

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICA  
PÓS - GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS SAIS CLORETO DE  
POTÁSSIO E CLORETO DE CÉSIO NA FORMAÇÃO DE  
FASES LÍQUIDO-CRISTALINAS MICELARES DA MISTURA  
BINÁRIA AMÔNIO PENTADEC AFLUOROCTANOATO/ÁGUA

Dissertação

Submetida ao curso de Pós-graduação em Física  
para obtenção do título de Mestre

MÁRCIO HIGINO DA SILVA

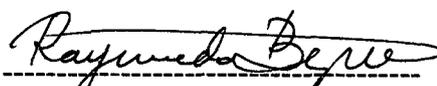
Florianópolis Dezembro/2001

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS SAIS CLORETO DE POTÁSSIO E  
CLORETO DE CÉSIO NA FORMAÇÃO DE FASES  
LÍQUIDO-CRISTALINAS MICELARES DA MISTURA BINÁRIA AMÔNIO  
PENTADECAFLUOROOCANOATO / ÁGUA.**

Márcio Higino da Silva

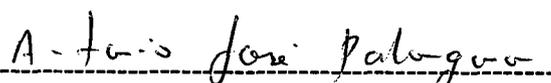
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título **MESTRE EM FÍSICA**, com especialização em Fluidos Complexos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação.

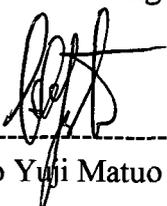
  
Prof. Dr. Gerson Renzetti Ouriques  
( Orientador )

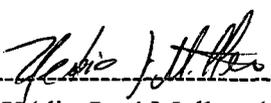
  
Prof. Dr. Raymundo Baptista  
( Coordenador do Curso )

**BANCA EXAMINADORA**

  
Prof. Dr. Gerson Renzetti Ouriques  
( Presidente )

  
Prof. Dr. Antônio José Palangana ( UEM )

  
Prof. Dr. Celso Yuji Matuo ( UFSC )

  
Prof. Dr. Hédio José Müller ( UNIVALI )  
( Suplente )

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a duas mulheres que foram marcantes neste período, pois sem elas em minha vida não poderia alcançar tão longe. Primeiramente à Helena Vieira dos Santos, minha tia que ao longo de grandes diálogos me incentivou a nunca desistir de qualquer projeto e a minha namorada e grande amiga Luciana Silva que com seu carinho, relutância e amor, mostrou-me que a luz da alma existe e nos permite ver mesmo nos momentos de grande escuridão.

*A todos que lutam e renascem de momentos de extrema dificuldades,  
este são os que mais valorizam e entendem a sua felicidade e de seus próximos*

Márcio Higinio da Silva.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais que tiveram um papel fundamental ao acreditarem com extrema fé no final desta passagem e irmãos ao compreenderem as suas maneiras no termino deste trabalho. Por todos os laços de amizade que foram feitos ao longo do trabalho, que me ajudaram em diversas momentos a percorrer e superar esta estrada difícil do ensino e da pesquisa no Brasil. Destaco entre os tantos amigos que conheci na pós-graduação três de grande importância ( Thales, Humberto e Marcos), que nos piores momentos estavam sempre levantando a moral com profunda alegria e respeito, ao meu orientador que me ajudou e acreditou na realização deste projeto e ao meu amigo de longa data, André que me apoio na parte computacional do trabalho. A todos os membros que fazem parte diretamente ou indiretamente do curso de pós-graduação em física.

Esta dissertação teve o apoio dos órgãos do governo de incentivo direto à pesquisa ( CNPQ ).

## **ABSTRACT**

Polarizing optical microscopy, visual observations using a home-build hot stage system with temperature electronically controlled and small angle X – ray scattering experiments have been performed to study the behaviour of the homogeneous micellar liquid – crystalline phases ( Isotropic, Nematic and Lamellar ) present in the binary mixture of ammonium pentadecafluorooctanoate / tridistilled water ( APFO / H<sub>2</sub>O ) when strong electrolytes salts as the potassium chloride ( KCl ) and the caesium chloride ( CsCl ) are added to the system. Several samples in a wide range of temperature and concentration have been investigated. From these studies phase transition temperatures were measured, phases boundaries were delineated, phases diagrams elaborated and the micellar structures of the homogeneous phases exhaustively investigated.

## RESUMO

Microscopia óptica polarizante, observações visuais usando um sistema de aquecimento/refrigeração construído nos laboratórios do grupo de cristal-líquido UFSC ( Departamento de Física ), cuja temperatura era controlada eletronicamente e experimentos de espalhamentos por raios X a baixo ângulos, foram utilizados para estudar o comportamento das fases líquido cristalinas homogêneas micelar ( Isotrópico, Nemático e Lamelar ) presentes na mistura binária de Amônio Pentadecafluorooctanoato / água tridistilada ( APFO / H<sub>2</sub>O ) quando eletrólitos fortes, como cloreto de potássio ( KCl ) e cloreto de Césio ( CsCl ) são adicionados ao sistema. Dezenas de amostras numa região grande de temperatura e de concentração foram investigados. Deste estudo, as temperaturas de transição de fase foram medidas, os contornos das fases delineados, diagramas de fases elaborados e as estruturas micelares homogêneas das fases micelares homogêneas foram exaustivamente investigadas.

## ÍNDICE

**TÍTULO – “ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS SAIS CLORETO DE POTÁSSIO E CLORETO DE CÉSIO NA FORMAÇÃO DE FASES LÍQUIDO-CRISTALINAS MICELARES DA MISTURA BINÁRIA AMÔNIO PENTADECAFLUOROOCANOATO/ ÁGUA “.**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>LISTAS DE FIGURAS E TABELAS .....</b>                            | <b>09</b> |
| <b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....</b>                                | <b>15</b> |
| <b>I.1 – CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS.....</b>                     | <b>17</b> |
| <b>CAPÍTULO II – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>              | <b>18</b> |
| <b>II.1 – INTRODUÇÃO .....</b>                                      | <b>18</b> |
| <b>II.2 – MATERIAIS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....</b>             | <b>18</b> |
| <b>II.3 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS NOS TUBOS DE TESTES .....</b>     | <b>21</b> |
| <b>II.3.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS EM CAPILARES RETANGULARES..</b> | <b>22</b> |
| <b>II.4 – SISTEMAS DE CONTROLE E MEDIDA DE TEMPERATURA.....</b>     | <b>23</b> |
| <b>II.5 – MICROSCÓPIA ÓPTICA POLARIZANTE.....</b>                   | <b>25</b> |
| <b>II.5.1 –SISTEMA DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO.....</b>           | <b>25</b> |
| <b>II.6 – DIFRAÇÃO POR RAIOS X.....</b>                             | <b>27</b> |
| <b>II.6.1 – DIFRACTOMETRIA PELO METODO DE LAUE.....</b>             | <b>30</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>CAPÍTULO III – O SISTEMA BINÁRIO APFO/ H<sub>2</sub>O.....</b>   | <b>32</b> |
| <b>III.1 – INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>32</b> |
| <b>III.2 – O DIAGRAMA DE FASES DA MISTURA BINÁRIA APFO/ D<sub>2</sub>O.....</b>                                     | <b>32</b> |
| <b>III.3 – O DIAGRAMA DE FASES DA MISTURA BINÁRIA APFO/H<sub>2</sub>O e APFO/ D<sub>2</sub>O.....</b>               | <b>34</b> |
| <b>III.4 – A MOLÉCULA DE APFO.....</b>  | <b>36</b> |
| <b>III.4 – AS FASES HOMOGÊNEAS MICELARES ISOTRÓPICA, NEMÁTICA E LAMELAR DO SISTEMA APFO/ H<sub>2</sub>O.....</b>    | <b>38</b> |
| <b>III.4.1 – A FASE ISOTRÓPICA MICELAR (I) .....</b>  | <b>38</b> |
| <b>III.4.2 – A FASE NEMÁTICA MICELAR (N) .....</b>  | <b>40</b> |
| <b>III.4.3 – A FASE LAMELAR MICELAR (L) .....</b>   | <b>43</b> |
| <b>III.5 – A FASE CRISTALINA (K) .....</b>  | <b>47</b> |
| <b>CAPÍTULO IV – O SISTEMA TERNÁRIO APFO/ H<sub>2</sub>O / KCl. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                   | <b>50</b> |
| <b>IV.1 – INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>50</b> |
| <b>IV.2 – DIAGRAMAS DE FASES DO SISTEMA TERNÁRIO APFO/ H<sub>2</sub>O/ KCl.....</b>                                 | <b>50</b> |
| <b>IV.3 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DAS FASES MICELARES HOMOGÊNEAS DO SISTEMA TERNÁRIO APFO/ H<sub>2</sub>O/ KCl.....</b> | <b>67</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>CAPÍTULO V – O SISTEMA TERNÁRIO APFO/ H<sub>2</sub>O / CsCl. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                   | <b>76</b> |
| <b>V.1 – INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>76</b> |
| <b>V.2 – DIAGRAMAS DE FASES DO SISTEMA TERNÁRIO APFO/ H<sub>2</sub>O/ CsCl....</b>                                  | <b>76</b> |
| <b>V.3 – A FASE LAMELAR + GEL (COAGEL) .....</b>  | <b>84</b> |
| <b>V.4 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DAS FASES MICELARES HOMOGÊNEAS DO SISTEMA TERNÁRIO APFO/ H<sub>2</sub>O/ CsCl.....</b> | <b>85</b> |
| <b>CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES.....</b>  | <b>88</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>  | <b>91</b> |
| <b>APÊNDICE A : MATERIAIS UTILIZADOS.....</b>   | <b>94</b> |
| <b>APÊNDICE B : TABELAS DAS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÕES PARA O CLORETO DE POTÁSSIO.....</b>                          | <b>96</b> |
| <b>APÊNDICE C : TABELAS DAS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÕES PARA O CLORETO DE CÉSIO.....</b>                             | <b>97</b> |

**ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura II.1 - Conjunto experimental usado para as medidas das temperaturas das transições de fases.....</b>   | <b>20</b> |
| <b>Figura II.2 - Detalhe do sistema de aquecimento e refrigeração com os tubos de testes polarizadores.....</b>  | <b>24</b> |
| <b>Figura II.3 - a) Sistema montado para o estudo das amostras em capilares, por microscopia óptica.....</b>   | <b>26</b> |
| <b>                  b) Detalhe do sistema de aquecimento e refrigeração desenvolvido para análise no capilar.....</b>   | <b>26</b> |
| <b>Figura II.4 - a) Detalhe da câmara experimental do estudo das amostras por difração de raios X.....</b>   | <b>29</b> |
| <b>                  b) Diagrama esquemático do experimento com difração por raios X mostrando o sistema de aquecimento/refrigeração, porta-amostra e periféricos.....</b>   | <b>29</b> |
| <b>Figura III.1 - Diagrama de fases do sistema binário micelar APFO/D<sub>2</sub>O; T<sub>cp</sub> é o ponto tricrítico; T<sub>p(I,N,L)</sub>, T<sub>p(N,L,K)</sub> e T<sub>p(I,N,K)</sub> pontos triplos; I fase isotrópica; N<sub>D</sub> fase nemática tipo disco e L<sub>D</sub> fase lamelar tipo disco.....</b>                      | <b>33</b> |
| <b>Figura III.2 - Diagrama de fases do sistema binário micelar APFO/D<sub>2</sub>O e APFO/H<sub>2</sub>O; T<sub>p</sub> é o ponto tricrítico; T<sub>p(I,N,L)</sub>, T<sub>p(N,L,K)</sub> e T<sub>p(I,N,K)</sub> pontos triplos; I fase isotrópica; N<sub>D</sub> fase nemática tipo disco e L<sub>D</sub> fase lamelar tipo disco.....</b> | <b>35</b> |
| <b>Figura III.3 - Orientação Relativa da molécula APFO, rotacionada de 0<sup>o</sup> e 20<sup>o</sup>.....</b>   | <b>36</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Tabela III. 1 - Parâmetros geométricos da molécula, do íon e da cadeia fluorocarbônica do surfactante APFO, utilizados nos cálculos.....</b>   | <b>37</b> |
| <b>Figura III.4 – Representação da forma de organização estrutural da micela na fase isotrópica.....</b>  | <b>38</b> |
| <b>Figura III.5 - Padrão de difração característico da fase isotrópica micelar à temperatura de 42 °C e a concentração de APFO de 45% do sistema binário APFO/ H<sub>2</sub>O.....</b>                                | <b>39</b> |
| <b>Figura III.6 – Representação da forma de organização estrutural da micela na fase nemática.....</b>  | <b>40</b> |
| <b>Figura III.7 – Padrão de difração característico da fase nemática micelar à temperatura de 25 °C e a concentração de APFO de 45% do sistema binário APFO/ H<sub>2</sub>O.....</b>                                  | <b>41</b> |
| <b>Figura III.8 -Textura Esferolíticas ( droplets ) da fase nemática micelar observada em um microscópio óptico polarizante, com polarizadores cruzados, para amostra do sistema binário APFO/H<sub>2</sub>O.....</b> | <b>42</b> |
| <b>Figura III.9 – Representação da forma de organização estrutural da micela na fase lamelar do tipo disco( L<sub>D</sub> ) e do tipo bicamada ( L<sub>α</sub> ) .....</b>  | <b>43</b> |
| <b>Figura III.10 – Padrão de difração característico da fase lamelar micelar à temperatura de 20°C e concentração de APFO de 45% do sistema binário APFO/ H<sub>2</sub>O.....</b>                                     | <b>45</b> |

**Figura III.11 - Textura da fase lamelar micelar observada em um microscópio óptico polarizante, com polarizadores cruzados. Sistema binário APFO/H<sub>2</sub>O. Aumento: 100 X .....46**

**Figura III.12 – Padrão de difração característico da fase cristalina à temperatura de 10 °C e a concentração de APFO de 45% do sistema binário APFO/ H<sub>2</sub>O.....48**

**Figura III.13 - Textura da fase cristalina micelar “ estrutura lancionada ” observada em um microscópio óptico polarizante, com polarizadores cruzados, APFO/ H<sub>2</sub>O. Aumento: 100 X.....49**

**Figura IV.1– Diagrama de fases T x W<sub>APFO</sub> do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/KCl, para concentração de KCl igual a 0,5%. W<sub>APFO</sub> é a fração por peso total de surfactante no sistema .....53**

**Figura IV.2 - Diagrama de fases T x W<sub>APFO</sub> do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/KCl, para concentração de KCl igual a 1,5%. W<sub>APFO</sub> é a fração por peso total de surfactante no sistema .....54**

**Figura IV.3 - Diagrama de fases T x W<sub>APFO</sub> do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/KCl, para concentração de KCl igual a 2,5%. W<sub>APFO</sub> é a fração por peso total de surfactante no sistema .....55**

**Figura IV.4 - Diagrama de fases T x W<sub>APFO</sub> do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/KCl, para concentração de KCl igual a 3,0%. W<sub>APFO</sub> é a fração por peso total de surfactante no sistema .....58**

**Figura IV.5 - Gráfico T x concentração de KCl (por peso total), para diferentes concentrações de APFO(30%,35%,40%,45%,50%e 55%). As linhas contínuas representam as temperaturas de transição de fase isotrópico-nemático ( $T_{IN}$ ). A linha  $L_{\alpha}$  corresponde a uma provável fase lamelar clássica ( esmética ), ( barra de erro de 5%).....59**

**Figura IV.6 - Gráfico T x concentração de KCl (por peso total), para diferentes concentrações de APFO(35%,40%,45%,50%,55% e 60%). As linhas contínuas representam as temperaturas de transição de fase nemático-lamela( $T_{NL}$ ). A linha  $L_{\alpha}$  corresponde a uma provável fase lamelar clássica ( esmética ), ( barra de erro de 5%).....60**

**Figura IV.7 - Textura Schlieren característica da fase nemática micelar observada entre polarizadores cruzados, mostrando linhas e pontos de singularidades. Aumento do microscópio: 100X .....63**

**Figura IV.8 – Textura homogênea característica da fase lamelar micelar observada entre polarizadores cruzados. Aumento do microscópio 100X .....64**

**Figura IV.9 - Fotografia da fase nemática micelar de amostra contendo 45% APFO e 2% KCl armazenada em tubo de teste especial e entre polarizadores cruzados. Forte birrefringência pode ser observadas com linhas e pontos de singularidades nas mais variadas cores.....65**

**Figura IV 10- Fotografia da fase lamelar micelar de amostra contendo 45% APFO e 2% KCl armazenada em tubo de teste especial e entre polarizadores cruzados. A forte birrefringência com coloração amarelada e uniforme, característica desta fase, pode ser facilmente observada .....66**

**Figura IV.11 – a) Padrão de difração da fase isotrópica micelar da amostra contendo 55% de APFO e 2,0% de KCl, na temperatura de 51 °C. b) Padrão de difração na fase nemática micelar orientada por campo magnético contendo 45% de APFO e 1,0% de KCl, na temperatura de 16 °C. c ) Padrão de difração da fase lamelar micelar orientada por campo magnético contendo 55% de APFO e 2,0% de KCl, na temperatura de 35 °C .....71**

**Figura IV.12 - Fração de água dentro da bicamada em função da temperatura normalizada na temperatura de transição nemático – lamelar para várias concentrações. Amostras com concentrações de APFO de 55%.....75**

**Figura V.1 - Diagrama de fases T x  $W_{APFO}$  do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/CsCl, com concentração de CsCl igual a 2,0%.  $W_{APFO}$  é a fração por peso de surfactante.....80**

**Figura V.2 - Diagrama de fases T x  $W_{APFO}$  do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/CsCl, com concentração de CsCl igual a 3,0%.  $W_{APFO}$  é a fração por peso de surfactante. ....81**

**Figura V.3 - Gráfico T x concentração de KCl (por peso total), para diferentes concentrações de APFO( 25%,35%,45% e 55%). As linhas contínuas representam as temperaturas de transição de fase isotrópico-nemático ( $T_{IN}$ ), ( barra de erro de 5%)......82**

**Figura V.4 - Gráfico T x concentração de KCl (por peso total), para diferentes concentrações de APFO(25%,35%,45% e 55%). As linhas contínuas representam as temperaturas transição de fase nemático-lamela( $T_{NL}$ ). A linha  $L_{\alpha}$  corresponde a uma provável fase lamelar clássica ( esmética ), ( barra de erro de 5%).....83**

**Figura V.5 - Fração de água dentro da bicamada em função da temperatura normalizada na temperatura de transição nemático-lamelar para várias concentrações. Amostras com concentrações de APFO de 55 %.....87**

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A descoberta dos cristais líquidos liotrópicos micelares tem atraído a atenção de muitos pesquisadores em diversas partes do mundo devido as enormes e crescentes aplicações que são encontradas a cada ano nas indústrias, principalmente a química de superfície, a de petróleo, a farmacêutica, na medicina, (sistemas vivos) ou mais especificamente, em membranas biológicas, vesículas e em lipídios [ 1,2,3 ].

Estudos teóricos e experimentais de sistemas contendo surfactantes em soluções aquosa são numerosos na literatura [ Ex: G.R. Ouriques, The role of salts in promoting and controlling the stability of micellar liquid crystals, PhD Thesis, Leeds University, Leeds, 1980 e L.Q. do Amaral, Estudo de cristal líquido liotrópico nemático (Tipo II) a temperatura ambiente e da fase a baixa temperatura, tese livre docência, USP, 1982 ], a grande maioria tentando determinar a concentração micelar crítica, o tamanho e formas das micelas, a conformação da cadeia de surfactante, a polidispersidade micelar, as temperaturas de transição de fase e o comportamento das fases dos surfactantes em solução. Através de equipamentos, onde entre eles se utilizou o uso do raios X [ 4 ], possibilitando a determinação da fração de água dentro da bicamada para uma concentração fixa de 55% de amônio pentadecafluorooctanoato (APFO) de interesse experimental, pois nessa porcentagem constatamos através da observação e análise do diagrama de fase APFO/H<sub>2</sub>O a formação de bicamadas. Foram desenvolvidos modelos termodinâmicos estatísticos no qual as origens físicas das contribuições atrativas e repulsivas da energia livre de agregação molecular são agora melhor compreendidas, bem como a interação entre as micelas, as transições de fase

e o tamanho e forma dos agregados micelares. Apesar do grande esforço dedicado nestes estudos, nenhuma teoria ou modelo experimental tem conseguido explicar de maneira satisfatória todos os fenômenos observados.

O estudo da estrutura micelar com a adição de diferentes tipos de sais foi um dos objetivos do presente trabalho de pesquisa, que contou na fase inicial, de intensa investigação visual das amostras contidas em tubos “especiais” Pyrex ( alguns tubos tinham uma alta vedação) colocados entre polarizadores cruzados e de exaustivos estudos com microscopia óptica polarizante.

Os estudos foram concentrados na observação do fenômeno de separação de fases, das temperaturas das transições de fase, na elaboração de diagramas de fases presentes nos sistemas ternários APFO/ H<sub>2</sub>O/ KCL e APFO/ H<sub>2</sub>O/ CsCL e na possibilidade de formação de canais de água dentro das bicamadas, através da comprovação dos resultados elaborados pela análise de raios X.

Estruturas do tipo Gel formadas na fase lamelar foram observadas por microscopia óptica, num posterior interesse para um estudo mais aprofundado e detalhado desta estrutura, [ 5,6 ]. Uma outra característica interessante encontrada em algumas misturas ternárias com APFO e sal é que formam estruturas lamelares discretas em água em concentrações muito baixas de APFO (< 3% por peso de APFO) e alta concentrações dos sais ( > 2,5 % de CsCl e KCl ). Esse tipo de sistema ternário está sendo estudado pelos laboratórios de indústrias petrolíferas, com objetivo de recolher petróleo espalhado por navios petroleiros nos oceanos, quando por ventura ocorrer acidentes, com os

mesmos. As análises dos resultados foram comparados, com aquelas vigentes no campo da pesquisa de auto-agregação molecular.

## **I.1 – CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS**

Os cristais líquidos liotrópicos possuem como parâmetro que induz o mesomorfismo, a concentração de seus componentes. A unidade estrutural básica é a “ micela ”, isto é, agregado de moléculas anfifílicas cuja integridade e morfismo são determinantes para a existência das diferentes fases ( Isotrópica, Nemática , Lamelar, Hexagonal , Cúbica, e etc) encontrada nos sistemas binários e ternários. As moléculas anfifílicas são substâncias que têm, como característica relevante, a presença de duas regiões distintas em relação ao solvente ( água ): a região hidrofóbica ( cadeia carbônica ) e a região hidrofílica ( polar ou iônica ). O dualismo na molécula anfifílica permite que, em solução ( normalmente água ) e, acima de uma concentração micelar crítica ( cmc ) as moléculas se agrupem de forma a minimizar o contato de solvente com a parte hidrofóbica da molécula, originando a micela [ 7 ]. Vários tipos de agregados micelares são assim formados sendo os mais conhecidos as micelas cilíndricas ( fases hexagonais e isotrópicas ), esféricas ( fases isotrópicas e nemáticas) e discos ( fases isotrópica, nemática e lamelar ) [ 8,9,10 ]; Neste trabalho nos concentraremos principalmete, no estudo das fases micelares homogêneas isotrópica, nemática e lamelar existentes no sistema binário APFO/H<sub>2</sub>O.

## **CAPÍTULO II - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

### **II.1 INTRODUÇÃO**

Este capítulo descreverá em detalhes os métodos de manuseio e as técnicas experimentais utilizadas nos estudos dos sistemas ternários surfactante, água tridestilada e sal (APFO/ H<sub>2</sub>O/ KCl) e surfactante, água tridestilada e sal (APFO/ H<sub>2</sub>O/ CsCl). Numa primeira etapa foi utilizado um forno com temperatura controlada, para armazenamento de tubos de testes “ especiais ” Pyrex , contendo as amostras a serem observadas. A pesquisa propriamente dita constituiu basicamente de experimentos, com microscopia óptica de luz polarizada, observações visuais diretas das amostras colocadas entre polarizadores cruzados e experimentos complementares com difração de raios X. Também foram analisadas amostras muito próxima das temperaturas das transições de fases: fase isotrópica, fase nemática e fase lamelar encontradas na região de concentração de APFO entre 10% e 60% ( por peso de surfactante). Desta análises, diagramas de fases foram delineados.

### **II.2 MATERIAIS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS**

No desenvolvimento do trabalho experimental foi necessário a preparação de dezenas de amostras ( aproximadamente 150 amostras foram investigadas ) nas diversas proporções das misturas ternárias APFO/ H<sub>2</sub>O/ KCl e APFO/ H<sub>2</sub>O/ CsCl. O surfactante APFO foi adquirido da Fluka ( Suíça ) e usado diretamente, isto é, sem a necessidade de

recristalização, pois o grau de pureza foi considerado suficiente para os propósitos deste trabalho (pureza acima de 98%). Os sais KCl e CsCl foram obtidos, da VETEC – (Brasil ) e da FSA – (Inglaterra ) e tinham pureza 99% e 96% respectivamente. Todas as amostras preparadas tiveram massa total de 2 gramas e foram armazenadas em tubos de testes especiais “ Pyrex ” em ambiente com temperatura controlada. Estes tubos contendo as amostras foram inseridos no sistema de aquecimento e resfriamento, mostrado na figura II.3 a, especialmente projetado e construído, com a finalidade de se observar as texturas ópticas ( birrefringências ) e as temperaturas das transições das fases líquido-cristalinas e as fases isotrópica e cristalinas ( K ). Detalhes deste sistema serão discutidos, na sessão II.3. Os tubos de vidro especiais foram previamente limpos, com água tridestilada e acetona, tratados termicamente com chama e, então, mantidos aquecidos em estufa, na temperatura de 140 °C, antes de serem preenchidos com as amostras.

As pesagens das amostras foram feitas, usando uma balança analítica de alta precisão, marca Mettler H 51, que permite leituras com precisão  $\pm 0,0001$  g. O microscópio de luz polarizante foi utilizado na identificação e reconhecimento das fases líquido-cristalinas ( ver figura II.3 a ). Acoplado ao microscópio está um sistema de alta precisão, que tem por finalidade, a determinação das temperaturas das transições de fases ( o sistema possui processador automático de leitura ) e também, acoplado a este, um sistema eletrônico de controle automático da temperatura. Este sistema está mostrado na figura II.3.b.

As amostras observadas no microscópio foram armazenadas em capilares de vidro retangulares ( Camblab U.K. ) com 0,3 mm de espessura externa (microslides).

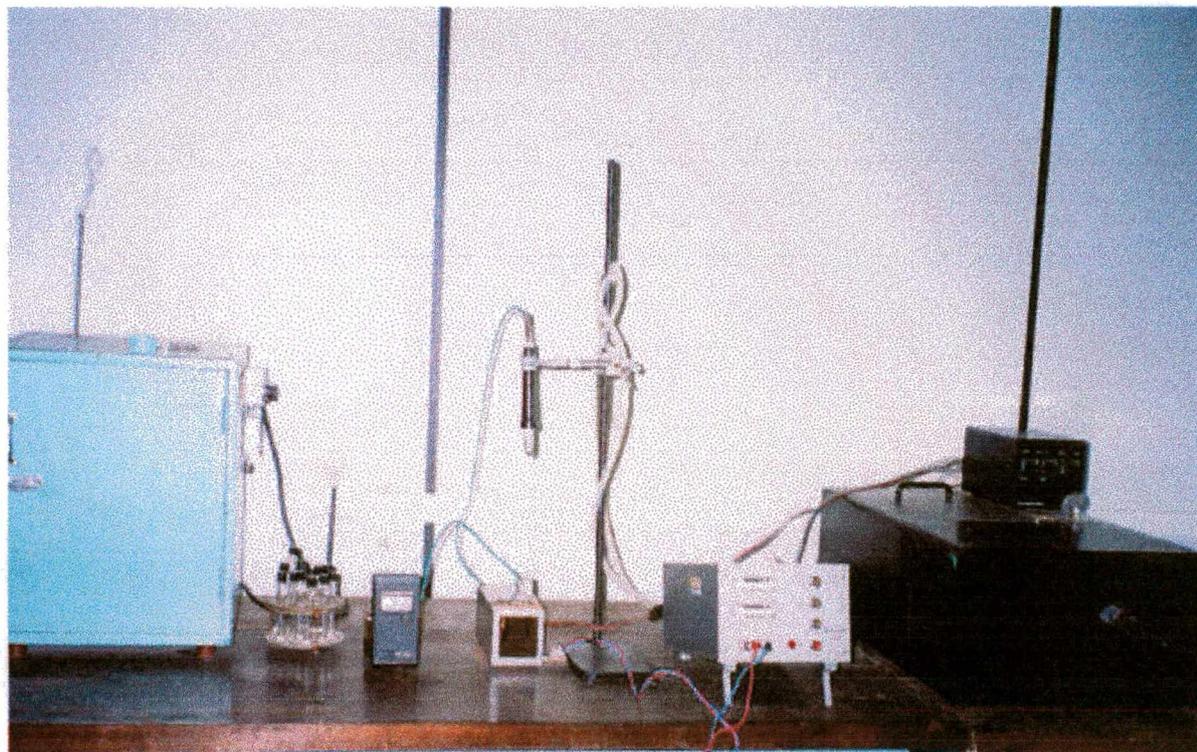
As concentrações de surfactante APFO e dos sais cloreto de potássio e cloreto de cério (KCl e CsCl) que foram utilizados; variaram nas seguintes proporções:

- Concentração de APFO: 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55% e 60% ( por peso total da amostra ).

Para cada concentração de APFO, as concentrações de KCl e CsCl foram:

- KCl : 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%, 2,5% e 3,0% ( por peso total da amostra).
- CsCl : 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%, 2,5% e 3,0% ( por peso total da amostra).

As observações visuais das amostras nos tubos “especiais” Pyrex foram realizadas num sistema de aquecimento/refrigeração que ficava entre polarizadores cruzados.



**Figura II.1** Conjunto experimental usado para as medidas das temperaturas das transições de fases.

#### II.4 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS NOS TUBOS DE TESTE

As amostras foram preparadas através da pesagem dos seus componentes em tubos “especiais” Pyrex.

Os procedimentos na medição, foram seguidos rigorosamente, como a limpeza tanto do material utilizado, como também da balança. Qualquer resíduo interferiria na massa final das amostras, objetivando diminuir os erros sistemáticos o máximo possível para considerar as últimas casas decimais; só então a balança era zerada.

Em seguida, pesava-se o becker, o tubo Pyrex e a partir dessa massa, era iniciado a preparação das amostras. A massa total de cada amostra preparada foi de 1g e 2g, utilizando-se os seguintes componentes: água tridestilada ( $H_2O$ ) + Amônio pentadecafluorooctanoato (APFO) + Cloreto de Potássio (KCl) e Cloreto de Césio (CsCl).

Mediu-se a massa primeiramente dos sais (KCl) e (CsCl) separadamente, acrescentou-se então para cada sal o APFO (amônio pentadecafluorooctanoato) e então completou-se com água tridestilada ( $H_2O$ ) até atingir a massa das amostras desejada. Em seguida, os tubos Pyrex foram vedados com parafilme e tampados com tampa rosqueável com proteção de teflon.

Para atingir a homogeneidade, as amostras eram colocadas em uma centrífuga, por aproximadamente 1 hora, e posteriormente levadas a uma estufa e mantidas a  $40^{\circ}C$ . O exame da amostra como critério de homogeneidade consistia na observação cuidadosa do cristal líquido, através de polarizadores cruzados, normalmente na fase nemática, lamelar ou na fase isotrópica, verificando a existência ou não de aglomerados sólidos.

O tempo gasto para a preparação e a medida da massa de cada amostra foi de aproximadamente 1 hora, sendo que para algumas amostras foram necessários até 2 horas ou mais. Todas as pesagens foram realizadas, dentro de um erro estimado de aproximadamente 0,1 mg.

#### **II.4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS EM CAPILARES RETANGULARES**

As amostras foram preparadas em capilares retangulares, com dimensões de 100mm de comprimento por 0,3mm (microslides; USA). O preenchimento desses capilares foi feito extraíndo-se com uma seringa a solução contida nos tubos de testes e colocando – a no microslide. Estes capilares tiveram as extremidades vedadas a fogo, com chama fina de maçarico. Esta vedação teve, por objetivo, prevenir a evaporação.

Posteriormente o capilar era colocado em água quente, para verificar se havia formação de bolhas de ar. Não ocorrendo bolhas, o capilar estava pronto para ser analisado, caso contrário, um novo capilar precisaria ser preparado.

Esses capilares eram armazenados na estufa, com o objetivo de manter a temperatura na fase isotrópica, desenvolvendo uma melhor homogeneidade da amostra dentro do capilar, para posteriormente ser analisado com o microscópio polarizante.

## II.5 - SISTEMAS DE CONTROLE E MEDIDA DE TEMPERATURA

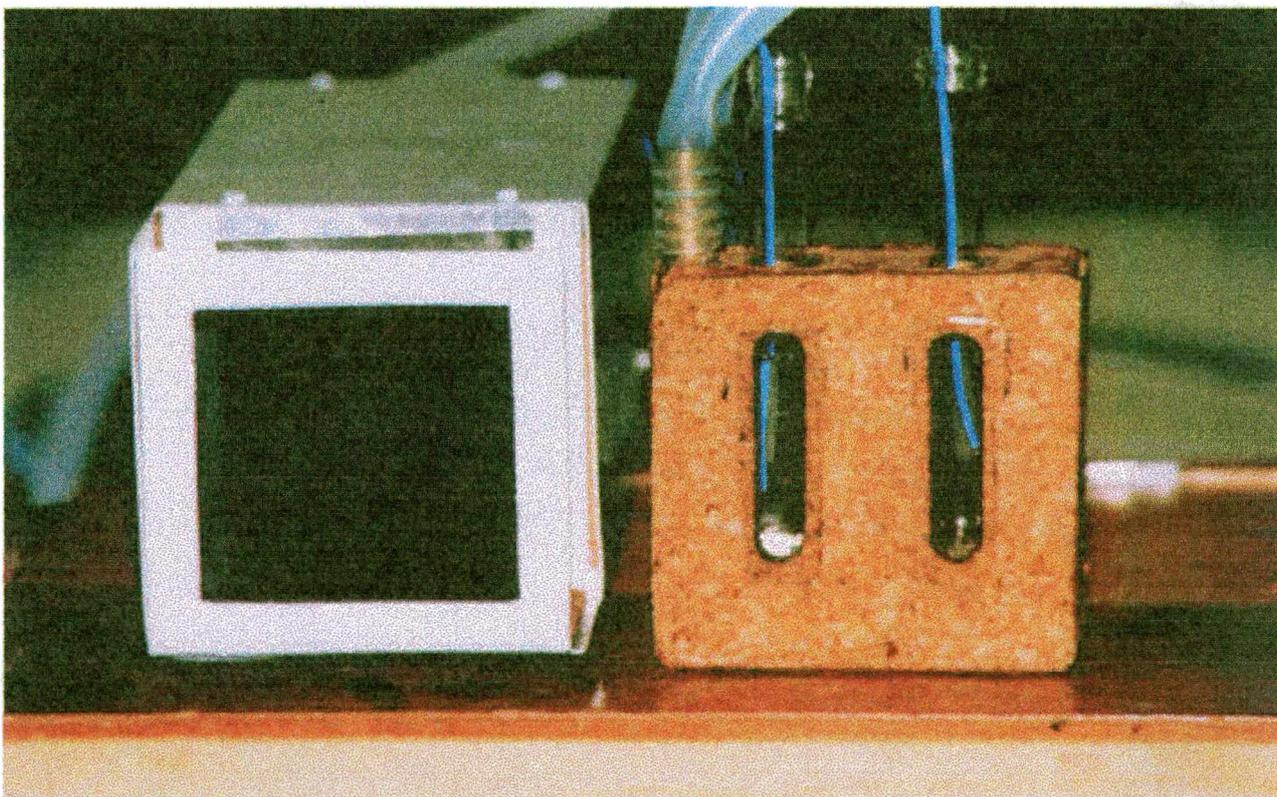
Para a observação visual das amostras nos tubos de testes foi desenvolvido pelo grupo de Cristais Líquidos/Micelas da UFSC um sistema externo de aquecimento/refrigeração, com a possibilidade de analisar até duas amostras simultâneas. Esse sistema consistia em um bloco de cobre com duas aberturas laterais, sendo estas fechadas com quartzo para uma melhor visualização das amostras, e também para prevenir perda de calor do sistema. Internamente havia uma serpentina para a circulação de água. O bloco era isolado termicamente, por duas camadas de cortiça ( ver figura II.2.)

As análises tiveram por finalidade a observação e a identificação das texturas (birrefringenciais), reconhecimento das fases homogêneas presentes, das coexistências de fases e das medidas das temperaturas das transições de fases.

Para que estas observações e medições fossem possíveis, o sistema de aquecimento/refrigeração, juntamente com os tubos contendo as amostras foram posicionados, entre dois polarizadores cujos eixos ópticos estavam perpendiculares entre si ( polarizados cruzados ). As temperaturas das amostras foram controladas eletronicamente , variando de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$  e a circulação de água através do sistema de aquecimento/refrigeração foi feito, por um banho termostatizado (circulador). O tempo gasto para a análise de cada amostra variou, em média, de 2h à 4h.

O controle de temperatura do sistema permite leituras das mesmas, com erros ( aferidos) de  $0,5^{\circ}\text{C}$  em temperaturas de operação no intervalo de  $60^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$ . Nas temperaturas abaixo de  $60^{\circ}\text{C}$ , a precisão aumenta, sendo o erro ( aferido ) na leitura de aproximadamente  $0,2^{\circ}\text{C}$ .

Nos estudos com raios X, o sistema de aquecimento/resfriamento ( bloco de latão ) tinha o controle das temperaturas inteiramente automatizados, isto é, controlados por computador. A precisão ( e controle ) nas medidas das temperaturas é melhor que o sistema discutido anteriormente, sendo o erro ( aferido ) nas temperaturas mais altas (  $> 75^{\circ}\text{C}$  ), de  $0,3^{\circ}\text{C}$ , enquanto em baixas temperaturas, entre  $20^{\circ}\text{C}$  e  $75^{\circ}\text{C}$ , de apenas  $0,1^{\circ}\text{C}$ .



**Figura II.2** Detalhe do sistema de aquecimento e refrigeração com os tubos de testes polarizadores.

## II.6 - MICROSCOPIA ÓPTICA POLARIZANTE

Foram utilizados dois microscópios, petrográficos:

Microscópio óptico polarizante, marca Leitz Ortholux (USA) que tinha, por finalidade principal, a análise fotográfica das texturas observadas nas fases líquido-cristalinas presentes no sistemas ternários APFO/H<sub>2</sub>O/KCl e APFO/ H<sub>2</sub>O/CsCl.

Microscópio óptico polarizante, marca Studar M (Hungria) que tinha, por finalidade principal, a identificação das fases micelares homogêneas, as regiões de coexistência de fases ( bifásicas ) e a determinação das temperaturas das transições de fases.

Todas as observações foram realizadas usando os microscópios com aumento de 100 vezes de resolução da imagem.

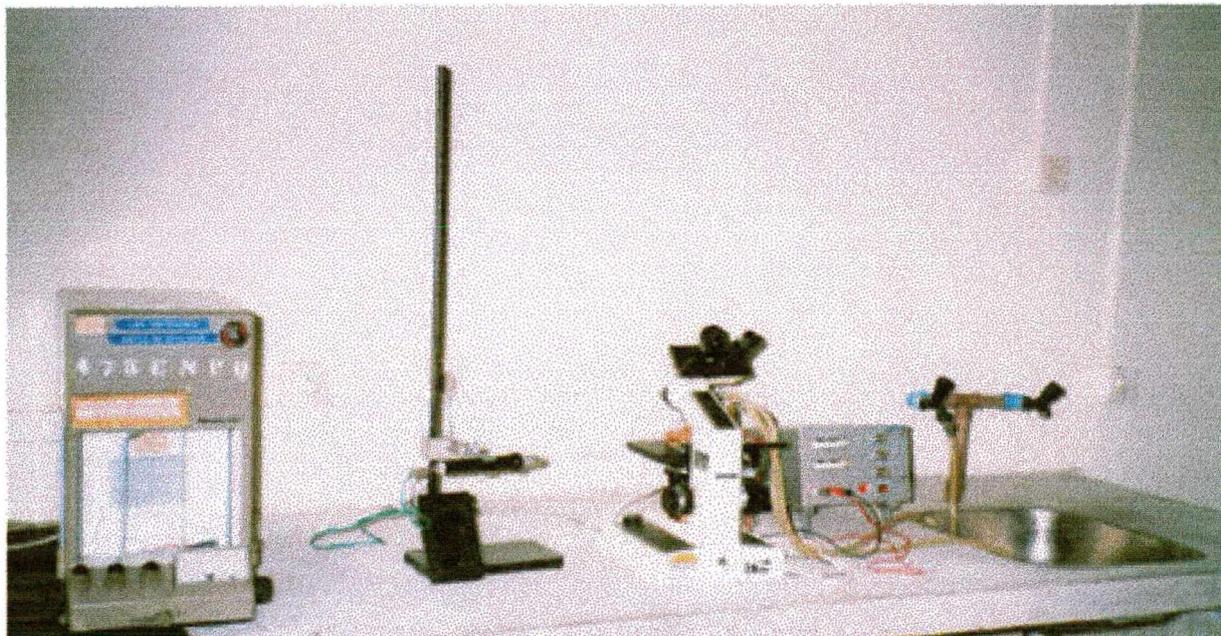
### II.6.1 - SISTEMA DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO

Diferentemente do sistema discutido anteriormente, neste sistema a circulação de água é utilizada, apenas para manter constante (temperatura ambiente 25°C) a temperatura do módulo de aquecimento/resfriamento ( ver figura II.3.b ) .

O aquecimento do sistema é feito, por uma corrente elétrica fornecida por uma fonte de corrente/tensão, 15V - 5A, que dependendo do sentido da corrente, aquece ou resfria o sistema (efeito Peltier).

O bloco de cobre com serpentina interna e revestido com duas camadas de cortiça foi projetado, para ser adaptado ao microscópio polarizante. No bloco havia uma abertura horizontal; onde eram inseridos os capilares retangulares (microslides).

a)



b)



**Figura II.3 a) Sistema montado para o estudo das amostras em capilares, por microscopia óptica.**

**b) Detalhe do sistema de aquecimento e refrigeração desenvolvido para análise no capilar.**

## II.7 – DIFRAÇÃO POR RAIOS X

Nos estudos com difração por raios X, as amostras foram colocadas em tubos capilares especiais para raios X com 0,7 mm de diâmetro interno ( tubos Lindemann ) sendo, que o comprimento de onda da radiação utilizada foi de 1,54 Å. Os capilares contendo amostras a serem analisadas eram armazenados em um sistema de aquecimento/refrigeração fixado na saída do gerador de raios X, de tal maneira, que o capilar ficava posicionado perpendicularmente a um feixe incidente e a um campo magnético aplicado de 0,6 T, usado para orientar as amostras.

A difração de raios X é uma técnica muito utilizada na caracterização de estruturas de materiais. Um sólido cristalino com uma distribuição regular de seus átomos ou moléculas constitui redes de difração tridimensional para os raios X. Quando um feixe de raios X atravessa sucessivos planos de unidades básicas de um cristal, as unidades básicas alcançadas pela radiação incidente são transformadas em centros de espalhamento em todas as direções, ocorrendo o fenômeno de difração com feixes reforçados em certas direções [ 11 ].

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

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{onde } n \text{ é um número inteiro}). \quad \text{equação II.1}$$

Para um sólido cristalino com ordem orientacional e posicional em três dimensões é aceitável dizer, que uma estrutura “única” pode ser determinada. Ao contrário destes sólidos, os líquidos não guardam nenhuma ordem de longo alcance, entre as suas unidades

básicas ( devido as grandes movimentações destas ).

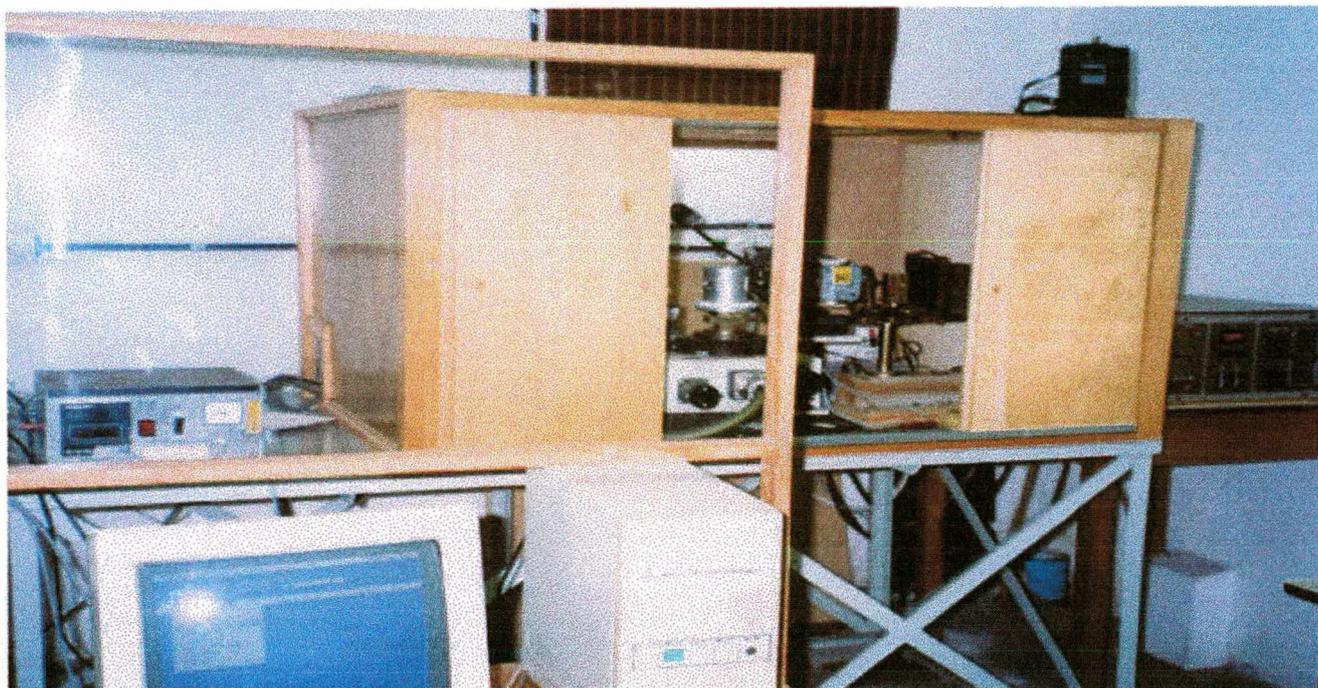
O estado mesomórfico apresenta arranjo estrutural intermediário, entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Suas unidades básicas guardam, entre si, algum grau de ordem orientacional e posicional. Dentre as substâncias que apresentam mesomorfismo, encontram-se os cristais líquidos. Para os cristais líquidos, assim como, para todos os sistemas parcialmente ordenados, é improvável a dedução de um único arranjo estrutural, que satisfaça uma dada figura de difração.

Os cristais líquidos liotrópicos estudados neste trabalho apresentam comportamento similar aos cristais líquidos termotrópicos, porém, a unidade básica é formada por micelas ( agregado molecular ) e não por molécula, como nos cristais líquidos termotrópicos. Assim, devido às dimensões das micelas, a difração se dará em ângulos pequenos exigindo a utilização de técnica de difração por raios X.

Utilizaremos neste trabalho a técnica de baixo ângulo que é indicada no estudo de substâncias que apresentam estruturas com espaçamentos interplanares da ordem de dezenas à centenas de vezes as distâncias interatômicas, tais como os sistemas biológicos, sistemas coloidais e os cristais líquidos. A difração de raios X foi utilizada como técnica auxiliar na caracterização das estruturas micelares, bem como indiretamente para calcular a quantidade de água dentro e fora das camadas micelares e lamelares. Quantitativamente, o espalhamento é representado pelo vetor  $|S|$ , dado pela equação II.2, onde:  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $d$  é o espaçamento interplanar e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento.

$$|S| = (2 d \text{ sen } \theta) / \lambda \text{ ( onde, } \theta \text{ é o ângulo de Bragg ). equação II.2}$$

a)



b)

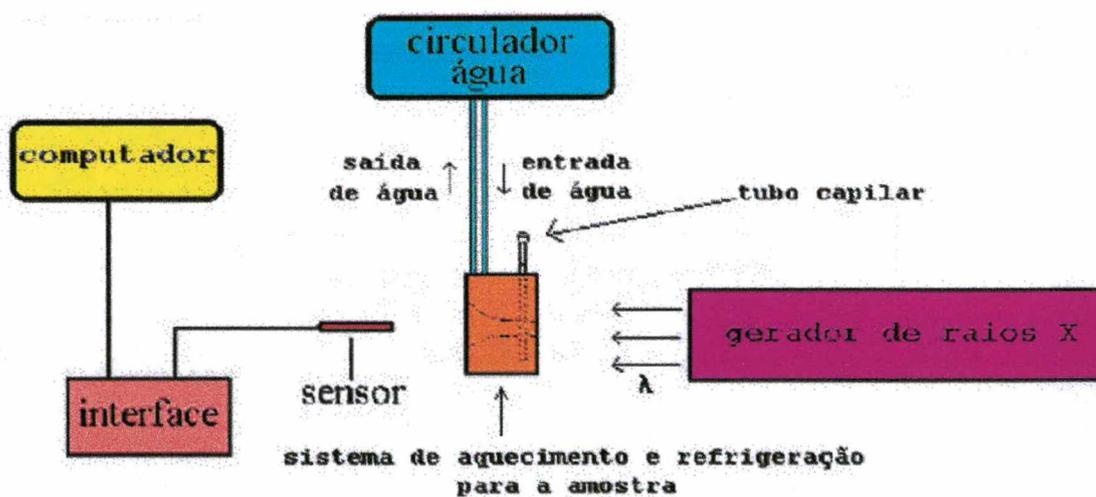


Figura II.4 a) Detalhe da câmara experimental do estudo das amostras por difração de raios X .

b) Diagrama esquemático do experimento com difração por raios X mostrando o sistema de aquecimento/refrigeração, porta-amostra e periféricos.

## II.7.1 – DIFRACTOMETRIA PELO METODO DE LAUE

Os experimentos de difração por raios X foram utilizados como uma técnica complementar, para auxiliar na identificação das fases micelares presentes na mistura binária APFO/ H<sub>2</sub>O e suas possíveis evoluções estruturais, quando os sais eletrolíticos KCl e CsCl são adicionados ao sistema binário. Nestes experimentos foi utilizado um gerador Siemens Kristalloflex operando a 40 KV / 20 mA e radiação com comprimento de onda de 1,5418 Å ( K $\alpha$  cobre ). Filmes fotográficos planos foram usados como detectores ( câmara de Laue ) em todas as amostras estudadas. A distância da amostra em relação ao filme é de 13 cm e foi determinado medindo-se o diâmetro do anel de difração, correspondente ao plano de reflexão ( 111 ) do alumínio em pó, pelo método usual, ver referências [ 12 ]. As medidas das separações interplanares ( d ) na fase lamelar micelar foram determinadas usando-se uma combinação de Scanner, computador e programas de computador ( Quantiscan ), previamente calibrados. Duas horas de exposição foi o tempo necessário, para a obtenção de bons padrões de difração de amostras bem orientadas por campo magnético. Esta orientação era feita por um pequeno eletroímã, desenvolvida pelo Grupo de Cristais Líquidos/ Micelas do Departamento de Física da UFSC, que estava acoplado diretamente ao bloco de latão contendo a amostra em tubos capilares Linderman que proporcionava um campo com 0,4 T de intensidade, aplicado perpendicularmente a ambos, feixe de raio X e eixo maior do capilar.

Todas as amostras foram preparadas preenchendo-se os tubos capilares, através do método de sucção, usando uma seringa. Uma vez que o capilar está preenchido é, então, rapidamente selado ao fogo, centrifugado e selado na outra extremidade. Antes e após cada experimentos com raios X, as amostras tinham as temperaturas de transição de fase medidas com microscopia óptica polarizante, como garantia de que nenhuma evaporação ocorresse, de maneira que a concentração fosse a mesma do início ao fim do experimento.

O controle de temperatura foi obtido com um sistema termostaticado, da marca Microquímica, que forçava a circulação da água na temperatura desejada, através do bloco de cobre contendo a amostra a ser examinada. A temperatura era medida com um termopar de cobre / constantan inserido no bloco, permitindo precisões de leitura com erros máximos de  $\pm 0,5$  °C.

## **CAPÍTULO III - O SISTEMA BINÁRIO APFO/D<sub>2</sub>O e APFO/H<sub>2</sub>O**

### **III.1. INTRODUÇÃO**

Neste capítulo serão fornecidas informações sobre os sistemas binários APFO/D<sub>2</sub>O e APFO/H<sub>2</sub>O, sobre a molécula do surfactante e suas dimensões moleculares, as fases líquido-cristalinas micelares homogêneas presentes no sistema, bem como a organização e orientação micelar nas suas respectivas fases.

Neste sistema todas as fases homogêneas são constituídas por agrupamentos moleculares que formam micelas do tipo disco. Esta geometria foi determinada utilizando-se técnicas avançadas combinadas de ressonância magnética nuclear (NMR), difração por raios X e condutividade elétrica por vários grupos de pesquisas internacionais e estão publicadas nas principais revistas de divulgação científica.

### **III.2. O DIAGRAMA DE FASES DA MISTURA BINÁRIA APFO/D<sub>2</sub>O**

A figura III.1 mostra a dependência da concentração do surfactante APFO, por massa total da amostra, com a temperatura. O diagrama mostra quatro fases homogêneas bem definidas: a fase isotrópica micelar (I); a fase nemática micelar tipo disco (N<sub>D</sub>); a fase lamelar micelar tipo disco (L<sub>D</sub>) e a fase cristalina ou sólida (K). A região tracejada representa uma região monotrópica, isto é, uma região de fase, onde as fases só aparecem durante o resfriamento da amostra. A linha tracejada próximo ao eixo da temperatura

representa a concentração micelar crítica (cmc), isto é, região de concentração onde começa a formação de micelas.  $T_{cp}$  é o ponto tricrítico;  $T_p(I,N,L)$ ,  $T_p(N,L,K)$  e  $T_p(I,N,K)$  são pontos críticos;  $I + L_D$ , linha de coexistência da fase isotrópica e fase lamelar;  $L_D + K$ , linha de coexistência da fase lamelar e fase cristalina. A região de coexistência das fases nemática e isotrópica ( $I + N_D$ ) é muito estreita, que corresponde a linha cinza no diagrama, aparecendo em um intervalo de temperatura menor que  $1^\circ\text{C}$ , sendo assim, é quase imperceptível no diagrama [ 13, 14,15 ].

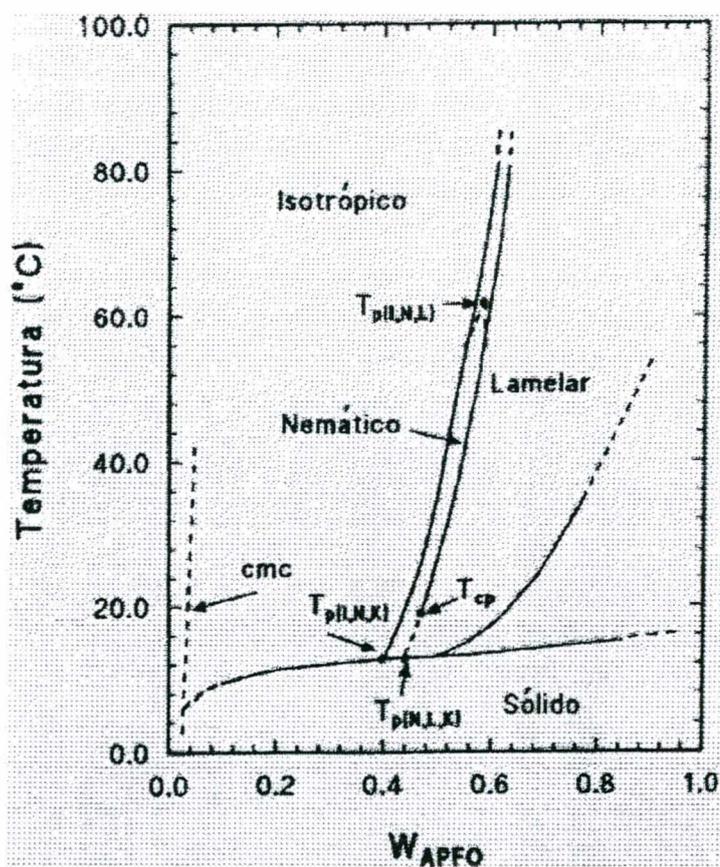


Figura III.1 - Diagrama de fases do sistema binário micelar APFO/D<sub>2</sub>O;  $T_{cp}$  é o ponto tricrítico;  $T_p(I,N,L)$ ,  $T_p(N,L,K)$  e  $T_p(I,N,K)$  pontos triplos; I fase isotrópica;  $N_D$  fase nemática tipo disco e  $L_D$  fase lamelar tipo disco

### III.3. O DIAGRAMA DE FASE DA MISTURA BINÁRIA APFO/H<sub>2</sub>O E APFO/D<sub>2</sub>O

A figura III.2 mostra a relação entre água (H<sub>2</sub>O) e o deutério “ água pesada “ (D<sub>2</sub>O) na região correspondente a fase nemática, isto é, a água apresenta quantitativamente a mesma proporcionalidade nesta fase que o deutério, onde o diagrama é idêntico para os dois com uma diferença de aproximadamente 7° de inclinação do deutério para água, alterando a dependência de concentração de temperatura por surfactante APFO, por massa total da amostra mostrado no gráfico abaixo. O diagrama mostra a fase isotrópica micelar (I) numa grande região, em comparação com a fase lamelar micelar do tipo disco (L<sub>D</sub>), que reduziu-se a sua área no diagrama, consideravelmente. A fase cristalina ou sólida (K) é aproximadamente a mesma para o deutério. A linha cinza delimita a região de coexistência das fases (I + N<sub>D</sub>). A região para baixas temperaturas e baixas concentrações, no diagrama corresponde nesta condições a formação das micelas pelos grupos de APFO encontrados na solução ( cmc ).

Os pontos tricríticos estão praticamente juntos, onde as temperaturas críticas se encontram-se muito próximas e a diferença na concentração de APFO é de aproximadamente 0,1 %. Os pontos triplos  $T_p (I, N, K)$  e  $T_p (I, N, L)$  são praticamente os mesmos e o ponto triplo  $T_p (I, N, L)$  apresenta a maior diferença no diagrama, onde as concentrações de APFO tem uma diferença de aproximadamente 10% do deutério em relação à água.

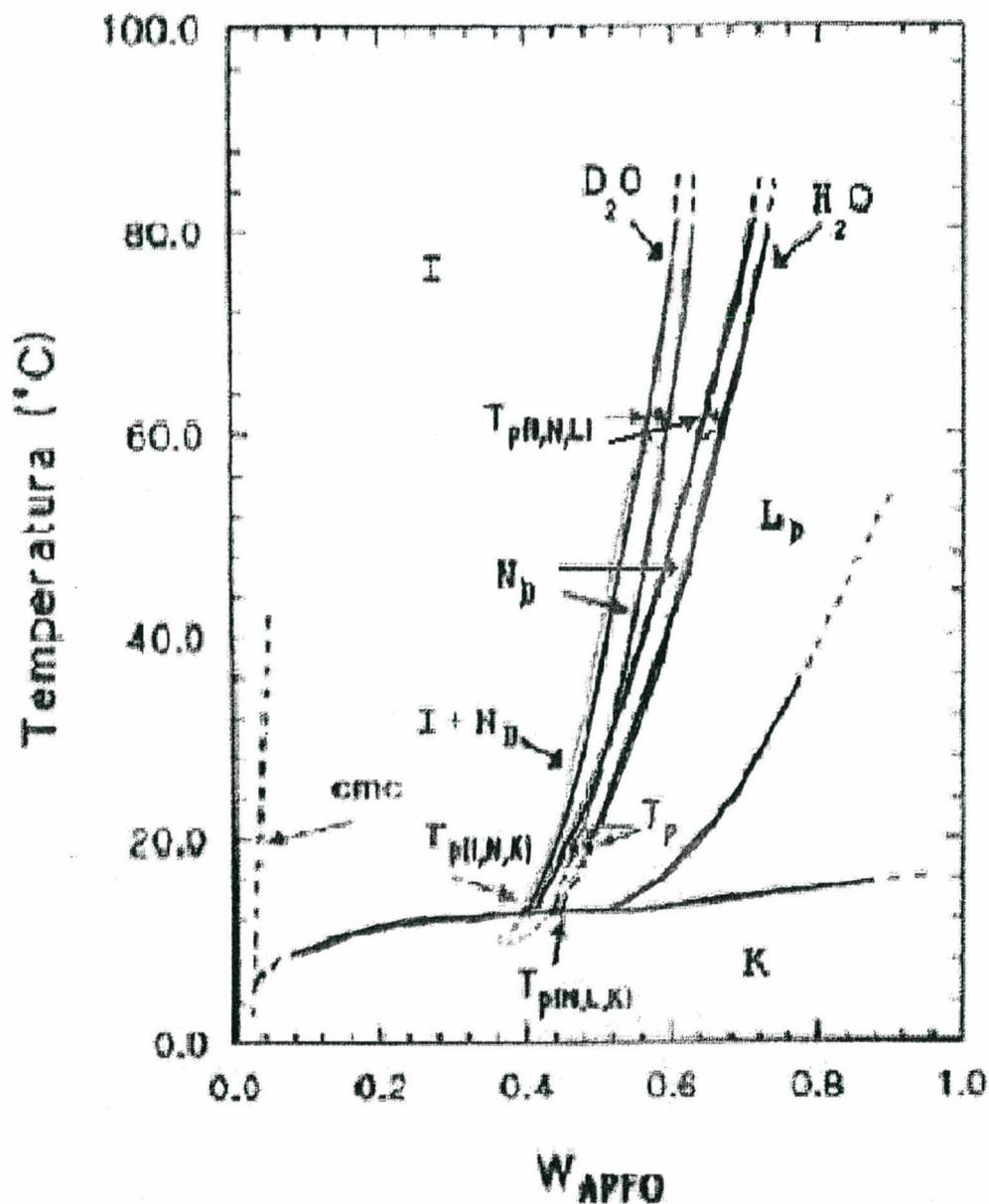


Figura III.2 - Diagrama de fases do sistema binário micelar APFO/D<sub>2</sub>O e APFO/H<sub>2</sub>O; T<sub>p</sub> é o ponto tricrítico; T<sub>p(I,N,L)</sub>, T<sub>p(N,L,K)</sub> e T<sub>p(I,N,K)</sub> pontos triplos; I fase isotrópica; N<sub>D</sub> fase nemática tipo disco e L<sub>D</sub> fase lamelar tipo disco.

### III.4. A MOLÉCULA DE APFO

A molécula de APFO é formada por uma cadeia fluorocarbônica, com grupos terminais  $\text{CF}_3$  e molécula de  $\text{NH}_4$ . A figura III.3 mostra a molécula nas suas várias orientações.

Na figura, a molécula de flúor está representada pela cor verde, o carbono pela preta, o oxigênio pela cor vermelha, o nitrogênio pela cor laranja e o hidrogênio pela cor azul.

Os parâmetros geométricos da molécula, do íon e da cadeia fluorocarbônica do surfactante APFO, estão mostrados na tabela III.1. Estes parâmetros foram determinados através de análises químicas e estruturais ( raios X ) da molécula de APFO e pela montagem de modelos moleculares com kits da "Oxford Modelling". Neste último caso, as dimensões moleculares foram obtidas, simplesmente, medindo-se com uma régua milimetrada o tamanho em escala apropriada, do modelo montado. Os volumes aproximados da molécula, do íon e da cadeia fluorocarbônica foram obtidos através dos volumes já conhecidos dos grupos  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e etc. Usando os métodos descritos nas referências [16,17,18 ].

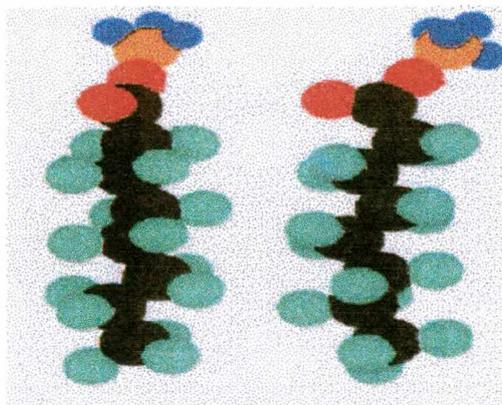


Figura III.3 - Orientação relativa da molécula APFO, rotacionada  $0^\circ$  e  $20^\circ$ .

|                           | Comprimento<br>(Å) | Área da secção<br>Reta (Å) <sup>2</sup> | Volume<br>(Å) <sup>3</sup> |
|---------------------------|--------------------|---|----------------------------|
| APFO                      | 13,70              | 28,70                                   | 376,00                     |
| PFO <sup>-</sup>          | 12,30              | 28,70                                   | 352,40                     |
| Cadeia<br>Fluorocarbônica | 11,00              | 28,70                                   | 315,50                     |

**Tabela III. 1 - Parâmetros geométricos da molécula, do íon e da cadeia fluorocarbônica do surfactante APFO, utilizados nos cálculos.**

### III.4 - AS FASES HOMOGÊNAS MICELARES ISOTRÓPICA, NEMÁTICA E LAMELAR DO SISTEMA BINÁRIO APFO/H<sub>2</sub>O

#### III.4.1 - A FASE ISOTRÓPICA MICELAR ( I )

Na fase micelar isotrópica as micelas estão distribuídas aleatoriamente dentro da solução aquosa ( figura III.4 ), não existindo qualquer ordem, posicional ou orientacional, de curto ou longo alcance. Quando esta fase é observada com microscópio óptico polarizante, com polarizadores cruzados, não apresenta qualquer birrefringência óptica sendo, portando, uma fase opticamente isotrópica ( a textura tem fundo completamente escuro) .

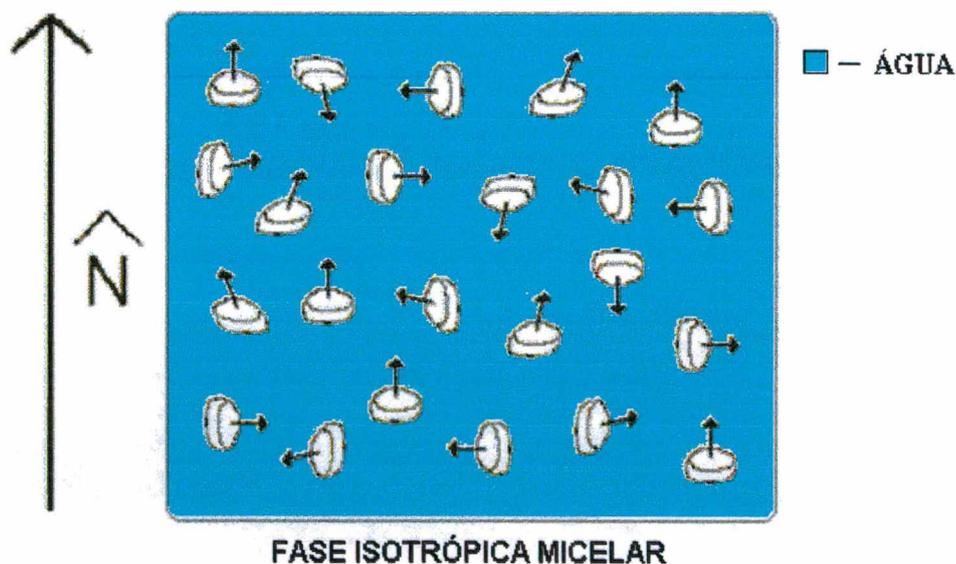
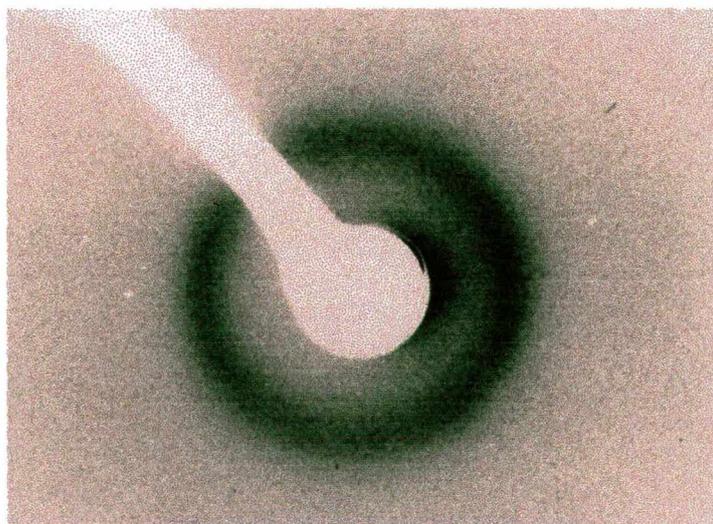


Figura III.4 – Representação da forma de organização estrutural da micela na fase isotrópica.

A fase isotrópica micelar é facilmente identificada usando a técnica de espalhamento por raios X, pois apresenta uma figura de difração ( padrão de difração ) característica dos líquidos, isto é, constituído de anéis concêntricos e difusos cujas intensidades estão simetricamente distribuídas no plano do filme fotográfico ( Laue ). Estes anéis são uma confirmação da ausência, de qualquer grau de ordem na fase. A figura de difração desta fase está mostrando na figura III.5, onde um anel bem definido, difuso e concêntrico, correspondendo a reflexão de primeira ordem, que pode ser observado. A figura mostra um padrão de difração, com apenas um anel, porque o tempo de exposição foi de duas (2) horas. Um tempo de exposição, de aproximadamente oito ( 8 ) horas, seria necessário para que o segundo anel, reflexão de segunda ordem, seja visualizado.

A fase isotrópica, está localizada no diagrama de fase da figura III. 2, na região de baixas concentrações de surfactante e altas temperaturas abrangendo a uma grande região do mesmo.



**Figura III.4 – Padrão de difração característico da fase isotrópica micelar na temperatura de 42 °C e a concentração de APFO de 45% sistema binário APFO/ H<sub>2</sub>O.**

### III.4.2 - A FASE NEMÁTICA MICELAR ( $N_D$ )

A fase nemática micelar, diferentemente da fase isotrópica micelar, se caracteriza principalmente por possuir ordem orientacional (média) de longo alcance, e ordem posicional de curto alcance ( ver na figura III.6 ). Analisada por microscopia óptica polarizante, apresenta forte birrefringência, com a presença de formas observadas do tipo “ flor de lis ”, com cores variando do amarelo para o laranja, bem como, linhas e pontos de singularidade ( declinações ) ( vide figura III.8 ), que são uma características particular desta fase.

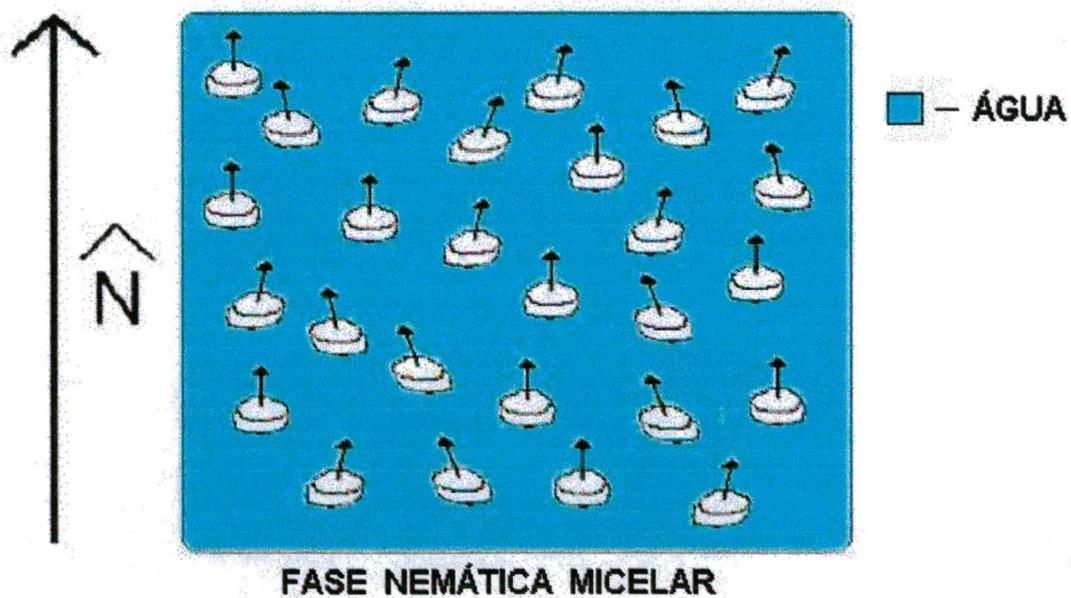


Figura III.6 – Representação da forma de organização estrutural da micela na fase nemática micelar.

O padrão de difração característicos da fase nemática micelar presente no sistema binário APFO/H<sub>2</sub>O ( micelas tipo disco ), orientada por campo magnético está mostrado na figura III.7. Como pode ser diretamente observado, o padrão de difração consiste de uma figura dipsoidal ( reflexão equatorial ) com intensidade das reflexões mais fortes localizando-se nas bandas laterais ( aparência de “ meias luas ” ). Estas reflexões mais intensas, ou bandas laterais indicam a direção do campo magnético aplicado na amostra. A assimetria na distribuição das intensidades é uma indicação, de que as micelas possuem grau de ordem orientacional preferencial, semelhante ao encontrado na fase nemática dos cristais líquidos termotrópicos.

É uma fase biaxial positiva e geralmente encontrada nas regiões de temperatura mais elevada, no diagrama de fases. Possui viscosidade maior que a da fase isotrópica, mas consideravelmente menor que a da fase lamelar, podendo ser facilmente deformada elasticamente por forças externas.



**Figura III.5 – Padrão de difração característico da fase nemática micelar na temperatura de 25 °C e a concentração de APFO de 45% sistema binário APFO/ H<sub>2</sub>O.**



**Figura III.8–** Textura esferulítica ( droplets ) da fase nemática micelar observada em um microscópio óptico polarizante, com polarizadores cruzados, para amostra do sistema binário APFO/ H<sub>2</sub>O .

### III.4.3 - A FASE LAMELAR MICELAR ( $L_D$ )

A fase lamelar micelar existente no sistema binário APFO/H<sub>2</sub>O possui uma característica fundamental, que a diferencia das fases lamelares encontrados em outros sistemas liotrópicos. É uma fase formada por micelas discoidais, isto é, do tipo disco, agrupadas em planos equidistantes e semelhantemente à estrutura encontrada em fases lamelares clássicas ( bicamadas ),  $L_\alpha$ , separadas por camadas de água. Neste trabalho, a fase lamelar micelar discóptica será representada por  $L_D$  ( ver figura III.9 ).

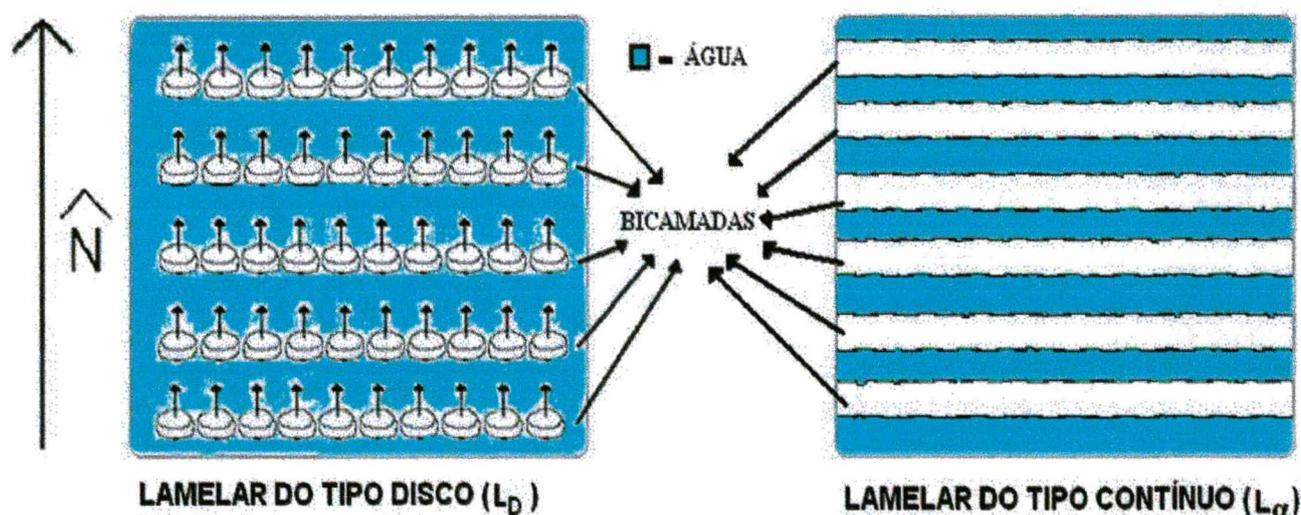
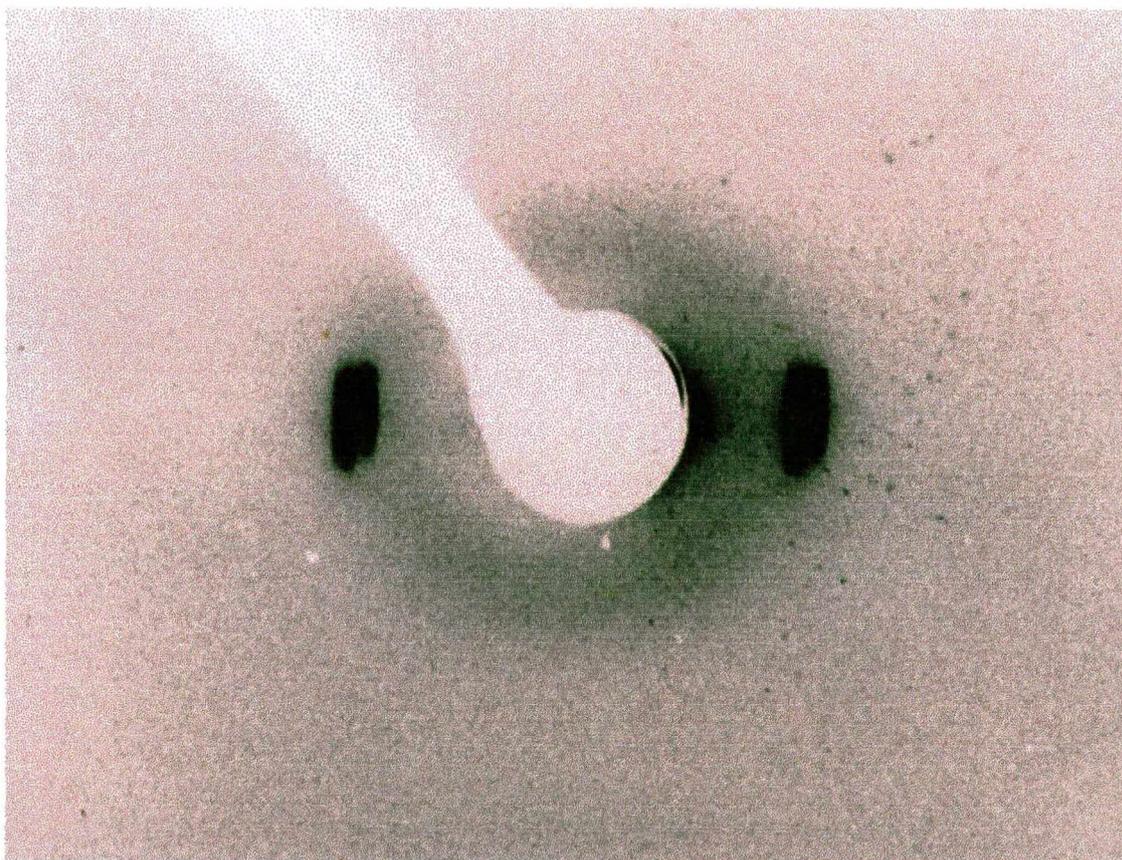


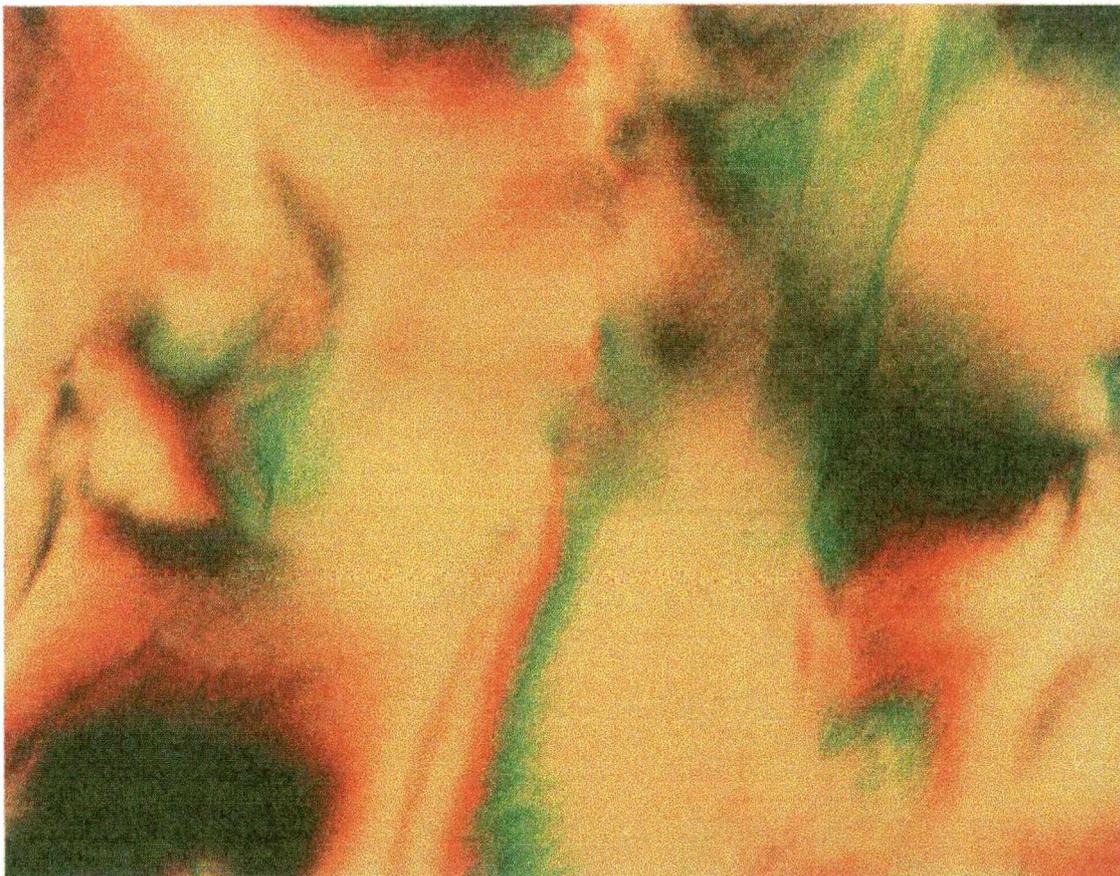
Figura III.9 – Representação da forma de organização estrutural da micela na fase lamelar do tipo disco ( $L_D$ ) e do tipo bicamada ( $L_\alpha$ ).

A fase lamelar  $L_D$ , quando observada visualmente nos tubos de testes especiais, entre polarizadores cruzados, mostra uma alta birrefringência com distribuição homogênea de cor amarelo forte ou multicores ( figura III.11 ) ao longo de todo o volume da amostra, para altas concentrações de APFO (  $W_{APFO} \geq 40\%$  ). Para concentrações mais baixas de APFO (  $W_{APFO} \leq 40\%$  ), a alta birrefringência permanece, porém, a tonalidade adquire uma cor amarelo pálido.

A figura de difração da fase lamelar  $L_D$  orientada por campo magnético, não apresenta mudança drástica aparentes no seu padrão de difração quando comparado com a da fase nemática micelar conforme discutido na seção anterior. A figura de difração da fase  $L_D$  orientada, contém, como na fase  $N_D$ , reflexões com forma elipsoidal, porém, as bandas laterais difusas ( reflexões mais intensas ), formando “ meias luas “ observados na fase  $N_D$ , dão lugar a reflexões laterais de primeira ordem, bem definidas ( picos de Bragg ). Estas reflexões intensas e bem definidas são provenientes da separação “ face a face “ das micelas ( paralelo ao diretor  $N$  ). As reflexões fracas e difusas formando um anel assimétrico ( elipse ), provém da separação “ lado a lado ” das micelas no plano perpendicular ao diretor. O padrão de difração da fase  $L_D$  indica uma alta ordem orientacional e posicional de longo alcance. A figura III.10 mostra o padrão de difração típico da fase lamelar micelar  $L_D$  orientada por campo magnético.



**Figura III.10 – Padrão de difração característico da fase lamelar micelar à temperatura de 20 °C e concentração de APFO de 45% do sistema binário APFO/ H<sub>2</sub>O.**



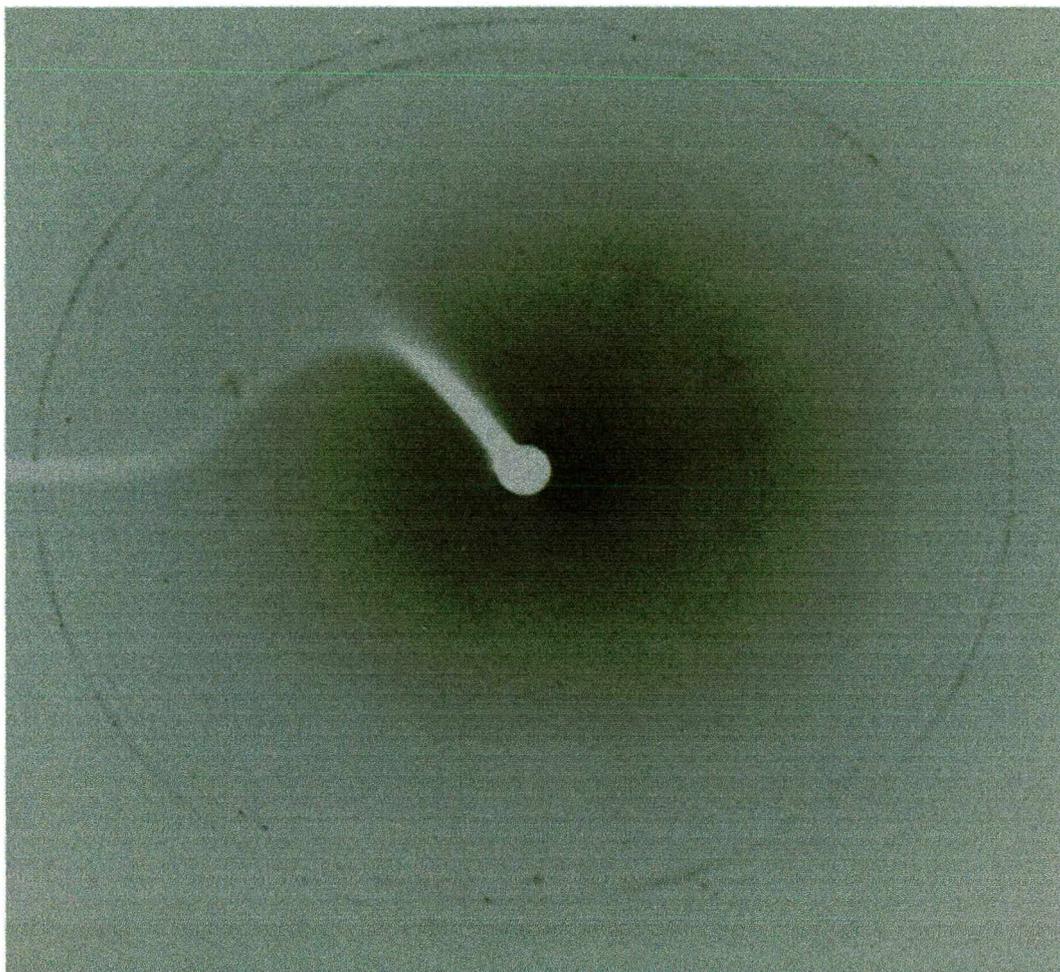
**Figura III.11 - Textura da fase lamelar micelar observada em um microscópio óptico polarizante, com polarizadores cruzados, APFO/ H<sub>2</sub>O. Aumento: 100 X**

### III.5 - A FASE CRISTALINA (K)

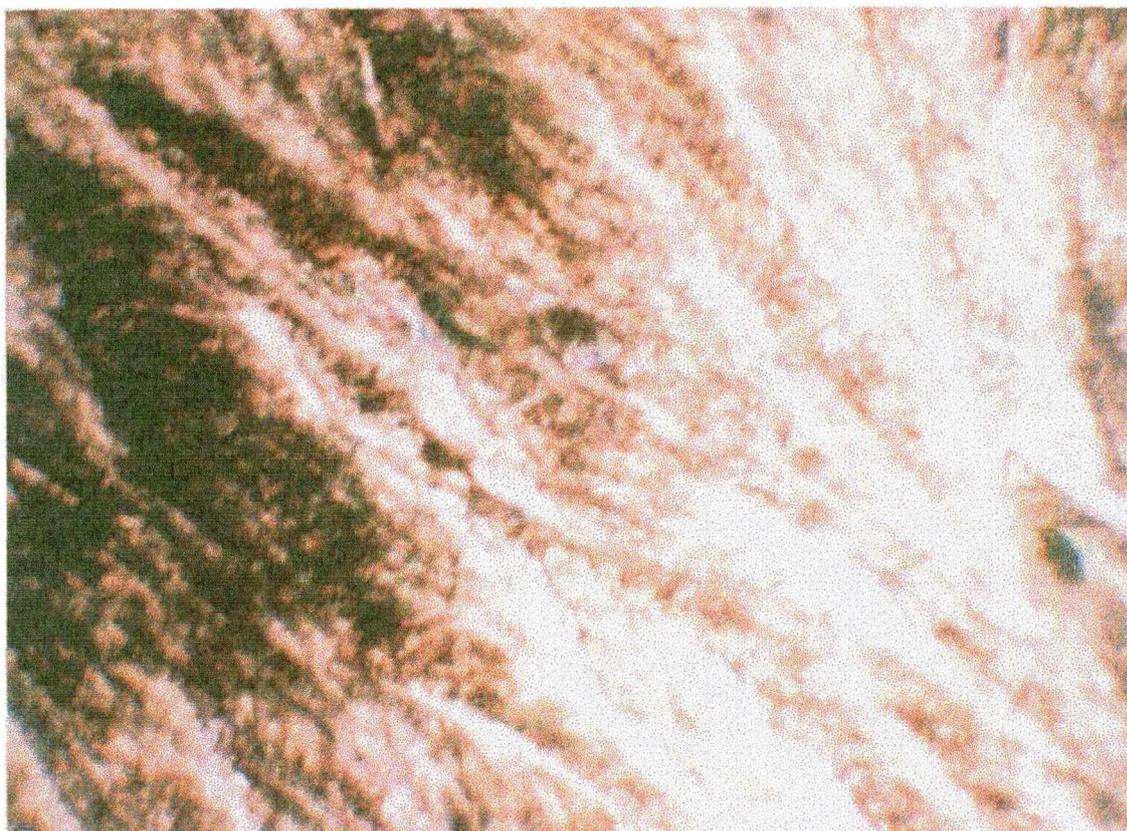
Quando observada no microscópio polarizante esta fase mostra uma textura do tipo lanciolada, isto é, com forma de lanças ( ver figura III.13 ). Quando observada nos tubos de testes e entre polarizadores cruzados, a textura apresenta-se esbranquiçada, opaca e sólida. As micelas estão distribuídas rigidamente, semelhantes àquelas encontradas em estruturas sólidas.

Existe ordem posicional e orientacional de longo alcance. O sinal óptico não pode ser determinado pois a amostra é opaca. Esta fase é encontrada nas temperaturas mais baixas no diagrama de fases. Como é uma fase solidificada, apresenta as propriedades características dos sólidos: viscosidade extremamente alta (infinita) e impossibilidade de ser deformada elasticamente.

Na fase cristalina os padrões de difração, são totalmente diferentes ao das fases apresentadas, pois nesta região do diagrama ocorrem a aparição de anéis pontilhados e concêntricos que estão simetricamente distribuídos ao longo do plano do filme de raio X ( figura III.12 ). A análise deste filme caracteriza que a forma micelar não pode ser do tipo disco, pois as micelas estão limitadas em faixas restritas, que produzem o somatório de todas as bandas de reflexões, contidas nas mesmas, isto é, um efeito característico de regiões de bicamadas.



**Figura III.12 – Padrão de difração característico da fase cristalina à temperatura de 10 °C e concentração de APFO de 45% do sistema binário APFO/ H<sub>2</sub>O.**



**Figura III.13 - Textura da fase cristalina “estrutura lançiolada” observada em um microscópio óptico polarizante, com polarizadores cruzados, APFO/ H<sub>2</sub>O, [ 12 ]. Aumento: 100X**

## **CAPÍTULO IV – O SISTEMA TERNÁRIO APFO/ H<sub>2</sub>O/ KCl : RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **IV.1 - INTRODUÇÃO**

O sistema binário APFO/H<sub>2</sub>O, ao qual se basearam os estudos vistos no capítulo II, formaram análise inicial dos resultados experimentais obtidos ao decorrer do trabalho, que proporcionou, com adição do sal o estudo e as discussões para uma análise ampla do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/ KCl .

Os efeitos que o KCl produz no comportamento das fases da mistura binária APFO/H<sub>2</sub>O foram investigados com microscopia óptica polarizante; observação visual das amostras em tubos de testes especiais, por um sistema de aquecimento/resfriamento, para obter as medidas das temperaturas das transições de fase; reconhecimento das texturas e análise da distância dentro das bicamadas pelo método experimental de raios X.

### **IV.2 - DIAGRAMAS DE FASES DO SISTEMA TERNÁRIO APFO/H<sub>2</sub>O/KCl**

As figuras IV.1, IV.2 e IV.3 mostram a variação da temperatura com a variação da concentração de surfactante para três concentrações de KCl (0,5%, 1,5% e 2,5%) adicionadas ao sistema binário APFO/H<sub>2</sub>O. O comportamento das fases à medida que o sal KCl é adicionado ao sistema é claramente observado: elevação gradual das temperaturas nas respectivas transições de fases isotrópico-nemático, nemático-lamelar e lamelar-sólido, para todas as concentrações observadas, tanto para o APFO, como para o KCl.

Para concentração de APFO igual a 35% ( $W_{APFO}=0,35$ ) e concentração de KCl igual a 0,5% ( $W_{KCl}=0,05$ ), a temperatura da transição isotrópico-nemático ( $T_{IN}$ ) é igual a aproximadamente 0°C. Para KCl igual a 1,5% e mantendo-se a mesma concentração de APFO (35%) a  $T_{IN}$  é igual a aproximadamente 12°C. Portanto entre as duas concentrações de sal houve um aumento de 12°C na  $T_{IN}$ . Para concentração de APFO igual a 35% ( $W_{APFO}=0,35$ ) e KCl igual a 3,0%, a  $T_{IN}$  é igual a aproximadamente 18°C havendo um aumento de 6°C na  $T_{IN}$  (em relação às medidas com concentração de KCl igual a 1,5%). Para concentração de surfactante APFO igual a 50% ( $W_{APFO}=0,50$ ) e concentração de KCl igual a 0,5%, na temperatura de transição isotrópico-nemático é igual a aproximadamente 25°C, havendo um aumento de duas vezes na  $T_{IN}$ , em relação a concentrações mais baixas do sal ( ver tabela apêndice B ). Quando a concentração de KCl é igual a 1,5%, a  $T_{IN}$  aumenta para 32°C na mesma concentração de 50%. Concentração de KCl igual a 2,5% e concentração de APFO de 50%, elevam a temperatura da transição de fase  $T_{IN}$ , para 41°C. Portanto, ocorre um aumento acentuado para cada 1% de KCl adicionado, entretanto, o efeito da adição de APFO é aparentemente mais acentuado. Quando a concentração de KCl é de 2,5% e a concentração de APFO 55%, não existe a fase nemática e a transição é somente da fase isotrópica para a fase lamelar, isto é, medimos a temperatura de transição nemático - lamelar ( $T_{IL}$ ) e não a  $T_{IN}$ . Assim, para a concentração de cloreto de potássio igual a 2,5%, a fase nemática é parcialmente suprimida do sistema e a fase lamelar micelar aumenta consideravelmente a sua área de abrangência em relação aos outros diagramas.

Os diagramas das figuras IV.1, IV.2 e IV.3 mostram uma fase nemática intercalada entre a fase isotrópica, encontrada nas regiões de temperaturas mais altas do diagrama e a fase lamelar encontrada nas temperaturas mais baixas. A linha delineando a

transição de fase lamelar para a fase lamelar + cristal (K) vista na figura IV.1, pela cor vermelha é consistente com a transição para uma fase cristal (K). Entretanto, nas figuras IV.2 e IV.3, o contorno da transição cresce muito rapidamente com o aumento da concentração de APFO. Este não é um comportamento típico de uma transição para a fase sólida. Acreditamos que as linhas de contorno lamelar + cristal (K) vistas nas figuras IV.2 e IV.3 representam uma região de coexistência de fases (L+K).

A região compreendida pela fase nemática mostrada no gráfico da figura IV.3 diminui sensivelmente em relação aos outros diagramas, sugerindo que a influência do sal na acomodação da fase é determinante na formação estrutural micelar, pois este troca cargas iônicas ( $\text{Na}^+$ ), com a cabeça do surfactante ( $\text{NH}_4^+$ ), ou ocorre acúmulo de ânions ( $\text{Cl}^-$ ) próximos a estas cabeças indicando uma mudança na forma estrutural da micela, que posteriormente será constatado com análise de raios X das distâncias das bicamadas na fase lamelar [ 19 ].

Os pontos críticos existentes no sistema binário APFO/ $\text{H}_2\text{O}$ , provavelmente estão no sistema ternário, entretanto, a sua localização exata não foi possível com as técnicas utilizadas nesse trabalho.

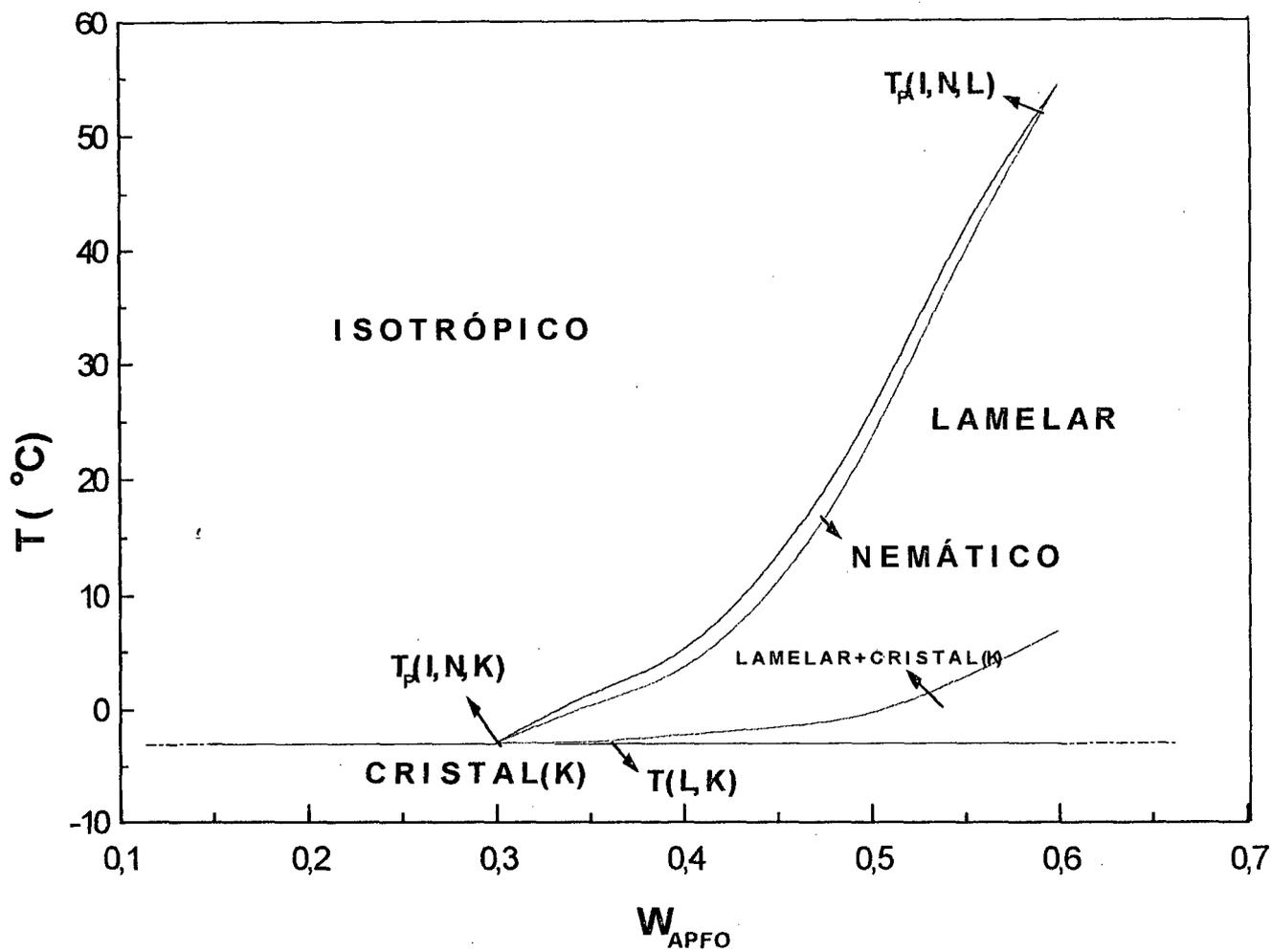


Figura IV.1 - Diagrama de fases  $T \times W_{APFO}$  do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/KCl, para concentração de KCl igual a 0,5%.  $W_{APFO}$  é a fração por peso total de surfactante.

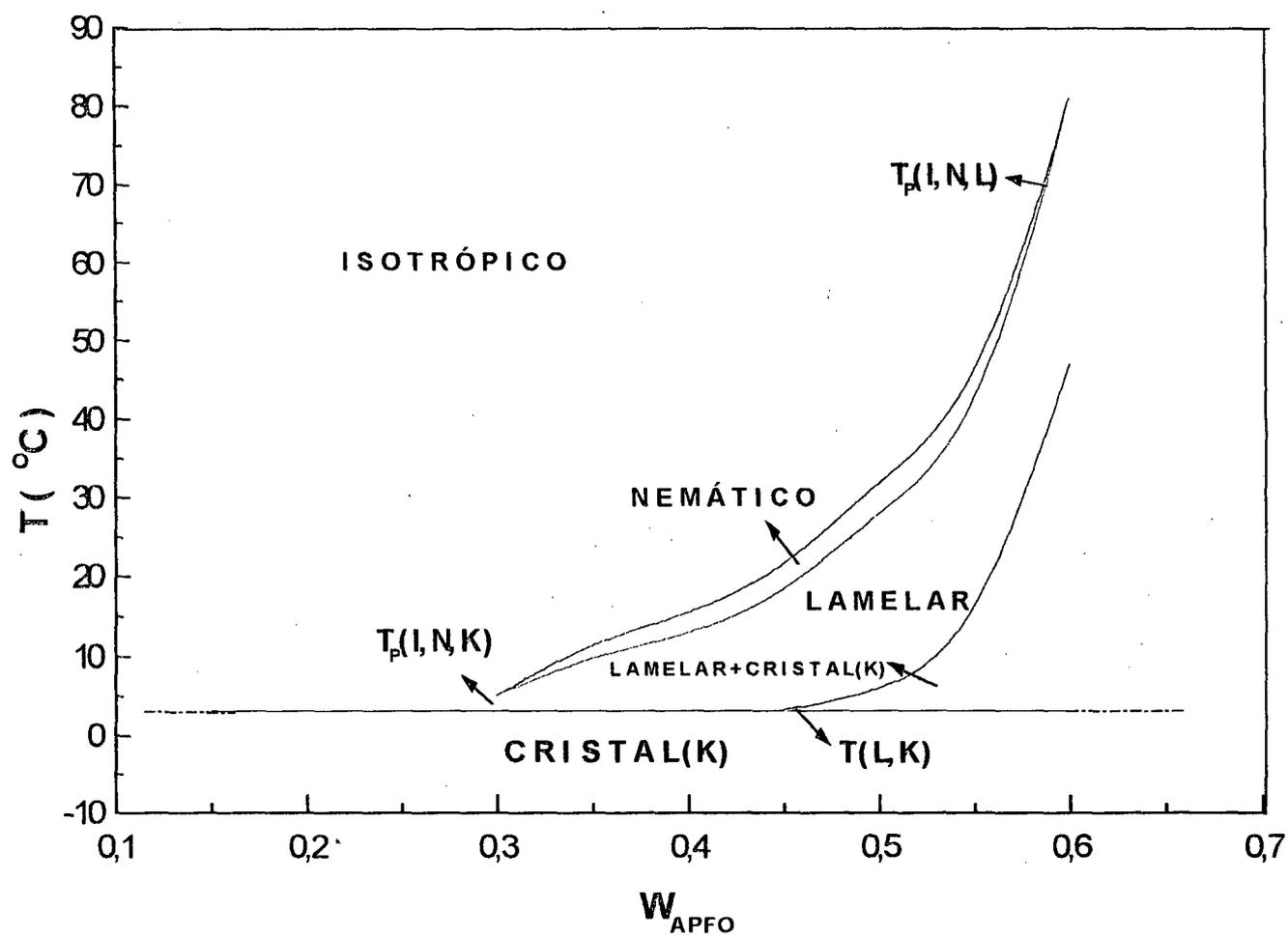


Figura IV.2 - Diagrama de fases  $T \times W_{APFO}$  do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/KCl, para concentração de KCl igual a 1,5%.  $W_{APFO}$  é a fração por peso total de surfactante.

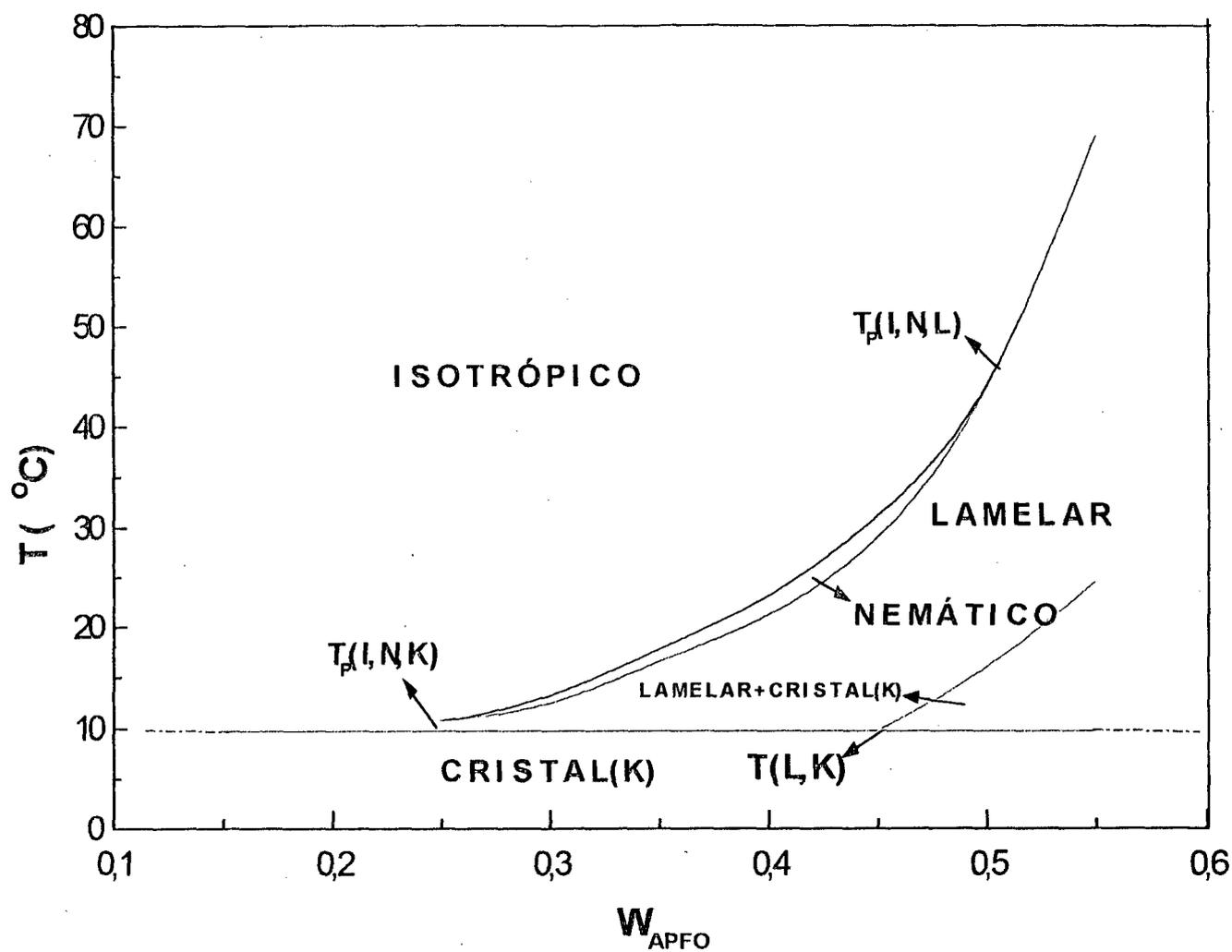


Figura IV.3 - Diagrama de fases  $T \times W_{APFO}$  do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/KCl, para concentração de KCl igual a 2,5%.  $W_{APFO}$  é a fração por peso total de surfactante.

Os gráficos das figuras IV.1, IV.2 e IV.3 mostram também que para concentrações de APFO menores que 25%, não há a formação de fases líquido-cristalinas micelares induzidas pela ação do KCl, para qualquer concentração de sal utilizada. Para concentrações de APFO iguais ou maiores que 25%, há a formação de fases líquido-cristalinas induzidas pela ação do KCl. Este é um resultado inesperado, pois, na literatura especializada, não há menção de fases líquido-cristalinas induzidas pela ação deste sal.

Os efeitos das concentrações de APFO e de KCl nas temperaturas das transições de fase isotrópico-nemático e nemático-lamelar estão mostrados nos gráficos das figuras IV.4 e IV.5. O gráfico da figura IV.4 indica os valores de temperatura em função da concentração de APFO para uma concentração fixa de KCl igual a 3,0%. As duas curvas contínuas representam os contornos das temperaturas das transições de fase. A linha superior corresponde a transição isotrópico-nemático e a inferior, a transição nemático-lamelar respectivamente. Todas as medidas foram realizadas com a temperatura decrescendo, da fase micelar isotrópica, passando pela fase nemática, até a fase micelar lamelar. A transição isotrópico-nemático é nítida e facilmente observada, indicando uma transição de fase de primeira ordem. A transição para a fase nemático-lamelar, não é tão óbvia e requer muito cuidado em sua observação, pois, consiste numa transição de fase caracteristicamente de segunda ordem. O gráfico da figura IV.5 mostra as linhas de contorno das transições de fase isotrópico-nemático nas coordenadas de temperatura em função da concentração de cloreto de potássio adicionado (KCl), para as concentrações do surfactante APFO ( 25%, 30%, 35%,40%,45%,50% e 55% ). O efeito da adição de KCl é evidente: aumentando gradualmente as temperaturas das transições de fase  $T_{IN}$ , para todas as concentrações do sal. Para 35% de APFO, linha inferior, não há linearidade em

$T_{IN}$ , como aquela existente quando para 45% de APFO, mas o crescimento em  $T_{IN}$  com a adição de KCl é indiscutível e para 55% de APFO há uma quebra total na linearidade, pois esta concentração denota uma mudança da estrutura da micela do tipo  $N_D$  para o tipo  $L_\alpha$ .

No gráfico da figura IV.6, novamente observa-se, que a partir de 55% uma mudança na estrutura do tipo  $L_D$ , isto é, lamelar da forma discoidal para o tipo  $L_\alpha$  da forma contínua, correspondendo no diagrama de fase, como uma grande região localizada a altas concentrações de APFO. Para concentrações de surfactante acima de 55% esta forma estrutural permanece, isto é, para concentrações do sal (KCl) de até no máximo de 1,5%, pois a partir desta concentração acredita-se, que não há formação de fase lamelar clássica, somente existe uma coexistência entre as fases isotrópico e lamelar apresentando estruturas do tipo “continuum”, visto pelo os diagramas de fase de 2% (figura IV.3) e 3% (figura IV.4).

Nos sistemas binários APFO/H<sub>2</sub>O e APFO/D<sub>2</sub>O para concentrações abaixo de aproximadamente 27% de APFO não aparecem fases líquido-cristalinas. Para os sistemas ternários APFO/H<sub>2</sub>O/KCl para concentrações acima 2,5% dos sais, ocorre o aparecimento de fase líquido-cristalina, para concentrações próximas de 25% de APFO. Sendo observado para o sal (KCl) na região do diagrama para baixas concentrações de (APFO), contrariando a literatura na área, pois não é encontrado fase líquido-cristalina a concentrações abaixo de 30% em sistemas ternários [ 20 ].

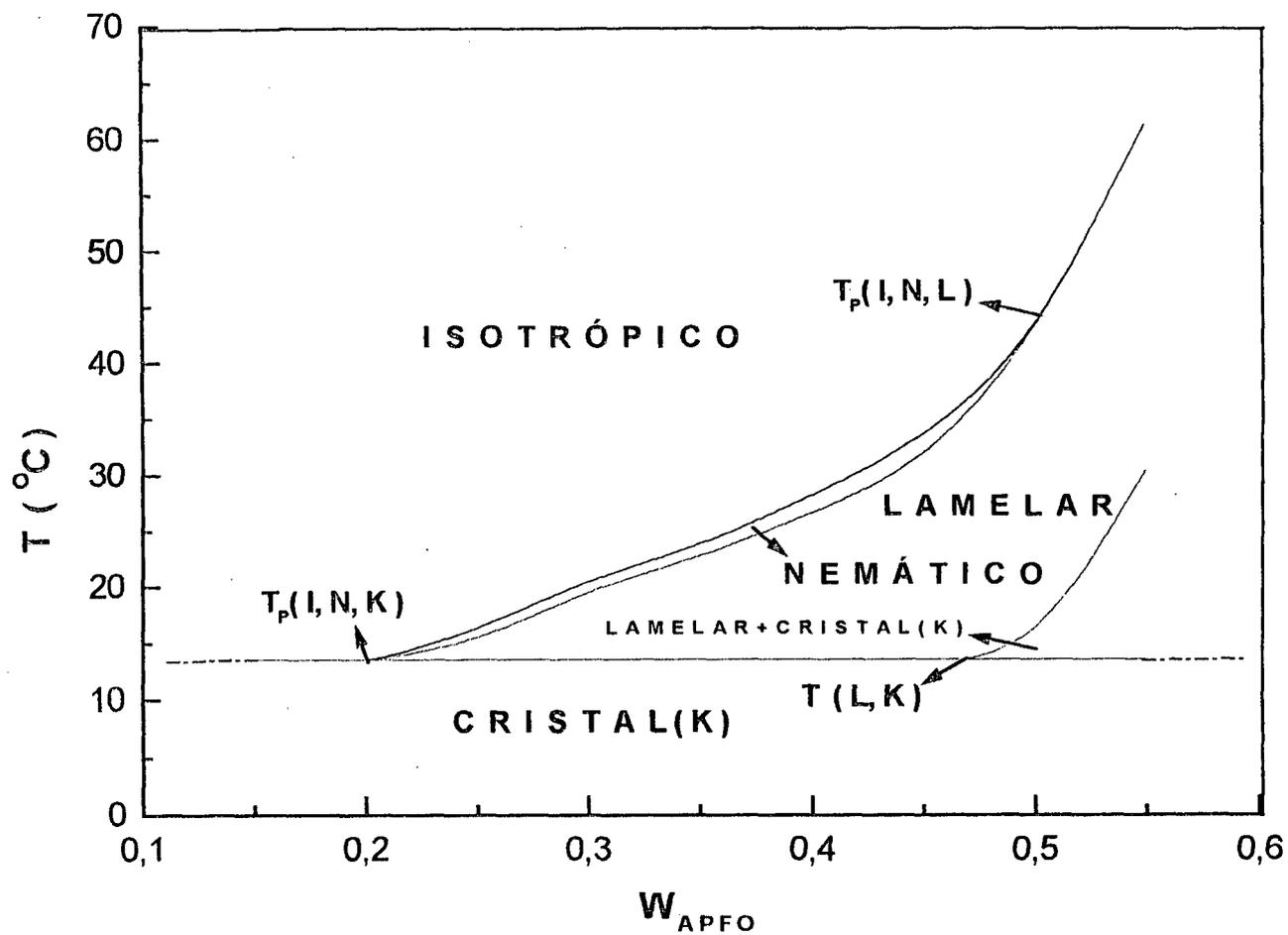


Figura IV.4 - Diagrama de fases  $T \times W_{APFO}$  do sistema ternário APFO/ $H_2O$ /KCl, para concentração de KCl igual a 3,0%.  $W_{APFO}$  é a fração por peso total de surfactante.

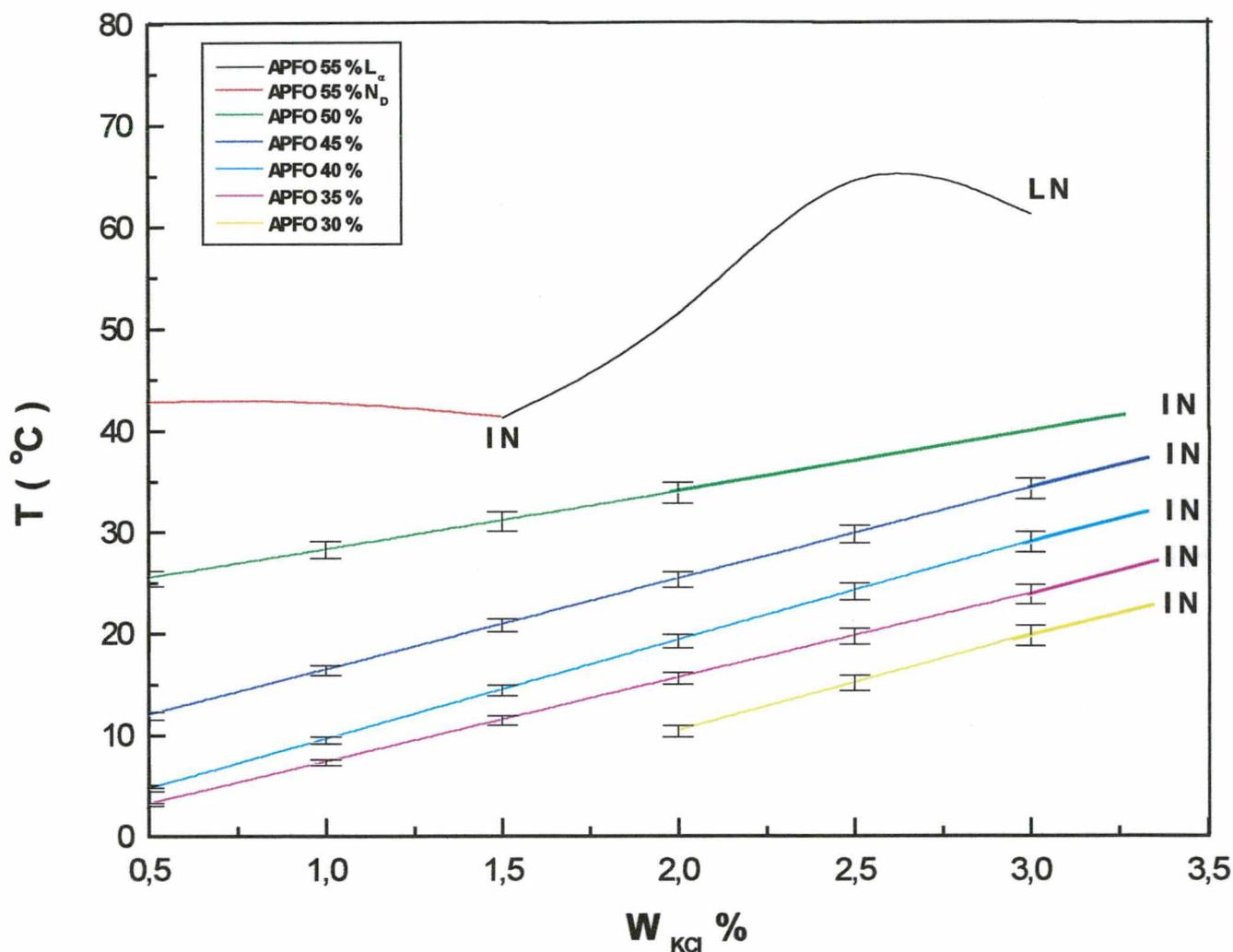


Figura IV.5 – Gráfico T x concentração de KCl (por peso total), para diferentes concentrações de APFO( 30%, 35%, 40%,45%,50% e 55% ). As linhas contínuas representam as temperaturas das transições de fase T<sub>IN</sub>, transição de fase isotrópico - nemático. A linha L<sub>α</sub> corresponde a uma provável fase lamelar clássica ( esméctica ), ( barra de erro de 5%).

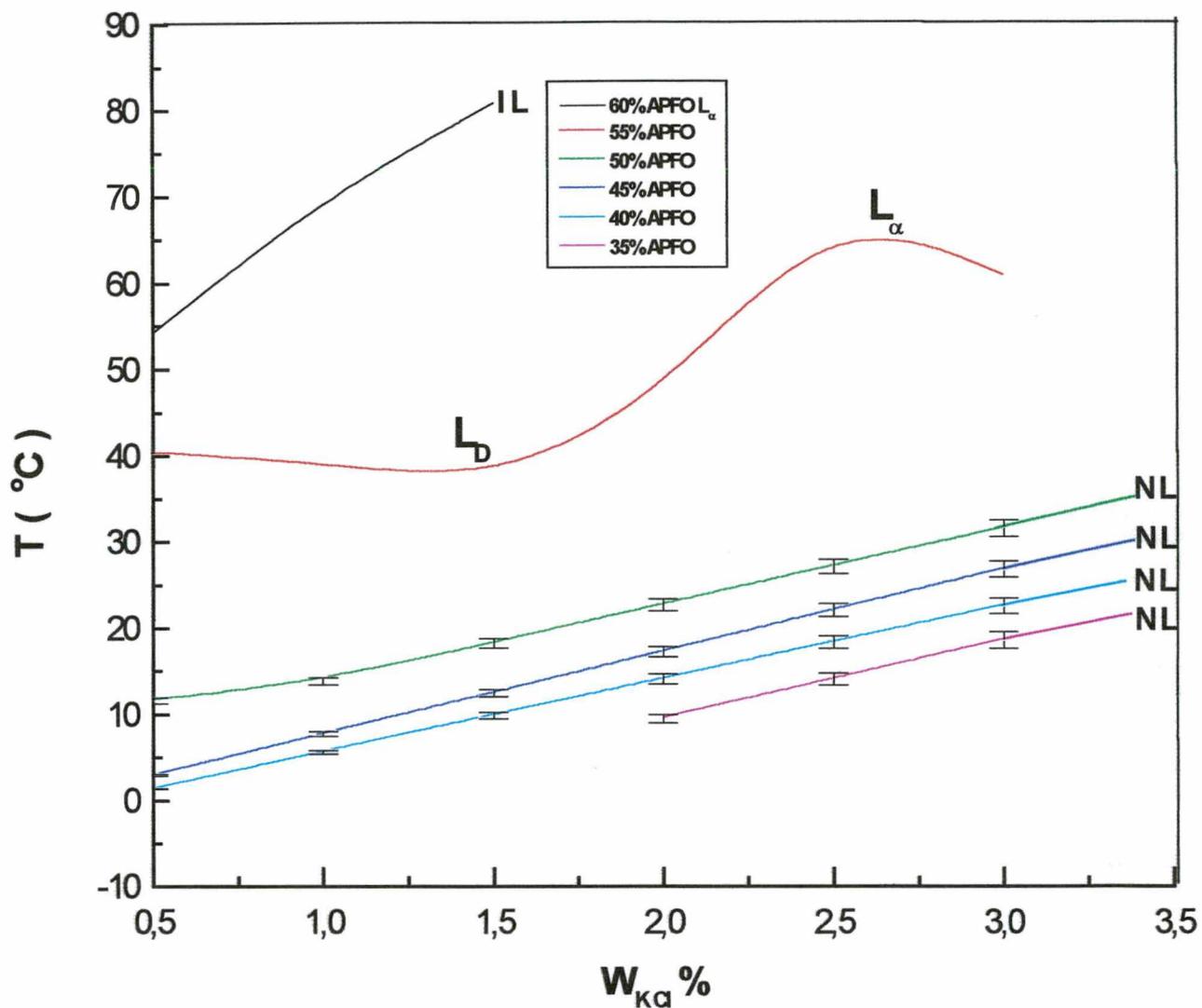


Figura IV.6 – Gráfico T X concentração de KCl (por peso total), para diferentes concentrações de APFO ( 35%, 40%,45%,50%, 55% e 60% ). As linhas contínuas representam as temperaturas das transições de fases  $T_{NL}$ , transição de fase nemático - lamelar. A linha  $L_{\alpha}$  corresponde a uma provável fase lamelar clássica ( esmética ), ( barra de erro de 5% ).

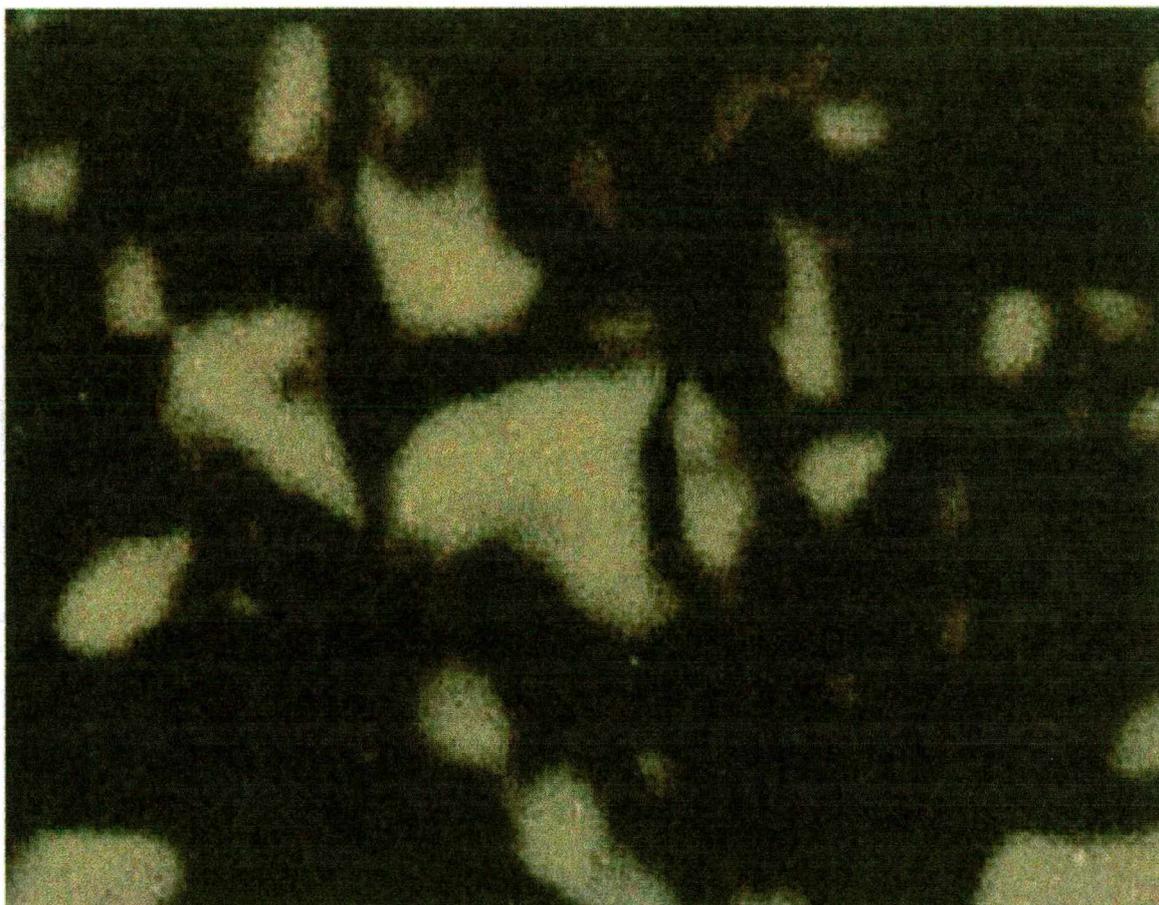
Os resultados experimentais obtidos nas observações e medidas das temperaturas das transições de fase das amostras contidas nos tubos de testes especiais e capilares retangulares (ver capítulo II) estão mostrados nos gráficos das figuras IV.5 e IV.6. A figura IV.6 mostra a variação das temperaturas de transição nemático-lamelar,  $T_{NL}$ , com a variação da concentração de APFO, para diferentes concentrações de KCl adicionado (KCl=0,5% à 3%). Como podemos observar nos gráficos, as temperaturas das transições de fase são aumentadas à medida que adicionamos o sal cloreto de potássio. O aumento na temperatura também é muito acentuado, com o aumento da concentração de surfactante, APFO, confirmando assim o mesmo comportamento verificado, com a técnica ( observação em tubos de testes ) de medida utilizada e discutida anteriormente. A comparação direta dos dois gráfico ( fig. IV.5 e IV.6 ), mostra que os sais produzem praticamente os mesmos efeitos em  $T_{IN}$  e  $T_{NL}$ , e estes gráficos são qualitativamente similares. A inclinação das retas (coeficiente angular), embora com pouca diferença, é mais acentuada (maior) para o KCl a uma concentração acima de 55% de APFO sugerindo, como explicado anteriormente, como uma quebra de estrutura do tipo  $L_{\alpha}$ . Isto significa que nas baixas concentrações de APFO, o efeito de KCl na  $T_{IN}$  e  $T_{NL}$  é menor que nas concentrações mais altas de APFO, onde prevalece a ação do sal até uma determinada concentração próxima dos 2,5% de KCl, onde será melhor explicado a atuação deste sal nos sistema binário ( subcapítulo IV.3 ), com os dados experimentais do raios X.

As texturas das fases micelares nemática e lamelar, observadas com microscopia óptica polarizante estão mostradas, respectivamente, nas figuras IV.7 e IV.8.

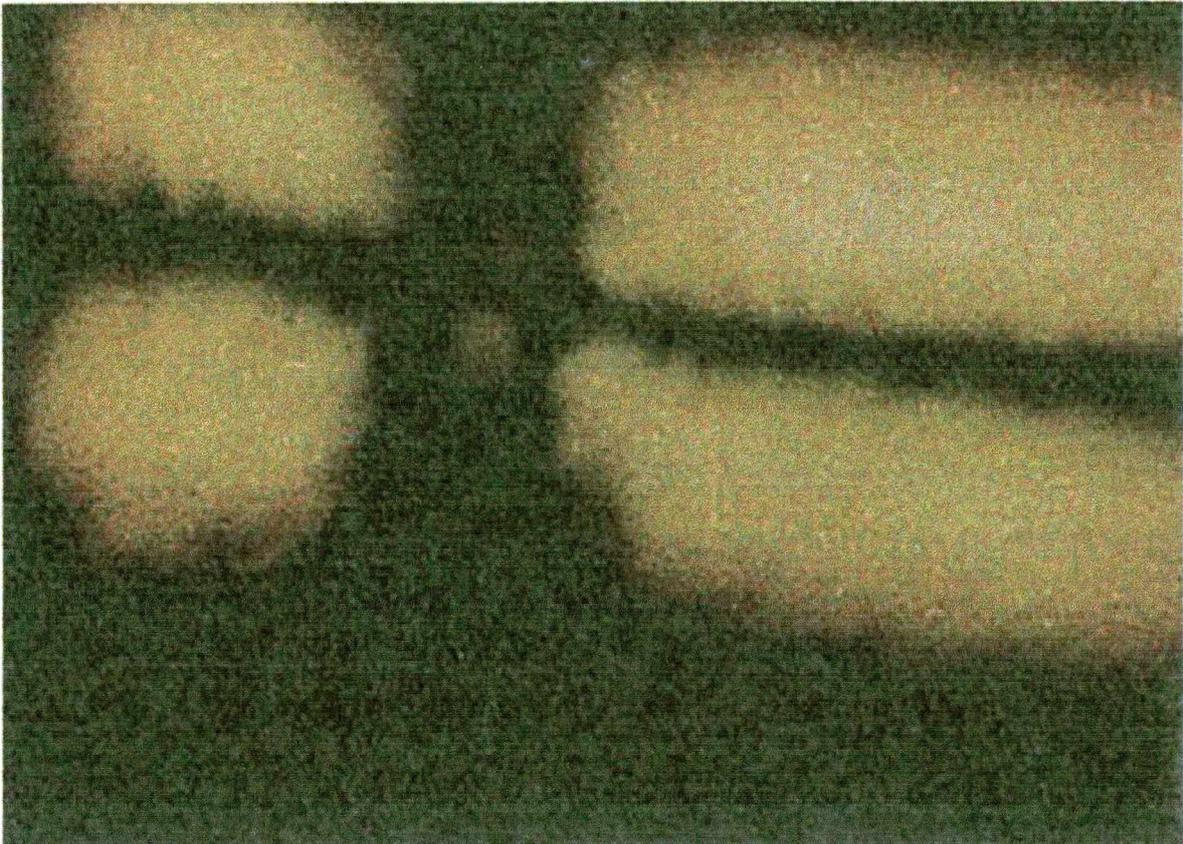
A textura da fase nemática mostra uma textura com linhas e pontos de singularidade características desta fase (linhas pretas), e cores que variam do laranja para o amarelo. A fase lamelar apresenta regiões de cores uniformes (amarelo, laranja, verde, etc.), altamente birrefringentes. A fase cristalina mostra texturas lancioladas (forma de lanças), como pode ser vista na figura III.10. A foto da fase nemática foi obtida com a amostra estando a uma temperatura de 22°C e a da fase lamelar a uma temperatura de 12°C.

As figuras IV. 9 e IV. 10 mostram fotografias das fases micelares nemática e lamelar tiradas nos experimentos, com as amostras nos tubos de testes especiais. A alta birrefringência e texturas características dessas fases são facilmente observadas: linhas e pontos de singularidade na fase nemática e região de cor homogênea (uniforme) na fase lamelar.

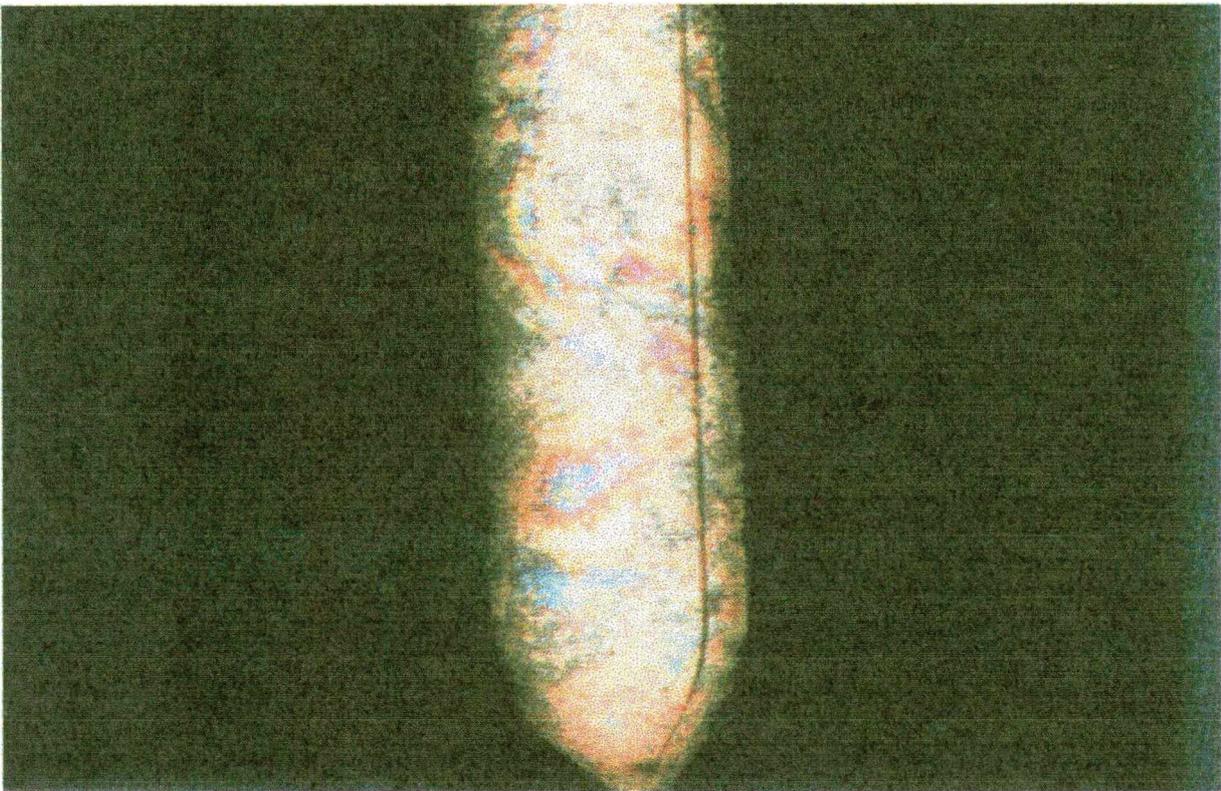
Um fato interessante observado neste diagramas de fases, em amostras cujas concentrações de APFO não apresentam mais a fase nemática, na região próxima da linha de transição de fase isotrópico-lamelar, isto é, região localizada nas temperaturas e concentrações mais altas dos diagramas de fases, é que foi observado uma textura incomun. Esta se caracteriza por uma textura esferolítica ( droplets ), sendo que este “ droplets ” e “ esferóides ”, flutuam na solução aquosa. O grau de mobilidade deste “ esferóides ” é bastante alto, caracterizando assim, uma região de alta viscosidade. É uma região com propriedades ópticas e viscoelástica muito semelhante a fase “ esponja ” ou  $L_3$  descrita na literatura científica dos últimos anos [ 21 ]. Apesar da importância dos resultados observados a região não está representada nos diagramas de fase por necessitar de mais estudos para delinea-las graficamente.



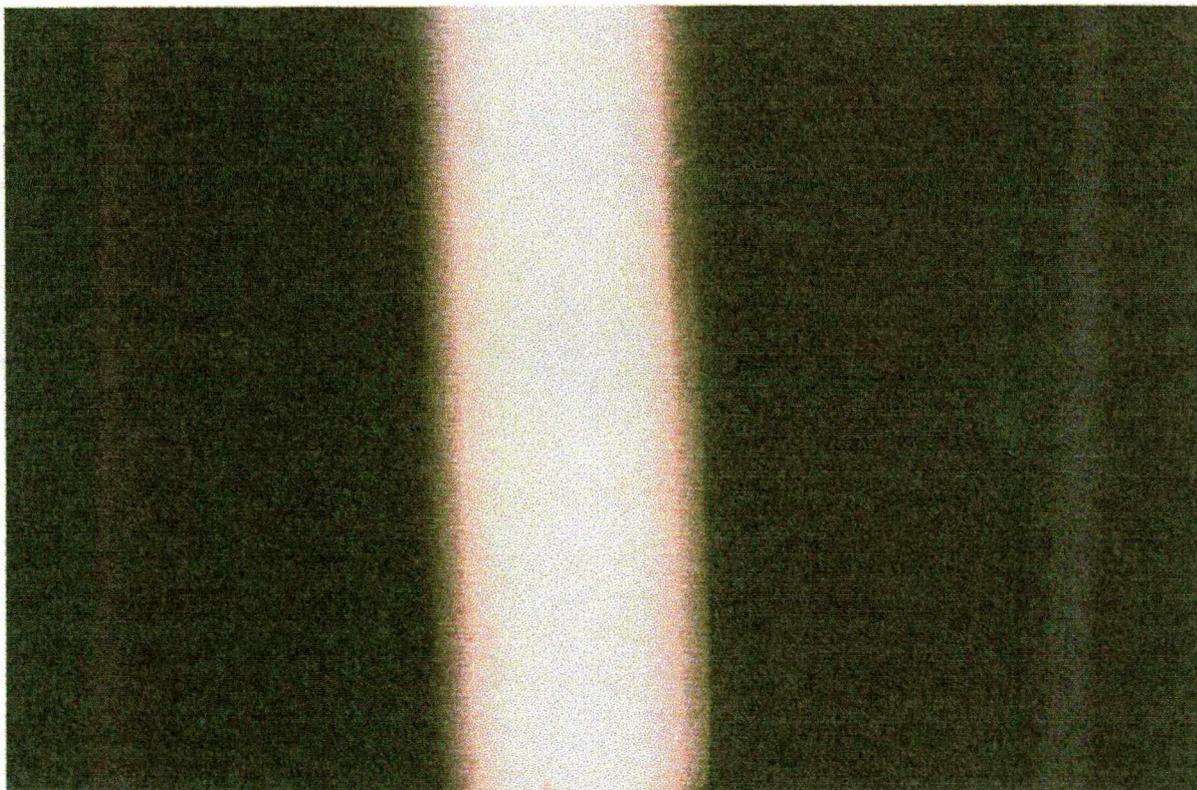
**Figura IV.7 – Textura Schlieren característica da fase nemática micelar observada entre polarizadores cruzados, mostrando linhas e pontos de singularidade. Aumento do microscópio: 100X.**



**Figura IV.8 – Textura homogênea característica da fase lamelar micelar observada entre polarizadores cruzados. Aumento do microscópio: 100X.**



**Figura IV.9 - Fotografia da fase nemática micelar de amostra contendo 45% APFO e 2% KCl armazenada em tubo de teste especial e entre polarizadores cruzados. Forte birrefringência pode ser observada com linhas e pontos de singularidades nas mais variadas cores.**



**Figura IV.10 - Fotografia da fase lamelar micelar de amostra contendo 45% APFO e 2% KCl armazenada em tubo de teste especial e entre polarizadores cruzados. A forte birrefringência com coloração amarelada e uniforme, característica desta fase, pode ser facilmente observada.**

### IV.3 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DAS FASES MICELARES HOMOGÊNEAS DO SISTEMA TERNÁRIO APFO/ H<sub>2</sub>O/ KCl.

O estudo de possíveis mudanças estruturais nas fases homogêneas micelares isotrópica, nemática e lamelar, com a adição de cloreto de potássio, foi realizado com a técnica de espalhamento por raios X em amostras orientadas por campos magnético ( fases nemática e lamelar ). Nestes estudos, os padrões de difração mostrados nas figuras ( III.5, III.7 e III.9 ) do capítulo III deste trabalho, foram visivelmente alterados. As principais alterações observados na fase micelar isotrópica foram: O anel de difração simetricamente difuso característico da fase, à medida que a concentração de cloreto de potássio aumenta, produz um gradativo aumento na difusividade, isto é, o contorno do anel de difração, ainda simétrico, torna-se mais indefinido ( difuso ). O diâmetro do anel de difração, medido diretamente sobre o filme fotográfico, também diminui com a adição de KCl. Estas observações foram feitas em amostras com mesma concentração de 55% de APFO e a temperatura sendo mantida constante e igual a 51 °C. As amostras estudadas tinham as seguintes concentrações de cloreto de potássio; por massa total da amostra: 0,3%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5%.

Numa possível explicação para alteração no diâmetro do anel de difração com a adição de cloreto de potássio está no fato das micelas, na fase isotrópica, estarem distribuídas aleatoriamente na solução aquosa, isto é, o grau de correlação micelar, posicional e orientacional, é inexistente, produzindo uma figura simetricamente difusa ( anel de difração ). O diâmetro do anel está relacionado com o espaçamento médio proveniente das reflexões “ centro a centro ” das micelas. Adicionado-se KCl o ângulo de

espalhamento diminui, conseqüentemente o diâmetro do anel de difração, implicando em um aumento na separação média “centro a centro” das micelas.

Este aumento está relacionando com o crescimento no volume micelar ( médio ) observado em todos os sistemas anfífilicos aniônicos que possuem sais eletrolíticos fortes adicionados, e o sistema ternário APFO/ H<sub>2</sub>O/ KCl não é exceção. O padrão de difração da fase nemática micelar em amostras contendo KCl, mostra uma figura com aparência geral semelhante àquela da fase nemática micelar sem sais adicionadas. Embora a aparência geral seja preservada, pequenas alterações na figura de difração foram observadas à medida que a concentração de cloreto de potássio era aumentada. Por exemplo, a distância entre as fortes reflexões, ou bandas laterais ( “ meias-luas ” ) medidas diretamente no filme fotográfico, diminuem com a adição de KCl, implicando no aumento médio da separação “face a face” das micelas. Estes efeitos foram observados em todas as amostras estudadas quando a temperatura era mantida constante. As reflexões fracas e difusas na forma de elipse são preservadas, independentemente da concentração de KCl presente, porém observa-se uma leve alteração na excentricidade ( arredondamento ) e uma maior difusividade da elipse com a adição do sal. Estes resultados são uma indicação que o caráter micelar na fase nemática é mantida, ou seja, o sal adicionado, até próximo do limite de solubilização, não produz mudanças significativas, sendo a unidade estrutural básica na fase nemática ainda é formada por agregados micelares. Os estudos da fase nemática micelar com espalhamento por raios X foram realizados em amostras que tinham concentrações de APFO iguais a 45% e 55%, e concentrações de KCl variando de 0,5% à 2,0%. A figura de difração da fase lamelar micelar orientada por campo magnético mostra mudanças drásticas no seu padrão

à medida que a concentração de KCl é aumentada na solução aquosa. Primeiramente, as fortes reflexões ou “ picos de Bragg ” ( 1ª ordem ) estão mais nítidos, com um tempo de exposição um pouco maior (  $\pm 3$  horas ). Reflexões de ( 2ª ordem ) e ( 3ª ordem ) podem ser facilmente observadas, indicando maior ordem correlacional posicional e orientacional das micelas. Outro fator claramente observável diretamente no filme fotográfico é a ausência das reflexões laterais difusas formando a figura elipsoidal existentes nas fases nemática e lamelar micelares encontradas na mistura binária APFO/H<sub>2</sub>O. A extinção da elipse não acontece abruptamente mas é um processo gradual, contínuo, com a adição do cloreto de potássio. Amostras com concentrações de KCl 0,5%, 1,0% e 1,5% e APFO 55% mostram figuras de difração com elipses, porém das amostras com 1,5% de KCl tem intensidades menores que àquelas com concentrações de KCl iguais a 0,5%. Amostras com concentração de KCl iguais a 2,0% produziram uma completa extinção das elipses ficando os padrões de difração caracterizados apenas pelas reflexões de Bragg. Evidentemente, o KCl foi o responsável pelas alterações observadas e estas alterações estão relacionadas com mudanças estruturais na organização dos agregados micelares. Os picos de Bragg correspondem a reflexões “ face a face ” das micelas ( provenientes das superfícies planas dos discos onde se localizam as cabeças polares dos monômeros que constituem as micelas ) que estão organizadas em camadas e separadas por camadas intercaladas de água ( contínua ). A separação máxima na reflexão difusa que forma a elipse, perpendicular à direção dos picos de Bragg, corresponde a reflexões “ lado a lado ” das micelas. Este arranjo estrutural das micelas se diferencia assim da estrutura lamelar “ clássica ” ou esmética, onde as bicamadas estão também intercaladas

alternadamente entre camadas de água. Na fase lamelar micelar as unidades básicas estruturais são os agregados micelares que, por serem discoidais, formam camadas descontínuas enquanto na fase lamelar clássica as bicamadas são contínuas.

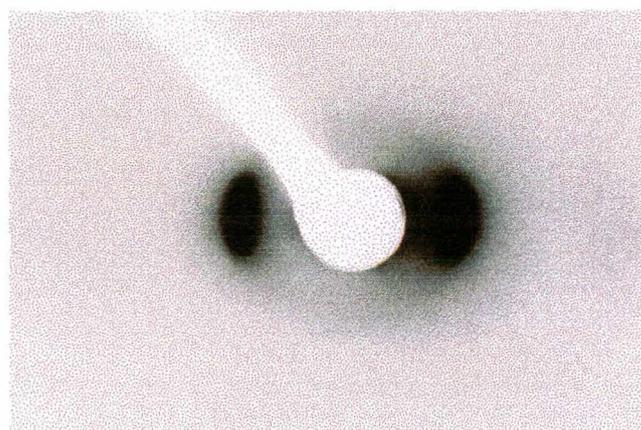
A extinção da elipse observada nas amostras com alta concentração de (  $KCl \geq 2,0\%$  ) significa a presença de estruturas similares a da fase lamelar clássica, ou seja, a estrutura discoidal encontrada em amostras com baixas concentrações de sal, transforma-se em uma estrutura do tipo esmética. A técnica de difração por raios X utilizada não permite informações detalhadas desta estrutura. Por exemplo, se ela é formada por bicamadas defeituosas, tendo canais de água dentro destas ou, se a mudança de discos para bicamadas é um processo gradativo ou repentino. Pesquisas futuras utilizando técnicas combinadas serão talvez necessárias para elucidá-lo conclusivamente. A figura IV.11 mostra os padrões de difração das fases isotrópica, nemática e lamelar de amostras contendo cloreto de potássio.

Informações adicionais sobre possíveis mudanças estruturais podem ser obtidas se a fração de água dentro das bicamadas formada pelos agregados micelares for determinada. Estes cálculos são realizados utilizando as distâncias interplanares medidos com difração por raios X, as densidades específicas dos componentes da solução e as frações de volume da água e do surfactante e são obtidos, usando a equação IV.1.

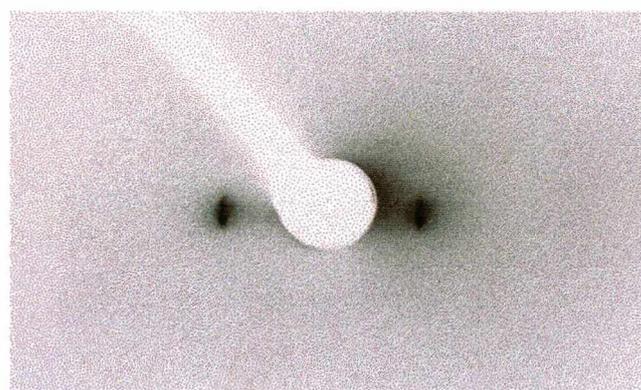
$$f = 1 / \varphi_{\text{água}} \cdot [ (22 / d) - \varphi_A ] \quad (\text{Equação IV.1})$$



(a)



(b)



(c)

**Fig.IV.11 – a) Padrão de difração da fase isotrópica micelar de amostra contendo 55% de APFO e 2,0% de KCl, da temperatura de 51 °C. b) Padrão de difração da fase nemática micelar orientada por campo magnético, contendo 45% de APFO e 1,0% de KCl, na temperatura de 16 °C. c ) Padrão de difração da fase lamelar micelar orientada por campo magnético, contendo 55% de APFO e 2,0% de KCl, na temperatura de 35 °C.**

Onde  $f$  é a fração de água na bicamada ( lamela ),  $\varphi_{\text{água}}$  e  $\varphi_A$  são, respectivamente, as frações de volume de água e do surfactante APFO e  $d$ , o espaçamento ( distância ) interplanar  $\varphi_{\text{água}}$  e  $\varphi_A$  são determinados usando as equações IV.2 e IV.3 ; Sendo  $\rho_{\text{água}}$ ,  $\rho_A$  e  $\rho_{\text{sal}}$  ( KCl e CsCl ) as densidades específicas da água, do surfactante e dos sais, respectivamente.

$$\varphi_{\text{água}} = \frac{W_{\text{água}}}{W_{\text{água}} + [\rho_{\text{água}} / \rho_{\text{APFO}}] \cdot W_A + [\rho_{\text{APFO}} / \rho_{\text{sal}}] \cdot W_{\text{sal}}} \quad (\text{Equação IV.2})$$

$$\varphi_A = \frac{W_A}{W_A + [\rho_{\text{água}} / \rho_{\text{APFO}}] \cdot W_{\text{água}} + [\rho_{\text{APFO}} / \rho_{\text{sal}}] \cdot W_{\text{sal}}} \quad (\text{Equação IV.3})$$

O número 22 que aparece na equação IV.1 corresponde a espessura média da bicamada, formada por duas moléculas tem um comprimento da cadeia carbônica de 11 Å ( ver tabela III.1, Cap. III ).

A representação gráfica resultado dos cálculos de  $f$ , para várias concentrações de sal ( 0,5%; 1,0%; 1,5%; 2,0%; 2,5% e 3,0% ) e concentrações de APFO de 55% em função da temperatura reduzida, normalizada na temperatura de transição de fase nemático – lamelar,

estão mostrados na figura IV.12. Observando diretamente os resultados de  $f$  no gráfico vemos uma linearidade para todas as amostras estudadas, independentemente da concentração de sal usada, isto é, a fração de água aumenta linearmente com o aumento da temperatura. Entretanto, observa-se um comportamento não usual quando as amostras com concentrações diferentes de sais são comparadas entre si. Para amostras com concentrações de sais de 0,5%; 1,0%, 1,5%; e 2,0% e  $T / T_{NL} = 1,0$ ,  $f$  está entre  $\cong 0,26$  (KCl = 2,0%) e  $\cong 0,31$  (KCl = 1,0%), uma diferença de 0,05. Quando  $T / T_{NL} = 0,75$ , limite inferior de  $f$  da amostra com 1,0% de KCl, a diferença encontrada em  $f$  é ainda menor, sendo igual a 0,03 ( $f \cong 0,23$  para KCl = 2,0% e  $f \cong 0,26$  para KCl = 0,5 %). Assim, estas amostras podem ser agrupadas em um conjunto de mesmas características, sendo que as pequenas diferenças entre elas são atribuídas as diferenças nas concentrações de KCl (principalmente) e, nos erros experimentais.

As amostras com concentrações mais altas de KCl ( 2,5% e 3,0% ) mostram um comportamento anômalo. A curva correspondente a amostra com 2,5% de KCl localiza-se na parte superior do gráfico, tendo os valores mais altos de  $f$ , de todas as amostras estudadas, independentemente da temperatura  $T / T_{NL}$  selecionada. Já o comportamento da amostra com 3% de KCl possui os menores valores de  $f$ , estando a curva abaixo das demais para qualquer valor de  $T / T_{NL}$ . Estas discrepâncias devem estar relacionadas com as mudanças estruturais e são uma confirmação das alterações observadas nos padrões de difração discutidos previamente nesta seção. Uma explicação para os baixos valores de  $f$  encontrado nas altas concentrações de sal ( KCl = 3,0% ) está na possibilidade da estrutura formada por agregados micelares ( discótico ) existente em amostras com baixas

concentrações de KCl ser modificada para uma estrutura lamelar clássica, isto é, do tipo contínuo. Para chegar a esta nova configuração, os íons  $K^+$  atuam de tal maneira sobre as micelas que as desestabiliza. Inicialmente os íons  $K^+$  ligam-se as micelas, aumentando-as em tamanho a medida que mais KCl é adicionado. A água existente entre as micelas ( no plano formado pelas mesmas ) é então gradativamente expulsa, alojando-se nas camadas de água que separa os planos formado pelas micelas. O processo continua até que, para uma certa concentração de sal, as micelas deixam de existir e, em seu lugar, uma estrutura lamelar ( clássico ) é formada, porém, como f não se anula, alguma água ainda está presente dentro das bicamadas. Concluimos então que a estrutura lamelar clássica é formada, provavelmente, por bicamadas com defeitos, sendo estes formados por canais de água. Esta interpretação é consistente e semelhante à interpretação dada na análise dos padrões de difração.

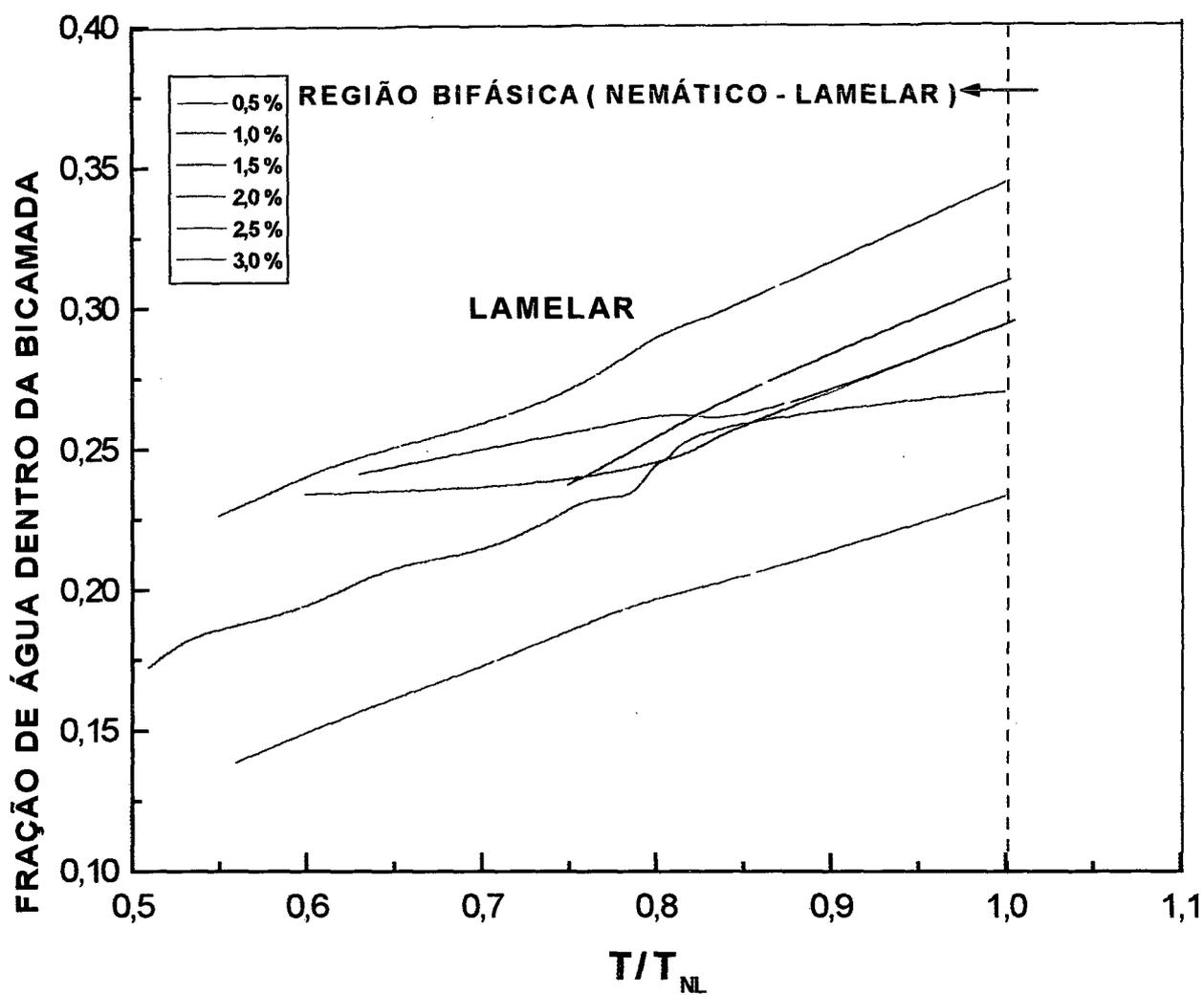


Fig. IV.12 - Fração de água dentro da bicamada em função da temperatura normalizada na temperatura de transição de fase nemático - lamelar para várias concentrações de KCl. Amostra com concentrações de APFO de 55 %.

## **CAPÍTULO V – O SISTEMA TERNÁRIO APFO/ H<sub>2</sub>O/ CsCl: RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **V.1 – INTRODUÇÃO**

O sistema binário APFO/H<sub>2</sub>O, ao qual se basearam os estudos vistos no capítulo II, formaram a análise inicial dos resultados experimentais obtidos no decorrer do trabalho, que proporcionou, com adição do sal o estudo e as discussões para uma análise ampla do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/ CsCl.

Os efeitos que o CsCl produz no comportamento das fases da mistura binária APFO/H<sub>2</sub>O foram investigados com microscopia óptica polarizante, observação visual das amostras em tubos de testes especiais, por um sistema de aquecimento/resfriamento para medidas das temperaturas das transições de fase, com o objetivo de reconhecer as texturas para a formação dos diagramas de fases e análise da distância dentro das bicamadas por raios X.

### **V.2 - DIAGRAMAS DE FASES DO SISTEMA TERNÁRIO APFO/H<sub>2</sub>O/CsCl**

As figuras V.1 e V.2 mostram a variação da temperatura pela variação da concentração de surfactante para duas concentrações de CsCl ( 2,0% e 3,0%) adicionadas ao sistema. O comportamento das fases a medida que o sal CsCl é adicionado ao sistema; se observava no decorrer da análise: elevação das temperaturas nas transições isotrópico-nemático e nemático-lamelar ( transições de fase de primeira ordem ).

Para concentração de APFO igual a 25% e concentração de CsCl igual a 2,0% , a temperatura de transição isotrópico – nemático ( $T_{IN}$ ) é aproximadamente 4 °C. Para CsCl igual a 3,0% e mantendo-se a mesma concentração de APFO (25%) a  $T_{IN}$  é igual a 12°C, um aumento de 8 °C na  $T_{IN}$ . Para concentração de APFO igual a 35% ( $W_{APFO} = 0,35$ ) e CsCl igual a 2,0%, a  $T_{IN}$  é aproximadamente à 11 °C, porém, para CsCl igual a 3,0% e mesma concentração de APFO(35%), a  $T_{IN}$  sobe para 16°C. Para concentração de surfactante APFO igual a 50% ( $W_{APFO}=0,50$ ) e concentração de CsCl igual a 2,0%, a temperatura de transição isotrópico-nemático ( $T_{IN}$ ) é próximo dos 33°C. Quando a concentração de CsCl é igual a 3,0%, a  $T_{IN}$  aumenta para 39°C ( ver tabela apêndice C). Portanto, um aumento acentuado para cada 1% de CsCl adicionado. Quando a concentração de CsCl é de 3,0% e concentração de APFO perto dos 50% não existe a fase nemática e a transição é somente da fase isotrópica para a fase lamelar, isto é, medimos a temperatura de transição isotrópico - lamelar ( $T_{IL}$ ). Assim, para essa concentração de sal (3,0%), a fase nemática permanece a mesma, só aumenta a sua temperatura de transição do sistema e a fase lamelar micelar diminui consideravelmente apresentando um aumento de uma fase coagel ( L + G ), onde esta apresenta característica de estrutura lamelar, com aparecimento de formas de estruturas do tipo gel, visto na literatura, que será comentado no capítulo V.3.

Os diagramas de fases de KCl ( 2,0% e 3,0% ) mostram uma fase nemática encontrada nas regiões de temperaturas mais altas do diagrama. A fase lamelar, é encontrada nas temperaturas altas e a médias concentrações de surfactante. A fase coagel é encontrada a baixas temperaturas e a altas concentrações de surfactante na região dos diagramas de fase e a baixas temperaturas e a baixas concentrações de surfactantes ao aparecimento de uma dispersão de fases, que corresponde às linha mais clara dos diagramas

compreendendo uma região de coexistência de fases, que representa a inexistência de fases líquido cristalinas, onde as fases nemática, lamelar e coagel se fundem numa só, não existindo qualquer ordem preferencial através de análise visual no capilar. Amostras com concentração de APFO igual a 45% ( $W_{APFO}=0,45$ ), têm as temperaturas ( $T_{IN}$ ) mais elevadas no diagrama, enquanto aquelas com menor concentração de surfactante têm uma diminuição acentuada da temperatura de transição. A linha delineando a transição de fase lamelar-sólido cresce muito rapidamente com o aumento da concentração de APFO. Este não é um comportamento típico de uma transição para a fase sólida. Acreditamos que a linha de contorno lamelar-sólido talvez represente uma região de coexistência de fases (L+K).

Os efeitos das concentrações de APFO e de CsCl nas temperaturas de transições de fase isotrópico-nemático e nemático-lamelar para concentrações de APFO (20%,25%,30%,35%,40%, 45%,55% e 60%) estão mostrados nas figuras V.3 e V.4. Estes resultados foram obtidos observando-se e medindo-se as temperaturas das transições de fase das amostras contidas nos tubos de testes especiais (ver capítulo II). Como podemos observar dos gráficos, as temperaturas das transições de fase são aumentadas à medida que adicionamos o cloreto de cézio. O aumento na temperatura também é muito acentuado com o aumento da concentração de surfactante (APFO), confirmando assim, o mesmo comportamento verificado com a técnica de medida utilizada e discutida anteriormente.

Os pontos críticos e tricríticos existentes no sistema binário APFO/H<sub>2</sub>O, provavelmente estão no sistema ternário, entretanto, a sua localização exata não foi possível com as técnicas utilizadas nesse trabalho.

Neste sistema também foi observado como no sistema APFO/H<sub>2</sub>O/KCl, texturas do tipo esferolíticas com as mesmas características da fase “ esponja ” ou L<sub>3</sub>, já discutidas anteriormente.

Para baixas concentrações de APFO foram detectadas estruturas vesiculares, através da análise em tubos de teste e entre polarizadores cruzados [ 22 ]. Esta análise demonstrou, que o sistema apresenta uma alta birrefringência, comprovado na literatura com o sistema ternário ( APFO/H<sub>2</sub>O/NH<sub>4</sub>Cl ). Como os sistema são qualitativamente idênticos, podemos supor que esta fase vesicular também se encontra presente no sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/CsCl ( região não mostrada nos diagramas ).

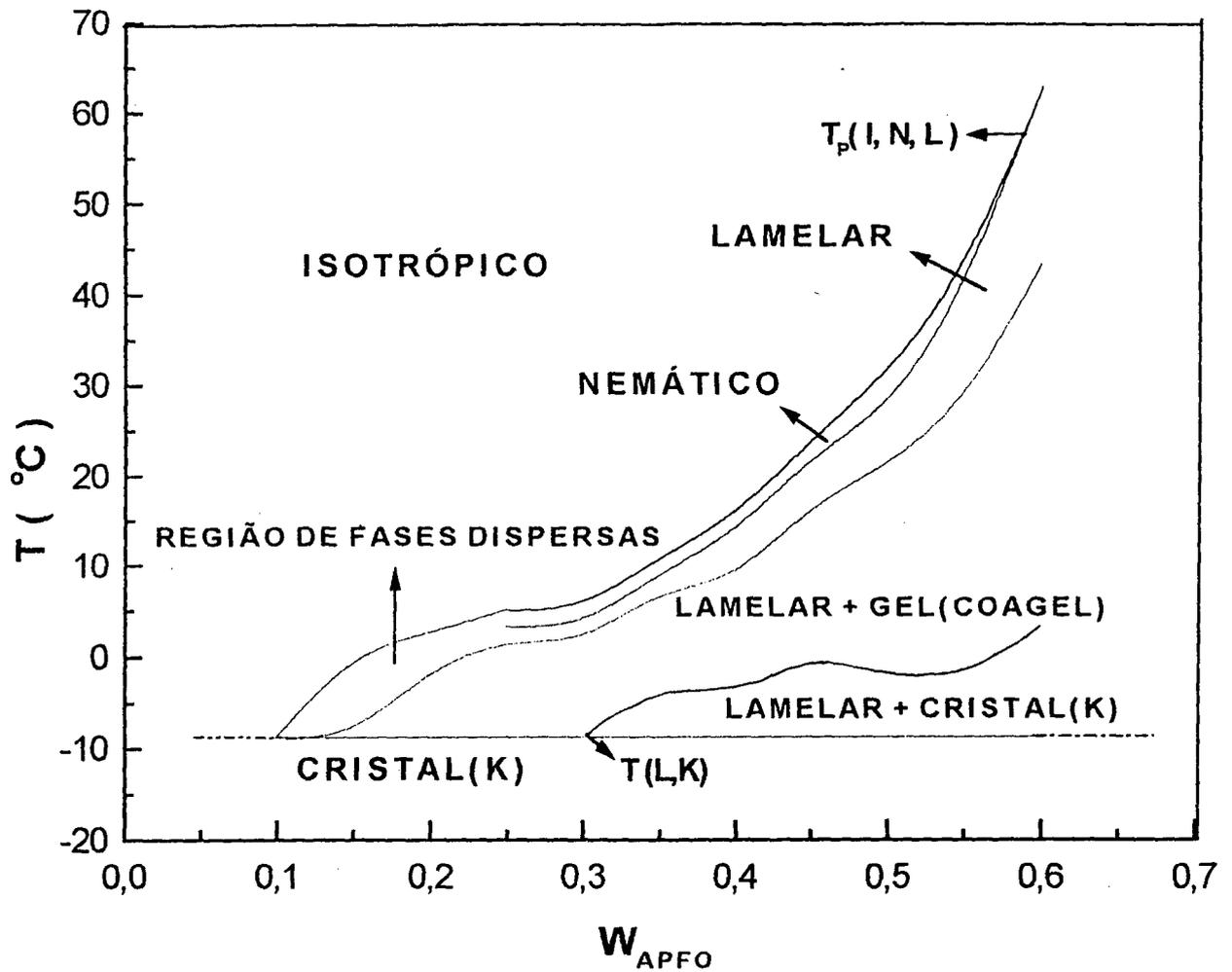


Figura V.1 - Diagrama de fases  $T \times W_{APFO}$  do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/CsCl, para concentração de CsCl igual a 2,0%.  $W_{APFO}$  é a fração por peso total de surfactante.

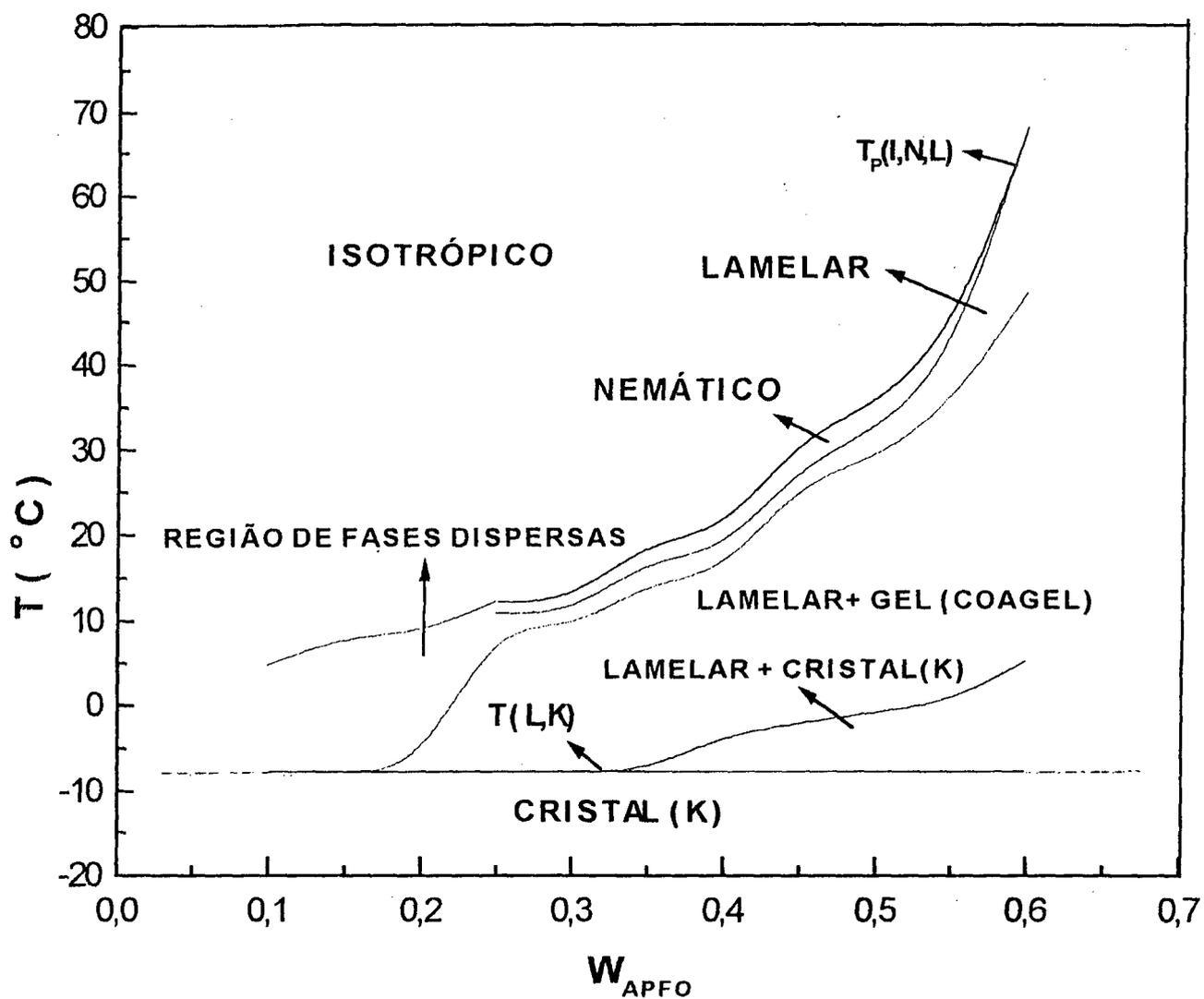


Figura V.2 - Diagrama de fases  $T \times W_{APFO}$  do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/CsCl, com concentração de CsCl igual a 3,0%.  $W_{APFO}$  é a fração por peso total de surfactante no sistema.

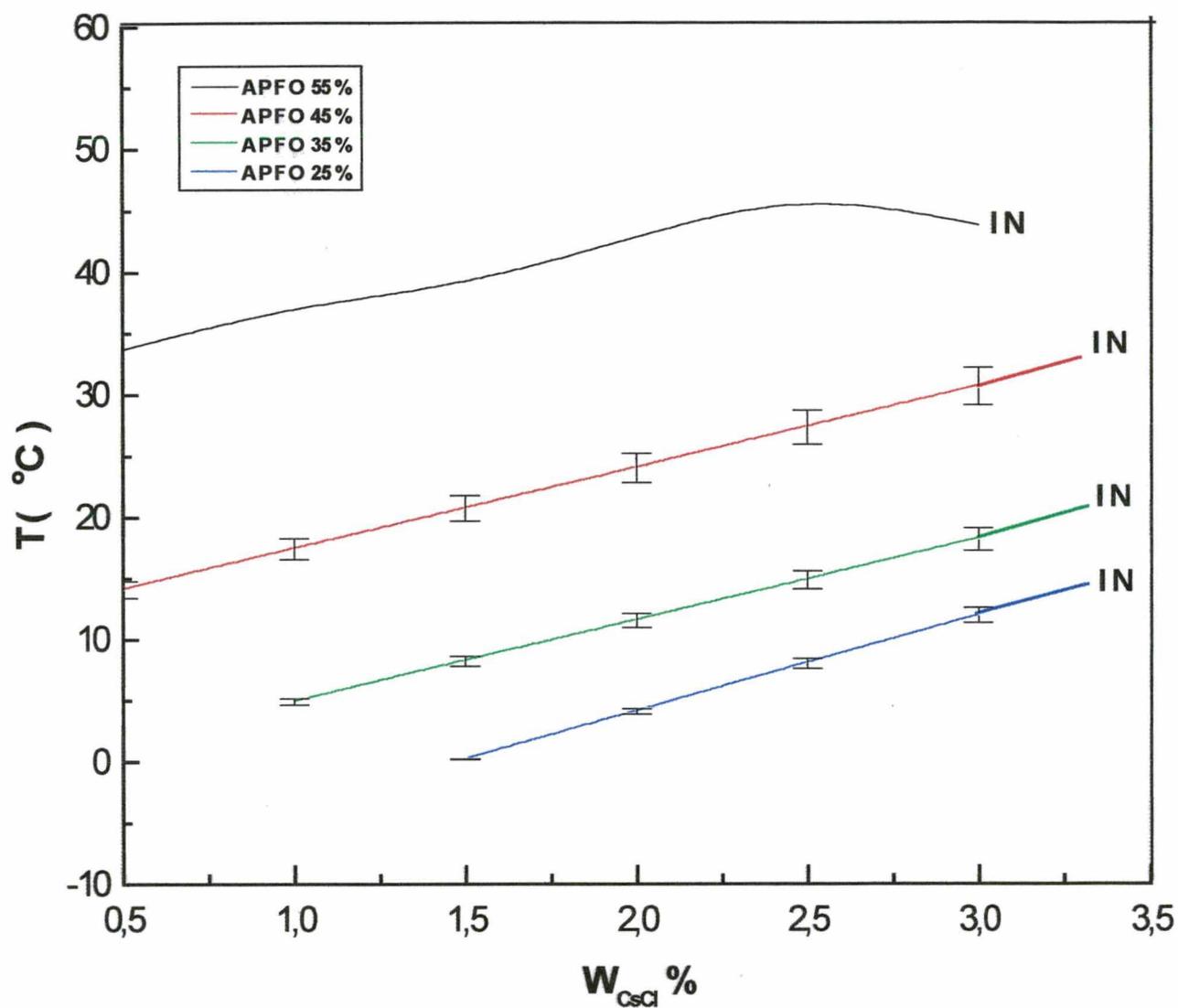


Figura V.3 – Gráfico da Temperatura X concentração de CsCl (por peso total), para diferentes concentrações de APFO( 25%,35%,45% e 55% ). As linhas contínuas representam as temperaturas das transição de fase isotrópico - nemático ( $T_{IN}$ ), ( barra de erro de 5% ).

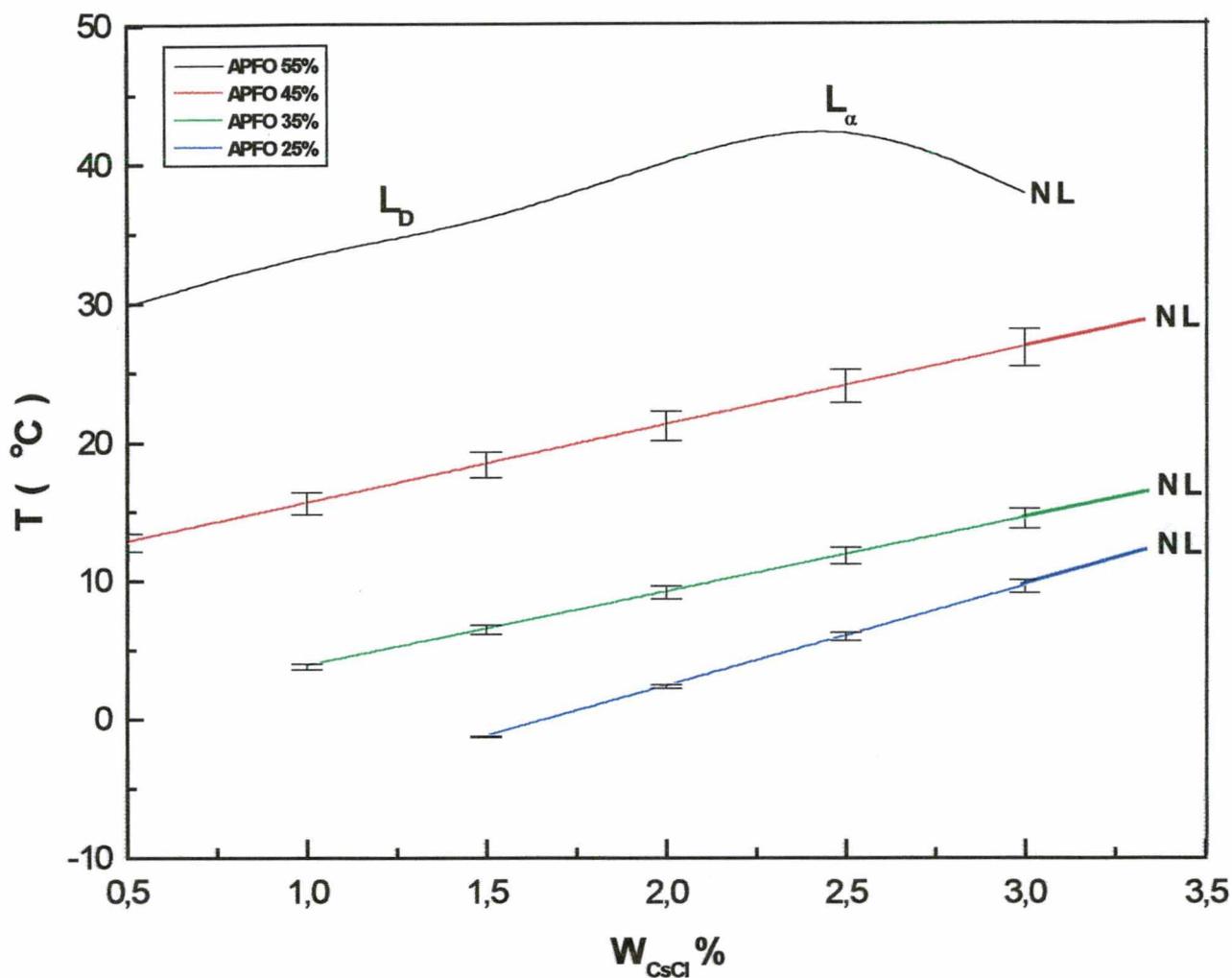


Figura V.4 - Temperatura X concentração de CsCl (por peso total), para diferentes concentrações de APFO ( 25%,35%,45% e 55% ). As linhas contínuas representam as temperaturas das transições de fase nemático-lamelar ( $T_{NL}$ ). A linha  $L_\alpha$  corresponde a uma provável fase lamelar clássica ( esmética ), ( barra de erro de 5% ).

### V.3 – A FASE LAMELAR + GEL ( COAGEL )

É uma região de fase metaestável, caracterizada por não existir uma ordem preferencial pois apresenta falhas estruturais semelhantes a da fase lamelar, mas mostrando estriações na sua topologia. Na análise óptica, a amostra apresenta pequenas deformações de singularidade.

Estas pequenas regiões da fase lamelar mostram-se na forma coloidal, onde no diagrama de fase aparece a partir de uma concentração de surfactante de aproximadamente 16%, tornando-se mais distintos nas regiões de altas concentrações e baixa temperaturas. Formam pontos difusos (camadas se entrepondo) durante toda observação óptica e cujos comportamentos não se alteram até atingirem a linha de transição lamelar-cristal ( K ) [ 23,24 ]. Este tipo de estrutura é geralmente encontrada em moléculas com pequenas cadeias carbônicas e em um número grande de moléculas com baixo peso molecular. O surfactante APFO tem estas características ( capítulo III ).

Qualitativamente e quantitativamente esta fase não se altera com aumento de 1% de concentração do sal CsCl, mostrando aparentemente que a formação desta fase ocorre a partir de 2% do sal CsCl. Logo sugere-se que estudos futuros para baixas concentrações de sal são relevantes para uma análise aprofundada desta fase, o que não foi a intenção neste trabalho, pois os estudos concentraram-se na formação e localização das fases nos diagramas de fases.

O sistema gel possui uma grande importância nas áreas biológica, médica, químicas e da ciência dos polímeros, em aplicações fotográficas, em cosméticos, e em alimentos. Os estudos físicos concentram-se no estudo da sua orientação estrutural espacial.

#### **V.4 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DAS FASES MICELARES HOMOGÊNEAS DO SISTEMA TERNÁRIO APFO/ H<sub>2</sub>O/ CsCl.**

Os cálculos são semelhantes ao do capítulo IV para análise do raios X do CsCl e o gráfico representado pela figura V.5, demonstra que para concentrações de 0,5% à 2,0% de sal para concentração fixa de 55% de surfactante, os comportamentos são muito próximos, pois a variação da distância dentro da bicamada é pequena. Para concentrações de CsCl variando de 0,5 % à 2,0 % as frações de água dentro da bicamada são muito próximas comparando-se com o sal KCl. A partir de 2,0% de CsCl a fração de água aumenta consideravelmente observados no gráficos IV.11 e V.5 , devido ao íon Cs<sup>+</sup> ter o raio de Bohr muito maior que o do íon K<sup>+</sup> conseqüentemente sua energia de interação diminui em relação ao potássio ocasionando um aumento no volume micelar. Logo as variações das forças de Debye [ 25 ] entre o íon e a micela para o césio é maior do que em relação ao potássio, chegando a um máximo próximo dos 2,5%. Caracterizando assim, que existe uma possível quebra na estrutura da bicamada “ canais de água ”, o que está de acordo com os gráficos V. 3 e V. 4. Novamente, a partir de 3%, ocorre uma saturação do sal e o acréscimo deste não tem influência direta na estrutura, mantendo a configuração do tipo L<sub>α</sub> constante, isto é, provavelmente está ocorrendo a diminuição da passagem de água dentro das bicamadas (ver seção IV. 3). A partir desta concentração de 2,5% as distâncias dentro das bicamadas são menores, se aproximando no gráfico das concentrações abaixo de 2,0 % de CsCl.

A razão da temperatura normalizada na fase lamelar é de 1,00 para todas as concentrações do sal CsCl, sendo que acima desta razão temos uma região bifásica, que corresponde, nos diagramas de fase, à região próxima da linha de segunda ordem de ( transição nemático – lamelar ) .

O estudo de possíveis mudanças estruturais nas fases homogêneas micelares isotrópica, nemática e lamelar, com a adição de cloreto de cézio, foi realizado com a técnica de espalhamento por raios X em amostras orientadas por campos magnéticos ( fases nemática e lamelar ). Os padrões de difração são idênticos aos mostrados na seção IV.3. Estas observações foram feitas em amostras com concentração fixa de 55% de APFO e as temperaturas sendo mantidas próximas a 67 °C, que corresponde a fase isotrópica no diagramas de fases para as concentrações de sal de 2,0% e 3,0%. A partir da fase isotrópica se procurou atingir as temperaturas desejadas para as outras fases dos diagramas com objetivo de fornecer exatamente os pontos de interesse, para uma posterior comparação com o sal KCl. As amostras estudadas tinham as seguintes concentrações de cloreto de cézio, por massa total de amostra: 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%, 2,5% e 3,0%.

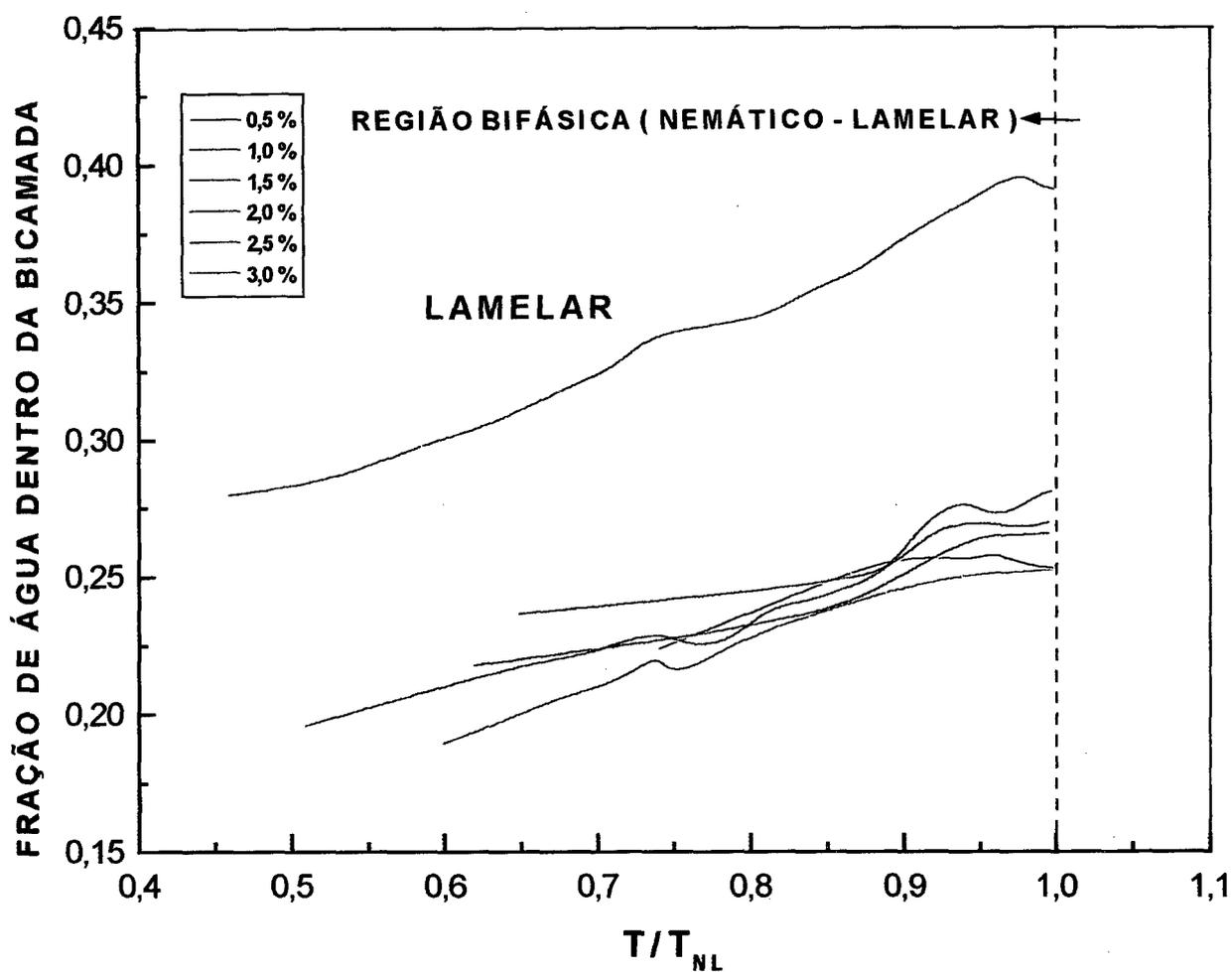


Fig. V.5 - Fração de água dentro da bicamada em função da temperatura normalizada na temperatura de transição de fase nemático-lamelar para várias concentrações de CsCl. Amostras com concentrações de APFO de 55 %.

## CAPITULO VI – CONCLUSÕES

Abordamos, neste trabalho, os diferentes aspectos referentes a formação e estruturas dos agregados micelares e o comportamento das fases micelares homogêneas encontradas no sistema binário amônio pentadecafluorooctanoato e água tridestilada (APFO/ H<sub>2</sub>O ), quando sais eletrolíticos monovalentes fortes, como o KCl ( cloreto de potássio ) e o CsCl ( cloreto de céσιο ), foram adicionados a estes sistema. Os dois sistemas ternários assim formados (APFO/ H<sub>2</sub>O/ KCl e APFO/ H<sub>2</sub>O/CsCl ) foram exaustivamente estudados, apresentando vários fatores interessantes diretamente relacionados com as propriedades físicas e fisico-químicas encontradas em fluidos complexos ( cristais líquidos micelares, cristais líquidos liotrópicos, termotrópicos, sistemas poliméricos,etc ).

Efetivamente o cloreto de Césio e o cloreto de Potássio produziu os seguintes efeitos na morfologia das fases:

- À medida que os sais CsCl e KCl eram adicionados na mistura binária, as temperaturas das transições de fases (  $T_{IN}$ ,  $T_{NL}$ ,  $T_{IL}$  ) aumentaram, independentemente da concentração de surfactante (APFO) utilizada, sendo que para o sal KCl este aumento foi muito mais acentuado do que para CsCl.
- A fase nemática micelar é gradativamente suprimida com a adição dos dois sais estudados. Para concentrações acima de 3,0% a fase nemática micelar é razoavelmente suprimida, independentemente da concentração de surfactante utilizada. Novamente o efeito é maior para o KCl.

- O efeito da adição de APFO nas temperaturas de transição de fases é mais pronunciado que o efeito da adição dos sais.
- Nos sistemas binários APFO/H<sub>2</sub>O e APFO/D<sub>2</sub>O para concentrações abaixo de aproximadamente 27% não aparece fases líquido-cristalinas. Com adições dos sais KCl e CsCl e para concentrações acima de 2,5%, ocorre o aparecimento de fases líquido-cristalinas quando a concentração de APFO  $\geq 25\%$ .
- Quando a fase micelar nemática é totalmente suprimida nas altas concentrações de CsCl e KCl, acreditamos que uma mudança estrutural ocorre na fase micelar lamelar, onde a estrutura de agregados micelares desta fase também desaparece, dando lugar a uma fase lamelar estruturada em camadas (bicamadas moleculares), intercaladas por camadas de água, semelhante a fase lamelar clássica  $L_{\alpha}$  ( bicamada contínua ). Estudos mais elaborados serão necessários para uma completa elucidação desta estrutura.
- Concentrações baixas de APFO e altas de CsCl (APFO < 12% e CsCl > 2,5%) induziram a formação de nova estrutura, provavelmente, formada por vesículas. Estas se formam espontaneamente, isto é, não há a necessidade de qualquer método ou técnica especial para obtê-las. Entretanto, o aparecimento desta estrutura necessita de um estudo mais aprofundado, pois não estava nos objetivos deste trabalho.

- Concentrações baixas de APFO e altas de CsCl (APFO < 15% e CsCl > 2,0%) produzem coexistência de fases quando a mistura é resfriada da fase micelar isotrópica para a fase birrefringente dispersa.
- O cloreto de potássio, à medida que é adicionado na mistura binária APFO / H<sub>2</sub>O, altera a estrutura lamelar micelar discoidal, transformando-a em uma estrutura lamelar do tipo L<sub>α</sub> ( bicamada contínua ).
- Para o sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/CsCl foi observado nas regiões de baixa e alta concentrações de APFO a presença de textura do tipo esferolítica, correspondente a fase L<sub>3</sub> ou fase “ esponja ”. Foi observada também uma provável estrutura do tipo vesicular nas altas concentrações de APFO e concentração de sal acima de 2,0%.
- A adição de KCl induziu a formação de fases líquido-cristalinas micelares homogêneas quando a concentração de APFO não era suficiente para criá-las. Este é um resultado inesperado, pois a literatura científica não prevê a formação de fases, com este sal.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] J. N. Israelachvili; Intermolecular and Surface Forces, Acad.Press, Second Edition, London, 1992.
- [2] D. Langevin and N Boccara; Physics of Amphiphilic Layers, Edited by J. Meunier , Proceedings in Physics, Springer-Verlag, 1991.
- [3] C. Tanford; The Hydrophobic Effect: formation of Micelles, and Biological Membranes, Second Edition, Wiley – Intersciencie, N.Y. , 1980.
- [4] B.K. Agarwal; X-Ray Spectroscopy An Introduction; Second Edition, Ed. Spring-Verlag, 1991.
- [5] P. Edwards, K. W. Jolley, M. H. Smith and S. J. Thomsen; Solvent Isotope Effect on the Self-Assembly and Liquid Crystalline Phase Behavior in Aqueous Solutions of Ammonium Pentadecafluorooctanoate ; Langmuir, 13, 2665 – 2669, 1997.
- [6] W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux; Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers, Ed. Springer, London, 1994.
- [7] R. G.Larson; The Struncture and Rheology of Complex fluids, University Press Oxford, N. Y. , 1999

[8] D. Demus and L. Richter; Textures of Liquids Crystals, Verlag Chemie Weinheim, New York, 1978.

[9] S. Chandrasekhar; Liquids Crystals, Second Edition, Cambridge University Press, 1992.

[10] V. P. Dmitriev, G.R. Ouriques; Phys. Rev. E. 60, 1840, 1999.

[11] G.R. Ouriques; The role of salts in promoting and controlling the stability of micellar liquid crystals, PhD Thesis, University Leeds, Leeds, U.K. , 1993.

[12] L.Q. do Amaral; Estudo de cristal líquido liotrópico nemático (Tipo II) à temperatura ambiente e a baixa temperatura (tese livre docência USP, 1982).

[13] A.C. Mowery, D. T. Jacobs; Am. J. Phys., 51, nº 6, 542, 1983.

[14] H. Rehage, H.Hoffmann; Mol. Phys., 74, 933, 1991.

[15] A.M. Figueiredo Neto, P. Tolédano; Phase Transitions in Complex Fluids, World Scientific, Singapore, 1998.

[16] P.W. Atkins; Physical Chemistry; Third Edition, Oxford Student Edition, 1986.

- [17] M.E. Cates; *Macromolecules*; 20,2289, 1987.
- [18] M. Kotlarchyk; Quoted in *S.H. Chemistry, Rev. Phys. Chemistry*, 351,1986.
- [19] V.P. Dmitriev, G.R. Ouriques; *Eur. Phys. J.B*, 12, 421, 1999.
- [20] P. Linse; On the Convergence of Asymmetric Electrolytes with Charge Assymetry; *60:1.J.Chem.Phys.*; 110 (7): 3493-3501,1999.
- [21] L. Aurélien, B. Daniel, M. Jacques, A. Amer and K. Hamid; Shear – Induced First-Order Sponge-to-Lamellar Transition in a Lyotropic Surfactant System; *Physical Review Letters*, 86 (5), 2001.
- [22] Scott A. Walker and Joseph A. Zasadzinski; Electrostatic Control of Spontaneous Vesicle Aggregation, *Langmuir*, 13, 5076 – 5081, 1997.
- [23] J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, *J.C.S. Faraday; Trans. 2*,72, 1525, London, 1976.
- [24] P.W. Atkins; *Physical Chemistry; Third Edition, University Press Oxford* , 1986.
- [25] G.N. Stöcker; *Thermodynamics and Statistical Mechanics; Springer*, 1998.

## **APÊNDICE A : MATERIAS UTILIZADOS**

- Termômetro Digital, marca Minipa MT – 520 precisão  $\pm 0,1$  °C;
- Circulador de água termostatzado ( banho de água) precisão  $\pm 0,1$  °C, faixa de temperatura de – 10 °C à 100 °C.
- Bloco de aquecimento e refrigeração com suportes para amostras contidas em tubos de teste;
- Polarizadores cruzados para estudo das transições de fase e das birrefringências;
- Balança analítica de precisão marca METTLER H 51 , d = 0,01 mg e max =160 g;
- Microscópio polarizante, marca LEITZ ORTHOLUX, acoplado a um sistema de aquecimento/refrigeração , que utiliza o princípio Peltier ;
- Microscópio óptico polarizante marca STUDAR M ( Hungria ) ;
- Sistema de aquecimento elétrico que utiliza o efeito Peltier e um sistema aberto de refrigeração de água ;
- Duas fontes de corrente/tensão ( 15 V, 5 A) marca SCHROFF ( Alemanha ) ;
- Termômetro digital de imersão ( Arotec , Ni-Cr , -70 °C à 1250 °C ) ;
- Máquina fotográfica ;
- Computador Pentium 400 ;
- Impressora HEWLETT PACKARD Deskjet 600 ;

- Scanner ;
- Tubos “ Pyrex ”;
- Capilares em forma retangulares e de tubos Camblab U.K;
- Parafilme para vedação ;
- Estufa para armazenamento das amostras;
- Computador de comando do raios X de 133 de velocidade de processamento dos dados;
- Controlador da tensão e da corrente da rede da marca Siemens ( Kristallfes );
- Controlador de temperatura da marca Eurotherm;
- Difratorômetro automático de raios X da marca Stoe;
- Emissor do raios x. marca Phillips ( 2200W 60Kv Type PW 2273/20 W.R. 381875 );
- Luvas de latex cirúrgica da marca Embramel;
- APFO Fluka ( Suíça ) 50g ;
- KCL ( VETEC - Brasil ) 50g e CsCL ( FSA – Inglaterra ) 50g .

**APÊNDICE B : TABELAS DAS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÕES PARA O CLORETO DE POTÁSSIO.**

| $\frac{W_{APFO}}{W_{KCl}}$ | 30 %                                    | 35 %                                    | 40 %                                    | 45 %                                    | 50 %                                    | 55 %                                    |
|----------------------------|---|---|---|---|---|---|
| 0,5                        | -                                       | $T_{IN} = 1,5 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{IN} = 4,0 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{IN} = 12,7 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 24,4 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 42,7 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 1                          | -                                       | $T_{IN} = 7,2 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{IN} = 8,8 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{IN} = 14,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 29,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 42,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 1,5                        | -                                       | $T_{IN} = 14,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 14,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 20,4 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 31,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 41,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 2                          | $T_{IN} = 11,4 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 16,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 22,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 26 \text{ } ^\circ\text{C}$   | $T_{IN} = 32,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 49,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 2,5                        | $T_{IN} = 12,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 17,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 22,7 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 30,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ | -                                       | $T_{IN} = 69,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 3                          | $T_{IN} = 20,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 23,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 28,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 33,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ | -                                       | $T_{IN} = 61,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ |

**Tabela A – Dados da mistura ternária ( APFO/ H<sub>2</sub>O / KCl ) na temperatura de transição isotrópico-nemático (  $T_{IN}$  ).**

| $\frac{W_{APFO}}{W_{KCl}}$ | 30 %                                    | 35 %                                    | 40 %                                    | 45 %                                    | 50 %                                    | 55 %                                    | 60 %                                    |
|----------------------------|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,5                        | -                                       | $T_{NL} = 0,4 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{NL} = 2,6 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{NL} = 10,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 22,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 40,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 54,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 1                          | -                                       | $T_{NL} = 4,9 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{NL} = 7,1 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{NL} = 12,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 26,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 39,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 69,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 1,5                        | -                                       | $T_{NL} = 12,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 12,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 17,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 27,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 36,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 80,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 2                          | $T_{NL} = 10,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 14,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 20,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 23,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 32,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 46,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ | -                                       |
| 2,5                        | $T_{NL} = 11,7 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 16,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 20,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 27,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 41,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 69,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ | -                                       |
| 3                          | $T_{NL} = 19,7 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 22,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 26,4 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 30,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 41,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 60,7 \text{ } ^\circ\text{C}$ | -                                       |

**Tabela B – Dados da mistura ternária ( APFO/ H<sub>2</sub>O / KCl ) na temperatura de transição nemático-lamelar (  $T_{NL}$  ).**

**APÊNDICE C : TABELAS DAS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÕES PARA O CLORETO DE CÉSIO.**

| $\frac{W_{APFO}}{W_{CsCl}}$ | 25 %                                    | 35 %                                    | 45 %                                    | 55 %                                    |
|-----------------------------|---|---|---|---|
| 0,5                         | -                                       | -                                       | $T_{IN} = 13,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 33,7 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 1                           | -                                       | $T_{IN} = 5,2 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{IN} = 17,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 37,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 1,5                         | $T_{IN} = -0,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 8,6 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{IN} = 21,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 38,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 2                           | $T_{IN} = 4,9 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{IN} = 11,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 24,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 42,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 2,5                         | $T_{IN} = 7,5 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{IN} = 13,4 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 25,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 46,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 3                           | $T_{IN} = 12,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 19,4 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 31,7 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{IN} = 43,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ |

Tabela C – Dados da mistura ternária ( APFO/ H<sub>2</sub>O / CsCl ) na temperatura de transição isotrópico-nemático (  $T_{IN}$  ).

| $\frac{W_{APFO}}{W_{CsCl}}$ | 25 %                                    | 35 %                                    | 45 %                                    | 55 %                                    |
|-----------------------------|---|---|---|---|
| 0,5                         | -                                       | -                                       | $T_{NL} = 12,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 29,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 1                           | -                                       | $T_{NL} = 3,8 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{NL} = 15,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 33,7 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 1,5                         | $T_{NL} = -1,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 6,5 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{NL} = 18,4 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 35,7 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 2                           | $T_{NL} = 2,3 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{NL} = 9,1 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{NL} = 21,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 40,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 2,5                         | $T_{NL} = 6,0 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{NL} = 11,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 24,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 43,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| 3                           | $T_{NL} = 9,6 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $T_{NL} = 14,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 26,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{NL} = 37,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ |

Tabela B – Dados da mistura ternária ( APFO/ H<sub>2</sub>O / CsCl ) na temperatura de transição nemático-lamelar (  $T_{NL}$  ).