD da $C_{20}H_{42}$, exibe dois picos muito próximos. Entre estes dois máximos, corresponderia a região de ocorrência da fase rotatória; no entanto, esta é uma fase metaestável e não se obtém informações estruturais da mesma. À medida que n aumenta, começando pela $C_{22}H_{46}$, o intervalo de temperatura entre os dois picos também aumenta; isto é, a região térmica de domínio da fase rotatória se amplia. Logo, as regiões anteriores ao primeiro máximo e posterior ao segundo, correspondem às fases cristalina e líquida, respectivamente.

A Tabela IX, contém as temperaturas de transição de fase, comparadas com as da literatura. Portanto, a seguinte seqüência de fases foi observada:

$C_{18}H_{38}$ cristalina $\leftrightarrow$ líquida
 $C_{20}H_{42}$ cristalina $\rightarrow$ líquida (processo de aquecimento)
 . líquida $\rightarrow$ rotatória (metastável) $\rightarrow$ cristalina
 (processo de resfriamento)

Fig. 47 - Curvas de An\u00e1lise T\u00e9rmica Diferencial (ATD - aparelho METTLER).

TABELA IX

Temperatura de transi\u00e7\u00e3o de fase com $18 \leq n \leq 26$ [°C]

Composto	cristalina rotat\u00f3ria		cristalina l\u00edquida		rotat\u00f3ria l\u00edquida	
	EXP.	LIT.	EXP.	LIT.	EXP.	LIT.
C ₁₈ H ₃₈	-	-	28,2	28,2	-	-
C ₂₀ H ₄₂	-	-	36,3	36,7	-	-
C ₂₂ H ₄₆	42,8	43,1	-	-	43,8	44,1
C ₂₄ H ₅₀	47,2	48,2	-	-	50,2	50,7
C ₂₆ H ₅₄	52,5	53,4	-	-	55,8	56,4
PRECIS\u00c3O	±0,2	-	±0,2	-	±0,2	-

Os valores da literatura s\u00e3o aqueles dados por Broadhurst⁵.

4.2.2 - Textura Ótica

A Fig. 48 mostra as fotografias de textura das parafinas com $n = 18, 20$ e 24 , respectivamente.

Segundo as curvas de ATD, Fig. 47, a $C_{20}H_{42}$ exibe uma fase intermediária entre a cristalina e a líquida; no entanto, o mesmo não se constatou para a curva de ATD da $C_{18}H_{38}$. Nas três primeiras fotografias, tem-se: (a) textura de uma fase intermediária entre as fases líquida e cristalina. Esta textura corresponderia à da fase rotatória, se comparada com a textura observada na fase rotatória das parafinas ímpares, Fig. 29; (b) esperando-se alguns segundos (~ 10 s), a textura anterior da $C_{18}H_{38}$ sofre uma transformação, a qual pode ser vista nesta fotografia. A região da direita, corresponderia à fase cristalina e a da esquerda, à fase rotatória; (c) nesta fotografia é exibida a textura da fase cristalina. Portanto, a $C_{18}H_{38}$ apresenta uma fase metaestável, não esperada, que corresponderia à fase rotatória. É importante notar que estas três fotografias foram obtidas a uma temperatura constante. Procedendo-se da mesma forma que na $C_{18}H_{38}$, isto é, após a fusão da amostra e baixando-se a temperatura até que ocorra a transição de fase líquida rotatória, o que é mostrado na fotografia, Fig. 48, também se observa à fase rotatória na $C_{20}H_{42}$. Esta textura seria a da fase metaestável detectada na curva de resfriamento da ATD. Baixando-se alguns décimos de graus centígrados, obtém-se a textura da Fig. 48, a qual corresponde à fase cristalina. As texturas das Figs. 48f e 48g correspondem às fases rotatória e cristalina, respectivamente, da $C_{24}H_{50}$. As texturas desta última parafina, também se observam nas $C_{22}H_{46}$ e $C_{26}H_{54}$.

Comparando a textura da fase rotatória dos três compostos, $C_{18}H_{38}$, $C_{20}H_{42}$ e $C_{26}H_{54}$ nota-se que o aspecto das regiões de domínio se alteram à medida que n aumenta; o mesmo ocorre

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

(g)

Fig. 48 - Fotografias de textura ótica. Parafina $C_{18}H_{38}$: a) fase rotatória; b) fase rotatória (região menor e à esquerda) e fase cristalina (região à direita); c) fase cristalina. Parafina $C_{20}H_{42}$: d) fase rotatória; e) fase cristalina. Parafina $C_{24}H_{50}$: f) fase rotatória (R_{II}); g) fase cristalina.

quanto à alteração de textura, devido à transição de fase rotatória → cristalina. Esta transição de fase provoca mudanças de aspecto textural, principalmente na $C_{18}H_{38}$; isto seria indicativo de que este composto deveria ter modificações estruturais diferentes dos demais, na transição rotatória → cristalina.

Comparando as texturas das parafinas ímpares, Fig. 29, com as pares, nota-se que os monodomínios das primeiras são mais amplos e as transformações texturais são menos intensas daquelas dos compostos pares; embora nestes se tenha a transição rotatória II → cristalina e nos com n ímpar, rotatória I → cristalina, como será visto mais adiante.

4.3 - Dados Obtidos com Difração de Raio X

Os dados experimentais obtidos com difração de raio X, nas parafinas pares, são coletados através de diagramas de pó. Estes diagramas, são produzidos com o auxílio de uma câmara de Guinier simétrica. A Fig. 49, mostra alguns diagramas de pó, de cada fase e, para melhor clareza, apresenta-se os dados experimentais de cada fase, separadamente.

4.3.1 - Dados Obtidos na Fase Cristalina

Os dados experimentais da fase cristalina são apresentados e analisados em seguida, embora que rapidamente. Procedendo assim, os dados são apresentados nesta ordem: primeiramente os compostos com $n = 18, 20, 22$ e 24 e, por último, a parafina $C_{26}H_{54}$, por exibir simultaneamente duas formas estruturais, o que a caracteriza como um caso especial.

Fig. 49 - Diagramas de pó das parafinas pares.

- a) $C_{18}H_{38}$, $T = 27,0^{\circ}C$ fase cristalina (triclínica)
- b) $C_{20}H_{42}$, $T = 21,0^{\circ}C$ fase cristalina (triclínica)
- c) $C_{22}H_{46}$, $T = 42,0^{\circ}C$ fase cristalina (triclínica)
- d) $C_{22}H_{46}$, $T = 44,0^{\circ}C$ fase rotatória R_{II} (hexagonal)
- e) $C_{24}H_{50}$, $T = 47,0^{\circ}C$ fase cristalina (triclínica)
- f) $C_{24}H_{50}$, $T = 49,0^{\circ}C$ fase rotatória R_{II} (hexagonal)
- g) $C_{26}H_{54}$, $T = 54,0^{\circ}C$ fase rotatória R_{II} (hexagonal)
- h) $C_{26}H_{54}$, $T = 48,0^{\circ}C$ fase cristalina (coexistência das formas triclínica e monoclínica)

As reflexões dos compostos com n par de 18 à 24, são indexados a partir de uma cela triclinica, a qual é mostrada na Tabela X; nesta são comparados os d_{hkl} calculados com os medidos.

TABELA X

Indexação das reflexões observadas, nos diagramas de pó da fase cristalina, da parafina $C_{22}H_{46}$.

h	k	l	d_{hkl} [Å] calculado	d_{hkl} [Å] medido
0	0	1	28,0	27,8
0	0	2	13,93	13,92
0	0	3	9,29	9,28
0	0	4	6,953	6,959
0	1	0	4,581	4,584
0	1	-1	4,548	4,557
0	1	1	4,487	4,491
0	1	-2	4,408	4,415
0	1	2	4,294	4,297
0	1	3	4,043	4,038
1	0	2	3,961	3,961
1	0	0	3,799	3,798
1	0	4	3,752	3,751
1	1	2	3,631	3,627
1	-1	3	3,582	3,578
1	1	-2	3,477	2,473
0	1	-6	3,330	3,338
1	1	4	2,573	2,573
1	1	5	2,501	2,515
-1	-1	4	2,309	2,305
0	2	-3	2,257	2,249
0	2	-6	2,108	2,093
0	2	-7	2,020	2,026
2	0	1	1,943	1,942
2	0	0	1,899	1,899

$a = (4,16 \pm 0,02) \overset{\circ}{\text{Å}}$ $\alpha = (97,8 \pm 0,2) \overset{\circ}{}$

$b = (4,82 \pm 0,02) \overset{\circ}{\text{Å}}$ $\beta = (72,0 \pm 0,2) \overset{\circ}{}$

$c = (29,3 \pm 0,1) \overset{\circ}{\text{Å}}$ $\gamma = (107,8 \pm 0,2) \overset{\circ}{}$

$T = (30,0 \pm 0,2) \overset{\circ}{\text{C}}$

Com esta indexação, acompanhou-se a evolução dos parâmetros a, b, c, α , β e γ com o aumento da temperatura, a qual pode ser vista nas Figs. 50 e 51. De acordo com estes gráficos, os parâmetros $|a|$ e $|b|$ expandem-se linearmente com o aumento da tempera-

Fig. 50 - Comportamento dos parâmetros a, b e c com temperatura nas fases cristalina e rotatória.

tura na razão de $\sim 1,7 \times 10^{-3} \text{ \AA } ^\circ\text{C}^{-1}$, ao passo que o $|c|$, expande-se de $\sim 8,3 \times 10^{-4} \text{ \AA } ^\circ\text{C}^{-1}$. Comparando-se os parâmetros $|a|$ e $|b|$, nos diversos compostos, nota-se que os mesmos são mais longos na $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ de $\sim 0,1 \text{ \AA}$ e de $0,05 \text{ \AA}$, respectivamente. A causa deste fato poderia ser atribuída a uma ligeira mudança no empacotamento molecular, comparado com as demais parafinas pares. A Fig. 52, mostra a variação da área e do volume por molécula, com o aumento da temperatura. A área expande-se na proporção de $\sim 3 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2 ^\circ\text{C}^{-1}$ e o volume de $0,42 \text{ \AA}^3 ^\circ\text{C}^{-1}$. A densidade decresce linearmente, Fig. 53, com o aumento da temperatura na razão de $8 \times 10^{-4} \text{ g } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. A densidade menor para a $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$, é conseqüente do fa

Fig. 51 - Variação em função da temperatura dos ângulos α , β (triclínico) e γ .

to de $|a|$ e $|b|$ serem mais longos.

O empacotamento triclinico das parafinas pares já tinha sido observado para a $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ por Müller e Lonsdale⁵⁴ e para a $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ por Mazee¹⁸. No entanto, nenhuma determinação de estrutura tem sido feita, além do que, a direção do eixo principal das moléculas E_L é desconhecida. Müller escolheu a direção de $\vec{c}$ como sendo igual $(|I_M| - 2|a|)$, outros autores também seguiram esta sugestão. Neste estudo das parafinas pares, propõe-se escolher uma direção para $\vec{c}$, que seja paralela ao eixo molecular E_L ; se isto não for possível, então, que o comprimento de $|c|$ seja o mais próximo possível do comprimento molecular, L_c , calculado. A melhor escolha da direção de $\vec{c}$, que conduz a valores de $|c|$ mais próximo do calculado L_c , são mostrados na Tabela XI. Agora surge a questão: o eixo molecular longo E_L , posiciona-se paralelo à di-

Fig. 52 - Evolução com o aumento da temperatura da área S e volume V , por molécula, nas fases cristalina e rotatória.

reção de $\vec{c}$? Para responder esta pergunta, propõe-se um modelo de empacotamento das moléculas na camada e o empilhamento destas.

TABELA XI

Comparação entre o comprimento molecular calculado e medido das parafinas pares.

Composto	L_C $\overset{O}{[Å]}$ calculado	C $\overset{O}{[Å]}$ fase cristalina medido	L_M $\overset{O}{[Å]}$ fase R_{II} medido
$C_{18}H_{38}$	25,7	24,5	-
$C_{20}H_{42}$	28,3	26,9	-
$C_{22}H_{46}$	30,8	29,4	30,3
$C_{24}H_{50}$	33,4	31,8	33,0
$C_{26}H_{54}$ {	35,9	34,2 T	35,4
		34,5 M	
PRECISÃO		$\pm 0,1$	$\pm 0,1$

L_M comprimenro molecular calculado a partir da eq. (9), página 59.

O modelo proposto por Ketaigorodskii¹⁷ para o empacota_ mento lateral das moléculas, parece altamente provável. Este mo- delo fornece diretamente as dimensões de $|a|$, $|b|$; esquemati_ camente apresentados na Fig. 54. A partir dos dados apresenta - dos, o ângulo diedral entre os planos $(\vec{a}, \vec{b})$ e $(\vec{a}, \vec{c})$ é aproxima da_ mente de 92° para todos os compostos. Para se obter, sob estas condições, a forma mais compacta de empacotamento molecular, ob- servando-se a Fig. 55 deste esquema, cada molécula se relaciona com a vizinha por uma translação de $C_{S/2} \approx 1,27 \overset{O}{Å}$ ao longo do eixo $\vec{C}$. Com tal deslocamento, o ângulo teórico de inclinação das molécu- las com respeito ao plano $(\vec{a}, \vec{b})$ é de -72° . Este valor concorda com o ângulo β obtido experimentalmente, veja Fig. 51. Quanto

Fig. 53 - Variação com temperatura da densidade cristalográfica, nas fases cristalina e rotatória.

ao empilhamento das camadas, provavelmente, a molécula da camada superior posiciona-se no centro do losângulo determinado por quatro moléculas vizinhas da camada inferior. Este arranjo, mostrado na Fig. 56, seria o mais compacto. No entanto, não se pode afirmar isso com certeza, uma vez que para tal, seria necessário determinar a estrutura atômica. Contudo parece pouco provável que a molécula da camada superior esteja posicionada exatamente em cima da molécula da camada inferior. Então, qualquer que seja o posicionamento da molécula da camada superior, haveria uma melhor concordância entre os valores de $|c|$ e L_c da Tabela XI; isto é, um menor "overlapping" das moléculas.

A estrutura das parafinas pares é muito diferente da estrutura ortorrômbica das com n ímpar. A principal diferença re

Fig. 54 - Representação esquemática do empacotamento molecular dentro das camadas na forma triclinica. a_t e b_t são os parâmetros triclinicos da Fig. 50. As linhas tracejadas correspondem a uma cela centrada C pseudo-retangular, a qual pode ser comparada à cela ortorrômbica das parafinas ímpares.

side na simetria molecular das cadeias com n par ou ímpar. A Teoria de Kitaigorodskii¹⁷ estabelece que as moléculas pares com simetria $2/m$, retêm seu centro de inversão ($\bar{1}$), no cristal; moléculas ímpares com simetria mm , conservam somente um espelho plano, m veja Fig. 2. A simetria ($\bar{1}$) é mais favorável do que m , em termos de compacticidade de empilhamento das camadas, uma vez que a ($\bar{1}$) permite maior liberdade orientacional do eixo longo E_L . Portanto, as parafinas pares, simetria ($\bar{1}$), podem ser empacotadas numa simetria triclinica; já as ímpares, simetria m , empacotam-se com simetria ortorrômbica. Assim, espera-se que a densidade das parafinas pares seja maior do que a das ímpares; esta previsão tem sido comprovada experimentalmente, já que a densidade das pares é $\sim 0,970 \text{ g cm}^{-3}$, e a das ímpares de $\sim 0,930 \text{ g cm}^{-3}$. Outro

Fig. 55 - Explicação esquemática do ângulo ($\sim 72^\circ$) na forma triclinica. Os átomos hachurizados são de carbono e, os brancos são de hidrogênio. O melhor empacotamento é obtido quando o plano de camada (linha cheia) faz um ângulo de $\sim 72^\circ$ com a direção do eixo longo E_L (linha tracejada).

fato importante é que a entalpia de fusão, da fase cristalina a fase líquida, é cerca de 1,5 Kcal maior para os compostos com n par, do que os com n ímpar.

Outro ponto de comparação entre as estruturas ortorrômicas e triclinica, está em se considerar a cela ortorrômica não primitiva, deduzida de um triclinico. Os eixos da cela ortorrômica são $|\vec{a} + \vec{b}|$, $|\vec{a} - \vec{b}|$ e $|c|$, veja Fig. 54. Esta cela com a face C centrada, fornece os parâmetros $|a| \approx 7,3 \text{ \AA}$ e $b \approx 5,35 \text{ \AA}$, os quais podem ser comparados com os experimentalmente obtidos $|a| \approx 7,5 \text{ \AA}$ e $|b| \approx 5,0 \text{ \AA}$. No entanto, dois fatos podem ser notados, quando se compara a fase cristalina das parafinas pares com as ímpares: i) nas ímpares, tem-se empacotamento do tipo espinha-de-

Fig. 56 - Representação esquemática do provável posicionamento das moléculas de camadas vizinhas.

peixe (herring-bone packing), ao passo que nas pares, os vetores $\vec{P}_m$ alinham-se paralelamente, veja Fig. 57; ii) na estrutura ortorrômbica o eixo E_L orienta-se perpendicularmente ao plano da camada e, na triclínica, o eixo E_L está inclinado em relação ao plano da camada.

Fig. 57 - Representação, através do vetor $\vec{P}_m$ do empacotamento molecular dentro da camada das formas ortorrômbricas e triclínica.

A parafina $C_{26}H_{54}$ foi considerado um caso especial, uma vez que somente ela exibe as formas triclínica e monoclínica simultaneamente. Smith¹⁴ e outros⁵⁵ já tinham constatado esta mesma simultaneidade. As dimensões da cela em função da temperatura para a forma triclínica, são as dadas nas Figs. 50 e 51; no entanto, as Figs. 58 e 59 mostram os parâmetros obtidos com as celas triclínicas e monoclínicas, para fins de comparação. A Tabela XII mostra a indexação dos diagramas de pó da fase cristalina da $C_{26}H_{54}$, nas duas formas.

TABELA XII

Indexação das reflexões de um diagrama de pó que exhibe
as formas triclinica e monoclinica

h	k	l	$d_{hkl} [Å]$	$d_{hkl} [Å]$	$d_{hkl} [Å]$	h	k	l
			CALCULADO	MEDIDO	CALCULADO			
0	0	1	32,7	32,91 ± 0,20				
				31,18 ± 0,20	31,0	0	0	2
0	0	2	16,3	16,42 ± 0,10				
				15,57 ± 0,10	15,5	0	0	4
0	0	3	10,90	10,93 ± 0,10				
				10,33 ± 0,10	10,33	0	0	6
0	0	4	8,18	8,180 ± 0,050				
				7,741 ± 0,050	7,751	0	0	8
0	0	5	6,544	6,550 ± 0,050				
				6,204 ± 0,050	6,201	0	0	5
0	1	0	4,585	4,590 ± 0,010				
0	1	1	4,508	4,510 ± 0,010				
				4,425 ± 0,010	4,428	1	1	4
0	1	2	4,356	4,360 ± 0,010				
				4,279 ± 0,010	4,283	1	1	2
0	1	3	4,149	4,155 ± 0,010				
0	1	-4	4,092	4,084 ± 0,010	4,079	1	1	0
1	0	2	3,954	3,964 ± 0,010				
1	0	0	3,828	3,824 ± 0,010				
1	0	5	3,737	3,741 ± 0,010	3,740	0	2	0
				3,644 ± 0,010	3,636	0	2	4
1	-1	3	3,594	3,597 ± 0,010	3,592	1	1	-4
				3,512 ± 0,010	3,517	0	2	6
				2,970 ± 0,010	2,966	1	2	0
1	1	4	2,579	2,579 ± 0,010				
				2,525 ± 0,005	2,527	2	0	2
-1	-1	3	2,448	2,440 ± 0,005	2,434	2	0	0
-1	-1	4	2,379	2,390 ± 0,005				
				2,332 ± 0,005	2,337	2	0	-2
0	2	-1	2,295	2,291 ± 0,005				
0	2	-3	2,267	2,263 ± 0,005				
				2,220 ± 0,005	2,219	1	3	0
0	2	-7	2,102	2,100 ± 0,005	2,095	2	2	2
				2,039 ± 0,005	2,040	2	2	0
2	0	2	1,959	1,955 ± 0,005				
2	0	0	1,914	1,911 ± 0,005				

TRICLINICA
a = 4,16 Å α = 97,7°
b = 4,83 Å β = 73,9°
c = 34,1 Å γ = 108,1°
T = (42,0 0,2)°C

MONOCLINICA
a = 5,62 Å
b = 7,48 Å
c = 35,8 Å
β = 60,0°

Fig. 58 - Comportamento dos parâmetros $|a|$, $|b|$ e $|c|$ com temperatura, nas formas triclinica e monoclinica exibida pela parafina $C_{26}H_{54}$.

Fig. 59 - Evolução com temperatura dos ângulos α , β e γ , das formas triclinica e monoclinica, da parafina $C_{26}H_{54}$.

A estrutura da forma triclinica, exibida pela $C_{26}H_{54}$, é a mesma descrita para as demais parafinas pares, acima analisadas. Resta descrever a provável estrutura da forma monoclinica.

De acordo com a Teoria de Kitaigorodskii¹⁷ o deslocamento, paralelo ao eixo longo E_L , entre duas moléculas vizinhas, é no máximo, de $1,273 \text{ \AA}$, veja Fig. 60. O duplo deslocamento no plano $(\vec{b}, \vec{c})$, é equivalente ao inclinar das moléculas de -27° em relação ao plano da camada, o que corresponderia a uma estrutura monoclinica com $\beta \approx 63^\circ$. Este valor está próximo do medido expe-

rimentalmente $\sim 61^\circ$. Shearer e Vand¹⁵ encontraram, na parafina $C_{36}H_{74}$, um ângulo de inclinação β de $\sim 119^\circ$ e parâmetros $|a| = 5,57 \text{ \AA}$ e $|b| = 7,42 \text{ \AA}$. Estes últimos são os mesmos encontrados para $C_{36}H_{54}$. Portanto esta estrutura monoclinica é análoga ao inclinar de $\sim 27^\circ$ a estrutura espinha-de-peixe da fase cristalina das parafinas ímpares, veja Fig. 34.

Fig. 60 - Representação esquemática dos deslocamentos moleculares entre moléculas vizinhas. A molécula (linha tracejada) pertence ao plano paralelo à folha e que passa por $b/2$.

Apesar de ter-se somente dados experimentais de diagramas de pó, pode-se pensar num provável modelo de estrutura para a forma monoclinica⁵⁶. O centro de inversão ($\bar{1}$) é mantido pelas moléculas e de acordo com a indexação mostrada na Tabela XII, nota-se: as reflexões hkl podem ser observadas sem qualquer restrição, as $h0l$ ocorrem somente com $l = 2n$ e as $0k0$ com $k = 2n$. Portanto, estas condições são compatíveis com o grupo espacial $P_{21}/b(C_{2h}^5)$, o qual descreveria melhor a estrutura monoclinica da $C_{26}H_{54}$. Assim sendo, as moléculas são relacionadas por um espelho de deslizamento (glide) paralelo ao eixo $\vec{a}$, e a forma mono-

clínica é caracterizada como uma estrutura de dupla camada, com 4 moléculas por cela unitária, veja Fig. 61.

Fig. 61 - Estrutura monoclínica exibida na face cristalina pela $C_{26}H_{54}$. a) projeção sobre o plano (b,c); b) representação no plano (a,c); c) representação do plano (a,b) e $\bar{P}_m$; inclusive os elementos de simetria do grupo espacial $P2_1/b$.

A mesma indexação feita com camada dupla, também é possível efetuar-se com camada simples. Procedendo-se a indexação com camada simples, não é possível, porém, encontrar-se um grupo espacial com simetria pontual ($\bar{1}$), e duas moléculas por cela, que concordasse com as condições que limitam as possíveis reflexões.

A origem da coexistência das duas formas cristalinas parece ter sido claramente explicada por Mnyukh¹⁸. Resumindo, a energia de Gibbs é a soma de dois termos: i) o primeiro termo é devido à interação entre átomos de moléculas vizinhas na mesma camada. Esta interação é, ainda, proporcional a n. ii) o segundo

termo é atribuído à interação entre os terminais (CH_3) nas interfaces lamelares. A influência do segundo termo é favorável à forma triclinica e decresce à medida que n aumenta. O primeiro termo é favorável à forma monoclinica. Então, para $n = 24$, a energia de interação entre moléculas é inferior e a forma triclinica é favorecida; para $n = 26$ as energias das estruturas triclinica e monoclinica, devem ser aproximadamente iguais. Quando $n > 26$ e, obviamente par, a estrutura monoclinica tem energia superior a triclinica, isto é, a energia de interação do primeiro termo prevalece sobre a energia do segundo termo. No entanto, não é relevante o fato de que a densidade da forma monoclinica ($0,935 \text{ g cm}^{-3}$), seja menor do que a densidade da forma triclinica ($0,9739 \text{ g cm}^{-3}$), o que constitui uma excessão à lei de empacotamento molecular.

4.3.2 - Dados Obtidos na Fase Rotatória

Com o aumento da temperatura, os compostos com $n = 22$, 24 e 26 exibem a transição de fase cristalina $\rightarrow$ rotatória. O intervalo de temperatura de domínio da fase rotatória, aumenta com n , como pode ser visto na Fig. 62. Neste gráfico, extrapolando-se, nota-se que os compostos com $n = 18$ e 20 não deveriam exibir a fase rotatória. No entanto, uma fase intermediária, entre a líquida e a cristalina, é observada, na $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, através da curva de ATD (durante o processo de resfriamento) e fotografia de textura. Esta fase metaestável (que provavelmente corresponde à fase rotatória) também é observada na $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$, somente através de fotografias de textura. Embora haja evidências de que os compostos com $n = 18$ e 20 exibem a fase rotatória, não foi possível obter-se diagramas de pó dos mesmos.

Os diagramas de pó da fase rotatória, de todos os compostos, são idênticos (salvo as reflexões referentes à espessura

Fig. 62 - Intervalo de temperatura de domínio da fase rotatória

lamelar) aqueles exibidos na fase R_{II} pelos compostos com $n = 23$ e 25 , estudados no capítulo anterior. Ainda, a indexação das reflexões é a mesma que foi feita com as parafinas, veja Tabela VII. Portanto, significa que a fase rotatória dos compostos pares, consiste também do empilhamento de três camadas, da forma ABCA... A distribuição das moléculas dentro das camadas é hexagonal, com o parâmetro de empacotamento

lateral de $(4,76 \pm 0,02)\text{\AA}$, que é o mesmo encontrado para as parafinas $C_{23}H_{48}$ e $C_{25}H_{52}$, na fase R_{II} ^{48,56}.

Resumindo, a menos do parâmetro $|c|$, a fase rotatória das parafinas pares, tem as mesmas características da fase R_{II} , observadas nas parafinas ímpares $C_{23}H_{48}$ e $C_{25}H_{52}$.

4.4 - Modelo Proposto Para a Fase Rotatória

A fase rotatória das parafinas pares com $n = 22, 24$ e 26 , é idêntica à fase R_{II} dos compostos $C_{23}H_{48}$ e $C_{25}H_{52}$, salvo o comprimento molecular e, conseqüentemente o parâmetro $|c|$. Portanto, o grupo espacial que melhor descreve a estrutura desta fase rotatória é o $R\bar{3}m$ (D_{3d}^5), com sítio de simetria $\bar{3}m$, veja Fig. 45.

Apesar da estrutura da fase R_{II} ser a mesma a da fase rotatória das parafinas pares, alguns fatos podem ser notados.

O arranjo molecular associado com a transição de fase

cristalina $\rightarrow R_{II}$, é muito mais complexo do que aquele que ocorre nas parafinas ímpares (transição de fase cristalina $\rightarrow R_I$). A transformação do empacotamento triclinico, na fase cristalina, a um arranjo molecular hexagonal, pode ser visto da seguinte maneira: na temperatura de transição, a energia vibracional é suficientemente grande para permitir a livre rotação das moléculas ao redor de seu eixo longo E_L na transição, o ângulo de inclinação (ângulo entre o eixo E_L e o plano lamelar) passa de 18° à 0° ; a cela oblíqua no interior da camada ($|a| \approx 4,2 \text{ \AA}$, $|b| \approx 4,8 \text{ \AA}$, $\gamma \approx 108^\circ$) é transformada numa cela hexagonal ($|a| = |b| \approx 4,76 \text{ \AA}$, $\gamma \approx 120^\circ$).

Uma questão ainda deve ser respondida. Porque as parafinas pares exibem a fase R_{II} para $n \leq 26$, enquanto que as ímpares para $n \leq 25$ exibem a fase R_I ? Uma explicação, baseada na variação das temperaturas de transição de fase com n , é proposta, veja Fig. 63. Para as parafinas pares ($22 \leq n \leq 26$), as temperaturas, da transição cristalina $\rightarrow R_{II}$ e para as ímpares ($n = 23$ e 25) $R_I \rightarrow R_{II}$ deviam estar, em princípio, sobre a mesma curva contínua A; isto indica que a região hachuriada corresponde ao domínio da fase R_{II} , caracterizada pela livre rotação das moléculas ao redor de seu eixo longo E_L . A fase cristalina, das parafinas ímpares, não é o bastante estável para alcançar a curva A e, transforma-se na fase R_I , caracterizada pela oscilação de P_m ao redor do eixo molecular longo E_L . Este movimento molecular não ocorre nas parafinas pares, devido a sua alta estabilidade causada por um empacotamento molecular mais compacto. As parafinas ímpares com $n \leq 21$ só exibem a fase R_I , uma vez que o prolongamento da curva A passa acima da curva B, (a qual corresponde à passagem para a fase líquida).

Fig. 63 - Temperatura de transição dos compostos $n = 18$ a 26 , obtidas através da ATD (METTLER DTA 2000). A linha A corresponde a transição à fase R_{II} e a linha B a passagem à fase líquida.

CAPÍTULO V

ESTUDO EXPERIMENTAL DAS PARAFINAS $C_{27}H_{56}$, $C_{28}H_{58}$

$C_{29}H_{60}$, $C_{32}H_{66}$ e $C_{34}H_{70}$

5.1 - Comentários Iniciais

Este capítulo é dedicado ao estudo das parafinas com $n = 27, 28, 29, 32$ e 34 , dando-se ênfase como nos anteriores à fase rotatória. Todos os compostos deste conjunto exibem a fase rotatória, embora também seja dedicado à fase cristalina, um estudo prévio, com o intuito de melhor compreender as transformações estruturais que ocorrem durante a transição de fase cristalina rotatória. Os compostos com $n = 30, 31$ e 33 , não são estudados devido à não disponibilidade de amostra dos mesmos.

Todas as parafinas, com exceção das $C_{27}H_{56}$ e $C_{29}H_{60}$, são adquiridas da Fluka, com os seguintes graus de pureza:

$C_{28}H_{58}$	octacosano	> 98%
$C_{32}H_{66}$	dotriacontano	> 99%
$C_{34}H_{70}$	tetratriacontano	> 97%

O composto $C_{29}H_{60}$ (nonacosano) foi comprado da Serlabo e o $C_{27}H_{56}$ (heptacosano) foi sintetizado por redução do 14-heptacosano (reação de Clemmensen) e, purificado por cromatografia de coluna. Os compostos não foram submetidos a qualquer processo adicional de purificação.

Neste conjunto de compostos em que se inicia o estudo, não é feita a distinção se n é par ou ímpar, conforme foi feito nos dois capítulos precedentes. Esta indistinção é fruto de uma característica comum e relacionada com a alteração do parâmetro $|c|$, devido à transição de fase cristalina $\rightarrow$ rotatória, como será visto mais adiante.

A programação deste capítulo será a mesma seguida nos capítulos III e IV.

5.2 - Transições de Fase

5.2.1 - Análise Térmica Diferencial (ATD)

As curvas de ATD, durante o processo de aquecimento e resfriamento, são mostradas na Fig. 64. Nestas curvas, dois máximos são característicos. No processo de aquecimento, a região anterior ao primeiro pico e a região posterior ao segundo, correspondem às fases cristalina e líquida, respectivamente. A região de domínio da fase rotatória é a compreendida entre estes dois picos.

Fig. 64 - Curva de Análise Térmica Diferencial (ATD) - (METTLER DTA 2000)

Na Tabela XIII, faz-se a comparação entre a temperatura de transição de fase medida e as da literatura. De acordo com os valores desta Tabela, os compostos com $n = 28$ e 34 , possuem boa pureza devida à concordância entre os valores medidos e os da literatura. Esta concordância é um pouco menor para as parafinas $C_{27}H_{56}$ e $C_{32}H_{66}$, logo, um pouco menos puras que as anteriores; já para a $C_{29}H_{60}$, parece ser de baixa pureza. Neste composto, o baixo grau de pureza pode ser constatado através da curva de ATD, na qual os picos são mais baixos e alargados.

TABELA XIII

Temperaturas experimentais de transição de fase [C]

Composto	cristalino → rotatório		Rotatório → líquido	
	EXP.	LIT.	EXP.	LIT.
$C_{27}H_{56}$	51,6	52,6	57,7	58,4
$C_{28}H_{58}$	57,2	57,6	60,8	60,8
$C_{29}H_{60}$	55,8	57,8	60,5	63,0
$C_{32}H_{66}$	64,3	65,1	68,6	68,9
$C_{34}H_{70}$	69,1	69,0	72,3	72,7
PRECISÃO	0,2		0,2	

LIT. - Valores obtidos da referência 6, pág. 198.

Salvo as discordâncias da Tabela XIII, observa-se a seguinte seqüência de fases para todos os compostos, ora estudados:

cristalina → rotatória → líquida,
quando se eleva a temperatura.

5.2.2 - Textura Ótica

Do conjunto de compostos ora estudados, as fotografias de textura do $C_{27}H_{56}$ e $C_{32}H_{66}$ dão um exemplo das alterações ob-

servadas devido à transição de fase rotatória cristalina, veja Fig. 65. No positivo (a), que corresponde à textura da fase rotatória de $C_{27}H_{56}$, nota-se que as regiões de monodomínio são menores quando comparadas com as da $C_{23}H_{48}$, Fig. 29. Na transição de fase rotatória (positivo a) → cristalino (positivo b), há uma região de fronteira, na qual houve um aumento dos monodomínios. Este fato, talvez, poder-se-ia atribuir a algum efeito de contorno, uma vez que o mesmo não ocorre com o monodomínio situado à direita das fotografias. Neste se pode observar a alteração de textura que se produz durante a transição rotatória → cristalina. A alteração de textura da $C_{27}H_{56}$ é diferente daquelas vistas nas parafinas pares Fig. 48 e nas ímpares Fig. 29. Este fato leva a crer que nas parafinas com $n > 26$, a alteração de estrutura, devido à transição rotatória → cristalina, é diferente daquelas que ocorrem quando $n \leq 26$. Esta observação é reforçada quando se olha a modificação de textura na $C_{32}H_{66}$. Nesta, a passagem rotatória (positivo c) → cristalina (positivo d), apresenta a expressão de algumas regiões de monodomínio. Esta alteração textural também não tinha sido observada anteriormente. A alteração textural da $C_{27}H_{56}$ é bem diferente daquela da $C_{32}H_{66}$; logo, o fato de n ser par ou ímpar, parece produzir, ainda, modificações estruturais diferentes, nesta transição.

Resumindo, as alterações de textura nos compostos com $n > 26$, são diferentes daquelas ocorridas nos compostos com $n \leq 26$; portanto, nos compostos com $n > 26$, parece haver uma nova alteração estrutural produzida pela transição de fase rotatória → cristalina, a qual é diferente daquelas estudadas nas parafinas pares e ímpares, com $n \leq 26$.

(a)

(b)

(c)

(d)

Fig. 65 - Fotografia de textura. a) parafina $C_{27}H_{56}$, fase rotatô-
ria, b) parafina $C_{27}H_{56}$ fase cristalina, c) parafina
 $C_{32}H_{66}$ fase rotatôria, d) parafina $C_{32}H_{66}$ fase crista-
lina.

5.3 - Dados Obtidos com Difração de Raio X

A dificuldade de obtenção de monocristais inviabilizou as investigações de monodomínios. Conseqüentemente, as informações experimentais são conseguidas somente através de diagramas de pó; estes, obtidos com o auxílio de uma câmara de Guinier simétrica, são mostrados na Fig. 66. Dispondo desta fonte de dados experimentais, estes são coletados em função da temperatura e apresentados, separadamente, tanto para a fase cristalina, como para a fase rotatória.

5.3.1 - Dados Coletados na Fase Cristalina

As reflexões dos diagramas de pó da fase cristalina dos compostos ímpares com $n = 27$ e 29 , são indexados a partir de uma cela ortorrômbica. O comportamento dos parâmetros de rede em função da temperatura, para estas duas parafinas, é mostrado na Fig. 67. Neste gráfico pode-se ver que o comprimento de $|a|$ expande-se de $3,6 \times 10^{-3} \text{ \AA } ^\circ\text{C}^{-1}$; já os parâmetros $|b|$ e $|c|$, permanecem constantes.

No intervalo de temperatura de domínio da fase cristalina, a variação da razão $|a|/|b|$ é a mesma observada nas parafinas estudadas no capítulo III. Comportamento semelhante se observa em função da temperatura para área, volume e densidade, as quais evoluem como é mostrado no gráfico da Fig. 68. Portanto, a estrutura da fase cristalina destes dois compostos com $n = 27$ e 29 , é a mesma das parafinas ímpares visto, no capítulo III, então, a estrutura pode ser descrita pelo mesmo grupo espacial Pcam.

A fase cristalina das parafinas pares com $n = 28, 32$ e 34 , é um pouco mais complicada. Apesar de não se ter bons diagramas de monodomínios, estes mostraram que a periodicidade na

Fig. 66 - Fotografias de diagramas de pó

a	- $C_{32}H_{66}$	fase rotatória	$T = 68,0^{\circ}C$
b	- $C_{32}H_{66}$	fase cristalina	$T = 66,0^{\circ}C$
c	- $C_{34}H_{70}$	fase rotatória	$T = 71,0^{\circ}C$
d	- $C_{34}H_{70}$	fase cristalina (Monocl.)	$T = 66,0^{\circ}C$
e	- $C_{34}H_{70}$	fase cristalina (Ortorrôm.)	$T = 30,0^{\circ}C$
f	- $C_{29}H_{60}$	fase rotatória	$T = 60,0^{\circ}C$
g	- $C_{29}H_{60}$	fase cristalina	$T = 42,0^{\circ}C$
h	- $C_{28}H_{58}$	fase rotatória	$T = 60,0^{\circ}C$
i	- $C_{28}H_{58}$	fase cristalina	$T = 48,0^{\circ}C$
j	- $C_{27}H_{56}$	fase rotatória	$T = 54,0^{\circ}C$
k	- $C_{27}H_{56}$	fase cristalina	$T = 30,0^{\circ}C$

Fig. 67 - Variação com temperatura de $|a|$, $|b|$ e $|c|$, na fase cristalina, das parafinas $C_{27}H_{56}$ e $C_{29}H_{60}$.

direção do eixo longo E_L , corresponde a dois comprimentos moleculares, e não somente a um, como se acreditava normalmente. O gráfico da Fig. 69, mostra a evolução dos parâmetros de rede das parafinas pares com $n = 28, 32$ e 34 .

Destas, a parafina $C_{34}H_{70}$, até a temperatura de $\sim 35^\circ\text{C}$, exibe somente a modificação ortorrômbica. A partir desta temperatura, as modificações ortorrômbica e monoclinica coexistem até $\sim 58^\circ\text{C}$; a partir daí e até a transição de fase cristalina $\rightarrow$ rotatória, só se observa a modificação monoclinica. A primeira modificação exibida, isto é, a ortorrômbica, tem as mesmas características da estrutura obtida nas parafinas com $n = 27$ e 29 , estudadas acima e, nas com $n = 17, 19, 21, 23$ e 25 estudadas no capítulo III. A estrutura monoclinica, observada nas parafinas $C_{34}H_{70}$ e $C_{28}H_{58}$ (veja Tabela XIV), tem praticamente, os mesmos parâmetros de empacotamento lateral $|a|$ e $|b|$ e a mesma inclinação molecular β em relação ao plano de camada.

TABELA XIV

Indexação das reflexões observadas nos diagramas de pó da fase cristalina da parafina

h	k	l	d_{hkl} CALCULADO	d_{hkl} MEDIDO
0	0	2	33,9	33,5 ± 0,20
0	0	4	16,69	16,75 ± 0,10
0	0	6	11,13	11,12 ± 0,10
0	0	8	8,347	8,332 ± 0,050
0	0	10	6,678	6,667 ± 0,050
1	1	6	4,480	4,482 ± 0,010
1	1	4	4,413	4,418 ± 0,010
1	1	2	4,278	4,280 ± 0,010
1	1	0	4,092	4,089 ± 0,010
1	1	-2	3,875	3,874 ± 0,010
0	2	0	3,755	3,755 ± 0,010
1	1	-4	3,644	3,639 ± 0,010
1	2	2	3,045	3,046 ± 0,010
1	2	0	2,976	2,976 ± 0,010
2	0	2	2,524	2,523 ± 0,010
2	0	0	2,440	2,440 ± 0,005
2	1	2	2,393	2,388 ± 0,005
1	3	-7	2,285	2,290 ± 0,005
1	3	0	2,227	2,227 ± 0,005
1	3	-2	2,190	2,195 ± 0,005
2	2	2	2,095	2,100 ± 0,005
2	2	0	2,046	2,049 ± 0,005
2	2	-3	1,965	1,960 ± 0,005
0	4	0	2,878	1,882 ± 0,005

$$(a) = 5,59 \text{ \AA} \quad (b) = 7,51 \text{ \AA} \quad (c) = 76,5 \text{ \AA}$$

$$\beta = 61^\circ \quad T = 54^\circ \text{C}$$

Esta estrutura monoclinica de camada dupla (constatado através de diagramas de monodomínio, os quais, no entanto, são pobres em qualidade e, por isso não são apresentados) assemelha-se muito àquela exibida pela parafina $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$. A dificuldade de se obter monocristais das parafinas $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$, $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ e $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ impossibilitou a determinação definitiva dos grupos espaciais correspondentes a estas estruturas monoclinicas.

Fig. 68 - Evolução da densidade, área e volume por molécula, com temperatura, na fase cristalina.

As reflexões dos diagramas de pó, da parafina $C_{32}H_{66}$, são indexadas a partir de uma cela monoclinica, como mostra a Tabela XV. O comportamento dos parâmetros de rede com temperatura, é mostrado no gráfico da Fig. 69. Esta estrutura monoclinica, também de dupla camada, é diferente daquela observada nas parafinas com $n = 26, 28$ e 34 , nos seguintes aspectos principais: i) na $C_{32}H_{66}$ os comprimentos dos parâmetros $|a|$ e $|b|$, cor

TABELA XV

Indexação das reflexões na fase cristali
na (monoclínica) da parafina C₃₂H₆₆.

h	k	ℓ	$d_{hkl}^{\circ}[\text{\AA}]$	$d_{hkl}^{\circ}[\text{\AA}]$
			CALCULADO	MEDIDO
0	0	2	42,3	42,5 ± 0,2
0	0	4	21,2	21,4 ± 11
0	0	6	14,1	14,2 ± 0,1
0	0	8	10,59	10,65 ± 0,1
0	0	10	8,47	8,51 ± 0,05
1	1	1	4,143	4,146 ± 0,01
1	1	-1	4,115	4,112 ± 0,01
1	1	-3	4,049	4,054 ± 0,01
2	0	0	3,739	3,740 ± 0,01
2	0	-2	3,684	3,685 ± 0,01
2	1	0	2,986	2,982 ± 0,01
0	2	0	2,480	2,484 ± 0,005
1	2	0	2,354	2,358 ± 0,005
1	2	-2	2,345	2,347 ± 0,005
3	1	1	2,233	2,237 ± 0,005
3	1	-1	2,220	2,222 ± 0,005
3	1	-7	2,148	2,152 ± 0,005
3	1	-8	2,132	2,132 ± 0,005
3	1	-10	2,096	2,100 ± 0,005
2	2	0	2,067	2,069 ± 0,005
2	2	-2	2,057	2,058 ± 0,005
2	2	-11	1,962	1,966 ± 0,005
2	2	-13	1,931	1,934 ± 0,005

T = (33,0 ± 0,2) °C
a = (7,54 ± 0,02) Å
b = (4,96 ± 0,02) Å
c = (85,4 ± 0,1) Å
β = (82,7 ± 0,2) °

Fig. 69 - Comportamento com temperatura de $|a|$, $|b|$, $|c|$ e β , na fase cristalina, das parafinas com $n = 28, 32$ e 34 . Os índices o e m correspondem às celas ortorrômbica e monoclinica.

respondem àqueles obtidos nas parafinas ímpares ($|a| = 7,5 \text{ \AA}$ e $|b| \approx 5,0 \text{ \AA}$), veja Fig. 35. Comparando-os com os medidos nas parafinas com $n = 26, 28$ e 34 ($|a| \approx 5,6 \text{ \AA}$ e $|b| \approx 7,4 \text{ \AA}$), houve, praticamente, uma troca de valores entre $|a|$ e $|b|$. Este fato implica numa mudança, como mostra a Fig. 70. ii) o ângulo de inclinação, em relação ao plano de camada, das moléculas é $\sim 80^\circ$, enquanto que nas outras três parafinas é $\sim 61^\circ$; iii) o parâmetro $|b| \approx 5,0 \text{ \AA}$ é menor quando comparado com o correspondente $|a| \approx 5,6 \text{ \AA}$, veja Fig. 70.

Fig. 70 - (a) moléculas inclinadas no plano $(\vec{b}_0, \vec{c}_0)$, que ocorrem nas parafinas com $n = 26, 28$ e 34 ; (b) moléculas inclinadas no plano $(\vec{a}_0, \vec{c}_0)$ que se observa na parafina $C_{32}H_{66}$ na fase cristalina.

Portanto, a estrutura monoclínica exibida pela $C_{32}H_{66}$, seria análoga à da fase ortorrômbica, Fig. 34, com as moléculas inclinadas no plano $(\vec{a}, \vec{c})$ ($\sim 10^\circ$ com a normal ao plano de camada). As moléculas retêm seus centros de inversão, porém, os dados são insuficientes para se determinar o grupo espacial desta forma monoclínica.

É importante salientar que as informações experimentais (diagramas de pó) são insuficientes para se afirmar, definitivamente, o posicionamento das moléculas na cela unitária, como pretende-se mostrar na Fig. 61. Conseqüentemente, as estruturas mostradas nestas figuras seriam as mais prováveis. No entanto, as dúvidas seriam dissipadas através de estudos estruturais mais criteriosos.

5.3.2 - Dados Obtidos na Fase Rotatória

As reflexões dos diagramas de pó da fase rotatória dos compostos aqui estudados, não podem ser indexadas com uma cela ortorrômbica (fase R_I) e nem com uma hexagonal (fase R_{II}). Um relevamento densitométrico dos diagramas de pó, mostra duas formas bem distintas: a primeira, Fig. 71 em que há três reflexões intensas, correspondendo a distâncias reticulares muito próximas. Suas intensidades estão relacionadas por um fator, aproximadamente, igual a 3. A fase que exhibe estas três reflexões características, denominou-se de fase R_{III} . O segundo relevamento densitométrico, Fig. 71, é caracterizado por duas reflexões intensas. A mais interna é cerca de 5 vezes mais intensa que a outra. A fase que mostra este tipo de diagrama de pó, denominou-se fase R_{IV} . Em ambos os relevamentos não são mostradas as reflexões a grandes ângulos; isto porque as reflexões são fracas e difusas, dificultando a determinação de sua posição, com certeza. A Tabela XVI mostra as distâncias reticulares medidas nas fases R_{III} e R_{IV} .

A Fig. 72 representa a variação de $(d - L_M)$ como uma função da n . A partir de $n = 17$ até $n = 25$, esta diferença cresce lentamente. A partir de $n = 26$, há uma mudança de comportamento de $(d - L_M)$, decrescendo até $-2,3 \text{ \AA}$, para a parafina $C_{34}H_{70}$. O aumento desta diferença pode ser atribuído à menor interpenetração das moléculas (overlapping) nas interfaces lamelares. A parte decrescente da diferença $(d - L_M)$ pode ter duas explicações: uma, supondo que o ângulo de inclinação das moléculas, em relação ao plano da camada, aumente com n ; outra, pode ser atribuída à presença sistemática de defeitos de cadeia, os quais implicam num encurtamento do comprimento molecular. No entanto, ambos os efeitos podem ser responsáveis pelo decréscimo de $(d - L_M)$.

Na fase R_{III} , além das três reflexões características, há outras reflexões fracas, porém visíveis. Uma, entre as três

TABELA XVI

Distância reticular medida em $\text{\AA}$ nas fases R_{III} e R_{IV} da parafina $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$.

R_{III}	(53°C)	R_{IV}	(58°C)
36.3 ± 0.1	+	36.5 ± 0.1	+
24.1 ± 0.1	+	24.4 ± 0.1	+
12.05 ± 0.05	+	12.22 ± 0.05	+
4.193 ± 0.005	*	4.200 ± 0.005	
4.147 ± 0.005	*	4.166 ± 0.005	*
4.035 ± 0.005	*	4.138 ± 0.005	
3.932 ± 0.005		4.111 ± 0.005	
2.44 ± 0.02	d	4.087 ± 0.005	*
2.38 ± 0.02	d	2.43 ± 0.02	d
		2.36 ± 0.02	d

+ reflexões de camada; * reflexões intensas; d reflexões difusas.

principais e outra, a um ângulo ligeiramente maior, veja Tabela XVI. Quando moléculas em forma de bastonetes são empacotadas numa camada com ordem pseudo-hexagonal dos eixos moleculares, as reflexões mais intensas procedem de três distâncias reticulares fundamentais, (1 0 0), (0 1 0) e ($\bar{1}$ 1 0). Como estas três distâncias são diferentes para a fase R_{III} , pode-se concluir que esta fase é caracterizada por uma cela triclinica.

As duas reflexões intensas, vistas nos diagramas de pó da fase R_{IV} , só podem ser explicadas através de uma cela ortorrômbica ou uma monoclinica. A presença de umas fracas reflexões anteriores à primeira intensa, elimina a possibilidade de uma cela ortorrômbica. Portanto, a fase R_{IV} é caracterizada por uma

Fig. 71 - Relevamento densitométrico, de um diagrama de pó, da parafina $C_{29}H_{60}$ nas fases R_{III} e R_{IV} no intervalo $(4,6 - 3,6 \text{ \AA})$.

cela monoclínica. É importante notar, que nem sempre são visíveis as raias fracas, as quais dão uma prova definitiva da simetria monoclínica para a fase rotatória R_{IV} . Entretanto, esta afirmação é altamente provável, uma vez que na simetria ortorrômbica a raia mais interna é cerca de duas vezes mais intensa que a outra.

Infelizmente, as exatas dimensões da cela unitária das

Fig. 72 - Gráfico de $(d - l)$ versus n , onde d é a espessura de camada obtida experimentalmente e, l é o comprimento molecular (conformação trans) teórico.

fases R_{III} e R_{IV} , não podem ser determinadas, porque se observa um pequeno número de reflexões e a falta de precisão nas difrações de grandes ângulos. Tendo-se em conta a posição das reflexões, é possível determinar-se algumas celas unitárias que estariam dentro dos limites do erro experimental⁵⁷.

Os compostos com $n = 27$ e 29 exibem sucessivamente as fases R_{III} e R_{IV} , sendo uma delas à baixa temperatura. A parafina $C_{28}H_{58}$ exhibe somente a fase R_{IV} , e as $C_{32}H_{66}$ e $C_{34}H_{70}$, a fase R_{III} . Em verificações rápidas, constatou-se que a $C_{30}H_{62}$ exhibe as fases R_{IV} e R_{III} , nesta seqüência. Esta ocorrência de fases, nestes compostos, pode ser melhor compreendida através do diagrama $(T \times n)$, mostrado na Fig. 73. No sentido de se obter um diagrama coerente e independente do grau de pureza das amostras, plota-se as temperaturas dos compostos puros⁵. Para a transição

$R_{III} \rightarrow R_{IV}$, respeita-se o intervalo de temperatura de domínio da fase R_{III} . Então, a curva A delimita as regiões de domínio das fases R_{III} e R_{IV} . Esta curva passa exatamente na temperatura de transição de fase cristalina rotatória, explicando que a parafina $C_{28}H_{58}$ passa diretamente da fase cristalina à fase rotatória R_{IV} . A curva A, que delimita as regiões de domínio das fases R_{III} e R_{IV} , para os compostos com $n > 26$, é bastante similar à curva B, que delimita as regiões das fases R_I e R_{II} , para compostos com $n \leq 26$.

Fig. 73 - Diagrama de fase (T x n) mostrando as diferentes regiões da fase rotatória.

Não é a primeira vez que a simetria triclínica é encontrada para uma fase rotatória. W. Piesczek²⁰ mostrou que a simetria da fase rotatória da parafina $C_{33}H_{68}$ é triclínica. Então, é razoável assumir que esta fase triclínica corresponde à fase R_{III} . Contudo, é a primeira vez que a fase R_{IV} é descrita com uma simetria monoclínica.

Nenhuma coexistência de fase tem sido observada na transição $R_{III} \rightarrow R_{IV}$, nos diagramas de pó. O que ocorre, é que a cela unitária da fase R_{III} gradualmente se transforma na cela unitária da fase R_{IV} .

Devido aos poucos dados experimentais, não é possível pensar-se num modelo que descreva a estrutura da fase rotatória dos compostos com $n = 27, 28, 29, 32$ e 34 , como foi feito nos dois capítulos precedentes.

CAPÍTULO VI

DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DA MISTURA BINÁRIA

6.1 - Considerações Gerais

Estudos sobre a mesma parafina, feitos por diversos autores ^{13,14}, encontraram estruturas diferentes e, em outros casos, há desencontros quanto ao valor da temperatura de transição de fase. A explicação para estas discordâncias foi atribuída à presença de impurezas, mesmo em pequenas quantidades. Estas impurezas, provavelmente deveriam ser de membros da série parafínica, vizinhas àquelas que foram purificadas e estudadas.

Partindo destas afirmações, resolveu-se investigar sobre como seriam afetadas a estrutura e a temperatura de transição de fase em uma mistura binária particular de parafinas. Para tal estudo, seria interessante que os compostos exibissem um polimorfismo rico e bem conhecido. Assim, a escolha recaiu sobre os compostos com $n = 23$ e $n = 24$. Estes compostos puros exibem a seguinte sequência de fases: cristalina $\rightarrow R_I \rightarrow R_{II} \rightarrow$ líquida e cristalina $\rightarrow R_{II} \rightarrow$ líquida, respectivamente.

A maioria dos diagramas de fase das misturas binárias de parafina eram feitos sem estudos por difração de raio X. Assim, a estrutura da fase observada, não era dada, ou então, somente sugerida. Um estudo detalhado da mistura $\text{C}_{20}\text{H}_{42}/\text{C}_{22}\text{H}_{46}$, envolvendo experimentos de calorimetria e difração de raio X, mostrou uma completa miscibilidade a alta temperatura (fase rotatória) e um complexo comportamento de fases a baixa temperatura²³.

Para cada concentração da mistura binária $\text{C}_{23}\text{H}_{48}/\text{C}_{24}\text{H}_{50}$, é avaliada a evolução dos parâmetros de rede com temperatura,

através de diagramas de pó, os quais são a única fonte de dados experimentais sobre a estrutura. Os compostos desta mistura foram adquiridos da Fluka com a pureza de 99% e 98%, respectivamente. A homogeneização das misturas consistiu em fundí-las e agitá-las. Este procedimento foi repetido, pelo menos, umas três vezes. Feito isso, a amostra é colocada no porta-amostra e fundida novamente.

Este capítulo, consagrado ao estudo da mistura $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{48}$, inicia-se com as determinações das temperaturas de transição de fase através da ATD. Em seguida, apresenta-se os resultados obtidos dos diagramas de pó. A textura ótica, de algumas concentrações, também foi observada e fotografada e, por último, apresenta-se uma análise das informações experimentais obtidas.

6.2 - Resultados Experimentais

Os dados experimentais provêm de duas fontes: a primeira, da Análise Térmica Diferencial (ATD), a qual fornece a temperatura de transição de fase; a segunda, com o auxílio de uma câmara de Guinier e radiação com $\lambda = 1,5403 \text{ \AA}$, obtém-se diagramas de pó e destes, informações sobre a estrutura de cada fase. Portanto, inicia-se com a apresentação dos dados obtidos com a ATD.

6.2.1 - Análise Térmica Diferencial (ATD)

As curvas de ATD, foram coletadas de vinte e cinco concentrações diferentes da mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$, além das curvas dos compostos puros. Estas curvas são obtidas a partir da temperatura ambiente, com a velocidade de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, até poucos graus acima da transição à fase líquida. A Fig. 74 mostra um conjunto de curvas de ATD, correspondendo a diversas concentrações.

Fig. 74 - Evolução com concentração de $C_{23}H_{48}$ das curvas de Análise Térmica Diferencial (ATD), na mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$.

A curva de ATD da parafina $C_{24}H_{50}$ pura, exibe dois picos: o primeiro, corresponde à transição de fase cristalina (triclínica) $\rightarrow R_{II}$ (hexagonal) e o segundo à transição $R_{II} \rightarrow$ líquida. A curva de ATD da $C_{23}H_{48}$ pura, mostra um pico fraco adicional (indicado por uma seta na Fig. 74), o qual corresponde à transição $R_I \rightarrow R_{II}$; portanto a sequência de fases é: cristalina (ortorrômbica) $\rightarrow R_I$ (ortorrômbica - cela F) $\rightarrow R_{II}$ (hexagonal) $\rightarrow$ líquida.

A partir das vinte e sete curvas de ATD foi montado o diagrama de fase da mistura na $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$. As regiões de

existência de fases, existente numa dada transição, é encontrada da seguinte maneira: Primeiramente, determina-se a linha base B e as retas A_1 e A_2 , para cada componente puro, conforme mostra a Fig. 75. A intersecção das retas A_1 e A_2 com a linha base B, vai

Fig. 75 - Curvas de ATD da $C_{24}H_{50}$ pura e da composição com 76% de $C_{24}H_{50}$ da mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$.

possibilitar a determinação da temperatura de transição de cada fase. Procedendo da mesma forma, com a curva de ATD de cada concentração, encontra-se a temperatura de início da transição de fase T_i . A temperatura que corresponde ao fim da transição T_f , é obtida coincidindo-se as linhas-bases (linha-base B e a linha-base da curva de ATD de uma dada concentração) e as linhas A_1 e A_2 com o máximo dos picos, nas correspondentes transições de fase, veja Fig. 75. Os pontos de intercepção de A_1 e A_2 com a linha-base, vão fornecer a temperatura T_f de cada transição. Portanto, encontra-se T_f a partir das retas A_1 e A_2 , obtidas da curva de ATD exibida pela parafina $C_{24}H_{50}$, quando a concentração desta parafina na mistura, for igual ou inferior a 50%. Segue-se o mesmo procedimento quando a concentração da $C_{23}H_{48}$ na mistura, for predominante. Os valores obtidos de T_i e T_f podem ser vistos

TABELA XVII

Temperatura de transição de fase [$^{\circ}\text{C}$] em várias concentrações da mistura binária $\text{C}_{23}\text{H}_{48}/\text{C}_{24}\text{H}_{50}$

%	$\text{C}_O \rightarrow \text{R}_I$		$\text{C}_T \rightarrow \text{R}_I$		R_I	$\text{C}_T \rightarrow \text{R}_{II}$		$\text{R}_{II} \rightarrow \text{LIQ.}$	
	T_i	T_f	T_i	T_f		T_i	T_f	T_i	T_f
$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$					R_{II}				
100,0						47,2	47,2	50,1	50,1
99,5						46,9	47,0	50,1	50,1
99,0						47,0	47,0	50,2	50,2
98,0						46,7	46,7	50,1	50,1
96,0						46,0	46,1	50,1	50,1
94,0			45,5	45,8				50,1	50,1
92,0			44,7	45,1				50,0	50,1
88,0			42,5	44,1	46,7			49,8	50,0
86,0			41,3	43,5	46,6			49,7	49,8
84,0			41,0	43,2	46,6			49,6	49,8
82,0			40,5	42,5	46,5			49,5	49,7
80,0	40,3	41,0			46,4			49,5	49,7
76,0	40,9	40,5			46,2			49,3	49,5
70,0	39,3	39,7			46,1			49,1	49,5
60,0	38,4	38,7			45,8			48,8	49,1
50,0	37,8	38,1			45,4			48,6	49,0
40,0	37,6	37,8			45,3			48,3	48,7
30,0	37,5	37,5			45,2			48,0	48,3
20,0	37,8	37,8			45,1			47,7	48,0
12,0	38,4	38,5			45,1			47,6	47,8
8,0	38,8	39,0			45,1			47,4	47,6
6,0	38,9	38,9			45,1			47,3	47,5
4,0	39,3	39,3			45,1			47,3	47,5
2,0	39,6	39,6			45,2			47,2	47,4
1,0	39,9	39,9			45,3			47,2	47,3
0,5	40,1	40,1			45,2			47,2	47,2
0,0	40,5	40,5			45,5			47,3	47,3

$\text{T}_i \rightarrow$ temperatura do início da transição.

$\text{T}_f \rightarrow$ temperatura do fim da transição.

$\text{C}_O \rightarrow \text{R}_I \rightarrow$ transição da fase cristalina, C_O (ortorrômbica primitiva) à fase rotatória I, R_I (ortorrômbica faces centradas).

$\text{C}_T \rightarrow \text{R}_I \rightarrow$ transição da fase cristalina, C_T (triclínica) à fase R_I .

$\text{C}_T \rightarrow \text{R}_{II} \rightarrow$ transição da fase C_T à fase rotatória II, R_{II} (hexagonal).

$\text{R}_{II} \rightarrow \text{LIQ.} \rightarrow$ transição da fase R_{II} à fase líquida.

na Tabela XVII e a Fig. 76 mostra o provável diagrama de fase, obtido das curvas de ATD. Neste diagrama, a transição $R_I \rightarrow R_{II}$ é representada por uma linha tracejada. A região de coexistência das fases R_I e R_{II} não é possível de se determinar, uma vez que o pico correspondente à transição $R_I \rightarrow R_{II}$ é muito fraco.

Fig. 76 - Diagrama de fase montado a partir das temperaturas de transição de fase determinadas das curvas de ATD. Mostrando as fases: líquida L, rotatória R_I e R_{II} e as cristalinas C_O (ortorrômbica) e C_T (triclínica).

A partir deste diagrama de fase, alguns aspectos devem ser notados: A temperatura de transição de fase R_{II} à líquida, varia linearmente com a concentração de $C_{24}H_{50}$; assim, pequenas quantidades de impurezas não produzem alterações significativas na temperatura de fusão. O mesmo ocorre com a temperatura da transição $R_I \rightarrow R_{II}$. O efeito mais significativo, devido ao aumen

to da concentração de $C_{23}H_{48}$, está na temperatura da transição $C_T \rightarrow$ rotatória, a qual baixa de $-6^{\circ}C$, quando a mistura tiver cerca de 85% de $C_{24}H_{50}$. Há ainda o fato de a temperatura da transição $C_O \rightarrow R_I$, atingir o mínimo na concentração de 70% de $C_{23}H_{48}$, que é cerca de $2^{\circ}C$ menor daquela obtida no componente puro $C_{23}H_{48}$.

6.2.2 - Dados Obtidos da Difração de Raio-X

Os dados experimentais obtidos com a difração de raio X, foram coletados somente de diagramas de pó. Com esta fonte de dados estruturais foi possível avaliar a evolução dos parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ) em função da temperatura. Esta avaliação foi realizada em dezenove concentrações diferentes da mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$. Os diagramas de pó foram coletados com o auxílio das câmaras de Guinier simétrica e assimétrica. A Fig. 77 mostra alguns diagramas de pó obtidos com os dois tipos de câmara de Guinier.

6.2.2.1 - Fase Cristalina

A fase cristalina desta mistura binária, exibe duas formas estruturais distintas. Estas formas correspondem àquelas dos componentes puros, $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$, cujas estruturas foram estudadas nos capítulos III e IV, respectivamente.

A partir da $C_{23}H_{48}$ pura e até que sua concentração seja cerca de 25%, a estrutura encontrada foi aquela da $C_{23}H_{48}$ pura. A variação dos parâmetros $|a|$, $|b|$ e $|c|$ com função da concentração de $C_{23}H_{48}$ e numa dada temperatura, é mostrada na Fig. 78. Nota-se, que os parâmetros da cela ortorrômbica $|a|$ e $|b|$, não variam. A única influência do aumento da concentração da $C_{24}H_{50}$, é observado no aumento linear do parâmetro $|c|$. Portanto, a forma ortorrômbica primitiva, observada nas diversas compo

(a)

(b)

Fig. 77 - Diagramas de pó, da mistura binária

$C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$, obtidos através das câmaras de Guinier assimétrica (a) e simétrica (b). As concentrações são:

a) Câmara assimétrica

(I) - 60% de $C_{23}H_{48}$

(II) - 70% de $C_{23}H_{48}$

(III) - 80% de $C_{23}H_{48}$

Nas seguintes temperaturas:

A_1 - $30,0^{\circ}C$ (ortorrômbica Primitiva)

A_2 - $38,0^{\circ}C$ (ortorrômbica Primitiva)

A_3 - $40,0^{\circ}C$ (R_I , ortorrômbica F)

A_4 - $42,0^{\circ}C$ (R_I , ortorrômbica F)

A_5 - $48,0^{\circ}C$ (R_{II} , Hexagonal)

b) Câmara simétrica, mistura com 16% de $C_{23}H_{48}$

nas seguintes temperaturas:

B_1 - $36,0^{\circ}C$ (triclínica)

B_2 - $42,0^{\circ}C$ (triclínica + R_I , ortorrômbica F)

B_3 - $44,0^{\circ}C$ (R_I , ortorrômbica F)

B_4 - $46,0^{\circ}C$ (R_I , ortorrômbica)

B_5 - $50,0^{\circ}C$ (R_{II} , hexagonal)

Fig. 78 - Gráfico de $|a|$, $|b|$ e $|c/2|$ versus concentração de $C_{23}H_{48}$, para a temperatura de $33,0^{\circ}C$.

sições, é a mesma exibida na fase cristalina pelas parafinas ímpares (estudadas no capítulo III).

A Fig. 79 mostra a variação da razão $|a|/|b|$ em função da temperatura e nas diversas concentrações de $C_{23}H_{48}$. Neste gráfico, mais especificamente, na fase cristalina, nota-se que esta razão permanece constante e com o mesmo valor obtido na $C_{23}H_{48}$.

A constância dos parâmetros $|a|$ e $|b|$ na fase C_0 quando se varia a composição, significa que não há qualquer variação apreciável do empacotamento lateral das cadeias moleculares.

Fig. 79 - Evolução da razão $|a|/|b|$ em função da temperatura e concentração de $C_{23}H_{48}$. Para melhor clareza as curvas estão deslocadas de acordo com a ordenada de concentração.

A variação da densidade, da área e do volume por molécula é mostrado na Fig. 80. A área permanece constante, ao passo que o volume cresce linearmente, logo, a densidade também decrece linearmente. O aumento do volume pode ser explicado pelo fato da área não variar e o parâmetro $|c|$, aumentar, veja Fig. 78.

Fig. 80 - Comportamento da densidade, área e volume por molécula em função da concentração de $C_{24}H_{50}$, para a temperatura fixa $36,0^{\circ}C$.

A estrutura das composições compreendidas entre as concentrações de ~83% à 100% de $C_{24}H_{50}$, é a mesma que foi encontrada neste componente puro. Nesta região de concentrações, os parâmetros $|a|$ e $|b|$, da cela triclinica, permanecem constantes; ao passo que o $|c|$ decresce conforme mostra a Fig. 81. Os ângulos α , β e γ , bem como, a densidade, a área e o volume por molécula não se alteram e os valores são aqueles obtidos do componente $C_{24}H_{50}$.

A coexistência das formas ortorrômicas primitiva (C_O) e a triclínica (C_T), ocorre no intervalo de concentração da $C_{24}H_{50}$ de ~75 a 83%. Nos gráficos das Figs. 78, 80 e 81 pode-se ver que o comportamento dos parâmetros, de ambas as celas, C_O e C_T , permanece inalterado, mesmo na região onde as duas coexistem.

Fig. 81 - Variação de $|a|$, $|b|$ e $|c|$ com concentração de $C_{24}H_{50}$ na região que predomina a forma triclínica.

6.2.2.2 - Fase Rotatória

À medida que se aumenta a temperatura, as seguintes transições de fases ocorrem⁵⁸:

- a) Na região com concentrações entre 0 e 75% de $C_{24}H_{50}$, há a passagem da fase cristalina (C_O) à fase R_I . O valor da razão $|a|/|b|$ sofre uma descontinuidade de 1,50 à 1,55 e, cresce continuamente como mostra a Fig. 79. Quando esta razão atinge o valor de ~1,69, ela passa por uma nova descontinuidade e alcança o valor de $\sqrt{3}$, o qual caracteriza uma estrutura hexagonal. Então, esta última descontinuidade indica a

transição de fase R_I (cela ortorrômbica F) R_{II} (cela Hexagonal). Portanto, a seqüência de fases nestas composições é: $C_O \rightarrow R_I \rightarrow R_{II} \rightarrow$ líquida, que é a mesma daquela observada na parafina $C_{23}H_{48}$; além disso, a estrutura de cada uma destas fases é a mesma encontrada no componente puro $C_{23}H_{48}$.

- b) As estruturas das composições com concentrações compreendidas entre ~75 a ~83% de $C_{24}H_{50}$, evoluem da fase cristalina (onde coexistem as formas C_O e C_T) para a fase R_I , posteriormente à fase R_{II} e, finalmente à líquida.
- c) A evolução da fase C_T (entre ~83 à 100% $C_{24}H_{50}$) à fase rotatória, ocorre em duas seqüências diferentes:
 - i) $C_T \rightarrow R_I \rightarrow R_{II} \rightarrow$ líquida, se as composições estiverem compreendidas entre ~83 e ~94% de $C_{24}H_{50}$.
 - ii) $C_T \rightarrow R_{II} \rightarrow$ líquida, para as concentrações compreendidas entre ~94 e 100% de $C_{24}H_{50}$.

As seqüências de fases, acima mencionadas, podem ser vistas no diagrama de fase mostrado na Fig. 83.

A Fig. 83 mostra a variação dos parâmetros $|a|$, $|b|$ e $|c/2|$ em função da composição. A espessura da camada ($c/2$) aumenta linearmente à medida que a concentração de $C_{24}H_{50}$, também aumenta. Já o parâmetro $|a|$ atinge o máximo quando a composição tiver cerca de 30% de $C_{24}H_{50}$, porém, para $|b|$, nesta concentração, seu valor é mínimo. Este comportamento está de acordo com a variação da razão $|a|/|b|$, veja Fig. 79. Isto é, no início da fase R_I , esta razão é sempre igual a ~1,55 e cresce com o aumento da temperatura; como esta composição corresponde à temperatura mais baixa em que ocorre a fase R_I , então para $T = 43,0^\circ\text{C}$ o quociente $|a|/|b|$ será máximo, quando comparado com os das demais composições.

Fig. 82 - Diagrama de fase da mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$. As fases identificadas pela difração de raio X, são: $\circ$ C_T triclinica, $\bullet$ C_0 ortorrômbica primitiva, $\blacktriangle$ ortorrômbica faces-centradas (F), $\square$ hexagonal, $\bullet$ triclinica e ortorrômbica faces-centradas. As regiões de fronteira são determinadas a partir de dados obtidos com ATD.

A espessura de camada, na fase R_{II} , é plotada em função da composição e a $T = 47,0^\circ\text{C}$, Fig. 84. Nesta temperatura, a fase R_{II} ocorre em todas as composições. A espessura de camada corresponde a uma interpolação linear entre os comprimentos moleculares de $C_{23}H_{48}$ e $C_{24}H_{50}$.

Fig. 83 - Variação de $|a|$, $|b|$ e $|c/2|$ (fase ortorrômbica faces-centradas) em função da concentração.

Fig. 84 - Espessura de camada em função da concentração de $C_{24}H_{50}$ (fase R_{II} , hexagonal). A reta superior corresponde a distância entre moléculas na fase R_{II} .

Para uma dada temperatura, a área por molécula permanece constante em função da concentração, tanto na fase R_I como na fase R_{II} . O volume por molécula aumenta linearmente em função do aumento da concentração de $C_{24}H_{50}$, ao passo que a densidade decresce. O comportamento da densidade, área e volume por molécula nas fases R_I e R_{II} , para uma dada temperatura, é o mesmo que o mostrado na Fig. 80.

6.2.3 - Textura Ótica

A Fig. 86 mostra as fotografias de textura de duas composições diferentes. Os positivos (a) e (b) correspondem às fases rotatória e cristalina, respectivamente. Nesta composição (40% de $C_{24}H_{50}$), as características estruturais são muito semelhantes às aquelas observadas nas parafinas ímpares, onde as alterações de textura só ocorrem na passagem da fase R_I à fase cristalina, veja Fig. 29.

As fotografias de textura (c) e (d), que correspondem à fase rotatória e à fase cristalina, respectivamente. Agora, as características texturais são mais semelhantes às vistas no componente $C_{24}H_{50}$ puro, veja Fig. 48; embora a concentração deste componente seja de apenas 50%. As alterações estruturais, nas composições com maior predominância de $C_{24}H_{50}$, são cada vez mais semelhantes as da $C_{24}H_{50}$ pura, veja Fig. 48.

6.3 - Análise dos Dados Experimentais

O estudo experimental feito com o auxílio das técnicas de ATD e da difração de raio X na mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$, indicou que existem quatro fases estáveis. Duas delas ocorrem nas temperaturas mais baixas: a triclinica C_T (do lado de maior concentração de $C_{24}H_{50}$) e a ortorrômbica primitiva C_O (do lado da

(a)

(b)

(c)

(d)

Fig. 85 - Fotografia de textura. (I) 60% de $C_{23}H_{48}$, sendo:
a) fase rotatória, b) fase cristalina. (II) 50% de $C_{23}H_{48}$; c) fase rotatória, d) fase cristalina.

$C_{23}H_{48}$). A temperaturas mais altas, duas fases desordenadas ocorrem (fase rotatória). A fase R_{II} , é exibida por todas as composições e abaixo da fase líquida. A fase R_I é detectada em todas as composições, exceto numa estreita região, situada no lado em que a $C_{24}H_{50}$ predomina, veja o diagrama de fase, Fig. 81.

As principais características do diagrama de fase são: a grande solubilidade de ambos os componentes, principalmente de $C_{23}H_{48}$ em $C_{24}H_{50}$; o abaixamento de temperatura da transição $C_0 \rightarrow R_I$ e a dependência, praticamente linear, com a composição da temperatura da transição $R_{II} \rightarrow$ líquido. O diagrama de fase exibe um eutectóide na temperatura de $-40^\circ C$ e, provavelmente, um peritectóide por volta de $46^\circ C$ e 6% de concentração de $C_{23}H_{48}$.

O objetivo principal do estudo da mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$, era investigar-se pequenas quantidades de impurezas (~1-5%) poderia produzir alterações na estrutura cristalina. Este estudo mostra (veja o diagrama de fase Fig. 82) que, a estrutura da $C_{24}H_{50}$ só é alterada quando se adiciona mais de ~25,0% de $C_{23}H_{48}$.

Do lado da $C_{23}H_{48}$ e até ~3/4 de $C_{24}H_{50}$ a estrutura ortorrômbica não é alterada. Portanto, a estrutura do componente puro não é modificada, quando se adiciona pequenas quantidades de impurezas.

A influência mais significativas, devido a impurezas, é notada na temperatura da transição cristalina $\rightarrow$ rotatória. Nesta, a temperatura baixa rapidamente, mesmo que somente 1,0% de um dos componentes esteja presente na composição. Então, a temperatura de transição de fase é o parâmetro mais sensível ao grau de pureza das parafinas.

Um fato que chama a atenção, é a ocorrência da estrutura ortorrômbica, mesmo em composição tendo apenas ~25% de $C_{23}H_{48}$. Esta constatação pode ser explicado através da simetria molecular. As cadeias com n ímpar (simetria molecular mm) conservam o

espelho m (espelho plano paralelo ao plano de camada) e, isto implica em que seus eixos longos E_L só podem posicionar-se perpendicularmente em relação ao plano da camada. Já as cadeias parafínicas com n par (simetria molecular $2/m$) conservam seu centro de inversão, o qual não impede que o posicionamento do eixo longo E_L esteja, inclinado (estrutura mais compacta) ou perpendicular em relação ao plano de camada. Conseqüentemente, a simetria das cadeias pares não apresentam qualquer restrição a formação de estruturas retangulares (como por exemplo a ortorrômbica). Portanto, o fato de se observar a estrutura ortorrômbica na mistura $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$, mesmo em composição onde há predominância de $C_{24}H_{50}$, fica assim, explicado. Então nas fases onde a estrutura é ortorrômbica, as cadeias pares se alinham paralelamente às cadeias ímpares. O mesmo ocorre com as cadeias ímpares na região onde a forma triclínica da $C_{24}H_{50}$, é observada.

CAPÍTULO VII

ESTUDO DE MOVIMENTO MOLECULAR E DEFEITOS CONFORMACIONAIS NAS PARAFINAS COM $19 \leq n \leq 28$

7.1 - Sumário das Estruturas Médias

Este capítulo é dedicado ao estudo das parafinas com $n = 19$ a 28 , através da difração de raio X a pequenos ângulos (utilizando-se a radiação de sincrotron). Neste conjunto, somente a $C_{20}H_{42}$ exibe uma fase metaestável, a qual corresponderia à fase rotatória (observada apenas na curva de resfriamento de ATD, Fig. 47, e nas fotografias de textura, Fig. 48). Portanto, a estrutura desta fase metaestável não é conhecida e, conseqüentemente, a $C_{20}H_{42}$ não é estudada, constituindo a única exceção neste conjunto de compostos.

O objetivo principal deste capítulo, consiste em se fazer um estudo sistemático com difração de raio X a pequenos ângulos, da desordem molecular longitudinal e de defeitos moleculares conformacionais, na fase rotatória. As determinações de estrutura descritas nos capítulos III, IV e V, se referem às estruturas médias. Informações sobre defeitos estruturais foram obtidos e são expostos neste capítulo. Características básicas das estruturas médias de todas as parafinas, ora estudadas, são expostas na Tabela XVII. Todas estas parafinas (com $n = 19$ à 28 , exceto a com $n = 20$) foram analisadas por difração de raio X a baixos ângulos com o intuito de se determinar e quantificar a presença de defeitos intermoleculares (desordens de deslocamento) e intramoleculares (variações conformacionais). Cabe mencionar que nos capítulos III, IV e V, estão expostos resultados que permitem obter-se informações de desordens de rotação molecular. Este tipo de desordem não é possível detectar-se por difração de

TABELA XVIII

Características principais da estrutura média das parafinas com $n = 19$ a 28

	FASE CRISTALINA	FASE ROTATÓRIA		FASE LÍQUIDA
		FASE R_I	FASE R_{II}	
$C_{19}H_{40}$	- estrutura de dupla camada	- estrutura de dupla camada		
$C_{21}H_{44}$	- ortorrômbico P	- ortorrômbico F		
$C_{23}H_{48}$	- 4 moléculas por cela	- 4 moléculas por cela	- estrutura de tripla camada	
$C_{25}H_{52}$		- movimento de oscilação (ao redor do eixo molecular) de amplitude crescente com temperatura.	- hexagonal (romboédrica)	
			- 3 moléculas por cela	
			- rotação das moléculas ao redor do eixo molecular	
$C_{22}H_{46}$	- estrutura de monocamada	FASE R_{II}		
$C_{24}H_{50}$	- triclinica	- estrutura de tripla camada		
$C_{26}H_{54}$	- 1 molécula por cela	- hexagonal (romboédrica)		
		- 3 moléculas por cela		
		- rotação das moléculas ao redor do eixo molecular		
$C_{26}H_{54}$	- estrutura de dupla camada			
$C_{28}H_{58}$	- monoclinica	R_{III}	R_{IV}	
	- 4 moléculas por cela		- monoclinica	
$C_{27}H_{56}$	- estrutura de dupla camada	R_{III}	- provável rotação das moléculas ao redor do eixo molecular	
	- ortorrômbico primitivo	- triclinica		
	- 4 moléculas por cela	- provável rotação das moléculas ao redor do eixo molecular		

raio X a baixos ângulos; somente desordens de deslocamento com componente perpendicular aos planos das camadas podem ser estudadas por este método.

O método de difração de raio X a pequenos ângulos já foi utilizado para investigar a presença de defeitos inter e intramoleculares na parafina $C_{33}H_{68}$ ⁵⁹. Estudos com as técnicas de infravermelho (IR) e espectroscopia de Raman na $C_{19}H_{40}$, permitiram que se propusesse um modelo espectroscópico da transição de fase cristalina $\rightarrow R_I$, neste sistema⁴⁰. Trabalhos recentes de espectroscopia e calorimetria, nas parafinas ímpares de $17 \leq n \leq 29$, resultaram num modelo de transição de fase baseado na existência de uma conformação não-planar⁴¹. Três defeitos específicos não-planares foram identificados: "end-gauche", "kinks" e "double-gauche"; sendo o segundo, o componente principal, veja Fig. 10. A concentração de moléculas com defeitos não-planares parece aumentar linearmente com o aumento do comprimento da cadeia e a temperatura.

A descrição do método de difração de raio X a baixos ângulos, bem como sua montagem experimental, utilizando radiação de sincrotron, pode ser vista no capítulo II (item 2.4).

7.2 - Defeitos Estruturais

As parafinas são substâncias cuja estrutura cristalina pode ser descrita em termos de um arranjo lamelar de moléculas. Cada camada é constituída de moléculas com seus eixos longos, E_L , paralelos uns aos outros. As unidades de metileno (C_2H_4) estão arranjadas em uma sub-cela, a qual forma uma sub-rede, Fig. 4. Conforme a posição de E_L das moléculas em relação à superfície lamelar, as camadas podem ser perpendiculares ou oblíquas, veja Fig. 1. Num cristal perfeito, a superfície lamelar contém todos os grupos terminais e corresponde a um plano da sub-rede.

Os defeitos que ocorrem no cristal de parafina podem

ser divididos em dois tipos: inter e intramoleculares. Os defeitos intermoleculares estão associados a dois tipos de desordem:

- a) Desordem orientacional - Este tipo de desordem resulta da oscilação ou vibração ou da rotação das cadeias, ambas ao redor de E_L . A oscilação pode provocar pequenas rugosidades na superfície lamelar, devido a pequenos deslocamentos longitudinais das moléculas.
- b) Desordem de deslocamento - Este tipo de desordem é conseqüente dos movimentos seqüenciais de rotação e translação da molécula. A rotação é de 180° ao redor de E_L e, em seguida, um deslocamento paralelo à E_L , de $1,27 \text{ \AA}$. Com esta combinação de movimentos (conhecido como movimento "Flip-Flop"), os terminais CH_3 da molécula são deslocados da superfície lamelar, criando-se rugosidades na mesma e alterando a densidade eletrônica na interface lamelar, veja Fig. 86.

Os defeitos intramoleculares estão associados a variações conformacionais na própria molécula. A conformação regular do "zig-zag" das cadeias pode ser interrompida e o eixo E_L é apenas levemente perturbado. Isto é possível através de defeitos "kinks", Fig. 9, que são produzidos na superfície lamelar e na sub-rede.

Além destas desordens tem-se a desordem térmica, devido a vibrações características das moléculas e de seus constituintes. Este tipo de desordem é constatado nos diagramas de monodomínio da $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$, Fig. 30, no entanto, não é relevante a este estudo e nem faz parte do objetivo deste trabalho.

A presença de defeitos modifica as características dos espectros de difração. Geralmente os espectros observados para cristais de parafina, consistem em grupos de reflexões situados nos pontos da rede recíproca $h k l_s$ e as reflexões $0 0 l$, associa-

Fig. 86 - Representação esquemática da densidade eletrônica num cristal perfeito de parafina. a) perfil de densidade eletrônica $\rho(z)$ segundo o eixo z , ϵ (densidade eletrônica superficial entre lamelas), η_c densidade eletrônica dentro da camada.

das aos planos das camadas. A posição e a intensidade dos grupos de reflexões $hk\ell_s$, indicam o tipo de sub-cela. Os defeitos na sub-rede resultam da rotação das cadeias, as quais influenciam as intensidades observadas. Supondo ter-se rotação livre das cadeias e sem qualquer ordenamento de curto alcance, todas as reflexões dos grupos $hk\ell_s$, com $\ell = 2n+1$, desaparecem e o parâmetro $|c_s|$ da sub-cela será de $1,27 \text{ \AA}$, em vez de $2,54 \text{ \AA}$. Para se estudar os defeitos orientacionais, é necessário uma análise mais detalhada dos diagramas de difração e do espalhamento difuso. O espalhamento inelástico pode ser mais facilmente estudado através do espalhamento de nêutrons, devido a possibilidade de medir-se as variações de energia dos nêutrons espalhados.

Os defeitos de superfície lamelar e os da sub-cela podem ser estudados por métodos diretos. Estes defeitos, que afe-

tam a planaridade de superfície lamelar, podem ser detectados a partir das intensidades das reflexões 00ℓ . Devido à grande espessura das lamelas (de 25 a 38 Å), as primeiras reflexões (~4) situam-se praticamente, na região de baixo ângulo do diagrama de difração. A partir das intensidades integradas das reflexões 00ℓ , pode-se deduzir parâmetros associados à interface lamelar. O conhecimento destes parâmetros, permite estabelecer e distinguir a existência de desordem longitudinal e defeitos intramoleculares. Foi mostrado por Strobl e outros⁵⁹, que a técnica de difração de raio X a baixos ângulos, é muito útil para se determinar estes tipos de desordens e defeitos.

7.3 - Determinação de Defeitos de Estrutura Através da Difração de Raio X.

Para se estudar as intensidades das reflexões 00ℓ , é necessário conhecer-se a densidade eletrônica no interior η_c das camadas e na interface das mesmas. A intensidade das reflexões de Bragg são somente função do tamanho e forma das regiões de interface. Numa análise a baixos ângulos, a densidade η_c pode ser considerada constante em todo o volume (ocupado pela cadeia molecular), exceto numa pequena região entre os grupos terminais (CH_3) das moléculas, a qual denomina-se camada vazia (devido a baixa densidade eletrônica, quando comparada com η_c). A camada vazia pode ser caracterizada pela diferença

$$\Delta\eta(z) = \eta_c - \eta(z) , \quad (10)$$

onde $\eta(z)$ é a densidade eletrônica média de um plano paralelo à interface lamelar, a uma distância z , a partir do centro de gravidade da função $\Delta\eta$. A integral e o segundo momento da distribuição $\Delta\eta(z)$, define dois parâmetros

$$K = \int \Delta\eta(z) dz \quad (11)$$

e

$$\sigma^2 = \frac{1}{K} \int z^2 \Delta\eta(z) dz \quad (12)$$

A intensidade de espalhamento tem valor absoluto I_ℓ das reflexões 00ℓ , estão associadas com o fator de estrutura B_ℓ por:

$$I_\ell = B_\ell^2 \quad (13)$$

onde B_ℓ é definido como

$$B_s = \int \Delta\eta(z) e^{2\pi i(sz)} dz \quad (14)$$

onde $s = \ell/L$, ($\ell = 1, 2, 3, \dots$) e L é o espaçamento entre planos de camada, veja Fig. 87. Para se determinar o parâmetro K , extrapola-se à origem do espaço recíproco ($s = 0$), as intensidades espalhadas de algumas reflexões 00ℓ , então tem-se

$$B_\ell^2(s=0) = [\int \Delta\eta(z) dz]^2 = K^2 \quad (15)$$

O segundo parâmetro σ , é obtido da derivada segunda de B_s^2 em relação a s , e, extrapolando-se à origem

$$B_s^2 = \left[\int \Delta\eta(z) e^{2\pi i(sz)} dz \right]^2 = \{F[\Delta\eta(z)]\}^2 \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{d B_s^2}{ds} &= 2 F[\Delta\eta(z)] F'[\Delta\eta(z)] \\ &= 4\pi i F[\Delta\eta(z)] F[z\Delta\eta(z)] \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 B_s^2}{ds^2} &= 4\pi i \{ 2\pi i F^2[z\Delta\eta(z)] + \\ &\quad F[\Delta\eta(z)] 2\pi i F[z^2\Delta\eta(z)] \} \end{aligned} \quad (18)$$

o termo $F^2[z\Delta\eta(z)]$ é o valor médio de uma distribuição simétri-

ca, portanto é nulo. Então, para $s = 0$ a eq. 18, torna-se:

$$\left. \frac{d^2 B_s^2}{ds^2} \right|_{s=0} = - 8\pi^2 K^2 \sigma^2 \quad (19)$$

A exponencial da eq. 14, pode ser expandida em série

$$\begin{aligned} e^{2\pi i s z} &= \frac{1}{0!} + \frac{2\pi i s z}{1!} - \frac{4\pi^2 s^2 z^2}{2!} - \\ &- \frac{8\pi^3 i s^3 z^3}{3!} + \frac{16\pi^4 s^4 z^4}{4!} + \dots \end{aligned} \quad (20)$$

tomando-se somente a parte real, uma vez que a distribuição é centro-simétrica e, considerando que $(\ell/L)^4 \ll 1$, pode-se fazer a seguinte aproximação:

$$B_s^2 = \left[\int \Delta\eta(z) dz - 2\pi^2 s^2 \int z^2 \Delta\eta(z) dz \right]^2 \quad (21)$$

utilizando as eqs. 11 e 12, tem-se:

$$\begin{aligned} B_s^2 &= [K - 2\pi^2 s^2 K \sigma^2]^2 \\ &= K^2 - 4\pi^2 s^2 K^2 \sigma^2 + 4\pi^4 s^4 K^2 \sigma^4 \end{aligned} \quad (22)$$

como $(\ell/L) \ll 1$, então, para todas as reflexões o o ℓ observadas, B_ℓ^2 tem uma dependência parabólica em ℓ :

$$B_\ell^2 = K^2 - 4\pi^2 K^2 \sigma^2 (\ell/L)^2 \quad (23)$$

Se esta condição não é satisfeita rigorosamente, para se obter os parâmetros K e σ , é necessário um ajuste através da regra dos mínimos quadrados, utilizando polinômios de grau maior (com potências pares de ℓ) das intensidades experimentais I_ℓ .

Três funções básicas de $\Delta\eta(z)$ estão esquematicamente representadas na Fig. 87. A Fig. 87 dá uma função $\Delta\eta(z)$ para um

cristal "perfeito" de parafina. Neste cristal não há movimentos moleculares longitudinais e nem defeitos conformacionais. Então, a função $\Delta\eta(z)$, pode ser expressa como

$$\begin{aligned}\Delta\eta(z) &= \eta_c - (\epsilon/d_s) \quad \text{se } |z| < d_s/2 \\ &= 0 \quad \text{se } |z| > d_s/2\end{aligned}\tag{24}$$

onde d_s , é a espessura da camada vazia. A densidade eletrônica constante é:

$$\eta_c = \frac{16}{S \cdot 2,545} \text{ (e } \text{\AA}^{-3} \text{)}\tag{25}$$

onde o fator 16, corresponde ao número de elétrons de C_2H_4 , já que cada sub-cela contém um grupo C_2H_4 . S é a área perpendicular a E_L por molécula, determinada pelos parâmetros $|a|$ e $|b|$. O fator 2,545 corresponde a $|c_s|$. O termo ϵ/d_s é uma correção da densidade eletrônica devido à contribuição dos grupos terminais é dado pela expressão:

$$\epsilon = \frac{2}{S} \cos \psi\tag{26}$$

onde ψ , é o ângulo entre E_L e a perpendicular ao plano de camada. O fator 2, é a contribuição de dois elétrons, resultante dos terminais de duas moléculas pertencentes às camadas adjacentes.

A espessura d_s , pode ser estimada usando o espaçamento L e o comprimento molecular L_K , ao longo do qual, a densidade eletrônica é constante, veja Fig. 87. Então

$$d_s = L - L_K \cos \psi\tag{27}$$

A partir da geometria da molécula (veja Fig. 33), é fácil verificar que $L_K = (n-1) \times 1,273 \text{ \AA}$ mais a contribuição dos terminais $\sim 1,2 \text{ \AA}$. Então, $L_K \approx (n \times 1,273) \text{ \AA}$, como foi assumido por Strobl e outros⁵⁹.

Fig. 87 - Representação esquemática da função $\eta(z)$ para um cristal perfeito. a) esquema da função $\eta(z)$, b) cristal perfeito, c) cristal com movimento molecular longitudinal, d) cristal com moléculas contendo defeitos conformacionais.

Os espaçamentos longos L são, aproximadamente, constantes dentro do domínio de estabilidade da fase cristalina e rotatória. Porém, uma descontinuidade é observada na temperatura de transição (cristalina $\rightarrow$ rotatória). O valor de L , na fase rotatô

ria $L(R)$, é ligeiramente maior que o obtido na fase cristalina $L(C)$. Para obter d_s na fase rotatória, assume-se uma expansão de L , homogênea. Assim, pode-se obter $L_K(R)$ (fase rotatória), a partir de $L_K(C)$, pela relação:

$$L_K(R) = \frac{L(R)}{L(C)} L_K(C) \quad (28)$$

Portanto, o parâmetro $d_s(R)$ pode ser determinado a partir da eq. 27.

A integral de $\Delta\eta(z)$ (eq. 10) define o parâmetro K , o qual representa o defeito de densidade eletrônica por unidade de área da interface. A partir das equações 11 e 24, obtém-se a espessura média da cavidade entre camadas adjacentes

$$d_{av} = (K + \epsilon)/\eta_c \quad (29)$$

Num cristal perfeito (veja Fig. 25):

$$d_{av} = d_s \quad (30)$$

e, da equação 12, para um perfil retangular fornece:

$$\sigma^2 = \frac{d_s^2}{12} \quad \text{ou} \quad D_t = \sqrt{12} \sigma = d_s \quad (31)$$

O perfil esquemático para um cristal imperfeito (Fig. 87), devido exclusivamente ao movimento longitudinal (moléculas rígidas), resulta:

$$d_{av} = d_s \quad \text{e} \quad d_{av} < D_t \quad (32)$$

Num cristal com defeitos de cadeia (perfil esquemático da Fig. 87d), há um efetivo encurtamento das moléculas, conseqüentemente:

$$d_s < d_{av} \quad \text{e} \quad d_{av} < D_t \quad (33)$$

A concentração de defeitos intramoleculares é estimada pela dife

rença⁵⁷:

$$\Delta y = d_{av} - d_s \quad (34)$$

Assumindo-se a validade da equação 30 para a fase cristalina de cada parafina, é possível determinar os parâmetros K e σ (consequentemente d_{av} e D_t) nas fases exibidas pelas parafinas, a partir das intensidades I'_ℓ , obtida em escala relativa. Neste caso, a equação 13, torna-se:

$$B_\ell^2 = C I'_\ell \quad (35)$$

onde C , é uma constante de proporcionalidade, que depende das condições experimentais específicas. Se $d_{av} = d_s$, para a fase cristalina, então, das equações 11, 15, 27 e 29, obtém-se:

$$C = \frac{[(L - L_K \cos \psi) \eta_c - \epsilon]^2}{I'_\ell(0)} \quad (36)$$

onde L , L_K , ψ , η_c e ϵ são parâmetros conhecidos e $I'_\ell(0)$ é a intensidade extrapolada a $s = 0$ em unidades relativas, numa temperatura correspondente à fase cristalina. Para um dado composto, a constante C independe da temperatura.

7.4 - Resultados Experimentais

O experimento de difração de raio X a baixos ângulos, em amostras policristalinas, foi efetuado com radiação de sincrotron, no Lure (Laboratoire de Utilization des Radiations Electromagnétique). O feixe era monocromatizado ($\lambda = 1,608 \text{ \AA}$) e focalizado por meio de um cristal de germânio curvado elasticamente. No capítulo II, mais precisamente, no item II.4, está descrito todo o procedimento experimental.

A intensidade do feixe (pontual) foi continuamente mo-

nitorizada por uma câmara de ionização (para cada espectro, anotava-se o valor da corrente eletrônica CI). As amostras policristalinas eram mantidas a uma temperatura constante (com um dispositivo de água circulante e termicamente controlado), durante a obtenção dos espectros. Estes espectros foram obtidos por um detector sensível à posição (Elphyse), no qual fazia-se a contagem durante 200s. A Fig. 88 mostra um exemplo dos espectros obtidos.

Fig. 88 - Diagrama experimental de difração de raio X a baixo ângulo de uma parafina ímpar ($C_{21}H_{44}$) em ambas as fases cristalina (C) e rotatória (R). Os diagramas são deslocados horizontalmente para melhor clareza.

A intensidade integrada, em escala relativa, foi determinada subtraindo-se o fundo (background) a partir do perfil de cada reflexão. Estas intensidades foram corrigidas pelo fator de Lorentz e normalizadas a uma intensidade incidente constante (através do quociente da intensidade integrada pela corrente eletrônica CI, correspondente ao espectro).

7.4.1 - Parafinas Ímpares

As amostras das parafinas ímpares foram obtidas da Fluka, com os seguintes graus de pureza: $C_{19}H_{40} > 99\%$, $C_{21}H_{42} > 97\%$, $C_{23}H_{48} > 99\%$, $C_{25}H_{52} > 98\%$ e $C_{27}H_{56} > 98\%$. Nenhum processo adicional de purificação foi feito.

Dois diagramas experimentais de difração de raio X a baixos ângulos são mostrados na Fig. 88. A diferença evidente entre eles, é o aumento da intensidade nas reflexões com $\ell = 1$ e 2 (da fase rotatória), porém estas intensidades decrescem mais rapidamente com o aumento de ℓ , do que na fase cristalina. Para todos os compostos foram obtidos espectros, em equivalentes condições, em função do aumento da temperatura.

Uma vez obtidos os diagramas, a intensidade integrada relativa, de cada reflexão foi medida. Observando-se os diagramas, percebe-se que quando ℓ aumenta ($\ell = 1, 2, 3$ e 4), a precisão na medida da intensidade integrada cai rapidamente. Portanto, quando se ajusta uma curva às intensidades integradas de um diagrama, Fig. 89, através de um polinômio de quarto grau

$$B_{\ell}^2 = A_0 + A_2 \ell^2 + A_4 \ell^4, \quad (37)$$

dá-se um peso maior (inversamente proporcional a ℓ^2) às intensidades de mais baixa ordem. Assim, a curva das intensidades integradas das reflexões o o ℓ , encontrada através da regra dos míni-

mos quadrados, possibilita a determinação dos coeficientes A_0 , A_2 e A_4 , quando extrapolada à origem ($\ell=0$). Antes de se ajustar uma curva às intensidades de um diagrama, estas eram corrigidas pelo fator de Lorentz (ℓ^2) e transformadas em unidades absolutas, por meio da equação 36. Dois ajustes de curvas são mostrados na Fig. 89, para uma das parafinas estudadas.

Fig. 89 - Gráfico do quadrado do fator de estrutura obtido do diagrama de raio X de $C_{21}H_{44}$. As curvas são de um polinômio de quarto grau, obtidas através dos mínimos quadrados.

Para se calcular os parâmetros d_s , d_{av} e D_t , é necessário conhecer-se: L (espessura da camada), L_K (comprimento da molécula distendida, ao longo da qual a densidade eletrônica η_c é constante), Ψ (ângulo entre E_L e a perpendicular ao plano de ca-

mada), S (área perpendicular a E_L por cadeia), ϵ (contribuição dos terminais CH_3). A partir de dados experimentais expostos nos capítulos III, IV e V, obtêm-se os valor-s de L , L_K , ψ , S e ϵ , os quais são apresentados na Tabela XIX. O eixo molecular longo E_L (fase rotatória), posiciona-se perpendicularmente ao plano da camada para todos os compostos ímpares, exceto para o $C_{27}H_{56}$. Neste, através do comprimento de E_L (calculado, equação 9) e a espessura da camada (medida), encontra-se uma inclinação molecular de $\sim 11^\circ$ ($\psi = 11^\circ$).

Através da extrapolação da curva de intensidades integradas à origem ($l=0$) e da equação 15, obtêm-se os valores de K em função da temperatura, para cada composto. De posse do valor de K e da equação 29, encontra-se os valores de d_{av} , também em função da temperatura. Das equações 37 e 19, tem-se:

$$A_2 = - 4\pi^2 K^2 \sigma^2 \quad (38)$$

como $K^2 = A_O/C$, então:

$$\sigma^2 = - \frac{A_2 C}{4\pi^2 A_O} \quad (39)$$

Com o valor de σ , calcula-se pela equação 31, o valor de D_t (correspondente ao segundo momento da função $\Delta\eta(z)$, para cada espectro coletado. A dependência experimental de d_{av} e D_t com temperatura, está mostrada na Fig. 90 para todos os compostos ímpares. O fato principal relacionado com d_{av} , é o seu significativo aumento na temperatura de transição da fase cristalina à fase rotatória. O valor de d_{av} (assumido para ser igual a d_s , na fase cristalina) permanece praticamente constante, sendo maior que d_s , na fase rotatória.

Esta constância de d_{av} na fase rotatória, indica que a maioria dos defeitos conformacionais moleculares são formados na transição cristalina $\rightarrow$ rotatória e nenhuma formação significati-

TABELA XIX

Parâmetros de estrutura e de desordem das parafinas ímpares

n	$L[\text{Å}]$		$L_K[\text{Å}]$	$\Psi[^\circ]$		$S[\text{Å}^2]$		$\epsilon[\text{eÅ}^{-2}]$		$\eta_c[\text{eÅ}^{-3}]$		$d_{av}[\text{Å}]$		$D_t[^\circ]$
	C	R		C	R	C	R	C	R	C	R	C	R	
19	26,15	26,35	24,19	0		18,60	19,60	0,108	0,102	0,338	0,321	1,95	2,43	3,8
21	28,65	28,92	26,73	0		18,67	19,60	0,107	0,102	0,337	0,319	1,92	2,51	4,4
23	31,20	31,61	29,28	0		18,68	19,70	0,107	0,102	0,336	0,319	1,93	2,64	5,8
25	33,70	34,27	31,82	0		18,52	19,70	0,108	0,102	0,339	0,318	1,91	2,65	6,5
27	36,43	36,50	34,37	0 - 11		18,80	19,80	0,107	0,099	0,334	0,312	1,96	2,67	7,2

L (espessura lamelar), L_K (comprimento molecular), Ψ (ângulo de inclinação molecular), S (área perpendicular ao eixo $\vec{C}$), ϵ (densidade eletrônica entre lamelas), η_c (densidade eletrônica dentro da lamela), d_{av} (espaçamento médio entre lamelas), D_t (parâmetro associado aos deslocamentos moleculares longitudinais). A letra C corresponde à fase cristalina e a R, à rotatória.

va de defeitos intramoleculares ocorre, com o aumento da temperatura.

Fig. 90- Dependência de d_{av} e D_t com temperatura para as parafinas ímpares. D_t só é plotado no domínio térmico de estabilidade da fase rotatória.

O parâmetro D_t , não é mostrado na fase cristalina devido a sua baixa precisão. Isto porque, um pequeno decréscimo de B_ℓ^2 (Fig. 88) com o aumento de ℓ , na fase cristalina, produz grandes variações nos valores de D_t calculados. O gráfico de D_t , mostra claramente que o mesmo aumenta em função da temperatura e do comprimento molecular. O erro percentual estimado de D_t , decresce de ~4% para a $C_{19}H_{40}$ a 2%, para $C_{27}H_{56}$.

No sentido de se observar a dependência de d_s , d_{av} e D_t com o comprimento molecular, mostra-se na Fig. 91, seus valo-

res médios obtidos na fase rotatória. A desigualdade $d_s < d_{av}$ mantida para todas as parafinas, é um fato esperado para sistemas contendo defeitos moleculares conformacionais (equação 34). A desigualdade $d_{av} < D_t$, mais significativa que a anterior, pode ser atribuída principalmente a movimentos moleculares, que produzem um aumento em D_t .

Fig. 91 - Reta superior: valor médio de D_t , na fase rotatória, em função de n . As barras indicam os valores máximos e mínimos de D_t em cada parafina. Retas inferiores: valores médios de d_{av} e d_s na fase rotatória.

A concentração de defeitos em parafinas com moléculas não-inclinadas, é dada grosseiramente pelo quociente entre $\Delta y = d_{av} - d_s$ e o encurtamento molecular por "kink". No caso de parafinas com camada oblíqua, Δy precisa ser previamente dividido pe

lo $\cos \Psi$, no sentido de se determinar o encurtamento total segundo a direção do eixo molecular longo. A dependência de d_{av} com n é mostrado na Fig. 92, a qual mostra uma variação linear. O parâmetro d_s permanece aproximadamente constante. Assumindo-se que o encurtamento molecular por "kink" é de $1,3 \text{ \AA}$, então, a diferença experimental Δy é plotado na Fig. 91, indicando a concentração de moléculas com defeito "kink", com o aumento de n .

A Fig. 92, fornece a fração de moléculas com defeitos "kink" ($C_M = \Delta y / 1,3 \text{ \AA}$). Pode-se notar que C_M varia aproximadamente de 30% para a $C_{19}H_{40}$ à 60% para a $C_{27}H_{56}$.

Esta conclusão é consistente com aquela de Maroncelli et al. em trabalho de espectroscopia. Eles encontraram um aumento na fração de moléculas com defeitos conformacionais ("kink" e outros) no intervalo de ~20% para a $C_{19}H_{40}$ à ~60% para a $C_{27}H_{56}$.

O parâmetro D_t também exibe um aumento na temperatura de transição. Este parâmetro é cerca de $2 \text{ \AA}$ na fase cristalina, acima da temperatura de transição, o valor médio situa-se no intervalo de $3,8 \text{ \AA}$ para a $C_{19}H_{40}$ a $7,1 \text{ \AA}$ para a $C_{27}H_{56}$, veja Fig. 90. Sendo $D_t \gg d_{av}$ para todas as parafinas, conclui-se que a principal contribuição de D_t na fase rotatória é devido ao movimento longitudinal das moléculas como um corpo rígido.

7.4.2 - Parafinas Pares

As parafinas pares com $n = 22, 24, 26$ e 28 , cujos graus de pureza são citados nos capítulos IV e V, também foram investigados com difração de raio X a baixo ângulo.

O mesmo procedimento experimental, feito com as parafinas ímpares, foi repetido com as pares e um exemplo de espectro obtido é mostrado na Fig. 93. Este espectro, da parafina $C_{24}H_{50}$, corresponde às primeiras ordens das reflexões 00ℓ e mostra claramente um aumento na intensidade das reflexões, quando da tran-

Fig. 92 - Gráfico em função de n da fração de moléculas com defeitos "kink", nas parafinas ímpares, na fase rotatória.

sição da fase cristalina à fase rotatória.

As curvas obtidas a partir das intensidades integradas destas reflexões e, ajustadas segundo um polinômio de quarto grau (equação 37), são mostradas na Fig. 94; para ambas as fases cristalina e rotatória. Os valores de $I(0)$ permanecem aproximadamente constantes, dentro do domínio térmico de estabilidade destas duas fases.

Para as parafinas ímpares, foi possível obter-se as intensidades integradas em escala absoluta, assumindo-se que a fase cristalina estava ausente de defeitos intramoleculares. Portanto, um sistema de referência. Neste caso $d_{av} = d_s$ e d_s foi determinado a partir da estrutura atômica (ortorrômbica primitiva, na fase cristalina) que era conhecida.

Fig. 93 - Diagrama experimental de difração de raio X a baixo ângulo de uma parafina par ($C_{24}H_{50}$), em ambas as fases cristalina (C) e rotatória (R). Os diagramas estão deslocados horizontalmente para melhor clareza.

A estrutura atômica das parafinas pares (triclínica, na fase cristalina), não é conhecida. Portanto, uma aproximação diferente foi usada para se determinar o d_{av} destas parafinas a partir das intensidades em escala relativa. Uma vez que as condições experimentais, tanto para as parafinas ímpares e pares, são as mesmas, à parte pequenas correções devido às diferenças na absorção, o quociente entre as intensidades extrapoladas à origem, (fase cristalina) pode ser escrito:

$$\left(\frac{I(o) \text{ ímpar}}{I(o) \text{ par}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{[\eta_c d_{av} - \epsilon] \text{ ímpar}}{[\eta_c d_{av} - \epsilon] \text{ par}} \quad (40)$$

desta forma obtêm-se d_{av} das parafinas pares com fase triclinica ($n = 22, 24$ e 26). O parâmetro d_{av} das parafinas pares com fase monoclinica ($n = 26$ e 28) é determinado a partir da estrutura atômica conhecida.

Fig. 94 - Plote do quadrado do fator de estrutura do diagrama de raio X de $C_{24}H_{50}$. As curvas são de um polinômio de quarto grau, obtidas através dos mínimos quadrados.

Com os valores de d_{av} , na fase cristalina e, supondo-se que $d_{av} = d_s$, obtêm-se a partir das constantes A_0 e A_1 , os parâmetros d_{av} e D_t para a fase rotatória. Os pré-requisitos para o cálculo destes parâmetros são mostrados na Tabela XX. A Fig. 95 mostra a evolução do parâmetro d_{av} com temperatura nas fases cristalina e rotatória. Como se observou nas parafinas ímpares, há uma constância de d_{av} com o aumento da temperatura, na fase

TABELA XX

Parâmetros estruturais e de desordem das parafinas pares

n	$L[\text{\AA}]$		$\Psi[^\circ]$		$S_{\vec{C}}[\text{\AA}^2]$		$\epsilon[e\text{\AA}^{-2}]$		$\eta_c[e\text{\AA}^{-3}]$		$d_{av}[\text{\AA}]$		$D_t[\text{\AA}]$
	C	R	C	R	C	R	C	R	C	R	C	R	
22	28,0	30,3	18,0	0	18,3	19,7	0,104	0,102	0,343	0,319	1,8	2,7	5,75
24	30,2	32,9	18,0	0	18,3	19,7	0,104	0,102	0,343	0,318	1,8	3,3	6,25
26 T	32,7	35,4	17,3	0	18,4	19,6	0,101	0,102	0,342	0,319	1,8	3,4	6,91
26 M	31,0	35,4	29,8	0	18,3	19,6	0,096	0,102	0,342	0,319	1,7	3,4	6,91
28	33,3	37,4	29,2	13,4	18,3	18,3**	0,097	0,102	0,343	0,319	1,7	2,8	7,25

L (espessura lamelar), Ψ (ângulo de inclinação molecular), $S_{\vec{C}}$ (área por cadeia perpendicular ao eixo $\vec{C}$), ϵ (densidade eletrônica por área entre lamelas), η_c (densidade eletrônica no interior da lamela), d_s (espaçamento médio entre lamelas) e D_t (parâmetro associado a deslocamentos moleculares longitudinais).

Fig. 95 - Plote da dependência de d_{av} e D_t com temperatura para as parafinas pares. D_t só é plotado na fase rotatória.

rotatória. Este fato indica que a maioria dos defeitos conformacionais moleculares são formados na transição de fase cristalina $\rightarrow$ rotatória. Mostra também o parâmetro D_t , associado ao segundo momento da função $\Delta\eta(z)$, somente para a fase rotatória, uma vez que não há boa precisão de D_t na fase cristalina. Observa-se que D_t aumenta em função da temperatura e do comprimento molecular. Há também, um decréscimo, no erro percentual estimado de D_t , com o aumento de n . Este decréscimo, porém, não é tão acentuado como os observados nas parafinas ímpares.

A Fig. 96 mostra a dependência de d_s , d_{av} e D_t com o comprimento molecular. A desigualdade d_s (igual à d_{av} na fase cristalina) $\rightarrow d_{av}$ (fase rotatória) é mantida para todos os compostos e é um fato esperado para sistemas contendo defeitos moleculares conformacionais (equação 34). A desigualdade $d_{av} < D_t$,

pode ser atribuída principalmente a movimentos moleculares longitudinais e que produzem um aumento no parâmetro D_t , da mesma forma que o observado para as parafinas ímpares.

Fig. 96 - Plote dos valores médios de D_t , d_{av} e d_s em função do comprimento molecular. As barras no parâmetro D_t correspondem aos máximos e mínimos.

Uma avaliação, embora grosseira, da concentração de defeitos nas parafinas pares, não é feita devido ao desconhecimento de suas estruturas atômicas da fase triclinica e, uma vez que d_s e ψ não são bem determinados, pequenos erros nestes induzem grandes variações nos valores de Δy e C_M .

Plotando-se num mesmo gráfico os valores de D_t obtidos nas parafinas ímpares e pares, Fig. 97, alguns fatos são revelados. As parafinas $C_{19}H_{40}$ e $C_{21}H_{44}$ (oscilação das moléculas) mostram um comportamento crescente de D_t . Da mesma forma ocorre com as demais parafinas, nas quais as moléculas giram ao redor de E_L . Portanto, há uma descontinuidade entre moléculas que oscilam

($C_{21}H_{44}$) e as que giram ($C_{22}H_{46}$). Isto significa que os deslocamentos longitudinais das moléculas estão correlacionados com a desordem orientacional das mesmas. Ainda, estes deslocamentos são máximos quando as moléculas giram ao redor de E_L . As parafinas com $n \leq 26$ formam camadas retangulares. As parafinas $C_{27}H_{56}$ e $C_{28}H_{58}$ formam camadas oblíquas. Embora com tipos de camadas diferentes, o comportamento crescente de D_t é o mesmo; este fato pode-se atribuir que em ambas as camadas as moléculas giram. Assim, pode-se afirmar que os deslocamentos longitudinais das moléculas aumentam linearmente com n .

Fig. 97 - Variação de D_t em função do comprimento molecular das parafinas ímpares e pares.

7.4.3 - Mistura Binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$

Um estudo similar ao feito com as parafinas ímpares e pares, no sentido de se determinar parâmetros relacionados com movimento molecular e defeitos intramoleculares, foi feito com uma concentração da mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$, cujos componentes têm a concentração, em peso, de 75% para a $C_{23}H_{48}$ e, conseqüentemente, 25% para a $C_{24}H_{50}$.

Esta mistura binária foi estruturalmente estudada (capítulo precedente) em diversas concentrações e um resumo pode ser visto no diagrama de fase mostrado na Fig. 82. Neste diagrama de fase pode-se observar o seguinte polimorfismo e características, para a concentração de 75% $C_{23}H_{48}$:

Cristalina $\rightarrow$ Rotatória I (R_I) $\rightarrow$ Rotatória II (R_{II})

ortorrômbica $\rightarrow$ ortorrômbica $\rightarrow$ hexagonal
primitiva face centrada (romboédrica)

$a/b = 1,52 \rightarrow 1,56 \text{ à } 1,69 \rightarrow \sqrt{3}$

sem movimento $\rightarrow$ oscilação $\rightarrow$ rotação de
de oscilação de $\vec{P}_m$ $\vec{P}_m$ (cilindros)

embora não havendo um estudo estrutural específico para esta concentração, os dados utilizados para a mesma, são obtidos de uma interpolação dos dados experimentais entre as concentrações de 70% $C_{23}H_{48}$ e 80% $C_{23}H_{48}$.

A Fig. 98 mostra três espectros obtidos da mistura (75%) $C_{23}H_{48}/(25\%) C_{24}H_{50}$, correspondendo às fases R_{II} , R_I e cristalina. A Fig. 99 mostra as curvas obtidas a partir das intensidades integradas das primeiras três reflexões e ajustadas segundo um polinômio de quarto grau. Os valores de $I(0)$ são constantes para as fases cristalina e R_{II} ; já para a fase intermediária R_I , a intensidade extrapolada à origem, aumenta com a elevação da temperatura.

Fig. 98 - Diagrama experimental de difração de raio X a baixo ângulo, da concentração de 75% de $C_{23}H_{48}$ da mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$. Cada curva corresponde a uma fase, cristalina (C), rotatória I (R_I) e rotatória II (R_{II}). As curvas estão deslocadas horizontalmente para fins de clareza.

O parâmetro d_s é obtido através da equação 27, onde $\psi = 0$ e L_K é uma média ponderada dos $L_K(23)$ e $L_K(24)$ de acordo com as respectivas concentrações. Os procedimentos para se obter os parâmetros d_{av} e D_t são aqueles descritos nas duas seções anteriores e suas evoluções com temperatura são mostradas na Fig. 100. Neste gráfico plota-se também a razão a/b e a espessura de camada (L), para fins comparativos.

Os parâmetros L e d_{av} têm comportamentos semelhantes, isto é, praticamente constantes nas fases cristalina e R_{II} , au-

Fig. 99 - Plote do quadrado do fator de estrutura dos diagramas de raio X da mistura C₂₃H₄₈(75)/C₂₄H₅₀(25). As curvas são de um polinômio de quarto grau, traçadas através dos mínimos quadrados.

mentam linearmente na fase R_I e uma clara descontinuidade na temperatura de transição R_I → R_{II} para L; ao passo que d_{av} simplesmente deixa de crescer, estabilizando-se.

O parâmetro D_t cresce com o aumento do movimento molecular longitudinal. Sua dependência com temperatura é similar àquela da razão a/b. D_t aumenta com a elevação da temperatura no domínio da fase R_I, até a transição R_I → R_{II} e permanece constante no domínio térmico de estabilidade da fase R_{II}.

Baseados na dependência de a/b e D_t com a temperatura, uma correlação entre a oscilação angular de $\vec{P}_m$ e o movimento longitudinal das moléculas pode ser sugerida. Isto significa que

Fig. 100 - Plote em função da temperatura de $|a|/|b|$, L , D_t e d_{av} .

o aumento na amplitude angular de oscilação do plano molecular com a elevação da temperatura, é acompanhado por um aumento no deslocamento molecular longitudinal médio. Esta correlação era esperada, desde que o aumento na amplitude de oscilação angular das moléculas ao redor de seu eixo longo (aumento de ϕ , veja Capítulo III), produz expansão lateral. Conseqüentemente, a diminuição da interação de van der Waals lateral entre moléculas, conduz a um maior deslocamento molecular longitudinal. Na tempera-

tura da transição $R_I \rightarrow R_{II}$, a amplitude das oscilações angulares alcançam seu máximo (começa a rotação molecular) e, portanto, o deslocamento longitudinal das moléculas alcança o limite superior.

O aumento na amplitude das oscilações e deslocamentos longitudinais das moléculas com temperatura, está também correlacionado com a dependência da temperatura do parâmetro d_{av} . Assumindo-se que $d_{av} = d_s$ na fase cristalina, pode-se concluir que acima da transição cristalina $\rightarrow R_I$, uma fração de moléculas tem defeitos "kink". A fração de moléculas com "kink" aumenta com a temperatura e alcança o máximo na temperatura da transição $R_I \rightarrow R_{II}$. Portanto a formação de defeitos "kink" nas moléculas de parafina parece ser produto de desordens orientacionais e de deslocamentos moleculares.

A dependência com temperatura do espaçamento longo L , pode ser explicado pela variação da interpenetração dos grupos terminais das moléculas, entre camadas vizinhas. Esta interpenetração é facilitada devido à orientação e menor desordem das moléculas na fase cristalina. Na fase R_I , o aumento das oscilações angulares das moléculas é acompanhado pelo contínuo decréscimo da interpenetração de camadas e, conseqüentemente, um aumento de L . A rotação livre das moléculas na fase R_I , produz um menor grau de interpenetração e um maior espaçamento L , o qual torna-se independente da temperatura.

7.5 - Discussão dos Resultados

Além da desordem orientacional, previamente reportada no Capítulo III, as fases rotatórias das parafinas ímpares com $19 \leq n \leq 27$ exibem clara evidência de defeitos conformacionais intramoleculares e movimento molecular longitudinal^{60,61}.

Os principais fatos destas desordens estruturais a par

tir dos resultados experimentais de difração de raio X a baixo ângulo, são:

- a) Os defeitos conformacionais das moléculas são principalmente formados (ou exclusivamente) na temperatura da transição cristalina $\rightarrow$ rotatória.
- b) A concentração de defeitos intramoleculares é maior nas parafinas com maior comprimento molecular mostrando uma variação linear.
- c) O movimento molecular longitudinal aumenta insignificativamente na temperatura da transição cristalina $\rightarrow$ rotatória.
- d) Amplitude do movimento molecular longitudinal é maior à medida que n aumenta.
- e) A amplitude dos deslocamentos moleculares longitudinais e a concentração de defeitos (descritos nos itens c e d) estão correlacionados.
- f) As amplitudes do movimento longitudinal aumentam com temperatura dentro do domínio de estabilidade da fase rotatória e mostra uma correlação qualitativa com o contínuo aumento da desordem orientacional, citada no Capítulo III e proposta também por G. Ungar⁵³.

Com estes resultados, reforça-se a idéia de que a desordem nas parafinas ímpares aumenta à medida que n também aumenta. Este fato pode produzir alterações estruturais nas parafinas com $n > 26$. A amplitude do deslocamento longitudinal e a alta concentração de defeitos "kink", na parafina $C_{27}H_{56}$, provocam alterações na simetria molecular média. Estas mudanças podem ser suficientes para destruir o espelho plano perpendicular ao eixo longo. O abaixamento na simetria molecular permite moléculas inclinadas na estrutura da fase rotatória, a qual torna-se triclinica ou monoclinica para $n > 26$.

Estes resultados para as parafinas ímpares tem sido confirmado em experiência de espalhamento quase elástico de nêutrons⁴⁹, na qual se supôs a existência de distorções moleculares, movimentos longitudinais e um aumento na desordem com o aumento do comprimento molecular e a temperatura.

Portanto, a correlação entre a desordem molecular orientacional, movimento longitudinal e defeitos intramoleculares é uma evidência clara, obtida a partir dos resultados experimentais.

As parafinas pares evidenciam alguns resultados semelhantes àqueles concluídos para as parafinas ímpares. Os itens a, c e d são resultados comuns para as parafinas ímpares e pares. Quanto ao item b, não há uma avaliação, embora grosseira, da concentração, C_M , de defeitos intramoleculares, devido ao desconhecimento da estrutura atômica da fase cristalina ($n = 22, 24$ e 26) e, conseqüentemente, o desconhecimento do parâmetro d_{av} , nesta fase. No entanto, pode-se concluir que no domínio térmico da fase rotatória há constatação de defeitos "kink" e ao que tudo indica, a concentração destes defeitos aumenta com n , veja Fig. 92. Em relação ao item e, a correlação entre a amplitude dos deslocamentos moleculares longitudinais e a concentração de defeitos (descritos nos itens c e d) é bastante evidente, veja Fig. 91.

As amplitudes do movimento molecular longitudinal aumentam com temperatura no domínio da fase rotatória, onde a desordem orientacional alcança o máximo, isto é, rotação livre das moléculas ao redor de seus eixos longos, E_L (caso das parafinas com $n = 22, 24$ e 26). Com esta rotação as moléculas adquirem um espelho plano perpendicular a E_L . Portanto, as parafinas pares passam de um estado suposto sem desordem orientacional (fase cristalina) a outro orientacionalmente desordenado e sem estado intermediário com desordem parcial, como ocorre com as parafinas ímpares (fase R_I) com $n \leq 25$. A parafina $C_{28}H_{58}$ não incorpora o

espelho plano perpendicular a E_L , quando da transição de fase cristalina $\rightarrow$ rotatória; talvez pelas mesmas razões que as citadas para a parafina $C_{27}H_{56}$.

O estudo com difração de raio X, da mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$, fornece a dependência com temperatura dos parâmetros de rede (veja Capítulo VI) e de desordem. Este estudo possibilitou correlacionar a estrutura média e a desordem molecular nas três fases sólidas⁶². Os principais aspectos dessas correlações:

- i) Na fase cristalina, as amplitudes das oscilações angulares das moléculas e as de deslocamento longitudinal das mesmas, são muito baixos e essencialmente independentes da temperatura.
- ii) Na fase R_I , as oscilações angulares e os deslocamentos longitudinais têm amplitudes elevadas, as quais, bem como a fração de moléculas com defeitos "kink", aumentam continuamente com a temperatura.
- iii) Na fase R_{II} , os parâmetros estruturais e os de desordem, veja Fig. 100, alcançam um valor constante e máximo.
- iiii) A medida que a temperatura aumenta há um decréscimo na interpenetração molecular na interface lamelar.

Todos os parâmetros plotados na Fig. 100 exibem uma clara descontinuidade na temperatura da transição cristalina $\rightarrow R_I$. O mesmo não ocorre na transição de fase $R_I \rightarrow R_{II}$, exceto para a razão a/bcL . Estes fatos reforçam a evidência de correlação entre a amplitude de oscilação angular das moléculas e o grau de interpenetração das mesmas na interface de camadas vizinhas.

Dois fatos, não observados até então em compostos puros, devem ser mencionados, relativos aos parâmetros de desordem: Um refere-se à variação da distância média entre moléculas, d_{av} . No domínio de temperatura da fase rotatória I, R_I , da mistura

$C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$, este parâmetro aumenta com temperatura; o mesmo se observa com a espessura lamelar L . O outro fato reside na saturação dos parâmetros d_{av} e D_t na temperatura da transição de fase $R_I \rightarrow R_{II}$.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES

Os estudos encontrados na literatura a respeito das parafinas normais, referiam-se a um composto apenas, ou por vezes, a alguns deles. Até nos primeiros trabalhos publicados, de Müller^{1,2,3,4}, que abrangiam um número maior de parafinas, não se havia feito um estudo estrutural da série parafínica (C_nH_{2n+2}) que envolvesse uma série de compostos em função da temperatura e evolução dos parâmetros de rede em cada modificação estrutural observada.

Este trabalho experimental se consagrou, essencialmente, ao estudo das estruturas médias das diversas formas exibidas pelas parafinas com $17 \leq n \leq 34$ (exceto as com $n = 30, 31$ e 33) e, também, ao estudo de desordens estruturais nos compostos com $19 \leq n \leq 28$, que exibem a fase rotatória. A constatação destas desordens só havia sido feita em uma única parafina, a $C_{33}H_{68}$ ²⁰.

Neste trabalho se tratou de encontrar uma evolução estrutural coerente com n , e verificar, ainda, se as desordens estruturais variam com o comprimento molecular. Tais objetivos referem-se à fase rotatória, cujo estudo se tem como meta principal.

A partir de dados experimentais com difração de raio X e ATD, o diagrama de fase obtido para o conjunto de parafinas em questão, é mostrado na Fig. 101. Neste diagrama, os valores das temperaturas de transição de fase da $C_{29}H_{60}$, são os da literatura⁵, uma vez que o grau de pureza da amostra não era boa. Porém, a estrutura de cada fase pode ser observada nos diagramas de difração de raio X. Os dados da parafina $C_{30}H_{62}$ são incluídos neste diagrama, já que seu estudo estrutural foi feito, mas sem os

acompanhamentos da evolução dos parâmetros de rede com temperatura.

Fig. 101 - Diagrama de fase dos compostos parafínicos estudados. As temperaturas de transição de fase são obtidas da ATD.

8.1 - Fase Cristalina

Apesar de o estudo da fase cristalina não ser o objetivo deste trabalho, as estruturas médias desta fase foram determinadas com o intuito de melhor compreender a transição de fase cristalina → rotatória. Concordando com a literatura^{5,18}, a es-

estrutura das parafinas ímpares diferem daquelas observadas nas pares. Este fato concorda com as restrições impostas pela simetria molecular, veja Fig. 2.

8.1.1 - Parafinas Ímpares

As parafinas ímpares exibem um comportamento estrutural com n muito uniforme; portanto a fase cristalina das mesmas, apresenta as seguintes características principais:

- estrutura com rede de Bravais ortorrômbica primitiva;
- estrutura de camada dupla, isto é, o parâmetro $|c|$ corresponde a dois comprimento de molécula;
- os parâmetros $|a|$, $|b|$ e $|c|$ permanecem praticamente constantes com o aumento da temperatura, veja Fig. 35;
- os elementos de simetria desta estrutura são aqueles contidos no grupo espacial P_{cam} , veja Fig. 34;
- cada cela contém 4 moléculas, as quais conservam seu espelho plano próprio m_n ;
- as moléculas estão estáticas, isto é, com desordem dinâmica desprezível (oscilação do plano molecular ao redor do eixo longo, ou deslocamentos moleculares longitudinais).

8.1.2 - Parafinas Pares

Ao contrário das parafinas ímpares, a estrutura média das parafinas pares não é uniforme a medida que n aumenta. Para as parafinas pares com $n = 18, 20, 22$ e 24 , as características estruturais principais são:

- estrutura com rede de Bravais triclinica;
- cada cela contém uma molécula, a qual conserva seu

centro de inversão;

- os parâmetros $|a|$, $|b|$ e $|c|$ permanecem praticamente constantes com a elevação da temperatura. Veja Fig. 50. Os ângulos α e γ crescem e o β varia moderadamente de um composto a outro, Fig. 51.

A parafina $C_{26}H_{54}$ exhibe simultaneamente a fase triclinica acima e a monoclinica encontrada na $C_{28}H_{58}$, que é caracterizada por:

- estrutura monoclinica;
- os parâmetros $|a|$, $|b|$, $|c|$ e o ângulo permanecem constantes com o aumento da temperatura;
- grupo espacial P_{21}/b , com 4 moléculas por cela unitária;
- estrutura de camada dupla, onde as moléculas conservam seus centros de inversão.

Esta mesma estrutura monoclinica é observada na parafina $C_{34}H_{70}$ a partir da temperatura de $36^{\circ}C$. Nesta parafina observa-se alguns fatos particulares:

- de $30^{\circ}C$ à $36^{\circ}C$, a estrutura é ortorrômbica, semelhante àquela determinada para as parafinas ímpares;
- de $36^{\circ}C$ à $57^{\circ}C$, coexistem as fases ortorrômbica e a monoclinica, descritas acima;
- além de $57^{\circ}C$ e até a transição cristalina $\rightarrow$ rotatória, a estrutura é monoclinica;
- entre as temperaturas de $36^{\circ}C$ a $57^{\circ}C$, há uma evolução contínua da fase ortorrômbica à monoclinica.

A parafina $C_{32}H_{66}$ exhibe uma fase monoclinica diferente da descrita acima, com as seguintes diferenças:

- estrutura com rede monoclinica. Comparando-se com a fase monoclinica anterior, há uma inversão nos parâmetros $|a|$ e $|b|$ e, as moléculas estão menos incli

nadas em relação à superfície lamelar.

Do que foi apresentado até aqui, vê-se que a estrutura das parafinas pares na fase cristalina modifica-se à medida que n aumenta. Esta evolução nos compostos estudados pode ser resumida em: triclínica ($n = 18, 20, 22, 24$ e 26) $\rightarrow$ monoclínica com $\beta \approx 61^\circ$ ($n = 26, 28$ e 30) $\rightarrow$ monoclínica com $\beta \approx 86^\circ$ ($n = 32$) $\rightarrow$ ortorrômbica e monoclínica com $\beta \approx 61^\circ$ ($n = 34$). Diagrama da parafina $C_{40}H_{82}$ têm evidenciado a estrutura ortorrômbica, na fase cristalina. Estes fatos induzem à conclusão de que as moléculas das parafinas pares tendem a formar camadas retangulares à medida que n aumenta.

O estudo estrutural das parafinas pares carece de uma determinação da estrutura atômica, tanto das com fase triclínica, como das modificações monoclínicas. É bastante interessante, também, obter-se a estrutura atômica de uma parafina par com estrutura média ortorrômbica. A falta destas estruturas atômicas tem dificultado a determinação do parâmetro d_{av} na fase cristalina.

Na parte deste trabalho, que se refere ao estudo de desordens estruturais, supõe-se que a fase cristalina esteja livre de desordens, ou seja, sem deslocamentos longitudinais ou de defeitos intramoleculares apreciáveis.

8.2 - Fase Rotatória

Em trabalhos precedentes afirmava-se que a estrutura da fase rotatória das parafinas era hexagonal e apenas alguns autores^{4,18,19} discordavam desta afirmação, mas sem serem conclusivos em relação à estrutura desta fase.

A Fig. 102 mostra mais claramente o diagrama de fase correspondente à fase rotatória. Neste gráfico, estão também descritas as principais características de cada uma das fases.

Fig. 102 - Diagrama de fase, ressaltando a fase rotatória. Os retângulos evidenciam as principais características de cada fase. O código de símbolos da Fig. 101 é o mesmo para este gráfico.

8.2.1 - Fase Rotatória I, R_I

A fase R_I só é exibida pelos compostos ímpares com $17 \leq n \leq 25$. O trabalho de G. Ungar⁵³ tem mostrado que parafinas com $n \leq 15$, também exibem esta fase. Antes do relato das principais características da fase R_I , deve-se atentar às alterações

estruturais que ocorrem na temperatura da transição de fase cristalina $\rightarrow R_I$, que são:

- a estrutura passa de ortorrômbica primitiva à outra ortorrômbica com cela F, isto é, com todas as faces centradas;
- os parâmetros de rede e a razão $|a|/|b|$ sofrem descontinuidades como mostra a Fig. 38. Consequentemente, a densidade cristalográfica cai bruscamente;
- a transição de fase cristalina $\rightarrow R_I$, é uma transição de fase de primeira ordem;
- observa-se um decréscimo no fator Debye-Waller.

Com relação às desordens estruturais deve-se mencionar:

- os parâmetros de desordem d_{av} e D_t são descontínuos nesta transição de fase, Fig. 90;
- o plano molecular $\vec{P}_m$, Fig. 42 começa a oscilar ao redor do eixo longo E_L (desordenamento orientacional);
- deslocamentos moleculares longitudinais, os quais são conseqüentes das oscilações moleculares;
- os defeitos intramoleculares (defeitos kinks) são principalmente (ou exclusivamente) formados durante esta transição de fase.

Dentro do domínio térmico de estabilidade da fase R_I , alguns fatos podem ser ressaltados:

- a estrutura é ortorrômbica (pseudo-hexagonal) com cela F;
- o grupo espacial correspondente é o F_{m2m} , com 4 moléculas por cela unitária;

Com o aumento da temperatura observa-se:

- uma variação dos parâmetros $|a|$ e $|b|$, sendo que o primeiro expande-se e o segundo se contrai. O parâmetro $|c|$ permanece praticamente constante;

- a razão $|a|/|b|$ cresce parabolicamente, indicando que a estrutura aproxima-se cada vez mais da hexagonal, veja Fig. 36;
- a densidade cristalográfica decresce lentamente, Fig. 37;
- a amplitude de oscilação das moléculas aumenta em função da temperatura, num composto e, também cresce em função de n . Conseqüentemente, os deslocamentos moleculares longitudinais (relacionado com o parâmetro de desordem D_t), também aumentam.

Do conjunto de parafinas ímpares com $17 \leq n \leq 25$, apenas as $C_{23}H_{48}$ e $C_{25}H_{52}$ exibem a fase rotatória II, R_{II} . Estas parafinas passam pela transição de fase $R_I \rightarrow R_{II}$ e as demais passam para a fase líquida. As parafinas com $n = 17, 19$ e 21 , fundem-se antes que a amplitude de oscilação das moléculas atinja o limite máximo (rotação das moléculas). Já nas $C_{23}H_{48}$ e $C_{25}H_{52}$ a amplitude de oscilação atinge o máximo e as moléculas começam a girar ao redor de seus eixos longos E_L , sem que haja a fusão, passando à fase rotatória II.

8.2.2 - Fase Rotatória II, R_{II}

Na temperatura da transição de fase $R_I \rightarrow R_{II}$, as seguintes alterações são observadas:

- as moléculas passam de uma amplitude de oscilação máxima à rotação e, conseqüentemente, a uma estrutura hexagonal;
- os parâmetros de rede sofrem pequenas descontinuidades, mais significativas na razão $|a|/|b|$, que passa de $\sim 1,69$ (R_I) para $\sqrt{3}$ (R_{II}), veja Fig. 36;
- o fator Debye-Waller é mais fraco que na fase ante-

rior (R_I);

- portanto, a transição $R_I \rightarrow R_{II}$ caracteriza uma fraca transição de fase de primeira ordem, veja Fig. 28.

A estrutura da fase R_{II} , dentro de seu domínio térmico, pode ser singularizada pelas características seguintes:

- as moléculas giram ao redor de E_L , formando cilindros, os quais proporcionam a formação de uma estrutura hexagonal (romboédrica) com camada tripla, veja Fig. 45;
- o grupo espacial R_{3m} , com multiplicidade 3, é o mais compatível para descrever esta estrutural hexagonal;
- os parâmetros de rede permanecem constantes e a distância entre moléculas é de $\sim 4,77 \text{ \AA}$;
- os deslocamentos moleculares longitudinais e os defeitos "kinks" são as desordens estruturais constatadas nesta fase.

Estas duas parafinas ímpares evoluem da fase R_{II} à fase isotrópica. Esta transição de fase $R_{II} \rightarrow$ líquida, também é exibida pelas parafinas pares com $n = 22, 24$ e 26 . Estas três parafinas exibem na fase rotatória, as mesmas características observadas na fase R_{II} . Portanto estas parafinas pares passam pela transição cristalina $\rightarrow R_{II}$, a qual implica em maiores alterações estruturais. Nas parafinas ímpares tem-se a transição cristalina (ortorrômbica primitiva) $\rightarrow R_I$ (ortorrômbica F); já nas parafinas pares, cristalina (triclínica) $\rightarrow R_{II}$ (hexagonal).

Observando-se o diagrama de fase, Fig. 102, a linha A intercepta a linha de fronteira entre as fases rotatória e líquida, antes da parafina $C_{21}H_{44}$. Este fato significa que os compostos com $n = 18$ e 20 exibem a transição cristalina $\rightarrow$ líquida e as ímpares $n \leq 21$ a R_I , líquida.

A linha B define duas regiões bem distintas na fase rotatória e também na fase cristalina, para as parafinas pares. Es

ta última fase corresponde à mudança da forma triclinica para a monoclinica. Para a fase rotatória, a linha B, determina duas regiões com características bem diferentes: na região anterior, $n \leq 26$, a espessura lamelar corresponde ao comprimento molecular, formando camadas retangulares. Na região posterior, $n \geq 27$, a espessura lamelar é menor que o comprimento molecular, veja Fig. 72. Este fato implica na formação de camadas oblíquas. No entanto, a origem desta fronteira ainda não tem sido esclarecida. Portanto, a linha B divide a fase rotatória em duas regiões quanto ao tipo de camada. A região anterior ($n \leq 26$), camadas retangulares e, a região posterior ($n \geq 27$), camadas oblíquas.

8.2.3 - Fase Rotatória III, R_{III}

A transição de fase cristalina $\rightarrow R_{III}$ é exibida por todos os compostos estudados com $n > 26$, exceto para o composto $C_{28}H_{58}$. Provavelmente, a partir da parafina $C_{31}H_{64}$, todas as demais exibam somente a fase R_{III} . Embora não se tenha podido determinar os parâmetros de rede, devido ao reduzido número de reflexões (decorrente do elevado grau de desordem), acredita-se que a transição cristalina $\rightarrow R_{III}$, seja uma transição de fase de primeira ordem.

A identificação das características estruturais da fase R_{III} , foi obtida analisando os diagramas de pó, veja Fig. 66. A partir destes diagramas e do encurtamento da espessura lamelar durante a transformação cristal $\rightarrow R_{III}$, algumas conclusões podem ser estabelecidas:

- a rede cristalográfica é triclinica (os parâmetros de rede não foram determinados);
- as moléculas giram ao redor de seu eixo longo como na fase R_{II} .
- na parafina $C_{27}H_{56}$, pode-se afirmar que a formação

de defeitos "kinks" ocorre principalmente (ou exclusivamente) durante a transição cristalina $\rightarrow R_{III}$;

- nesta fase as moléculas efetuam deslocamentos longitudinais de amplitude importante, veja Fig. 91 (esta conclusão só é válida para a parafina $C_{27}H_{56}$).

Nos demais compostos que mostram a fase R_{III} , não foi feito o estudo de desordem estrutural.

Como foi mencionado acima, provavelmente os compostos com $n \geq 31$ passam da fase R_{III} à fase líquida. Já os com $27 \leq n < 31$, exibem uma nova fase, denominada Rotatória IV.

8.2.4 - Fase Rotatória IV, R_{IV}

Com excessão da parafina $C_{28}H_{58}$, que exhibe a transição de fase cristalina $\rightarrow R_{IV}$, as demais ($27 \leq n < 31$) definem uma curva C de fronteira entre as fases R_{III} e R_{IV} , veja Fig. 102. A transição cristalina $\rightarrow R_{IV}$ é uma transição de fase de primeira ordem. As possíveis descontinuidades de parâmetros não são avaliadas, já que os parâmetros de rede da simetria monoclinica, observados na fase R_{IV} , não foram determinados, pelas mesmas razões que não se determinou os da fase R_{III} . A identificação de simetria monoclinica na fase R_{IV} , também tem origem no relevamento densitométrico de diagramas de pó, Fig. 71 e no encurtamento da espessura lamelar.

A transição de fase $R_{III} \rightarrow R_{IV}$ (triclinica $\rightarrow$ monoclinica) envolve pequena energia já que não é ela perceptível nas curvas de ATD. No entanto a fase monoclinica, R_{IV} , é caracterizada por:

- estrutura monoclinica, desconhecendo-se as dimensões da cela unitária;
- as moléculas giram ao redor de seu eixo longo;
- as desordens estruturais da parafina $C_{28}H_{58}$, são as

mesmas mencionadas para a $C_{27}H_{56}$.

Na Fig. 102, a curva D representa a fronteira entre as fases cristalina e rotatória, das parafinas pares.

Conforme foi visto nestes dois últimos itens, as fases R_{III} e R_{IV} carecem de uma determinação mais pormenorizada de sua estrutura. Para melhor caracterizar estas duas fases, faz-se necessária uma investigação através da qual se determinaria definitivamente as intersecções das curvas C e D.

8.3 - Mistura Binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$

O estudo estrutural da mistura binária $C_{23}H_{48}/C_{24}H_{50}$, objetiva verificar o quanto é alterada a estrutura de um composto puro, com a presença de pequenas quantidades de uma parafina vizinha (a impureza mais provável, durante um processo de purificação). Portanto, a escolha destas parafinas vizinhas é reforçada pelo seu rico polimorfismo, isto é, o $C_{23}H_{48}$ com a sequência de fases cristalina (ortorrômbica primitiva) $\rightarrow R_I$ (ortorrômbico F) $\rightarrow R_{II}$ (hexagonal) $\rightarrow$ líquida e a $C_{24}H_{48}$ com, cristalina (triclínica) $\rightarrow R_{II}$ (hexagonal) $\rightarrow$ líquida. O estudo desta mistura tem ressaltado alguns fatos interessantes:

- não foi detectada qualquer estrutura nova, além das aquelas observadas nos compostos puros. Encontrou-se, sim, regiões de coexistência de fases estruturais, veja diagrama de fase, Fig. 82;
- pequenas quantidades da parafina vizinha, não alteram a estrutura do composto puro.
- há uma predominância significativa da estrutura da parafina ímpar sobre a da par;
- um aumento do domínio térmico da fase R_I , nas concentrações medianas;
- a espessura das camadas aumentam linearmente com a

concentração de $C_{24}H_{50}$, Fig. 83;

- pequenas quantidades da parafina vizinha (impurezas) alteram significativamente as temperaturas de transição de fase, Fig. 82;
- há uma correlação entre a elevação de temperatura e o aumento da amplitude das oscilações das moléculas, conseqüentemente ocorrem maiores deslocamentos moleculares longitudinais e, maior fração de moléculas com defeitos "kink". Assim, a formação de defeitos "kink", nas moléculas, parece ser produto de desordens orientacionais.

Com os resultados desta mistura, fica a disposição imediata de se obter resultados (sugestão de trabalhos futuros) de misturas como: parafinas par com par, vizinhas; ímpar com ímpar, vizinhas também. Seria interessante investigar as misturas binárias $C_{25}H_{52}/C_{28}H_{58}$ e $C_{25}H_{52}/C_{27}H_{56}$, porque estariam envolvidas as fases R_{III} e R_{IV} , das quais se carece de informações estruturais.

8.4 - Desordens Estruturais

Além da agitação térmica, observada nos diagramas de monodomínio, Fig. 30, o modelo estrutural proposto para a fase rotatória está baseado na desordem orientacional (oscilação do plano molecular ao redor de seu eixo longo). Da investigação de desordens, feita no capítulo precedente, pode-se concluir, principalmente:

- a oscilação (na fase R_I) e a rotação (nas fases R_{II} , R_{III} e R_{IV}) do plano molecular ao redor do eixo longo, implicam em deslocamentos moleculares longitudinais, relacionado com o parâmetro D_t , o qual aumenta com n , veja Fig. 97;
- os deslocamentos moleculares longitudinais são mais

pronunciados nos compostos com moléculas mais longas, provavelmente crescendo mais rapidamente nos compostos que exibem a fase R_{II} (rotação molecular), Fig. 97;

- os defeitos intramoleculares ou "kinks" (possivelmente consequência das desordens orientacionais) são principalmente (ou exclusivamente) formados na temperatura em que ocorre a transição cristalina rotatória;
- a concentração de defeitos intramoleculares (avaliada nas parafinas ímpares, Fig. 92) aumenta linearmente com n .

Estes resultados, obtidos nos compostos com $19 \leq n \leq 28$ e que exibem a fase rotatória, sugerem de imediato as mesmas investigações em compostos com $n > 28$; até a parafina com $n \approx 44$, já que a partir desta, não se observa mais a fase rotatória. Isto completaria o estudo destes tipos de desordens na fase rotatória, das cadeias parafínicas mais longas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MÜLLER, A., Proc. Roy. Soc., A114, 542-60 (1927).
2. MÜLLER, A., Proc. Roy. Soc., A120, 437-59 (1928).
3. MÜLLER, A., Proc. Roy. Soc., A127, 417-32 (1930).
4. MÜLLER, A., Proc. Roy. Soc., A138, 514-30 (1932).
5. BROADHURST, M.G., J. Res. Natl. Stand. Sect., A66, 241-49 (1962).
6. de GENNES, P.G., The Physics of liquid crystals. Claredon, Oxford, 1974.
7. CHAPMAN, D. & WALLACH, D.F.H., Biological Membranes. Academic, London, 1968, 1973, Vols. I e II.
8. HOWELL, S.H. & MOUDRIANAKIS, E.N., J. Mol. Biol., 27, 323-333 (1967).
9. TARDIEU, A. & LUZZATI, V., J. Mol. Biol., 75, 711-33 (1973).
10. EKWALL, P., Advances in Liquid Crystals. Vol. I, Academic Press New York, (1975).
11. UBBELOHDE, A.R., Trans. Faraday Soc., 34, 282-99 (1938).
12. MAZEE, W.M., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 67, 197-213 (1948).
13. SCHAEFFER, A.A., BUSO, C.J., SMITH, A.E. & SKINNER, L.B., J. Am. Chim. Soc., 77, 2017-19 (1955).
14. SMITH, A.E., J. Chim. Phys., 21, 2229-31 (1953).
15. SHEARER, H.M.M. & VAND, V., Acta Cryst., 9, 379-84 (1956).
16. TEARE, P.W., Acta Cryst., 12, 294-300 (1959).
17. KITAIGORODSKII, A.I., Application of Close-Packing Theory to Organic Crystals.
18. MNYUKH, Y.V., J. Phys. Chem. Sol., 24, 631-40 (1963).
19. LARSSON, K., Nature, 13, 383-4 (1967).
20. PIESCZEK, W., STROBL, G.R. & MALZAHN, Acta Cryst., B30, 1278-88 (1974).
21. FINKE, H.L., GROSS, M.E., WADDINGTON, G. & HUFFMAN, H.M., J. Am. Chem. Soc., 76, 333 (1954).

22. MAZEE, W.M., Anal. Chim. Acta, 17, 97-106 (1957).
23. LÜTH, H. & NYBURG, S.C., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 27, 337-57 (1974).
24. BROADHURST, M.G., J. Chem. Phys., 36, 2578-82 (1962).
25. CHAPMAN, D. & WHITTINGTON, S.G., Trans. Faraday Soc., 60, 1369 (1964).
26. McCLURE, D.W., J. Chem. Phys., 49, 1830-9 (1968).
27. KOBAYASHI, M., J. Chem. Phys., 68, 145-51 (1978).
28. ISHINABE, T., J. Chem. Phys., 71, 353-58 (1980).
29. BLASENBREY, V.S. & PECHHOLD, W., Rheol. Acta, 6, 174-83 (1967).
30. ANDREW, E.R., J. Chem. Phys., 18, 607-18 (1950).
31. STOHRER, M. & NOACK, F., J. Chem. Phys., 67, 3729-38 (1977).
32. BARNES, J.D., J. Chem. Phys., 58, 5193-201 (1973).
33. BLOOR, D., BONSOR, D.H., BATCHELDER, D.N. & WINDSOR, C.G., Mol. Phys., 34, 939-46 (1977).
34. BONSOR, D.H., J. Chem. Phys., 62, 576-78 (1979).
35. EWEN, B., STROBL, G.R. & RICHTER, D., Faraday Disc. Chem. Soc., 69, 19-31 (1980).
36. SNYDER, R.G. & SCHACHTSCHNEIDER, J.R., Spectrochimica Acta, 19, 81-116 (1962).
37. SNYDER, R.G., J. Chem. Phys., 47, 1316-60 (1967).
38. CASAL, H.L., MANTSCH, H.H. & CAMERON, D.G., J. Chem. Phys. 77(6), 2825-30 (1982).
39. BARNES, J.D. & FANCONI, B.M., J. Chem. Phys., 56, 5190-92 (1972).
40. ZERBI, G., GUSSONI, M., MAGNI, R., MORITZ, K.H., BIGOTTO, A., DIRLIKOV, S., J. Chem. Phys., 75, 3175 (1981).
41. MARONCELLI, M., QI, S.P., STRAUSS, H.L. & SNYDER, R.G., (a ser publicado).
42. GUINIER, A., Theorie et Technique de la Radio-cristallographie. Dunod, 1956.

43. BUERGER, M.J., The precession methods. John Wiley & Sons, New York (1964).
44. BLAZEK, A., Thermal Analysis. Van Nostrand Reinhold Company LTD, London, Cap. V (1974).
45. DOUCET, J., Doctorat d'Etat. Université Paris-Sud (1978).
46. DOUCET, J., J. Physique, 40, L-185-87 (1979).
47. DOUCET, J., DENICOLÓ, I. & CRAIEVICH, A., J. Chem. Phys., 75, 1523 (1981).
48. DOUCET, J., DENICOLÓ, I., CRAIEVICH, A. & COLLET, A., J. Chem. Phys., 75, 5125 (1981).
49. McMAHON, P.E., McCULLOUGH, R.L. & SCHLEGEL, A.A., Appl. Phys., 38, 4123 (1967).
50. EWEN, B., FISCHER, E.W., PIESCZEK, W. & STROBL, G., J. Chem. Phys., 61, 5265-71 (1974).
51. DOUCET, J. & DIAMOUX, A.J., J. Chem. Phys. (a ser publicado).
52. DOUCET, J., J. Chem. Phys. (a ser publicado).
53. UNGAR, G., J. Phys. Chem., 87, 689-95 (1983).
54. MÜLLER, A. & LONSDALE, K., Acta Cryst., 1, 129-31 (1948).
55. DEBREUIL, B.S. & de BROGLIE, M.L., Séance, 20, 2907-909, (1958).
56. DENICOLÓ, I., DOUCET, J. & CRAIEVICH, A.F., J. Chem. Phys., 78, 1465 (1983).
57. DOUCET, J., DENICOLÓ, I., CRAIEVICH, A.F. & GERMAIN, C., J. Chem. Phys., 80(4), 1647-51 (1984).
58. DENICOLÓ, I., CRAIEVICH, A.F. & DOUCET, J., J. Chem. Phys., 81(12), 6200-3 (1984).
59. STROBL, G., EWEN, B., FISCHER, E.W. & PIESCZEK, W., J. Chem. Phys., 61, 5257-64 (1974).
60. CRAIEVICH, A.F., DENICOLÓ, I. & DOUCET, J., Phys. Rev. (a ser publicado).

61. CRAIEVICH, A.F., DOUCET, J. & DENICOLÓ, I., (a ser publicado).
62. CRAIEVICH, A.F., DOUCET, J. & DENICOLÓ, I., (a ser publicado).