

**Efeito da adição de sais eletrolíticos monovalentes na estrutura, forma e ordem orientacional dos agregados micelares da mistura binária amônio pentadecafluorooctanoato e água.**

AUTOR\*

MÁRCIO HIGINO DA SILVA

Orientador :

PROF. DR. GERSON RENZETTI OURIQUES

*Trabalho apresentado ao curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, para obtenção do título de Doutor em Física.*

**UFSC - Florianópolis**

**Dezembro de 2008**

†Este trabalho contou com apoio financeiro do CNPq.

# Dedicatória

Dedico este trabalho a minha esposa Luciana, parte fundamental da minha luta; aos meus pais Hercilio e Varlene pelo o apoio sempre em minha vida e aos meus futuros filhos a luz que me ilumina.

*”As privações do cotidiano permite a conquista de idéias que fluem no tempo de vida do ser humano na Terra.”* Márcio Higinio da Silva

# Agradecimentos

Um agradecimento especial ao meu orientador Prof. Dr. Gerson Rezzetti Ouriques por acreditar no meu valor ao longo do trabalho e pela cordenação do projeto. Aos meus irmãos Hercilio, Hercilene, Maurício e Daniel pelas alegrias, descontrações e apoio. Aos meus amigos André, Heloisa, Ricardo (Pê) e Nice pela as mensagens de força ao longo do meu doutorado. Aos meus sogros Paulo e Marisa pelo os momentos de entendimento sobre o meu trabalho fazendo-me perceber como é importante terminar o que se começa em tudo na vida. Aos colegas da pós graduação em física Marco A., Humberto, César, Adriana, Adriane, Emerson e Gersinho pela luz do discernimento nas situações mais difíceis. Aos meus cunhados e cunhadas e futuros cunhados e cunhadas Vanessa, Rosana, Lívia, Giselli, Mario, Luciano e o Germar pela arte de me fazer sorrir e chorar em todos as circunstâncias cruciais ao longo deste caminho chamado vida. Aos meus sobrinhos Marco Antônio, Davi, Kaio e a Yasmin e futuros sobrinhos ou sobrinhas e os que ainda viram... resumo todos com uma única palavra felicidade. Aos amigos do Anibal Márcia (diretora), Carla, Solange, Carmem, Lobinho, Chicão, Maria, Zenite, Marta, Zenir, Jovelina, Amilto, Adriana, Gimena, Evaristo e outros colegas pelo incentivo e proteção ao longo deste processo complicado que é a vida e em especial ao prof. Valdir de química ao ceder o laboratório para o término do trabalho nunca esquecerei este gesto. As amigas de coração Alessandra A., Alessandra F. e em especial a Ivonete R. (Vone) por todo a esperança desprendida no caminho resumindo obrigado. Aos amigos do IFET pela alegria e paz principalmente ao prof. Fontanella e a Vanessa Neves R.P. pelo o apoio no português. Ao prof. Dr. Ivan e principalmente ao prof. Dr. Evandro pela ajuda desprendida na obtenção de alguns dados. Aos colegas do monte Olimpo por todo o empenho em me ajudar. Aos meus alunos fonte de inspiração na investigação e na indagação da natureza física envolvida neste universo em resumo eternos descobridores. A todos da minha familia primos (em especial ao Fernandinho amigo de extrema coragem e minha fonte de luta), primas, tios, tias presentes e ausentes e em especial aos meus avós que já partiram aos amigos presentes e ausentes muito obrigado por tudo e principalmente a Deus por tudo em minha vida. Às agências financiadoras de pesquisa **CAPES** e **CNPq** pelo financiamento deste projeto. Se eu tivesse que fazer tudo de novo tentaria fazer melhor, bom... fica para próxima...

# SUMÁRIO

<i>Resumo</i> . . . . .	17
<i>Abstract</i> . . . . .	18
1. <i>Introdução</i> . . . . .	1
1.1 Cristais Líquidos Liotrópicos . . . . .	2
2. <i>Teorias aplicadas em Cristais Líquidos</i> . . . . .	6
2.1 Introdução . . . . .	6
2.2 Teoria de Maier Saupe . . . . .	6
2.3 Teoria de Landau De Gennes . . . . .	8
2.4 Teoria de Onsager . . . . .	9
2.5 Teoria da Elasticidade Contínua . . . . .	10
2.6 Outras Teorias de Campo Médio . . . . .	11
3. <i>Procedimentos Experimentais</i> . . . . .	12
3.1 Introdução . . . . .	12
3.2 Materiais e Preparação das Amostras . . . . .	13
3.3 Sistema de Controle e Medida de Temperatura . . . . .	15
3.4 Microscopia Óptica Polarizante . . . . .	17
3.5 Sistema de Circulação de água na refrigeração e aquecimento da amostras em capilares retangulares . . . . .	17
3.6 Refratômetro de Abbe . . . . .	19
3.7 Análise infravermelha . . . . .	21
3.8 Intensidade Luminosa Relativa ou Transmitância Óptica . . . . .	23
3.9 Difração por Raios X . . . . .	25
4. <i>O Sistema Binário (APFO/D<sub>2</sub>O) e Ternário (APFO/H<sub>2</sub>O/KCl e NH<sub>4</sub>Cl)</i> . . . .	30
4.1 Introdução . . . . .	30

4.2	O diagrama de fases da mistura binária <i>APFO/D<sub>2</sub>O</i> . . . . .	30
4.3	A molécula de APFO . . . . .	32
4.4	Análise da molécula de APFO por infravermelho . . . . .	35
4.5	As Fases Homogêneas Micelares Isotrópica, Nemática e Lamelar dos Sistemas Binário ( <i>APFO / H<sub>2</sub>O</i> ) e Ternário ( <i>APFO / H<sub>2</sub>O / Sal</i> ) . . . . .	37
5.	<i>Cálculo do parâmetro de ordem por refratometria de ABBE em sistemas ternários</i>	39
5.1	Introdução . . . . .	39
5.2	Análise dos resultados por refratometria para o sistema binário ( <i>APFO/H<sub>2</sub>O</i> ) . . . . .	42
5.3	Cálculo do parâmetro de ordem micelar . . . . .	49
5.4	Análise dos resultados por refratometria para o sistema ternário ( <i>APFO/H<sub>2</sub>O / NH<sub>4</sub>Cl</i> ) . . . . .	55
5.5	Análise dos resultados por refratometria para o sistema ternário ( <i>APFO/H<sub>2</sub>O / KCl</i> ) . . . . .	77
5.6	Determinação da anisotropia óptica por transmissão com luz laser . . . . .	98
5.7	Determinação da turbidez por transmissão com luz laser . . . . .	103
5.8	Discussões dos resultados por refratometria . . . . .	105
6.	<i>Difração por raios X a baixos ângulo no sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/Sal = NH<sub>4</sub>Cl e KCl</i> . . . . .	109
6.1	Introdução . . . . .	109
6.2	Definição da distância paralela ( <i>d<sub>//</sub></i> ) e perpendicular ( <i>d<sub>⊥</sub></i> ) . . . . .	109
6.3	Volume micelar, difusão e número de agregação micelar . . . . .	121
6.4	Resultados e discussões dos estudos com difusão para o sistema ternário . . . . .	128
7.	<i>Estudo da formação de vesícula próximo da concentração micelar crítica (CMC)</i>	134
7.1	Introdução . . . . .	134
7.2	Refratometria para baixas concentrações de surfactante e altas de solução salina . . . . .	135
7.3	Resultados e discussões . . . . .	136
	<i>Conclusão</i> . . . . .	145
	<i>Bibliografia</i> . . . . .	148

# LISTA DE FIGURAS

1.1	Diagrama de fases parcial do sistema binário APFO/ $H_2O$ . . . . .	4
1.2	Evolução da região nemática com adição de KCl nas coordenadas de temperatura e concentração de surfactante. . . . .	5
2.1	Ângulo $\theta$ , formado entre o vetor orientacional da molécula S e o vetor diretor n. . . . .	7
2.2	Orientação das moléculas e seus vizinhos para duas configurações possíveis de energia máxima e mínima. . . . .	9
2.3	Tipos de distorções elásticas na fase nemática dos cristais líquidos: (a) splay, (b) twist, (c) bend. . . . .	10
2.4	Média das interações de energia para um dado sistema com n moléculas. . . . .	11
3.1	Conjunto experimental usado para as medidas das temperaturas das transições de fases. . . . .	14
3.2	Fase lamelar observada entre polarizadores cruzados. . . . .	14
3.3	Sistema de aquecimento e refrigeração dos tubos de teste usado em microscopia óptica e no refratômetro de ABBE. . . . .	16
3.4	Detalhes do sistema de aquecimento e refrigeração com os tubos de teste fora dos polarizadores. . . . .	16
3.5	Sistema montado para o estudo das amostras em capilares, por microscopia óptica. . . . .	18
3.6	Detalhe do sistema de aquecimento e refrigeração desenvolvido para análise no capilar. . . . .	18
3.7	Diagrama esquemático do refratômetro de Abbe, sistema de aquecimento/refrigeração, porta-mostras e termômetro digital. . . . .	19

3.8	Figuras representam: (a) Refratômetro de Abbe conectado ao banho termocontrolador e ao sistema de análise direta, juntamente com o termômetro utilizado; (b) detalhe da escala de leitura do refratômetro; (c) escala do refratômetro utilizada para acertar os contrastes (centrar a cruz) para medir os índices de refração; (d) polarizador usado para determinar o índice de refração perpendicular (é acoplado na ocular do refratômetro). . . . .	20
3.9	Diagrama mostrando o percurso do sinal óptico através do espectrometro de infravermelho. . . . .	22
3.10	Figuras representam: (a) Vista lateral do aparato experimental para medidas de transmitância de luz (laser, banho termocontrolado, termômetro, polarizadores e computador com interface aquisidora de dados.(b) Detalhes da vista de cima do porta-amostras com o suporte contendo a amostra e posicionado entre dois polarizadores cruzados. . . . .	24
3.11	Diagrama esquemático do experimento com difração por raios X mostrando o sistema de aquecimento/refrigeração, porta-amostras e periféricos. . . .	26
3.12	Experimento de raios X com controle de temperatura. . . . .	28
3.13	Detalhes do porta amostra com circulador de água que permite o resfriamento ou aquecimento das amostras e do feixe colimador de raios X. . . . .	28
3.14	Diagrama esquemático da aplicação do método de Laue. . . . .	29
3.15	Chapa fotográfica de uma amostra binária, com 55% de surfactante (APFO) na fase lamelar na temperatura de 24 °C. . . . .	29
4.1	Diagrama de fases completo do sistema binário <i>APFO/D<sub>2</sub>O</i> , nas coordenadas temperatura versus concentração [16]. . . . .	31
4.2	Molécula de APFO (vista lateral) com os respectivos comprimentos de ligação [15]. . . . .	32
4.3	Molécula do íon <i>PFO<sup>-</sup></i> vista de cima com as moléculas de água, contornando os íons [15]. . . . .	33
4.4	Molécula do íon <i>PFO<sup>-</sup></i> vista de lado e moléculas de água nas proximidades da cabeça polar do ion [15]. . . . .	33
4.5	Figuras representam no superior: Tabela dos parâmetros geométricos da molécula, do íon e da cadeia fluorocarbônica do surfactante (APFO)[18] e no inferior: A molécula de APFO. . . . .	34
4.6	Espectro de infravermelho do ácido pentadecafluorooctanoic. . . . .	36
4.7	Espectro de infravermelho do amônio pentadecafluorooctanoato (pureza > 98%) com os picos característicos da amostra. . . . .	36

4.8	Figuras representam os tipos de texturas observadas: figura 1: transição de fase nemático para isotrópico, figura 2: fase nemática (direita) e textura esferulítica (droplets) da fase nemática micelar (esquerda), figura 3: fase lamelar (direita) e textura da fase lamelar micelar (esquerda), figura 4: textura fortemente birrefringente (textura do tipo Schlieren). . . . . .	38
5.1	Variação da temperatura em função da variação da concentração de $NH_4Cl$ e $KCl$ respectivamente para as concentrações de 45% e 55%. . . . . .	40
5.2	As figura representam a): Variação da concentração de $NH_4Cl$ e $KCl$ , de 0,025M a 1,0M para concentração de 45% de APFO, em função da temperatura. b): Variação da concentração de $NH_4Cl$ e $KCl$ , de 0,025M a 1,0M, para concentração de 55% de APFO, em função da temperatura. . . . . .	41
5.3	Índices de refração em função da temperatura, medidos durante resfriamento ( $W_{APFO} = 45\%$ ). A linha tracejada representa a transição de fase isotrópico-nemático, medido com microscopia óptica. . . . . .	43
5.4	Os gráficos representam no superior: Índice de refração em função da temperatura durante o resfriamento e no inferior: Índice de refração em função da temperatura durante o aquecimento. As linhas tracejadas representam respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópica, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 47\%$ ). . . . . .	44
5.5	Os gráficos representam no superior: Índice de refração em função da temperatura durante o resfriamento e no inferior: Índice de refração em função da temperatura durante o aquecimento. As linhas tracejadas representam respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópica, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 50\%$ ). . . . . .	45
5.6	Os gráficos representam no superior: Índice de refração em função da temperatura durante o resfriamento e no inferior: Índice de refração em função da temperatura durante o aquecimento. As linhas tracejadas representam respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópica, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$ ). . . . . .	46
5.7	Os gráficos representam no superior: Índice de refração em função da temperatura durante o resfriamento e no inferior: Índice de refração em função da temperatura durante o aquecimento. As linhas tracejadas representam respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópica, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 60\%$ ). . . . . .	47

5.8	Birrefringência óptica em função da temperatura reduzida para várias concentrações de surfactante. . . . .	48
5.9	Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando as concentrações de surfactante durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico nas diferentes fases de estudo do diagrama de fase. . . . .	52
5.10	Os gráficos representam no superior: Parâmetro de ordem em função da concentração de surfactante (APFO) durante o resfriamento nas temperaturas de transição de fase e no inferior: Parâmetro de ordem em função da concentração de surfactante (APFO) durante o aquecimento nas temperaturas de transição de fase. . . . .	53
5.11	São os valores das constantes obtidos da melhor reta e outros parâmetros físicos durante o resfriamento e o aquecimento do sistema de refratometria respectivamente nas tabelas acima. . . . .	54
5.12	Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$ e $\Phi_{NH_4Cl} = 0,025M$ ). . . . .	57
5.13	Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$ e $\Phi_{NH_4Cl} = 0,05M$ ). . . . .	58
5.14	Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$ e $\Phi_{NH_4Cl} = 0,1M$ ). . . . .	59
5.15	Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$ e $\Phi_{NH_4Cl} = 0,15M$ ). . . . .	60

- 5.16 Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,2M$ ). . . . . 61
- 5.17 Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,5M$ ). . . . . 62
- 5.18 Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,025M$ ). . . . . 63
- 5.19 Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,05M$ ). . . . . 64
- 5.20 Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,1M$ ). . . . . 65
- 5.21 Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,15M$ ). . . . . 66
- 5.22 Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,2M$ ). . . . . 67

5.23	Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$ e $\Phi_{NH_4Cl} = 0,5M$ ). . . . .	68
5.24	Birrefringência óptica em função da temperatura reduzida para várias concentrações de $NH_4Cl$ . Concentração fixa de surfactante: $W_{APFO} = 45\%$ . . . . .	69
5.25	Birrefringência óptica em função da temperatura reduzida para várias concentrações de $NH_4Cl$ . Concentração fixa de surfactante: $W_{APFO} = 55\%$ . . . . .	70
5.26	Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando algumas concentrações de cloreto de amônia para uma concentração de surfactante 45%, durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico. . . . .	71
5.27	Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando algumas concentrações de cloreto de amônia para uma concentração de surfactante 45%, durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico. . . . .	72
5.28	Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando algumas concentrações de cloreto de amônia para uma concentração de surfactante 55%, durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico. . . . .	73
5.29	Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando algumas concentrações de cloreto de amônia para uma concentração de surfactante 55%, durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico. . . . .	74
5.30	Os gráficos representam o parâmetro de ordem em função da concentração ( $NH_4Cl$ ), para as concentrações de surfactante de 45% e 55% na transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico respectivamente. . . . .	75
5.31	Os gráficos representam o parâmetro de ordem em função da concentração ( $NH_4Cl$ ), para as concentrações de surfactante de 45% e 55% na transição de fase nemático-lamelar e lamelar-nemático respectivamente. . . . .	76

- 5.32 Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,025M$ ). . . . . 78
- 5.33 Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,05M$ ). . . . . 79
- 5.34 Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,1M$ ). . . . . 80
- 5.35 Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,15M$ ). . . . . 81
- 5.36 Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,2M$ ). . . . . 82
- 5.37 Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,5M$ ). . . . . 83
- 5.38 Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,025M$ ). . . . . 84

5.39	Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$ e $\Phi_{KCl} = 0,05M$ ). . . . .	85
5.40	Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$ e $\Phi_{KCl} = 0,1M$ ). . . . .	86
5.41	Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$ e $\Phi_{KCl} = 0,15M$ ). . . . .	87
5.42	Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$ e $\Phi_{KCl} = 0,2M$ ). . . . .	88
5.43	Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$ e $\Phi_{KCl} = 0,5M$ ). . . . .	89
5.44	Birrefringência óptica em função da temperatura reduzida para várias concentrações de <i>KCl</i> . Concentração fixa de surfactante: $W_{APFO} = 45\%$ . . . . .	90
5.45	Birrefringência óptica em função da temperatura reduzida para várias concentrações de <i>KCl</i> . Concentração fixa de surfactante: $W_{APFO} = 55\%$ . . . . .	91
5.46	Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando algumas concentrações de cloreto de potássio para uma concentração de surfactante 45%, durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico. . . . .	92

5.47	Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando algumas concentrações de cloreto de potássio para uma concentração de surfactante 45%, durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico. . . . .	93
5.48	Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando algumas concentrações de cloreto de potássio para uma concentração de surfactante 55%, durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico. . . . .	94
5.49	Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando algumas concentrações de cloreto de potássio para uma concentração de surfactante 55%, durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico. . . . .	95
5.50	Os gráficos representam o parâmetro de ordem em função da concentração ( $KCl$ ), para as concentrações de surfactante de 45% e 55% na transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico respectivamente. . . . .	96
5.51	Os gráficos representam o parâmetro de ordem em função da concentração ( $KCl$ ), para as concentrações de surfactante de 45% e 55% na transição de fase nemático-lamelar e lamelar-nemático respectivamente. . . . .	97
5.52	As figuras representam na parte superior: Diagrama esquemático do experimento da intensidade de luz e na parte inferior: Porta amostra para capilar retangular com caimento de 45° e 0°, respectivamente. . . . .	100
5.53	Gráfico da intensidade luminosa relativa, $I_T$ , em função da temperatura reduzida ( $T/T_{NI}$ ), para a concentração de APFO de 55% e concentração de $NH_4Cl$ de 0,05M e 0,2M. Capilar colocado no porta-amostra com inclinação de 45° em relação ao feixe incidente do laser. . . . .	101
5.54	Gráfico da intensidade luminosa relativa, $I_T$ , em função da temperatura reduzida ( $T/T_{NI}$ ), para a concentração de APFO de 55% e concentração de 0,05M de $NH_4Cl$ e $KCl$ . Capilar colocado no porta-amostra com inclinação de 45° em relação ao feixe incidente do laser. . . . .	101
5.55	Gráfico representando anisotropia pela temperatura reduzida para concentração fixa de APFO de 55% e 0,05M de $NH_4Cl$ , por comparação das duas técnicas estudadas de refratometria e tramitância durante o resfriamento. .	102
5.56	Gráfico representando anisotropia pela temperatura reduzida para concentração fixa de APFO de 55% e 0,05M de $KCl$ , por comparação das duas técnicas estudadas de refratometria e tramitância durante o aquecimento. .	102

5.57	Gráfico representando a turbidez em função da temperatura reduzida para concentração de surfactante de 55% e concentrações $NH_4Cl$ 0,05M e 0,2M, no sentido do aquecimento, sendo o capilar colocado no porta-amostra de 45° em relação ao feixe de luz incidente. . . . .	104
5.58	Gráfico representando a turbidez em função da temperatura reduzida para concentração de surfactante de 55% e concentração fixa de $NH_4Cl$ e $KCl$ 0,05M, no sentido do aquecimento, sendo o capilar colocado no porta-amostra de 45° em relação ao feixe de luz incidente. . . . .	104
6.1	Fotografia mostra as reflexões equatorial e meridional em relação aos eixos do referencial, onde X é o eixo do campo magnético H, Z é o eixo ao longo da posição do tubo capilar no referencial onde se localiza a amostra, e Y é o eixo de propagação da onda de raios X ( $\lambda$ ). . . . .	110
6.2	Diagrama esquemático do espaçamento estrutural da micela e entre as bicamadas nas fases estudadas. . . . .	111
6.3	As figuras representam na parte superior: Aplicação da lei de Bragg sobre o filme medido por uma relação de proporção x por y e na inferior: Diagrama da aplicação do ângulo de Bragg na micela. . . . .	114
6.4	Espectro de raiosX com os respectivos gráficos que demonstra as distâncias ( $d_{//}$ e $d_{\perp}$ ) na concentração de 55% de surfarctante.(a) Fase isotrópica na temperatura de 36,0 °C.(b) Fase nemática na temperatura de 30,0 °C.(c) Fase lamelar na temperatura de 24,0 °C. . . . .	115
6.5	Espectro de raiosX com os respectivos gráficos, que demonstra as distâncias ( $d_{//}$ e $d_{\perp}$ ) na concentração de 55% de surfarctante e 0,1 M de $NH_4Cl$ .(a) Fase isotrópica na temperatura de 41,0 °C.(b) Fase nemática na temperatura de 35,0 °C.(c) Fase lamelar na temperatura de 29,0 °C. . . . .	116
6.6	Espectro de raiosX com os respectivos gráficos, que demonstra as distâncias ( $d_{//}$ e $d_{\perp}$ ) na concentração de 55% de surfarctante e 0,5 M de $NH_4Cl$ .(a) Fase isotrópica na temperatura de 58,0 °C.(b) Fase nemática na temperatura de 50,0 °C.(c) Fase lamelar na temperatura de 45,0 °C. . . . .	117
6.7	Espectro de raiosX com os respectivos gráficos , que demonstra as distâncias ( $d_{//}$ e $d_{\perp}$ ) na concentração de 55% de surfarctante e 0,1 M de $KCl$ .(a) Fase isotrópica na temperatura de 40,0 °C.(b) Fase nemática na temperatura de 35,0 °C.(c) Fase lamelar na temperatura de 29,0 °C. . . . .	118

6.8	Espectro de raiosX com os respectivos gráficos , que demonstra as distâncias ( $d_{//}$ e $d_{\perp}$ ) na concentração de 55% de surfarctante e 0,5 M de $KCl$ .(a) Fase isotrópica na temperatura de 57,0 °C.(b) Fase nemática na temperatura de 52,5 °C.(c) Fase lamelar na temperatura de 45,0 °C. . . . .	119
6.9	Tabela dos dados obtidos pelo espectro de raiosX: a) para diferentes concentrações de APFO. b) e c) para diferentes concentrações dos sais $NH_4Cl$ e $KCl$ respectivamente. . . . .	120
6.10	Forma da micela do tipo disco com relação a orientação na amostra. . . . .	122
6.11	Volume micelar em função da concentração de surfactante por peso de amostra na fase nemática. . . . .	124
6.12	Volume micelar em função da concentração dos sais $NH_4Cl$ e $KCl$ na fase nemática para uma concentração fixa de surfactante que corresponde a 55% de APFO. . . . .	125
6.13	Variação do número de agregação em função da concentração de surfactante para a fase nemática. . . . .	126
6.14	Variação do números de agregação em função da concentração dos sais $NH_4Cl$ e $KCl$ , na fase nemática, para concentração de surfactante de 55% APFO. . . . .	127
6.15	Coefficientes de difusão ( $D_t$ ) em função da concentração de surfactante calculados nas fases nemática e lamelar do sistema binário. . . . .	129
6.16	Coefficientes de difusão ( $D_t$ ) em função da concentração dos sais $NH_4Cl$ e $KCl$ calculados na fase nemática para concentração de surfactante de 55% APFO. . . . .	130
6.17	Coefficientes de difusão ( $D_t$ ) em função da concentração dos sais $NH_4Cl$ e $KCl$ , claculados na fase lamelar, para concentração de surfactante de 55% APFO. . . . .	131
6.18	Distância entre bicamadas da fase lamelar em função da concentração de surfactante. . . . .	132
6.19	Distância entre bicamadas da fase lamelar em função da concentração dos sais $NH_4Cl$ e $KCl$ para concentração de surfactante de 55% APFO. . . . .	133
7.1	Amostra da mistura ternária com 1, 5% APFO e 1, 0M de solução salínica de amônio ( $NH_4Cl$ ) na temperatura de 18, 5 °C entre polarizadores cruzados, demonstrando textura fracamente birrefringente com a presença de uma linha central escura caracterizando uma alta orientação no eixo central do tubo de ensaio. . . . .	137

7.2	Textura fortemente birrefringente com cores iridescentes predominantes azul,vermelho, amarelo e o laranja na temperatura de 20,6 °C entre polarizadores cruzados. ( $W_{APFO}= 6\%$ e $\Phi_{NH_4Cl} = 1,0M$ ). . . . .	138
7.3	Foto por microscopia eletrônica através do congelamento rápido, mostrando as estrutura esférica formando vesículas ao longo das fraturas devido a solidificação da amostra. ( $W_{APFO}= 5\%$ e $\Phi_{NH_4Cl} = 1,0M$ ) Magnificação da ordem: 17500 vezes figura referente[11]. . . . .	138
7.4	Diagrama de fase triangular do sistema ternário APFO/ $H_2O$ / $NH_4Cl$ na temperatura de 27,2 °C. L região Lamelar, N região nemática, I região Isotrópica, K região Cristalina e as regiões de coexistências de fases são K + L, N + I, L + I, V + K. . . . .	139
7.5	Diagrama de fase triangular do sistema ternário APFO/ $H_2O$ / $NH_4Cl$ na temperatura de 35 °C. L região Lamelar, N região nemática, I região Isotrópica, K região Cristalina e as regiões de coexistências de fases são K + L, N + I e L + I. . . . .	140
7.6	Diagrama de fase triangular do sistema ternário APFO/ $H_2O$ / $KCl$ na temperatura de 27,2 °C. L região Lamelar, N região nemática, I região Isotrópica, K região Cristalina e as regiões de coexistências de fases são K + L, N + I e L + I. . . . .	141
7.7	Diagrama de fase triangular do sistema ternário APFO/ $H_2O$ / $KCl$ na temperatura de 35 °C. L região Lamelar, N região nemática, I região Isotrópica, K região Cristalina e as regiões de coexistências de fases são K + L, N + I e L + I. . . . .	142
7.8	Figuras são ( a ): Gráfico do índice de refração pela temperatura ( $W_{APFO}= 1,5\%$ e $\Phi_{NH_4Cl} = 1,0M$ ). Figura ( b ): Da esquerda para direita a evolução da amostra entre polarizadores cruzados , sendo o primeiro tubo de ensaio demonstra região de coexistência ( V + K ) textura azulada (tom opalado), posteriormente os tubos de ensaio medianos corresponde a região vesicular com a faixa escura central característica e o último tubo de ensaio a fase isotrópica. . . . .	143
7.9	Birrefringência óptica durante o aquecimento. ( $W_{APFO}= 1,5\%$ e $\Phi_{NH_4Cl} = 1,0M$ ) . . . . .	144

# Resumo

O principal objetivo das pesquisas realizadas e apresentadas neste trabalho está concentrada nos efeitos da adição de sais eletrolíticos monovalentes fortes, como o cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ) e o cloreto de potássio (KCl), na formação de novas estruturas com propriedades líquido-cristalinas ou mudanças drásticas nas estruturas micelares pré-existentes, nas fases micelares isotrópica, nemática e lamelar presentes no sistema binário contendo o surfactante amônio pentadecafluorooctanoato e água (APFO /  $H_2O$ ). Investigamos também, a influência que os sais  $NH_4Cl$  e KCl produziram na forma e no tamanho dos agregados micelares, bem como sua dependência com a temperatura. Diversas técnicas experimentais, como microscopia óptica, refratometria de ABBE, transmissão de luz, difração por raios X e etc, foram usadas e dos resultados destas medidas, suas temperaturas de transições de fases foram determinadas e uma nova estrutura, formada espontaneamente na solução é denominada "vesículas", foi identificada, isto é, estas vesículas aparecem simplesmente pelo efeito do sal adicionado. Estudos teóricos usando campo médio (Maier-Saupe) em combinação, com resultados experimentais foram realizados e o comportamento do parâmetro de ordem orientacional micelar com a temperatura, foram obtidas para várias amostras.

# Abstract

The main aim of the research performed and presented in this work is concentrated in the effects of the addition of strong monovalent electrolytic salts, as ammonium chloride ( $NH_4Cl$ ) and potassium chloride (KCl), in the formation of new structures with liquid-crystalline properties or drastic changes in pre-existing micellar structures in the isotropic, nematic and lamellar phases present in the binary system containing the surfactant pentadecafluorooctanoate and water (APFO /  $H_2O$ ). We also investigated the influence that the salts ( $NH_4Cl$  and KCl) had on the size and shape of the micellar aggregates as well as their dependency on temperature. Several experimental techniques such as polarizing optical microscopy, direct bulk solution observation, Abbe refractometry, laser light transmission and small angle X ray diffraction were used and from results of these measurements, phase transition temperatures were determined and, a new structure, formed spontaneously in the solution and named "vesicles", was identified, i.e., these vesicles appear in the solution simply by the effect of the added salt. Theoretical studies using mean field approximation (Maier-Saupe) in combination with experimental data were performed and the behavior of the micellar orientational order parameter on temperature, for several samples, obtained.

# Capítulo 1

## Introdução

A primeira descrição de um cristal líquido foi feita pelo químico austríaco Friedrich Reinitzer em 1888. Segundo sua descrição, uma determinada molécula (o éster-ácido benzóico do colesterol) apresentava uma aparência muito colorida durante sua fusão e solidificação. Ele também percebeu que esse composto se torna líquido a  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ , apesar de que algumas características atípicas em líquidos, como aparência leitosa e turva, se mantiverem até os  $179\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Acima desta temperatura, o líquido mantém uma aparência clara e transparente. Em seguida, o físico alemão Otto Lehmann investigou essa e outras substâncias e cunhou o termo "cristal líquido". Nos anos 20 do século passado, foram realizadas pesquisas fundamentais pelos cientistas Georges Friedel e Daniel Vorländer. Entretanto, o interesse técnico por cristais líquidos só ocorreu durante a descoberta de sua capacidade de mudança de estados através de propriedades eletro-ópticas, realizada por George H. Heilmeyer[1-4]. Entre os anos 30 e finais de 50, houve uma acomodação das investigações, porém após este período houve uma retomada com grande impulso das investigações nesta área, como os trabalhos de A. Saupe e De Gennes atualmente além de trabalhos experimentais e teóricos encontramos uma vasta quantidade de artigos utilizando técnicas computacionais de simulação [5-7].

As aplicações em estudos teóricos e experimentais de sistemas contendo surfactante em soluções [8-12] são de grande interesse científico na biofísica e fisicoquímica dos tempos atuais, sendo na grande maioria trabalhos que procuram determinar a concentração micelar crítica, o tamanho e a forma das micelas, a conformação da cadeia de surfactante, a polidispersidade micelar, as temperaturas de transição de fases, a orientação e o parâmetro de ordem micelar e o comportamento das fases dos surfactantes em solução. Através de equipamentos e técnicas de preparação de amostras, microscopia óptica de luz polarizada, medidas de birrefringência óptica nas amostras, difração de raio X [13], bem

como, através de análise infravermelho da molécula de amônio pendedecafluorooctanoato (APFO) analisamos os dados experimentais e comparamos com os estudos teóricos encontrados na literatura especializada[14]. Através de estudos com moléculas de surfactante [15], foram desenvolvidos modelos termodinâmicos, nos quais as origens físicas das contribuições atrativas e repulsivas da energia livre de agregação molecular são melhores entendidos na solução, como também compreender melhor a interação entre as micelas, as transições de fase e o tamanho e forma dos agregados micelares.

O estudo do efeito da adição de diferentes sais na estrutura micelar foi um dos objetivos do presente trabalho de pesquisa e contou, na fase inicial, com intensa investigação visual das amostras contidas em tubos "especiais" Pyrex (com alta vedação) colocados entre polarizadores cruzados e de microscopia óptica polarizante.

Particularmente os estudos foram concentrados na observação do efeito da adição de sal eletrolítico monovalente em função da temperatura (controlada) nas amostras e a sua relação com o parâmetro de ordem orientacional micelar como função da temperatura reduzida nas regiões de fase isotrópica, nemática e lamelar e próximos das transições de fase nemático- isotrópico, nemático-lamelar e lamelar-isotrópico. Foram preparadas amostras com concentrações expressas em molalidade, bem como por peso total.

Foram observadas por microscopia óptica amostras com altas concentrações de sais ( $NH_4Cl$  e  $KCl$ ), cujas texturas têm características do tipo Gel, porém intercaladas dentro da fase micelar lamelar, necessitando de um estudo posterior mais aprofundado e detalhado desta estrutura[16,17]. Uma característica interessante observada relacionada à orientação micelar é o aumento dos valores do parâmetro de ordem com acréscimo de sal em amostras da mistura binária ( $APFO/H_2O$ ), sugerindo mudanças estruturais tanto na forma quanto no tamanho das micelas [18,19].

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 na indústrias, principalmente a química de superfície, a de petróleo, a farmacêutica e na medicina (seres vivos) ou mais especificamente, em membranas biológicas, vesículas e em lípidos [20,21].

## 1.1 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos, possuem como principal parâmetro que induz o mesomorfismo, a concentração de seus componentes e a temperatura de mudança de fase. A unidade estrutural básica é a "micela", isto é, um agregado de moléculas anfífilas, 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 [22]. Vários tipos de agregados micelares são assim formados, sendo os mais conhecidos as micelas cilíndrica e do tipo disco e vesículas de forma esférica[23,24].

A caracterização estrutural das fases quanto à forma, organização micelar e o padrão de difração das fases (isotrópico, nemático e lamelar) é de grande interesse neste trabalho. Quanto ao grau de ordem micelar, a fase isotrópica não possui ordem micelar em relação ao diretor  $\hat{n}$  (vetor que descreve o grau de orientação). Na fase nemática ocorre uma mudança na orientação média das micelas, tendendo para uma direção preferencial com ordem posicional de longo alcance; porém, trata-se de ordem orientacional de curto alcance inexistente. Na fase lamelar as micelas possuem ambos os graus de ordem orientacional, de longo e de curto alcance.

A decisão de estudar o diagrama de fase para o sistema binário (APFO/ $H_2O$ ) deve-se ao fato deste sistema ser um sistema simples, mas que apresenta: a) fases homogêneas micelares estáveis isotrópica, nemática e lamelar; b) micelas do tipo disco; c) a fase nemática, mesmo tendo as micelas do tipo disco, é uma fase termodinamicamente estável intercalada entre fase isotrópica nas mais altas temperaturas e fase micelar lamela nas temperaturas mais baixas; d) a existência de pontos triplos, ponto crítico e ponto tricrítico fazendo com que este sistema seja muito interessante para ser estudado fisicamente, pois vários sistemas binários são conhecidos na literatura que apresenta diagramas de fases semelhantes ao estudado, como CsPFO/ $D_2O$ , NaPFO/ $D_2O$  e o APFO/ $D_2O$ [25-27], sendo este último detalhado no capítulo 3.

O diagrama de fase parcial do sistema binário (APFO/ $H_2O$ ) mostrado na figura 1.1, quando acrescido do sal, mostrado na figura 1.2 [28], demonstra claramente um deslocamento da região nemática para regiões mais altas de temperatura à medida que a concentração do sal (KCl) é aumentada na solução. Alterando o tipo de sal, no caso o cloreto de amônia ( $NH_4Cl$ ) apresenta a mesma característica obtidas para o cloreto de potássio, além de apresentar uma nova região do tipo vesicular observável nas baixas concentrações de surfactante que é uma novidade para sistemas binários [55].

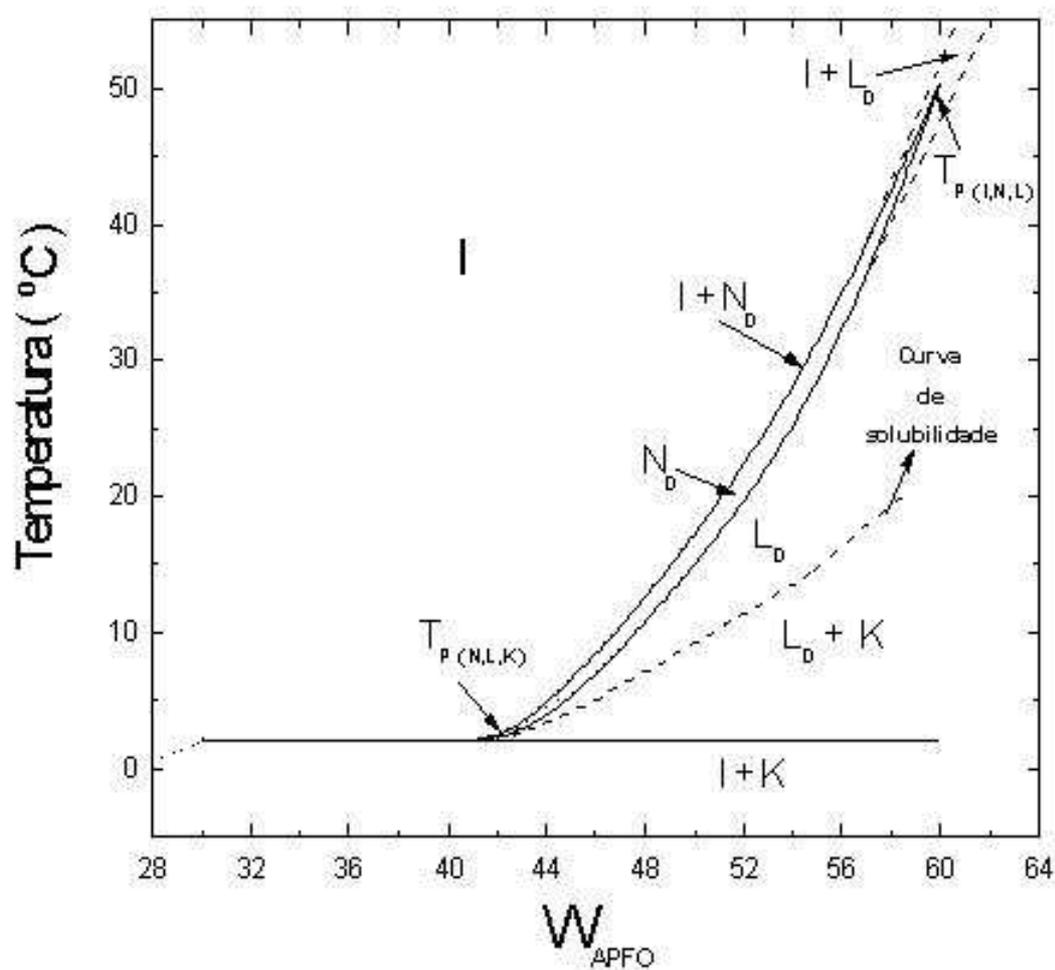


Fig. 1.1: Diagrama de fases parcial do sistema binário APFO/H<sub>2</sub>O.

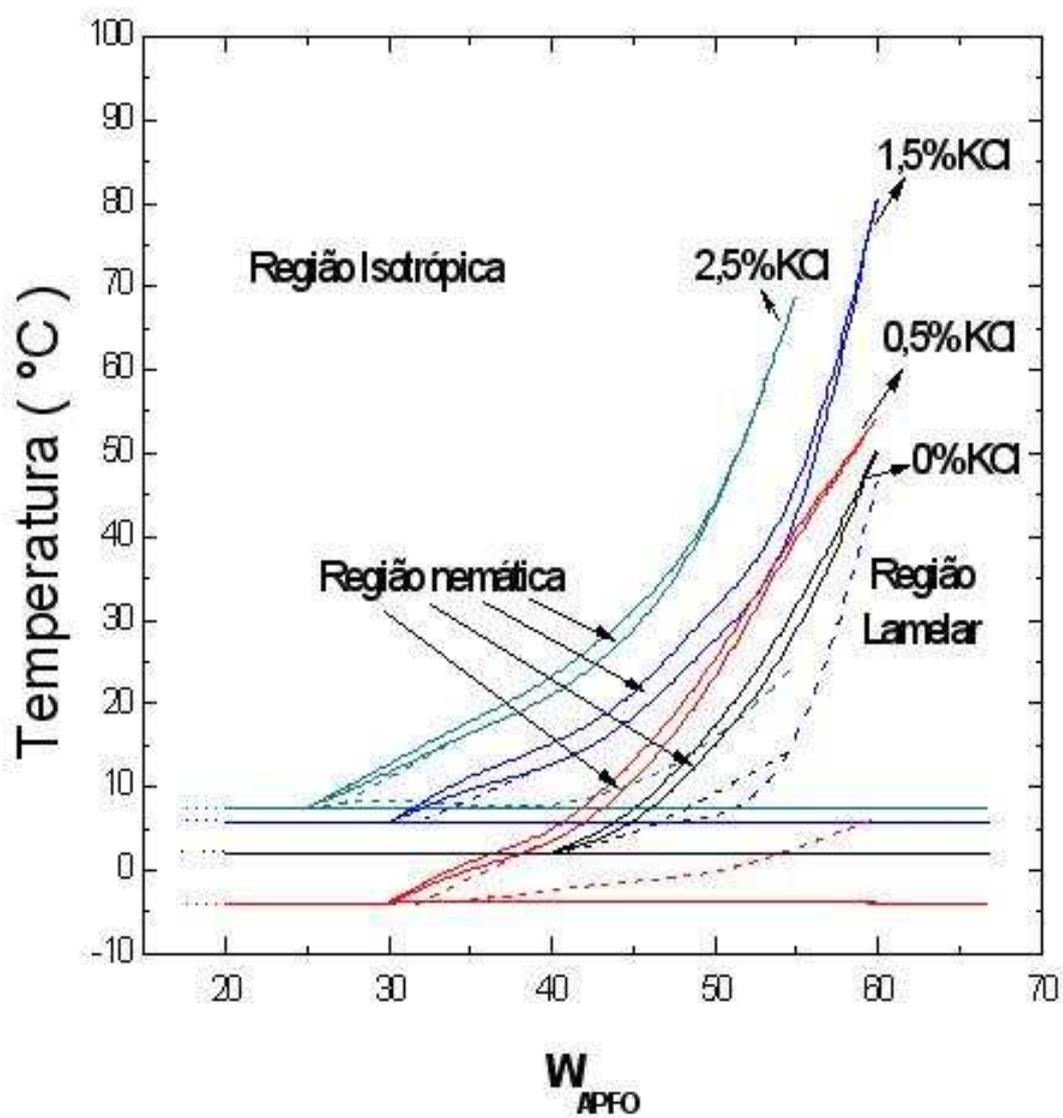


Fig. 1.2: Evolução da região nemática com adição de KCl nas coordenadas de temperatura e concentração de surfactante.

# Capítulo 2

## Teorias aplicadas em Cristais Líquidos

### 2.1 *Introdução*

Neste trabalho, procuramos estabelecer uma conexão com as teorias e os modelos vigentes na atualidade sobre estruturas amórficas em solução. O trabalho foi basicamente direcionado para a combinação da teoria de campo médio com a teoria de Maier Saupe, pois são as teorias que acrescentam conceitos relevantes para o estudo experimental do parâmetro de ordem micelar, porém a teoria da elasticidade contínua (nova teoria estudada) e os modelos de Onsager e de Landau De Gennes foram utilizados com enfoque de acrescentar uma direção alternativa para entender o processo de formação e orientação da micela nas diferentes fases analisadas.

### 2.2 *Teoria de Maier Saupe*

A teoria descreve a espontaneidade da ordem de orientação de longo alcance e as relações das propriedades na fase nemática pelo método da interação do campo molecular entre seus vizinhos. Supõem que as moléculas de cristais líquidos apresentam uma organização estrutural fixa ao longo do seu comprimento, com base neste conceito podemos definir a função distribuição como simetricamente cilíndrico em relação ao eixo preferencial  $\hat{n}$  e devido a essa simetria a direção do eixo  $\hat{n}$  e  $-\hat{n}$  são equivalentes para o caso não polar da molécula (equação 2.1)[4].

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = 1/2 \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (2.1)$$

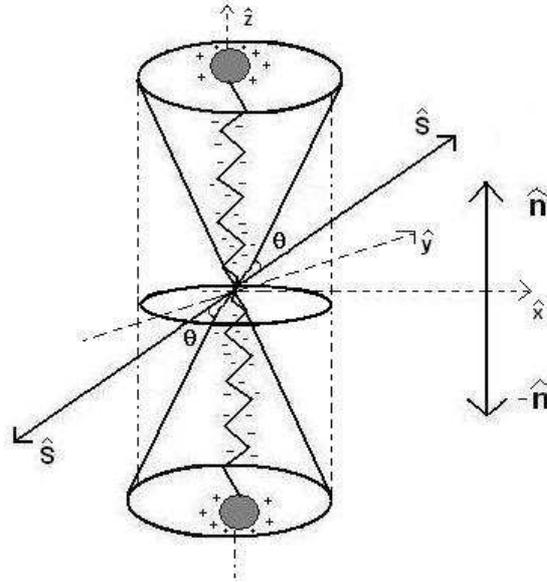


Fig. 2.1: Ângulo  $\theta$ , formado entre o vetor orientacional da molécula  $S$  e o vetor diretor  $n$ .

O vetor orientação da molécula ( $z$ ) está relacionado perpendicularmente com parâmetro de ordem micelar ( $S$ ), pois este é o valor escalar da molécula em relação ao eixo orientado preferencial medido experimentalmente. No caso se as moléculas estiverem alinhadas perfeitamente paralelas entre si  $S = 1$ , mas quando a orientação for aleatória o  $S = 0$ . Na fase nemática  $S$  possui um valor intermediário que corresponde  $S_{NI} = 0,4292$  (na transição nemático - isotrópico) que é fortemente dependente da temperatura (equação 2.2).

$$S = A(1 - T/T_c)^\beta, \text{ onde } T_c \text{ é a temperatura crítica.} \quad (2.2)$$

Sendo  $\beta$  o expoente crítico na transição vale pela teoria  $\beta = 0,35451$  e  $A$  é uma constante que está relacionada com as características da molécula ( estrutura atômica, volume molar entre outras ), que neste trabalho será estudado o APFO ( subcapítulo 4.3). A energia depende da orientação e é expresso pela equação 2.3.

$$u_i = -\frac{BS}{V^2} \left( \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{2} \right) \quad (2.3)$$

Onde  $V$  é o volume molar e  $B$  é uma constante independente da pressão, do volume e da temperatura.

### 2.3 Teoria de Landau De Gennes

Os efeitos anômalos devido a interação de curto alcance da molécula na fase isotrópica próximo do ponto de transição de fase, ocorre devido a direta evidência do alto valor da variação da magnetização na vizinhança da temperatura de transição ( $T_{NI}$ ), isto é ocasionado pela forte orientação de correlação entre as moléculas[4]. A descrição proposta por De Gennes é considerar esses efeitos na teoria de Landau para transição de fase definindo a expansão da energia livre de um sistema ordenado para um sistema com pouca ordenação (ordem - desordem) em função do parâmetro de ordem escalar até o terceiro termo da expansão (equação 2.4).

$$F = \frac{1}{2}A's^2 - \frac{1}{3}B's^3 + \frac{1}{4}C's^4 + \dots \quad (2.4)$$

Considerando a descontinuidade no ponto de transição definimos que  $F = 0$  e  $\partial F / \partial s = 0$  na temperatura crítica ( $T_c$ ), onde  $B' > 0$  e  $C' > 0$ . Logo definimos o parametro de ordem crítico ( $S_c$ )(equação 2.5).

$$S_c = \frac{2B'}{3C'} \quad (2.5)$$

Se  $B' = 0$ , a transição é contínua e  $A'$  desaparece no ponto de transição, isto ocorre porque na fase de desordem  $s = 0$  correspondendo uma energia livre mínima ( $F = 0$ ), supondo  $A' > 0$ , para fase ordenada a energia livre é máxima ( $F \neq 0$ ), logo como alegação anterior não é aceitavel fisicamente pois envolve energias mínimas para esse sistema, então a solução é  $A' < 0$ . Portanto  $A'$  pode ser definido próximo da transição como:

$$A' = a(T - T^*) \quad , \text{ onde } T^* \text{ é a temperatura na transição de segunda ordem.} \quad (2.6)$$

$$(T_c - T^*) = 2B'^2/9aC' \quad , \text{ para } B' > 0 \text{ e } T^* < T_c. \quad (2.7)$$

Este modelo é aplicavel somente para fase isotrópica que é fracamente ordenada por não apresentar energia livre iguais e não precisar relacionar simetria da molécula ao longo do eixo preferencial.

## 2.4 Teoria de Onsager

É um modelo de simples compreensão para o estudo da transição de fase em cristais líquidos liotrópicos. A teoria considera o volume de um cilindro idealizado, onde é excluído o centro de massa ao se comparar a outra molécula de mesma simetria (figura 2.3). Especificamente, estes cilindros são orientados paralelos entre cada molécula, como possuem volume muito pequenos pode-se desprezar ambos dos seus centro de massa, aproximando os cilindros um do outro (quando este fica muito próximo do espaço limitado pelo outro cilindro). Se, todavia os cilindros se cruzam quando este possui um certo ângulo forma-se entre eles um volume único de mesma simetria que os cerca, devido a aproximação deste outro cilindro, este não permite o aparecimento do centro de massa do volume formado entre ambos (pela competição entre as forças repulsivas dos dois objetos idealizados). Somando, este novo arranjo angular nota-se o decrescimento angular na rede posicional da entropia dos cilindros próximos (a contribuição para o sistema estudado é muito pequena), isto ocorre, pelo o fato das moléculas não possuírem uma orientação em comum [3].

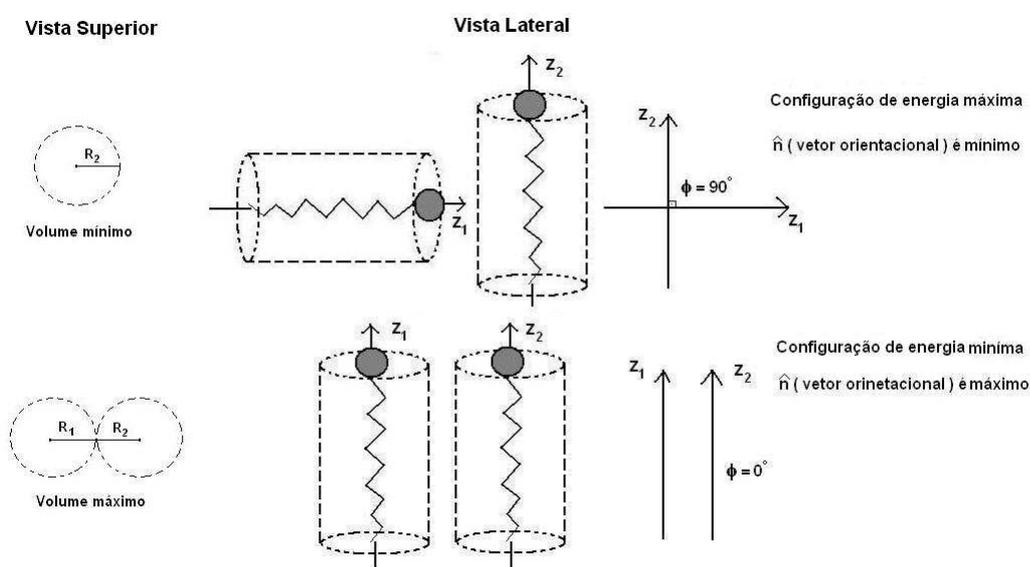


Fig. 2.2: Orientação das moléculas e seus vizinhos para duas configurações possíveis de energia máxima e mínima.

O enfoque fundamental aqui está quando os arranjos das moléculas estão paralelos aos objetos anisotrópicos da amostra influenciando para o decrescimento na entropia de orientação, onde esta é acrescida de entropia posicional. Adicionando neste caso de uma grande ordem posicional favorecendo entropicamente. A teoria complementa previsões da solução de objeto de formação rígida submetido na transição de fase numa

certa concentração, que se encaminha para a fase nemática. Recentemente a teoria foi usada na análise da transição de fase entre as fases nemática e a esméctica - A para uma alta concentração [54]. Todavia este modelo é conceitualmente de grande ajuda na formulação matemática, desde que, assuma-se determinante no limite da aplicabilidade para sistemas reais.

## 2.5 Teoria da Elasticidade Contínua

Neste formalismo, o material de cristal líquido é tratado ao longo do agrupamento das moléculas até a borda que às contém (continuidade); detalhes moleculares são inteiramente ignorados. Esta teoria considera bastante as perturbações para um modelo de orientação. São identificados três tipos de distorções que ocorre neste modelo de orientação: (1) inclinação (splay) do material, onde as moléculas inclinam-se perpendicularmente ao vetor preferencial (diretor); (2) giro (twist) do material, onde as moléculas vizinhas são forçadas a estar ânguladas num considerável alinhamento uma as outras e (3) curvamento (bend) do material, onde a distorção é paralelo ao vetor preferencial (diretor) (figura 2.4). Todos os três tipos sofrem decréscimo na energia, devido ao efeito de borda e de parede onde está confinada a amostra. A resposta do material está baseada em termos da constante de elasticidade deste três tipos de distorções. A teoria da elasticidade contínua, mostra particularmente uma grande ferramenta para o modelamento de estruturas líquidos cristalinas [29].

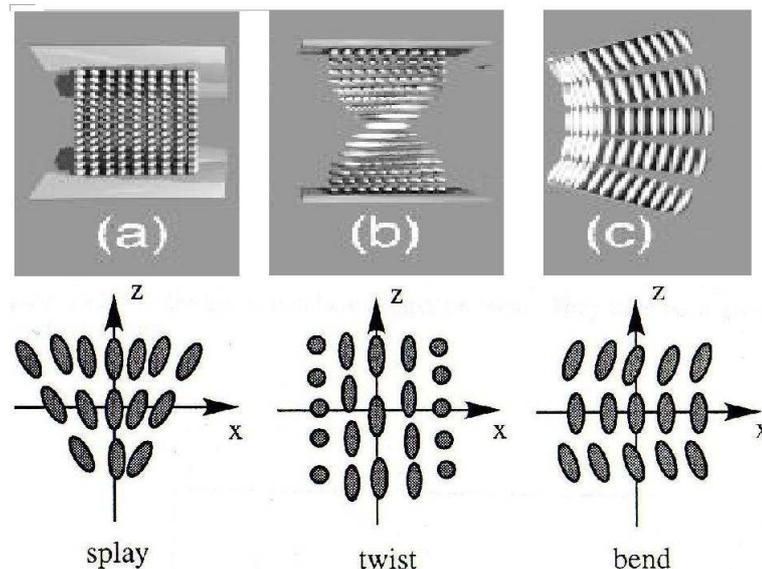


Fig. 2.3: Tipos de distorções elásticas na fase nemática dos cristais líquidos: (a) splay, (b) twist, (c) bend.

## 2.6 Outras Teorias de Campo Médio

São as teorias que estudam problemas de muitos corpos interagentes substituindo a interação por um campo externo apropriadamente escolhido. Desta maneira, toda a interação que um corpo sente devido aos outros é representada por um campo efetivo. Todas as flutuações são desprezadas, o que não permite que a teoria de campo médio seja mais do que uma aproximação de ordem zero.

Considera-se que cada molécula apresenta um campo interno médio quando independe de qualquer variação de curto alcance do potencial entre elas. Devido ao fato da simetria ser cilíndrica permitindo uma distribuição ao longo do eixo preferencial e a ausência de polarização, então a energia orientacional da molécula pode ser resolvida como uma aproximação destas médias (figura 2.3)[4].

$$u_i \propto \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta_i - 1)s \quad (2.8)$$

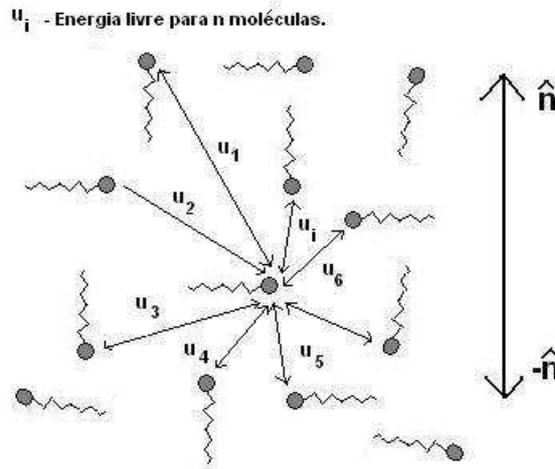


Fig. 2.4: Média das interações de energia para um dado sistema com  $n$  moléculas.

São teorias estatísticas que incluem contribuições para um potencial atrativo intermolecular. A atração anisotrópica estável paralelas ao alinhamento das moléculas vizinhas e também a teoria considera o campo médio como a média das interações. A solução têm fundamento, pois as teorias predizem transições de fase no termotrópicos consistentes com dados experimentais[3].

# Capítulo 3

## Procedimentos Experimentais

### 3.1 Introdução

Este capítulo descrevera em detalhes os métodos de manuseio e as técnicas experimentais utilizadas nos estudos dos sistemas ternários com surfactante (APFO), água tridestilada ( $H_2O$ ) e sal ( $NH_4Cl$  e  $KCl$ ). Numa primeira etapa foi utilizado um forno para manter a temperatura constante, para o armazenamento de tubos de testes "especiais" Pyrex, contendo as amostras a serem observadas. A pesquisa foi direcionada para experimentos, com microscopia óptica de luz polarizada, observações visuais diretas das amostras colocadas entre polarizadores cruzados, análise dos índices de refração paralelo e perpendicular ( $n_{//}$  e  $n_{\perp}$ ) das amostras com sal no refratômetro de Abbe 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). Através desta análises, foram feitos os gráficos relacionando o parâmetro de ordem (S), anisotropia óptica e o índice de refração, com a temperatura reduzida para cada amostra.

Um estudo aprofundado dos sistema binário (APFO /  $H_2O$ ) e ternário (APFO /  $H_2O$  / Sal) é de extrema relevância para uma melhor análise destes sistemas, com as suas respectivas propriedades físico-químicas, bem como, as características estruturais e de ordem orientacional da micela, através dos experimentos de anisotropia dielétrica e óptica, espalhamentos de raios X a altos e baixos ângulos, técnicas interferométricas e transmitância óptica de luz.

Para isso utilizaremos a teoria de Maier Saupe e as equações de Fricke [13,14] e combinado os resultados obtidos das técnicas já descritas anteriormente (capítulo 2)

poderemos calcular o parâmetro de ordem micelar de longo alcance e os seus respectivos expoentes críticos, usando modelos de elipsóides oblatos para estrutura da micela que desenvolveremos ao longo do presente trabalho.

### 3.2 Materiais e Preparação das Amostras

No desenvolvimento do trabalho experimental foi necessário a preparação de dezenas de amostras (aproximadamente 100 amostras investigadas) nas diversas proporções das misturas ternárias ( $APFO/H_2O/KCl$ ) e ( $APFO/H_2O/NH_4Cl$ ). 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  $NH_4Cl$  foram obtidos da VETEC - (Brasil) e da FSA - (Inglaterra) e tinha pureza 99% e 96% respectivamente. Todas as amostras preparadas tiveram massa total de 2 gramas, sendo acrescentado o sal (concentração em molalidade), e posteriormente, estas foram armazenadas em tubos de testes especiais "Pyrex" (figura 3.1) com alta vedação em ambiente com temperatura controlada. Estes tubos contendo as amostras foram inseridos no sistema de aquecimento e resfriamento, especialmente projetado e construído, com a finalidade de se observar as texturas (birrefringências) e as temperaturas das transições de fases líquido-cristalinas (Isotrópico-Nemático e Nemático-Lamelar) visto na figura 3.2. Detalhes deste sistema serão discutidos na seção 2.4. Os tubos de vidro especiais foram previamente limpos, com água tridestilada e acetona, tratados termicamente com chamas 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 precisão, marca Mettler H 51, que permite leituras com erro da ordem de  $\pm 0,0001g$ . O microscópio de luz polarizante e o sistema de análise com polarizadores cruzados foram utilizados na identificação e reconhecimento das fases líquido cristalinas. Acoplado ao microscópio está um sistema de 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.

As amostras observadas no microscópio foram armazenadas em capilares de vidro retangulares (Camblab U.K.) com 0,3 mm de diâmetro interno (microslides). As análises visuais das amostras nos tubos "especiais" Pyrex foram realizadas num sistema de aquecimento/refrigeração também possuindo entre polarizadores cruzados.

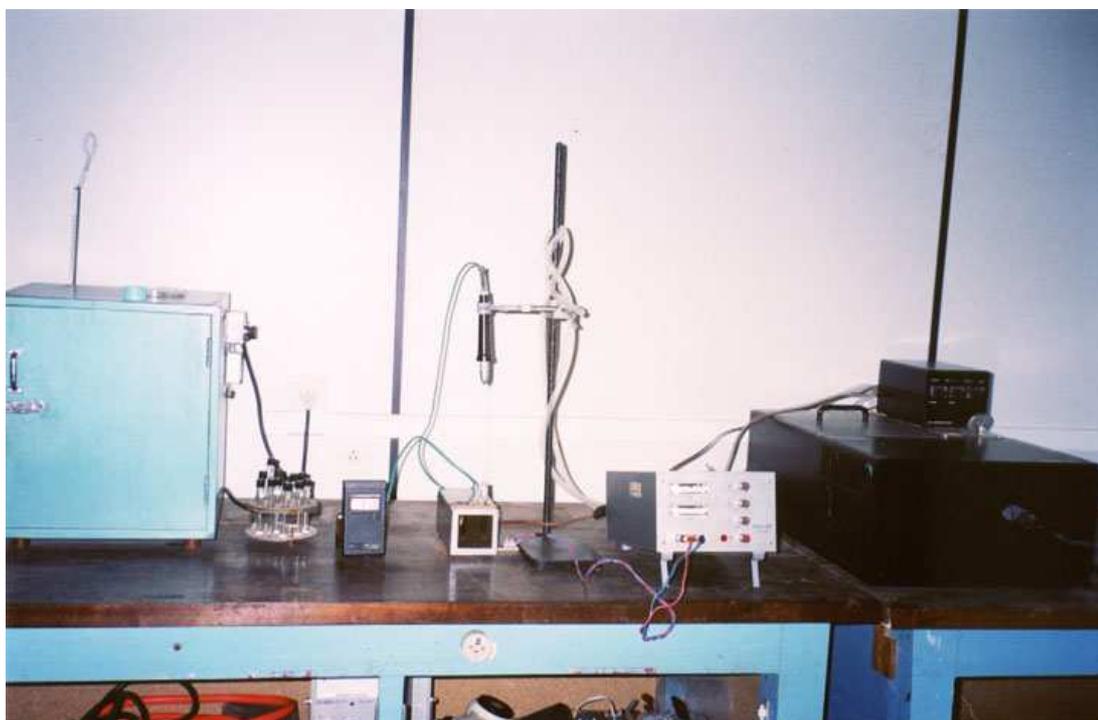


Fig. 3.1: Conjunto experimental usado para as medidas das temperaturas das transições de fases.

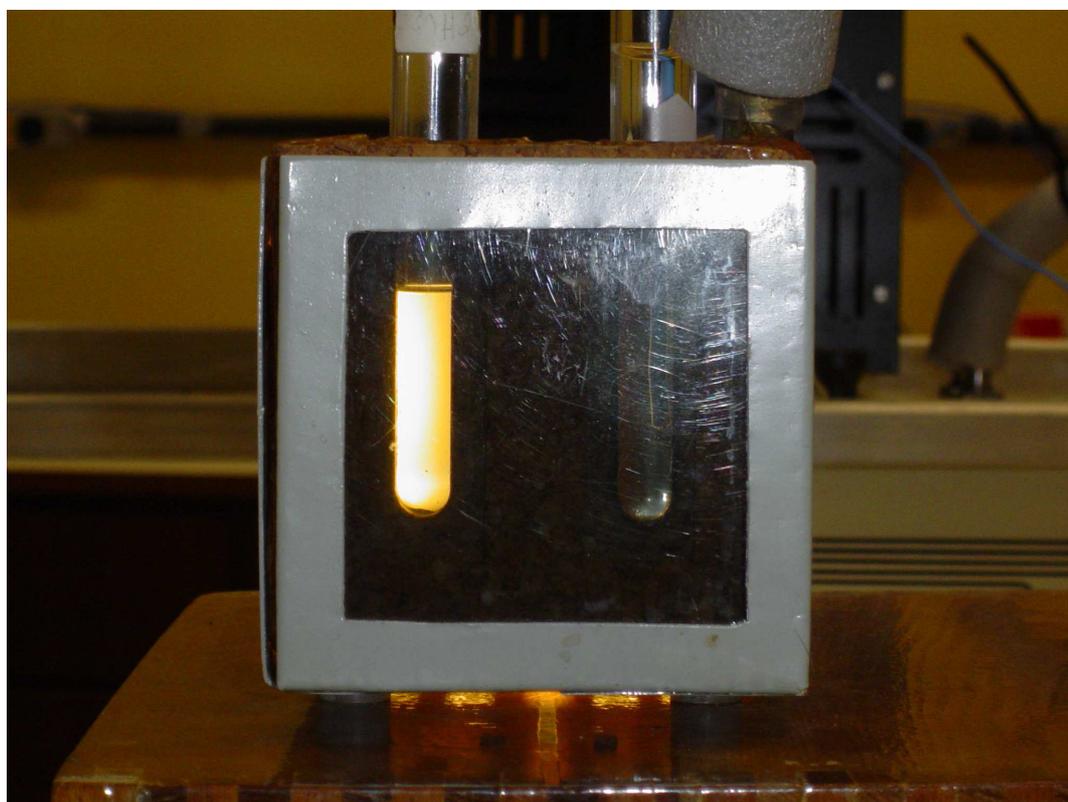


Fig. 3.2: Fase lamelar observada entre polarizadores cruzados.

### 3.3 Sistema de Controle e Medida de Temperatura

Para a observação visual das amostras em tubos de teste foi desenvolvido pelo grupo de cristais líquidos e micelas do departamento da física um sistema externo de aquecimento e refrigeração, com a possibilidade de analisar até duas amostras simultaneamente. Esse sistema consiste de 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 circulação de água. O bloco era isolado termicamente, por duas camadas de cortiça.

As análises teve por finalidade a observação e a identificação das texturas, reconhecimento das fases homogêneas presentes, das coexistências de fases e das medidas de temperaturas nas 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 (polarizadores cruzados). As temperaturas das amostras foram controladas eletronicamente, variando de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a circulação de água através do sistema de aquecimento/refrigeração foi feito, por um banho termostatzado (circulador). O tempo gasto para análise de cada amostra variou, em média, de 2h a 4h.

O controle de temperatura do sistema permite leituras das mesmas, com erros (aferidos) de  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$  em temperaturas de operação no intervalo entre  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo que o aumento do erro (é da ordem de  $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) nas leituras máximas (acima de  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e mínimas (abaixo de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) diminuindo a precisão das medidas, devido a limitação técnica do aparelho (termopar).

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) para estas temperaturas foi de apenas  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

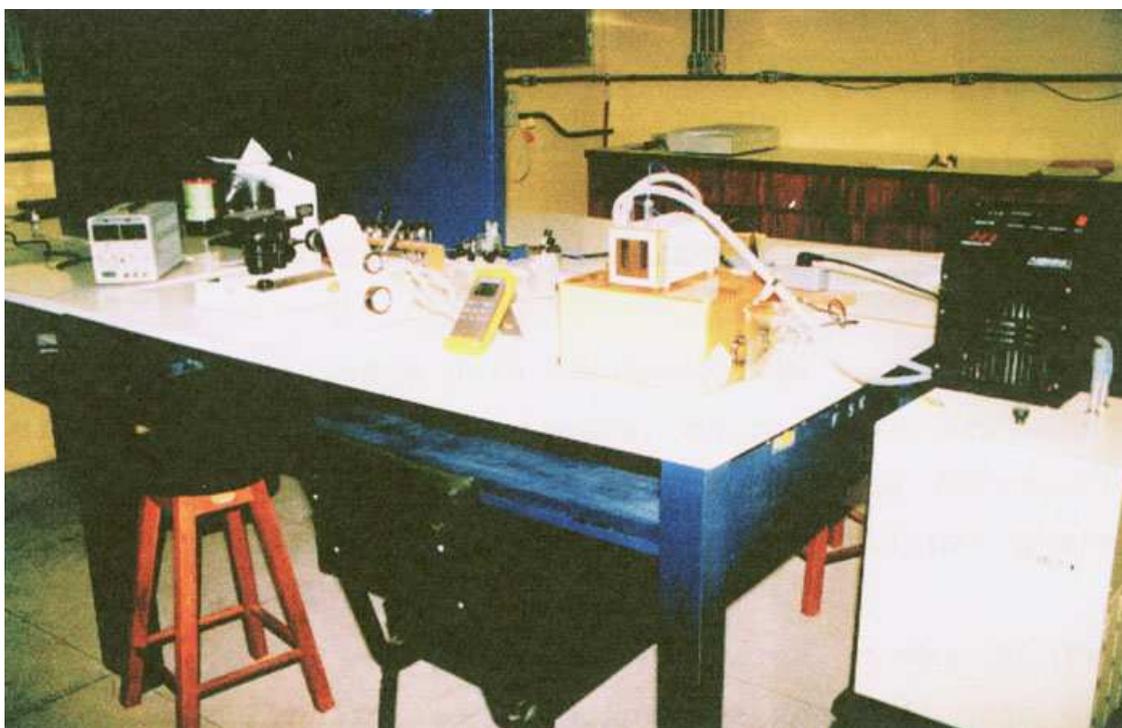


Fig. 3.3: Sistema de aquecimento e refrigeração dos tubos de teste usado em microscopia óptica e no refratômetro de ABBE.

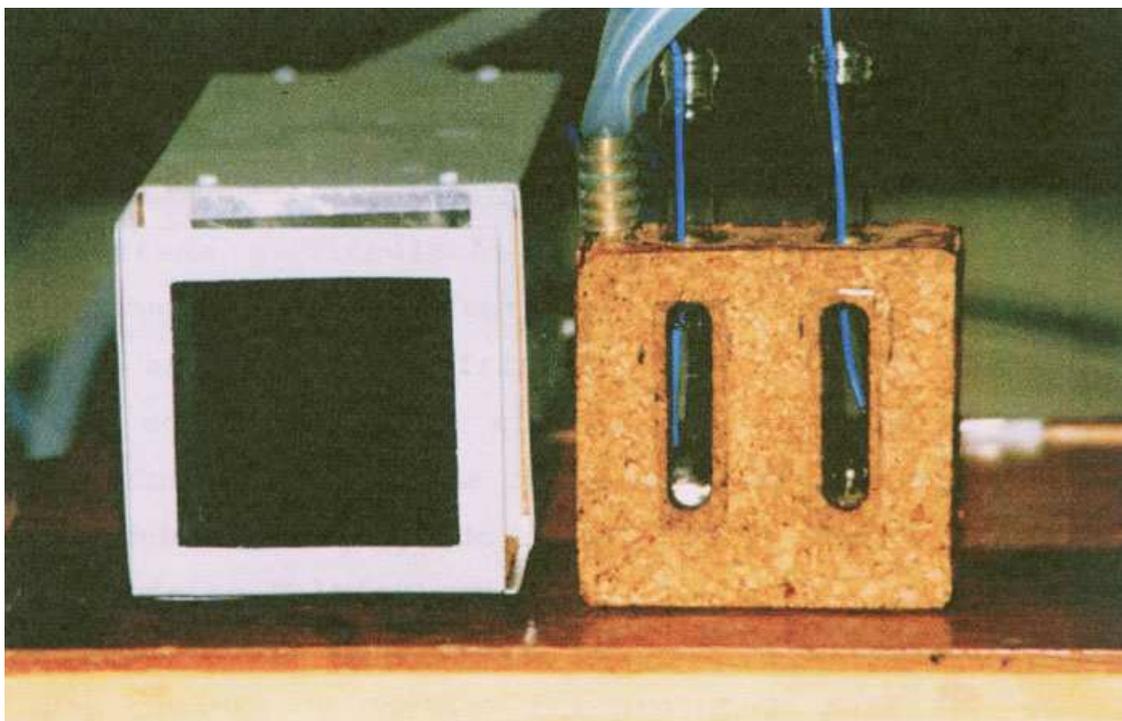


Fig. 3.4: Detalhes do sistema de aquecimento e refrigeração com os tubos de teste fora dos polarizadores.

### 3.4 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 nos sistemas ternários *APFO/H<sub>2</sub>O/KCl* e *APFO/H<sub>2</sub>O/NH<sub>4</sub>Cl*.

Microscópio óptico polarizante, marca Studar M (Hungria) que tem, 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 ajustados para um aumento de 100X.

### 3.5 Sistema de Circulação de água na refrigeração e aquecimento da amostras em capilares retangulares

Diferentemente do sistema discutido anteriormente, neste sistema a circulação de água é utilizada apenas para manter constante a temperatura do módulo de aquecimento/resfriamento (temperatura ambiente).

O aquecimento do sistema é feito por uma corrente elétrica fornecida por uma fonte de corrente/tensão, 15 V – 5 A 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).



Fig. 3.5: Sistema montado para o estudo das amostras em capilares, por microscopia óptica.

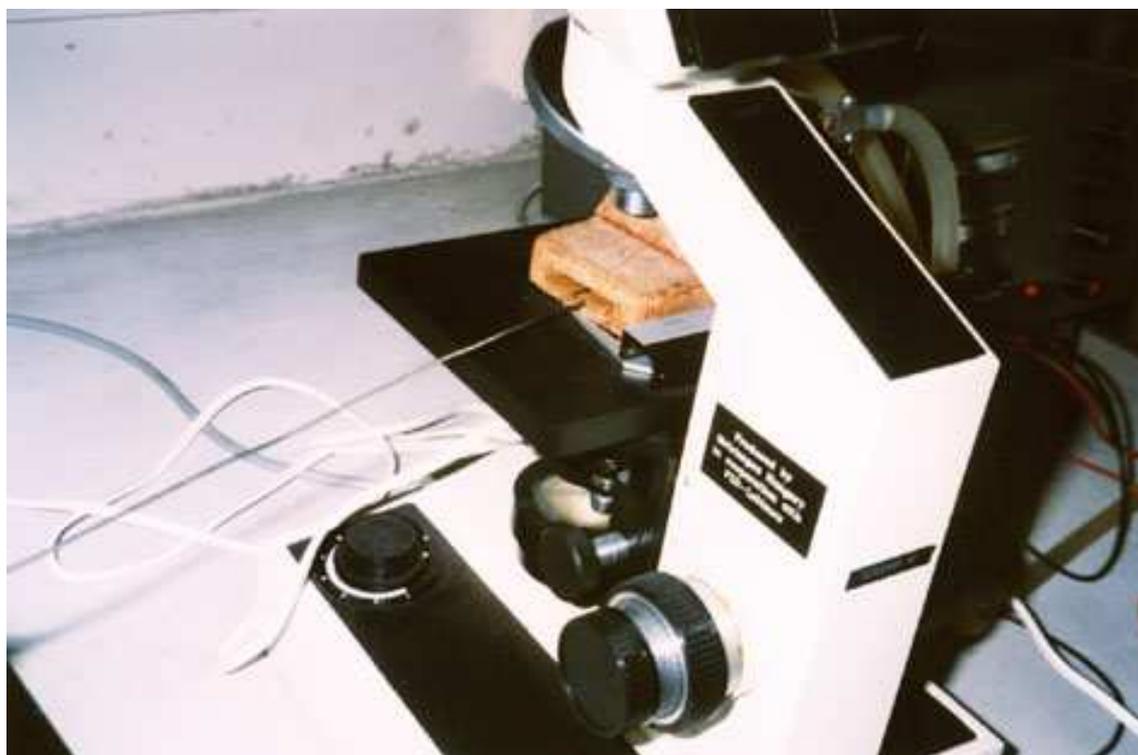


Fig. 3.6: Detalhe do sistema de aquecimento e refrigeração desenvolvido para análise no capilar.

### 3.6 Refratômetro de Abbe

O refratômetro de Abbe (Analytic Jena) foi utilizado nas medidas dos índices de refração e tinha acoplado a ele um circulador de água termostaticado (MQBTC 99 20) e um termômetro digital Minipa APPA MT 520. O próprio refratômetro possui um termômetro digital, porém, optamos pelo Minipa por ele já ter sido calibrado e utilizado em medições anteriores (figura 2.1). Foi usada, ainda, uma lâmpada auxiliar com duas saídas de fibra óptica que permitia ajustar melhor a iluminação do contraste da medida e, de maneira independente, a iluminação da escala [33].

As medidas foram feitas colocando algumas gotas da amostra sobre a base do refratômetro (prisma de cristal), espalhando-a uniformemente e evitando-se a formação de bolhas de ar. Fecha-se a placa com cuidado para prevenir o escoamento do líquido. Seleciona-se a temperatura desejada e ajusta-se o contraste (dispersão) de maneira a ficar claro (visível) a diferença entre as duas áreas no visor (escuro/claro). Posiciona-se então a linha de separação entre as duas áreas de tal forma que coincida com o centro da cruz (X) do aparelho. Finalmente a leitura é feita. Anota-se esta leitura como índice de refração paralelo (raio ordinário  $n_o$ ), mantendo-se fixa a temperatura anteriormente ajustada e com o auxílio de um pequeno polarizador sobre a ocular que visualiza o contraste no refratômetro de Abbe, gira-se o polarizador até que apareça claramente, um segundo contorno (linha de separação). Neste caso faz-se um novo ajuste de modo que novamente a linha de separação coincida com o centro da cruz, fazendo-se a leitura do segundo índice de refração ou índice de refração perpendicular (índice de refração extraordinário,  $n_e$ ).

Os resultados e as discussões dos estudos com o sistemas binário e ternário serão mostrados no capítulo 4. Estes estudos combinados com os estudos com transmissão de luz (laser) permitirão novas investigações usando a teoria de Maier-Saupe e que serão analisadas posteriormente.

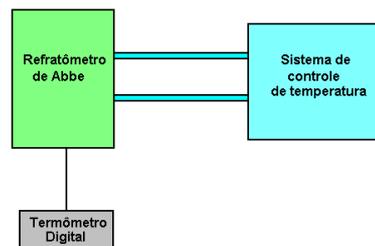
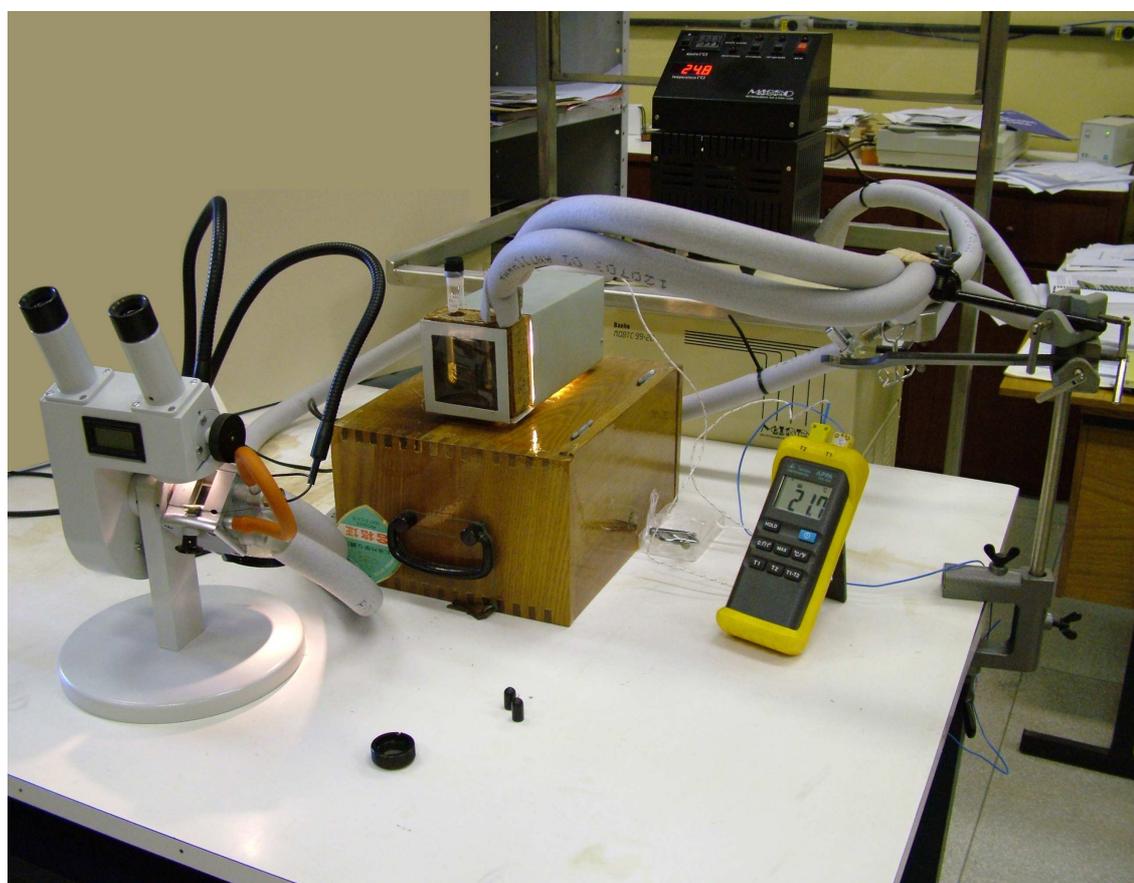
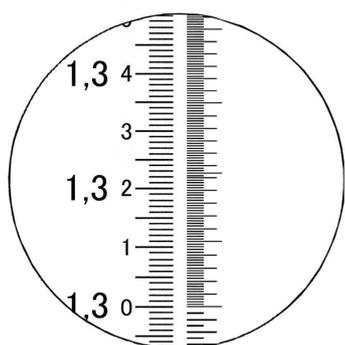


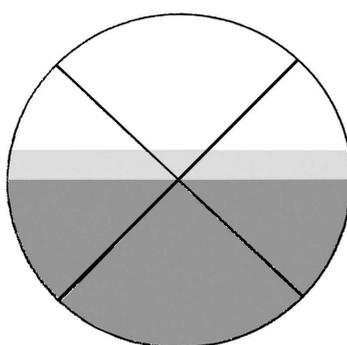
Fig. 3.7: Diagrama esquemático do refratômetro de Abbe, sistema de aquecimento/ refrigeração, porta-mostras e termômetro digital.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3.8: Figuras representam: (a) Refratômetro de Abbe conectado ao banho termo-controlador e ao sistema de análise direta, juntamente com o termômetro utilizado; (b) detalhe da escala de leitura do refratômetro; (c) escala do refratômetro utilizada para acertar os contrastes (centrar a cruz) para medir os índices de refração; (d) polarizador usado para determinar o índice de refração perpendicular (é acoplado na ocular do refratômetro).

### 3.7 Análise infravermelha

Usamos esta técnica para, indentificar os compostos adquiridos diretamente dos fornecedores. É uma técnica de análise quantitativa e fornece o percentual do número de átomos que possui a molécula. O espectrometro mede a energia de absorção na faixa do infravermelho dos átomos ligados à molécula [30].

A região do espectro infravermelho corresponde ao do comprimento de onda entre 0,8 a 200 microns, sendo que a região de nosso interesse se encontra na faixa compreendida entre  $2,5 \mu$  à  $1,5 \mu$  que compreende o comprimento de onda da vibração molecular. Algumas moléculas possuem um grupo rígido de átomos, que apresenta um movimento constante na molécula. Pode-se pensar que a molécula é similar a um grupos de esferas atadas umas às outras que ao colidirem, provoca distorções em sua forma, isto é, sofrendo alongamentos e encurvamentos pela ação da forças que as unem. As moléculas possuem dois modos vibracionais, o de elasticidade e o de inclinação que ocorrem normalmente na faixa de freqüência  $10^{15} Hz$ , sendo que a exata freqüência de vibração depende do conjunto de átomos que formam a molécula ao longo de sua extensão. A vibração é causada pela absorção quantizada da energia na faixa do infravermelho liberada pela interação entre átomos no plano ou fora do plano vibracional e na simetria ou assimetria da molécula [31].

O diagrama esquemático mostra o caminho da radiação de infravermelho pelo espectrometro (ver figura 2.2), onde a fonte emissora captura a energia liberada pelos átomos. Esta fonte emite radiação no infravermelho e pode ser de dois tipos: o Global (bastão de silicone) ou o filamento Nernst (liga de zircônio, tório e óxido de cério ou feita de zircônio , érbio e óxido ítrio). Este possui aquecimento elétrico que pode atingir até  $1500 ^\circ C$ . Estes tipos de fontes são separados por espelhos com objetivo de refletir a radiação do infravermelho em duas direções e passarem diretamente através das células de prova e de referência.

O direcionador é um espelho semicircular rotativo de alternância de  $10Hz$  permitindo que a radiação vinda das células passe gradualmente por uma fenda antes de atingir o monocromador.

O monocromador divide diferentes grupos de fótons que emitem nas respectivas faixas de freqüências através de um movimento giratório em torno de um eixo fixo para permitir uma melhor análise do espectro. Existem dois tipos básicos de monocromador: o de prisma e o de rede.

O de prisma é feito de um cristal de sal ou de vidro (não é muito utilizado

pois absorve boa parte da radiação do infravermelho). O de cristal é feito de cloreto de sódio que difrata a radiação durante a passagem pelo prisma nas diferentes frequências do espectro. Para prevenir a desintegração do cristal é necessário um rígido controle de temperatura ambiente.

A rede consiste de uma série de ranhuras paralelas entre si colocadas numa superfície plana onde a radiação, ao passar por esta superfície, sofre mudança angular de acordo com as diferentes frequências.

O detector é um termostato ou um termopar, que mede a intensidade da radiação emitida (infravermelho) pela molécula. A radiação passa, finalmente pelo contador, que converte as diferentes intensidades em impulsos elétricos colocados num rolo de papel milimetrado para traçando o espectro de absorção percentual de transmissão pelo comprimento de onda e/ou números de onda.

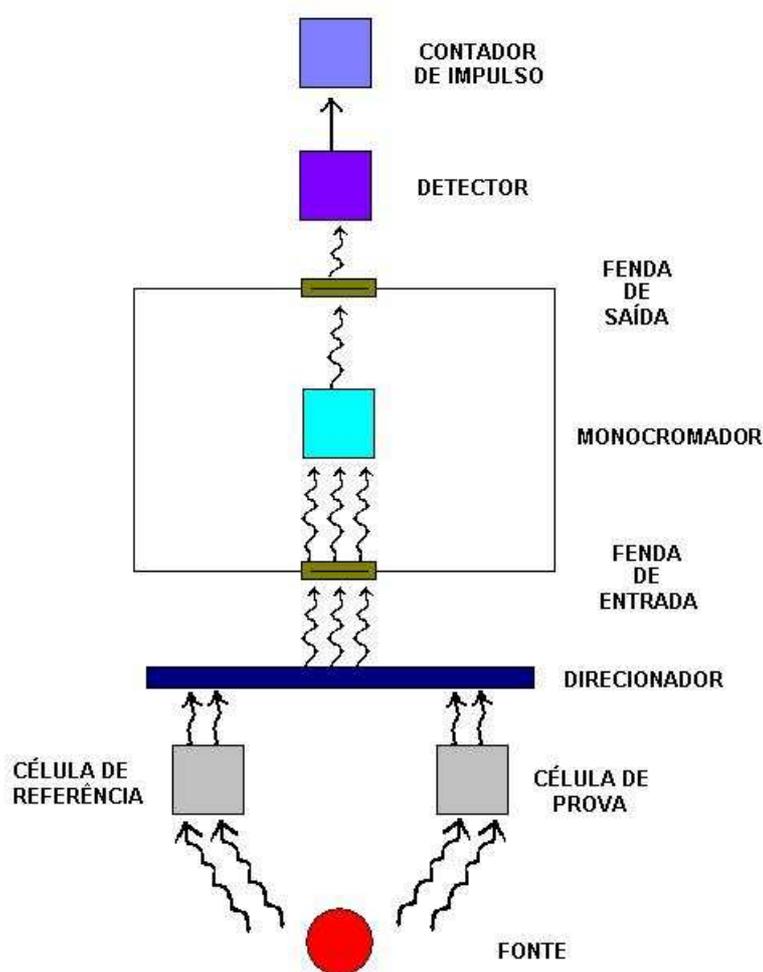


Fig. 3.9: Diagrama mostrando o percurso do sinal óptico através do espectrometro de infravermelho.

### 3.8 Intensidade Luminosa Relativa ou Transmitância Óptica

O objetivo sera a obtenção da transmitância óptica nas temperaturas de transições de fases em sistemas líquidos-cristalinos micelares usando uma interface da Pasco (Science Workshop 700), computador e um sistema de aquecimento e resfriamento desenvolvido especialmente para esta finalidade.

Assim, foram montados e alinhados em um banco óptico um laser, dois polarizadores (cruzados na maior parte do tempo), um porta amostras contendo as amostras que ficava posicionado dentro do sistema de aquecimento/resfriamento e entre os dois polarizadores. Na extremidade oposta ao laser, um cabo de fibra óptica, que levá o sinal a um detector ligado á interface (Pasco) que manda os dados obtidos nas amostras para o computador.

O sistema de aquecimento e refrigeração era constituído de um bloco de latão percorrido por serpentina interna que permita o fluxo de líquidos (água + glicerina) para controle da temperatura da amostra e estava ligado a um banho térmico com temperatura da amostra e estava ligado a um banho térmico com temperatura controlável e cuja medida de temperatura será feita por um termômetro digital Minipa APPA MT 520(figura 3.10b).

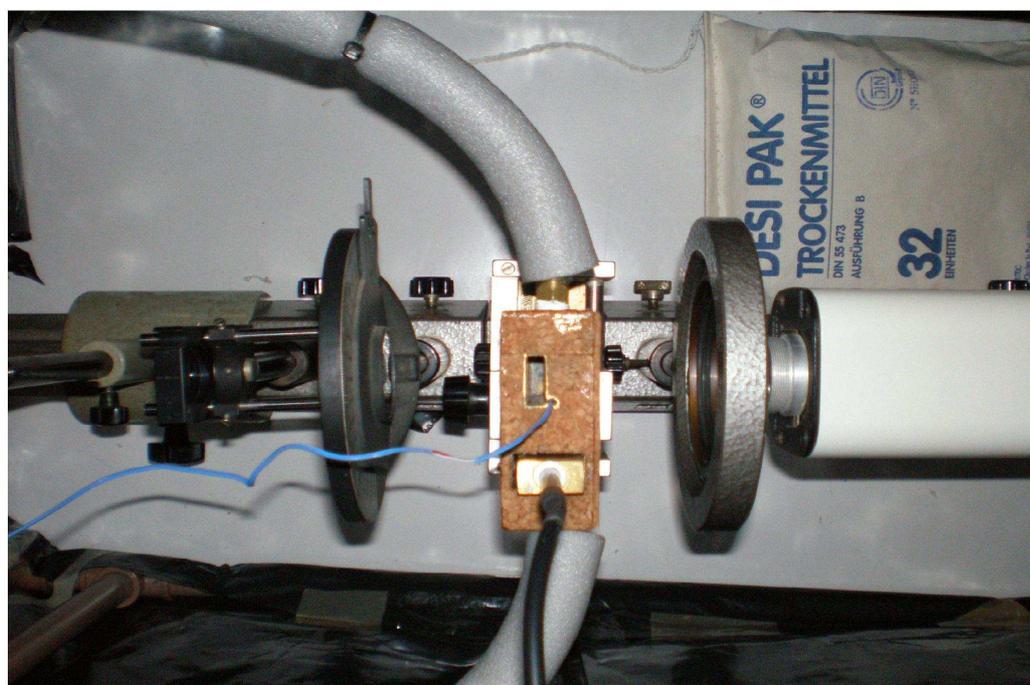
As amostras foram preparadas e colocadas em capilares retangulares soldados nas duas extremidades, sendo colocadas posteriormente no porta amostras com dois tipos de rebaichamento de  $45^\circ$  e  $0^\circ$ , quando então se ajustará a temperatura, podendo assim medir a intensidade de luminosa relativa. Seram feitas inúmeras medidas de temperatura e de intensidade luminosa para várias amostras tanto binárias (APFO/ $H_2O$ ), como ternárias (APFO/ $H_2O$ /Sal), com a temperatura crescente e decrescente.

A interface da Pasco possuía três possíveis ajustes de ganho do sinal luminoso (1X, 10X, 100X) de maneira que utilizaremos sempre o ajuste de maior sensibilidade possível (figura 3.10a), mais adequado para cada amostra específica e na faixa de temperatura correspondente.

Uma lente convergente foi colcada entre o polarizador e o sensor de luz, para convergir o feixe do laser, diretamente no sensor óptico e diminuir as perdas por espalhamento de luz na saída do polarizador.



(a)



(b)

Fig. 3.10: Figuras representam: (a) Vista lateral do aparato experimental para medidas de transmitância de luz (laser, banho termocontrolado, termômetro, polarizadores e computador com interface aquisidora de dados). (b) Detalhes da vista de cima do porta-amostras com o suporte contendo a amostra e posicionado entre dois polarizadores cruzados.

### 3.9 Difração por Raios X

Nos estudos realizados por difração com raios X a baixos ângulos, as amostras são colocadas em tubos capilares especiais para raios X com 0,7 mm de diâmetro interno (tubos Lindemann) sendo o comprimento de onda da radiação utilizada de 1,54 Å. Os capilares contendo as amostras a serem analisadas foram armazenados em um sistema de aquecimento/refrigeração fixado na saída do gerador de raios X de tal maneira que o capilar ficava posicionado perpendicularmente ao 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 materiais. Um sólido cristalino com uma distribuição regular de seus átomos ou moléculas constitui redes de difração tridimensional. Quando um feixe de raios X atravessa sucessivos planos da unidade básica de um cristal, a unidade básica alcançada pela radiação incidente é transformada em centro de espalhamento, 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:

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad , \text{ onde } n \text{ é um número inteiro,} \quad (3.1)$$

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.

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. 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 moléculas, como nos cristais líquidos termotrópicos. Assim, devido as dimensões das micelas, a difração se dará em ângulos pequenos ( $2\theta = 5^\circ$ ) exigindo a utilização da técnica de difração [13].

Utilizamos 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, coloidais e os cristais líquidos. A difração de raios X foi utilizada como técnica auxiliar na caracterização das estruturas micelares, bem como para calcular a quantidade de água dentro das camadas micelares. Os resultados quantitativos, representados pelo vetor espalhamento  $\hat{S}$ , são calculados pela equação 3.2:

$$\hat{S} = \frac{2.d}{\lambda} . \sin(\theta) \quad , \text{ onde } \theta \text{ é o ângulo de Bragg,} \quad (3.2)$$

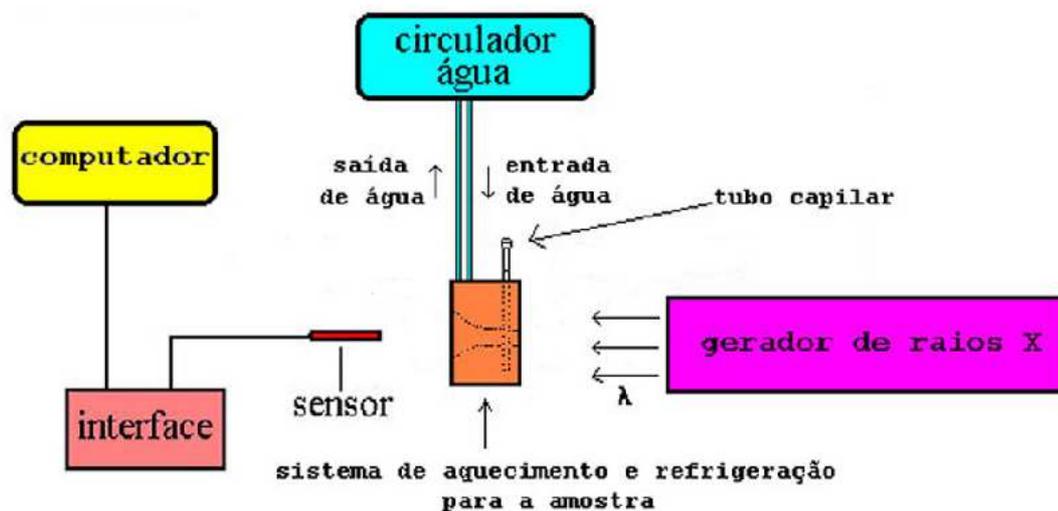


Fig. 3.11: Diagrama esquemático do experimento com difração por raios X mostrando o sistema de aquecimento/refrigeração, porta-amostras e periféricos.

Os experimentos de difração por raios X foram utilizados como técnica complementar, para auxiliar na identificação das fases micelares presentes na mistura binária APFO/ $H_2O$  e suas possíveis evoluções estruturais, quando os sais eletrolíticos  $KCl$  e  $NH_4Cl$  são adicionados ao sistema binário. Nestes experimentos foi utilizado um gerador Siemens Kristalloflex operando à 40 KV / 20 mA e usando radiação com comprimento de onda de 1,5418 Å ( $K \alpha$  cobre). Filmes fotográficos planos foram utilizados como detectores (câmara de Lauer) em todas as amostras estudadas. A distância da amostra em relação ao filme foi fixada em 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 [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 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 com o apoio do grupo de cristais líquidos da USP, 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 fim de 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 variando de 0,5 °C.



Fig. 3.12: Experimento de raios X com controle de temperatura.

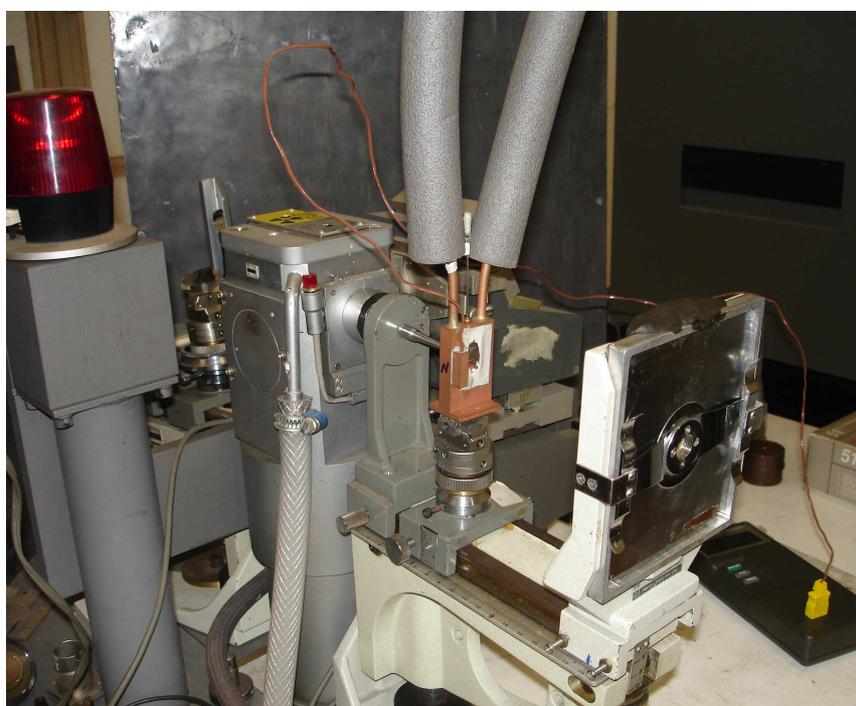


Fig. 3.13: Detalhes do porta amostra com circulador de água que permite o resfriamento ou aquecimento das amostras e do feixe colimador de raios X.

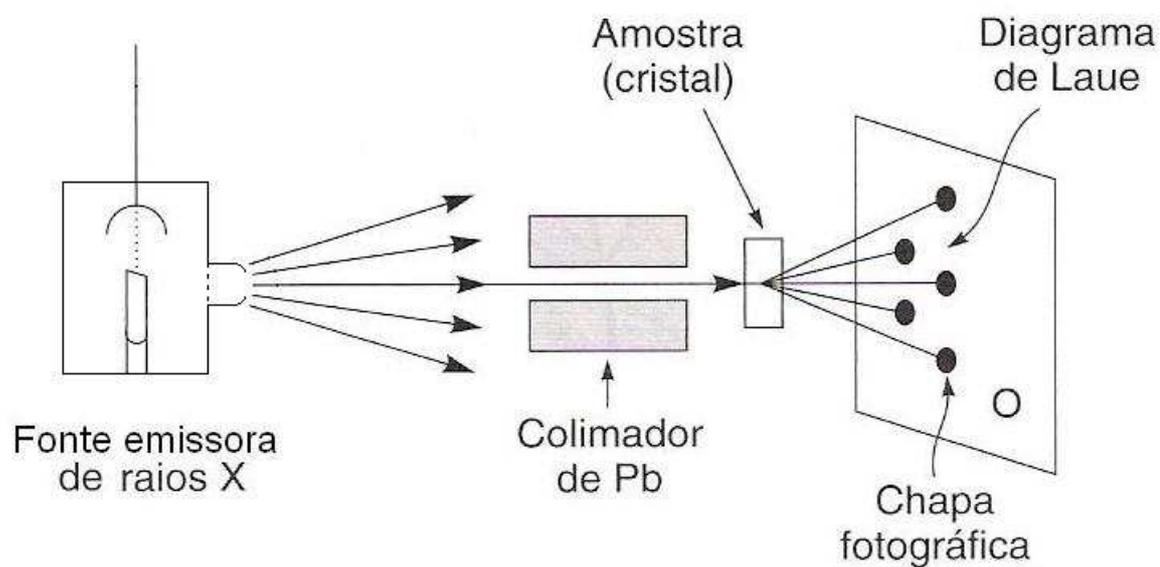


Fig. 3.14: Diagrama esquemático da aplicação do método de Laue.

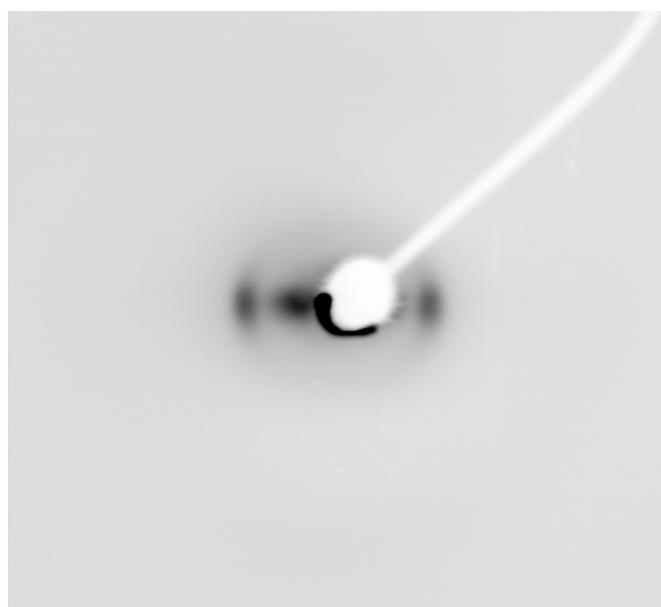


Fig. 3.15: Chapa fotográfica de uma amostra binária, com 55% de surfactante (APFO) na fase lamelar na temperatura de 24 °C.

# Capítulo 4

## O Sistema Binário (APFO/ $D_2O$ ) e Ternário (APFO/ $H_2O$ /KCl e $NH_4Cl$ )

### 4.1 Introdução

Neste capítulo serão descritos mais detalhadamente nos sistemas binário  $APFO/D_2O$  e ternário  $APFO/H_2O/Sal$ , a molécula do surfactante com algumas de suas propriedades e dimensões moleculares, as fases líquido-cristalinas micelares homogêneas presentes nos sistemas, bem como a organização estrutural e a orientação micelar nas respectivas fases.

No sistema binário todas as fases homogêneas são constituídas por agrupamentos moleculares que formam micelas do tipo disco. Esta geometria foi determinada utilizando-se técnicas avançadas e combinadas de ressonância magnética nuclear (NMR), difração por raios X e condutividade elétrica por vários grupos de pesquisas internacionais e que estão publicadas nas principais revistas e livros de divulgação científica [8, 37]. No sistema ternário, dependendo da concentração do sal utilizada, as micelas podem-se ser diferenciadas das de disco e de outras estruturas não necessariamente micelares, que estejam presentes na amostra.

### 4.2 O diagrama de fases da mistura binária $APFO/D_2O$

A figura ( 3.1 ) mostra a dependência da concentração do surfactante APFO por massa total de amostra, com a temperatura. O diagrama mostra quatro fases homogêneas bem definidas: a fase isotrópica micelar ( I ); a fase nemática micelar tipo disco sendo expoente positivo o sinal óptico positivo da luz ao passar pela amostra ( $N_D^+$ ); a fase lamelar micelar tipo disco ( $L_D^+$ ) 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 próxima ao eixo da temperatura representa a concentração micelar crítica cmc, isto é, a 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 de fase micelar e fase cristalina. A região de coexistência das fases nemática e isotrópica ( $I + N_D^+$ ) é muito estreita, que corresponde a linha tracejada do diagrama, aparecendo em um intervalo de temperatura menor que  $1^\circ\text{C}$ , sendo assim, é quase imperceptível no diagrama [16].

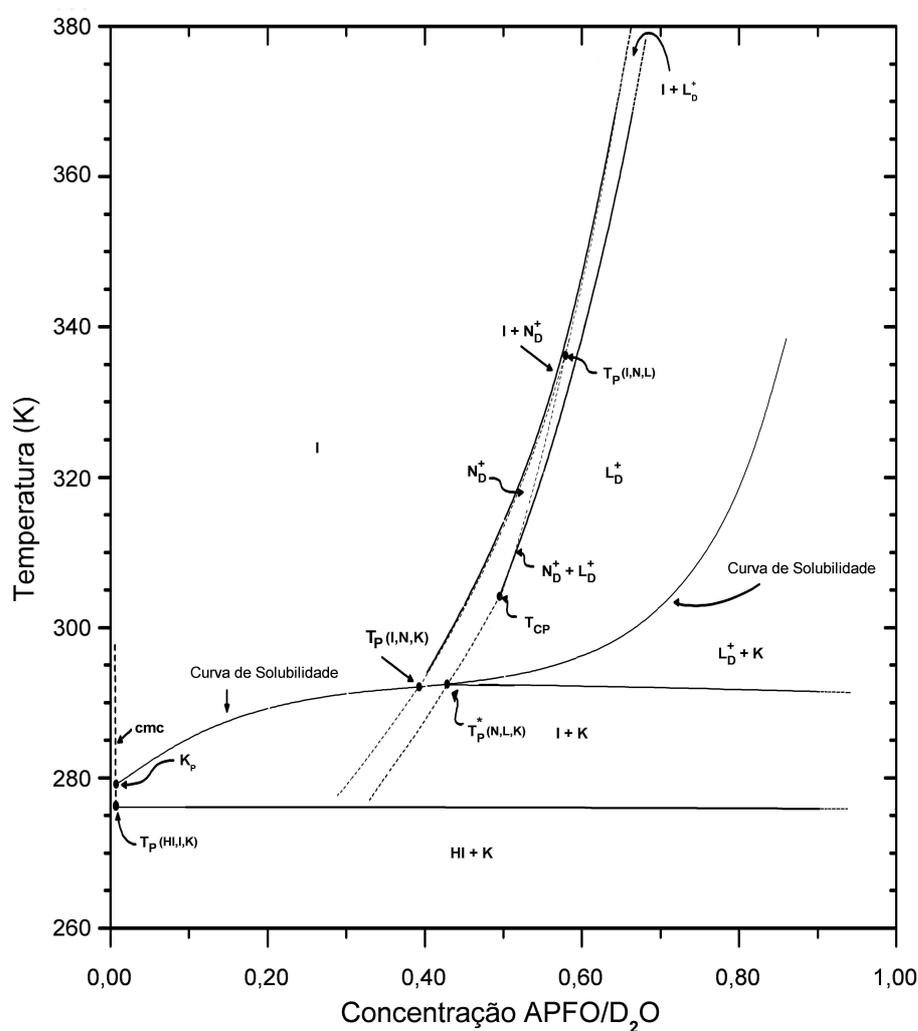


Fig. 4.1: Diagrama de fases completo do sistema binário APFO/D<sub>2</sub>O, nas coordenadas temperatura versus concentração [16].

### 4.3 A molécula de APFO

A molécula de APFO é formada pelo íon ( $PFO^-$ ) (cadeia fluorcarbônica  $CF_3$  e cabeça polar  $CO_2^-$ ) e pela molécula de cloreto de amônio,  $NH_4Cl$ , ligada a cabeça polar do íon. A figura 3.2 mostra a molécula de APFO com os respectivos comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos, sendo o amônio (cabeça polar) e o  $PFO^-$  (cauda apolar), onde o modelo também mostra a ligação da molécula de surfactante com as moléculas de água (figuras 3.3 e 3.4)[18].

Na figura, os átomos de fluor são representados pela cor verde (F), o carbono pela cinza escuro (C), o oxigênio pela cor vermelha (O), o nitrogênio pela cor azul escuro (N) e o hidrogênio pela cor cinza claro (H).

Os parâmetros geométricos da molécula, do íon e da cadeia fluorcarbônica do surfactante APFO, estão mostrada na tabela (figura 3.5)[19]. 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 da escala apropriada, do modelo montado e com simulações de programas de estruturas moleculares conhecidas. Os volumes aproximados da molécula, do íon e da cadeia fluorcarbônica foram obtidos através dos volumes já conhecidos dos grupos  $CF_3$ ,  $CF_2$ ,  $NH_4Cl$  e etc. Usando os métodos descritos na referencia [15].

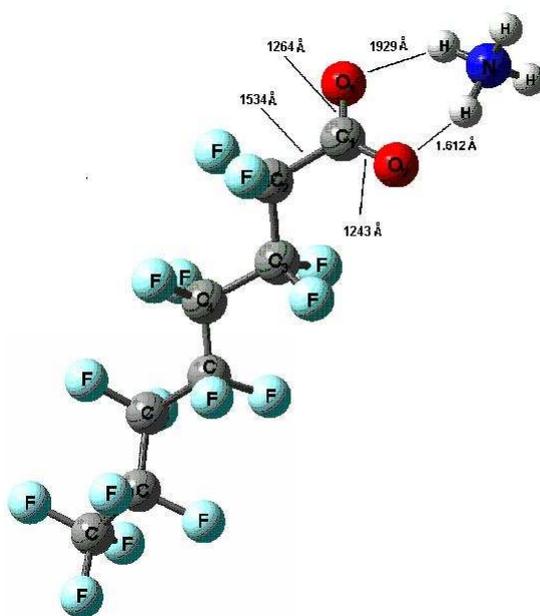


Fig. 4.2: Molécula de APFO (vista lateral) com os respectivos comprimentos de ligação [15].

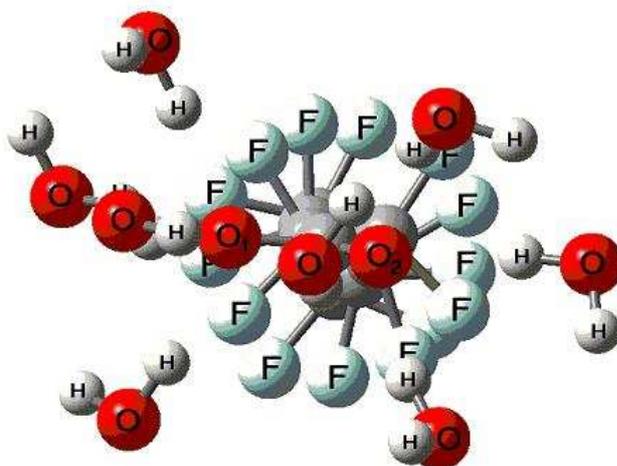


Fig. 4.3: Molécula do íon PFO<sup>-</sup> vista de cima com as moléculas de água, contornando os íons [15].

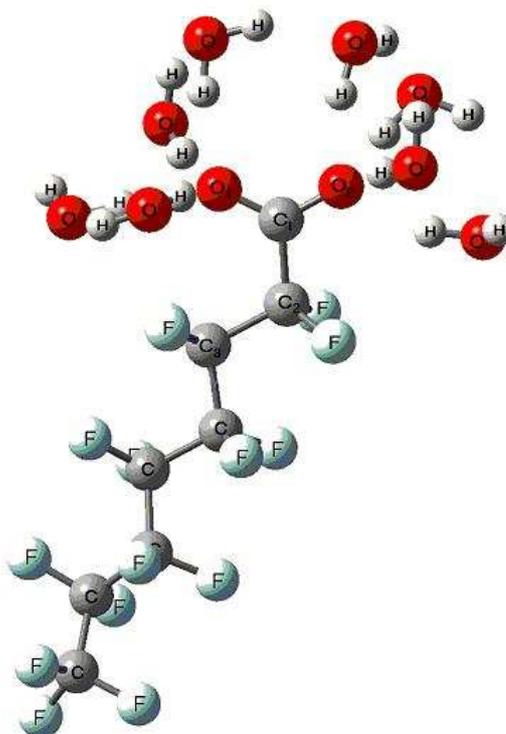


Fig. 4.4: Molécula do íon PFO<sup>-</sup> vista de lado e moléculas de água nas proximidades da cabeça polar do íon [15].

	Comprimento (Å)	Área da secção reta (Å) <sup>2</sup>	Volume (Å) <sup>3</sup>
APFO	13,70	28,70	376,00
PFO <sup>-</sup>	12,30	28,70	352,40
Cadeia Fluorocarbônica	11,00	28,70	315,20

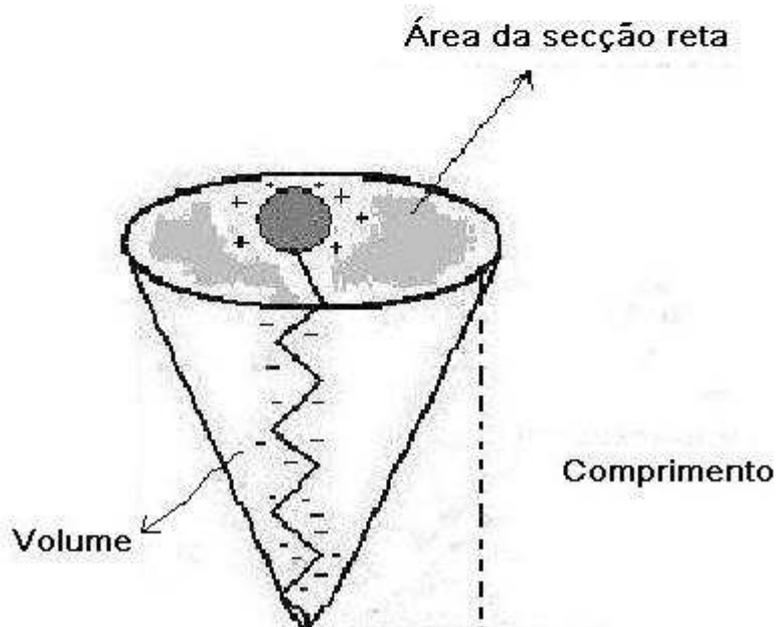
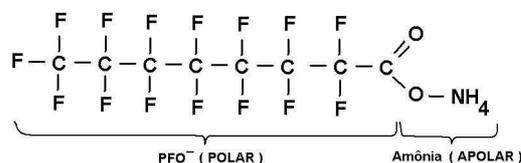


Fig. 4.5: Figuras representam no superior: Tabela dos parâmetros geométricos da molécula, do íon e da cadeia fluorocarbônica do surfactante (APFO)[18] e no inferior: A molécula de APFO.

#### 4.4 Análise da molécula de APFO por infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção de infravermelho, onde o comprimento de onda da luz é da ordem de 2,5 até 25  $\mu\text{m}$ , têm como objetivo promover transição entre estados de energia da molécula para as diferentes características de frequência vibracionais ou rotacionais. Observando o espectro nota-se que para diferentes grupos funcionais da molécula de APFO, se retira as vibrações características das ligações dos átomos promovendo uma melhor avaliação do número de componentes e da estrutura da molécula.

Na literatura especializada a figura 4.6, mostra o espectro do ácido pentadecafluorooctanoico ( $CF_3(CF_2)_6CO_2H$ ) com 96% de pureza, mostrando as bandas características para cada ligação entre os átomos que a compõem. Comparando esses dados com o espectro do APFO ( $CF_3(CF_2)_6CO_2NH_3$ ) com 98% de pureza (figura 4.7), que foi obtido através das frequências emitidas e próprias de cada ligação molecular do surfactante (APFO).



ÁTOMOS	CONCENTRAÇÃO
NITROGÊNIO	2,99%
CARBONO	22,58%
HIDROGÊNIO	1,01 %

Distinguindo as frequências dos átomos (C, N, H e O) determinou-se que as bandas de frequência relacionadas a estes átomos que são amplamente conhecidas e determinadas estão relacionadas com a molécula estudada permitindo uma maior confiabilidade nos resultados [32]. A ligação da carbonila mostra a indicação de uma simetria de vibração com a proximidade do oxigênio demonstrando um deslocamento de densidade eletrônica no ponto polar da molécula, ( $C = O$ ) a frequência se encontra na faixa de 1670 - 1640  $cm^{-1}$  ( 5,99 à 6,10  $\mu\text{m}$  ). O composto fenol ( $C - O$ ), se encontra na faixa 1260 - 1180  $cm^{-1}$  (7,93 à 10  $\mu\text{m}$ ). A amônia varia sua frequência dependendo da vibração entre o nitrogênio e o hidrogênio de ligação forte ( $N - H$ ) no ponto de maior alongamento entre os átomos, a frequência ocorre na faixa de 3500 - 3100  $cm^{-1}$  (2,85 à 3,25  $\mu\text{m}$ ). A ligação média no plano vibracional de ( $N - H$ ) a frequência é próxima de 1655 - 1590  $cm^{-1}$  (6,04 à 6,29  $\mu\text{m}$ ) e na ligação fraca a frequência fora do plano vibracional é da ordem de 700 - 600  $cm^{-1}$  (14,28 à 16,67  $\mu\text{m}$ ).

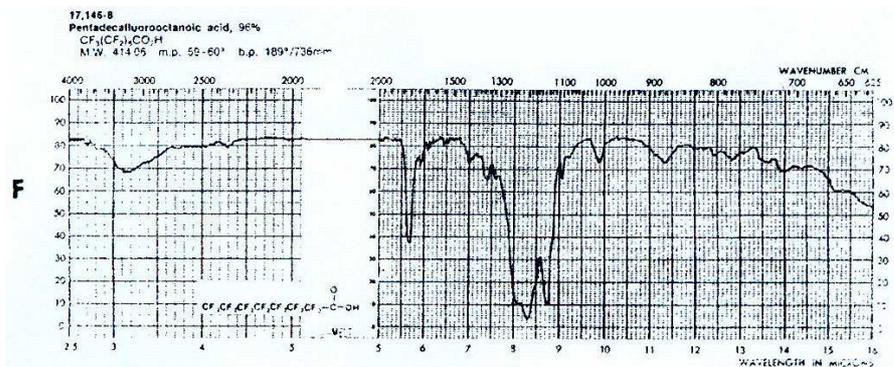


Fig. 4.6: Espectro de infravermelho do ácido pentadecafluorooctanoico.

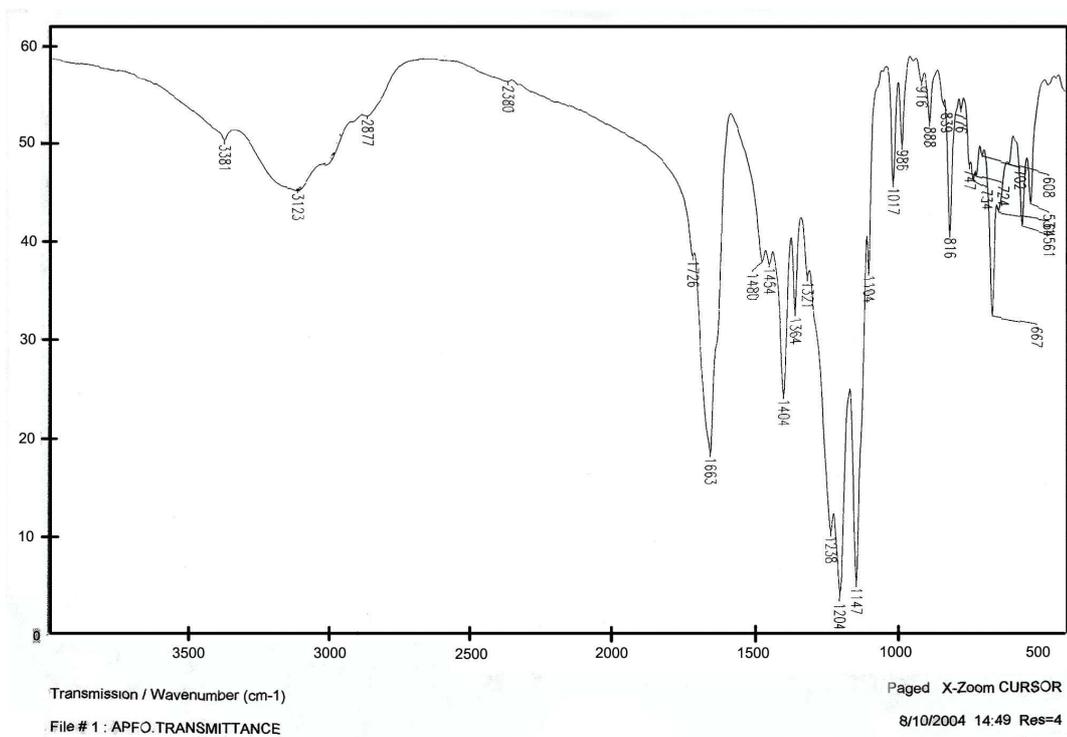


Fig. 4.7: Espectro de infravermelho do amônio pentadecafluorooctanoato (pureza > 98%) com os picos característicos da amostra.

#### 4.5 As Fases Homogêneas Micelares Isotrópica, Nemática e Lamelar dos Sistemas Binário ( APFO / H<sub>2</sub>O ) e Ternário ( APFO / H<sub>2</sub>O /Sal )

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

A fase nemática micelar (  $N_D$  ), diferentemente da fase isotrópica micelar ( I ), se caracteriza principalmente por possuir ordem orientacional ( média ) de longo alcance, e ordem posicional de curto alcance. Analisada por microscopia óptica polarizante, apresenta forte birrefringência, com textura predominante do tipo Schliren do tipo "flor de lís", com cores variando do amarelo para o laranja, bem como linhas de singularidade (declinações), característica particular desta fase.

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, onde a representação da fase lamelar micelar discótica será  $L_D$ , isto é, do tipo disco, agrupadas em planos equidistantes e semelhantemente à estrutura encontrada em fases lamelares clássicas ou bicamadas,  $L_\alpha$ , separadas por camadas de água.

A fase lamelar  $L_D$ , quando observada visualmente nos tubos de teste especiais, entre polarizadores cruzados, mostra uma alta birrefringência com distribuição homogênea de cor amarelo forte ou multicores ao longo do 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.

No caso, das amostras ternárias são semelhantes as encontradas em sistemas binários, sendo que na regiões do contorno de fase para baixa concentrações de surfactante e alta concentrações de sal (  $W_{APFO} \leq 30\%$  e  $\emptyset_{SAL} \geq 2,0M$  ), ocorre a formação de estruturas do tipo vesicular que não são encontradas na literatura especializada para estas amostras, demonstrando uma maior atenção no extremo limite de saturação da amostra ternária[28].

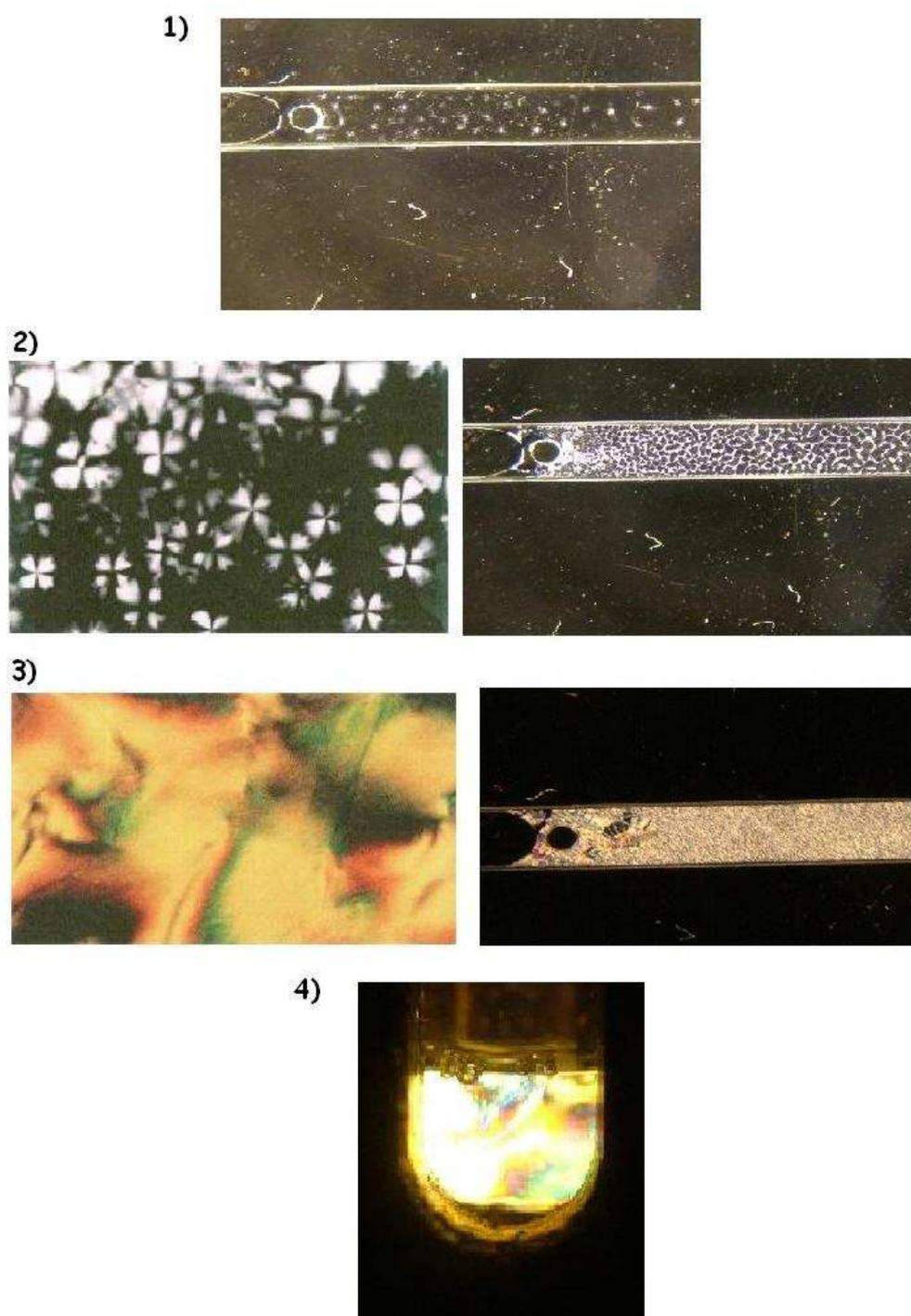


Fig. 4.8: Figuras representam os tipos de texturas observadas: figura 1: transição de fase nemático para isotrópico, figura 2: fase nemática (direita) e textura esferulítica (droplets) da fase nemática micelar (esquerda), figura 3: fase lamelar (direita) e textura da fase lamelar micelar (esquerda), figura 4: textura fortemente birrefringente (textura do tipo Schliren).

# Capítulo 5

## Cálculo do parâmetro de ordem por refratometria de ABBE em sistemas ternários

### 5.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através das técnicas experimentais, conforme comentado no capítulo 3, tais como refratometria de Abbe, microscopia óptica polarizada e transmitância de luz polarizada em função da temperatura.

Foram utilizadas primeiramente amostras binárias de surfactante (APFO) e água tridestilada ( $H_2O$ ), com concentrações diferenciadas de 45%, 50%, 55% e 60%, estudadas na região de interesse do diagrama de fase (que corresponde a fase nemática) variando de uma concentração a outra de 5% e, no caso das amostras ternárias (APFO/ $H_2O$ / Sal), as concentrações dos sais ( $KCl$  e  $NH_4Cl$ ) estudados foram de 0,025 M, 0,05 M, 0,1 M, 0,15 M, 0,2 M, 0,5 M e 1,0 M, para as mesmas concentrações de APFO descritas anteriormente; cada amostra foi minuciosamente preparada para os sistemas estudados. Através da microscopia óptica, foi possível elaborar os gráficos (5.1 e 5.2). O gráfico da figura 5.1(a) mostra o efeito da adição do  $NH_4Cl$  para duas concentrações de APFO (45% e 55%) em função da temperatura. O gráfico da figura 5.1(b) mostra o efeito da adição do  $KCl$  para duas concentrações de APFO (45% e 55%) em função da temperatura. Os gráfico da figura 5.2 (a) e (b) demonstram o efeito das concentrações de surfactante (45% e 55%) variando as concentração dos sais estudados, com a variação da temperatura. Observa-se que o efeito do surfactante (APFO) é mais eficaz do que

ação dos sais na amostra pela inclinação mais nitida para o KCl sofrida na mudança de temperatura (figura 5.1), porém os valores da variação da temperatura aumentam com a concentração do surfactante (figura 5.2).

A finalidade da técnica de transmitância foi utilizada com intuito de comparação dos dados encontrados por refratometria e estabelecer a comprovação dos resultados esperados por duas técnicas diferentes.

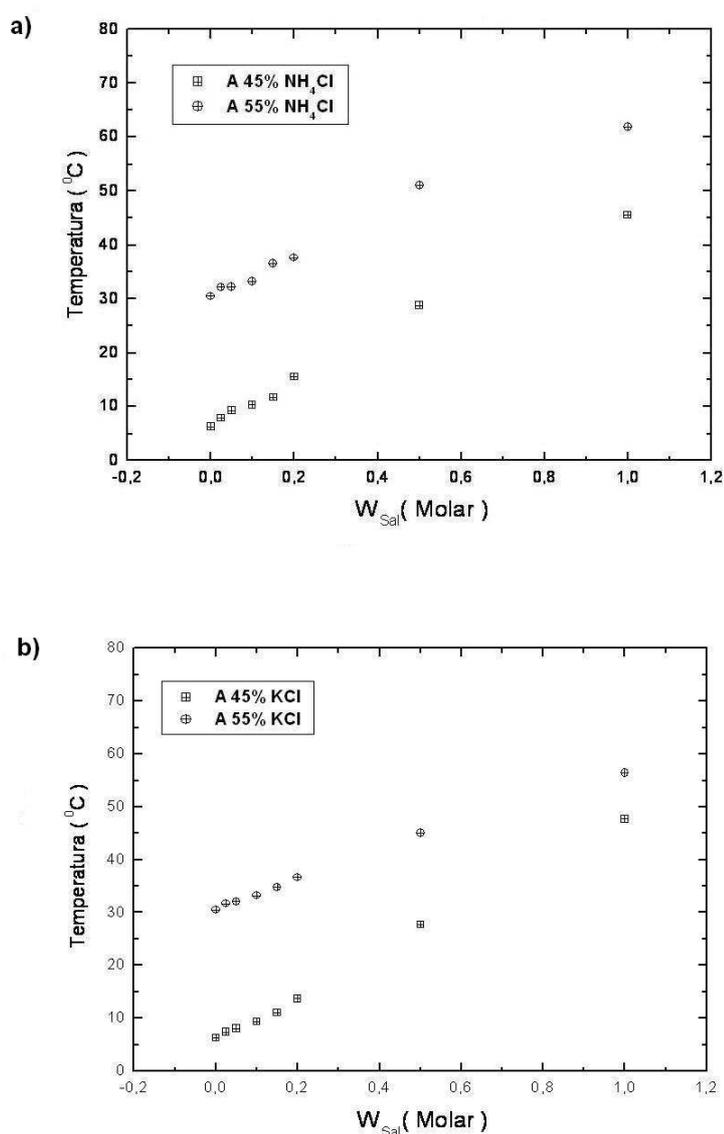


Fig. 5.1: Variação da temperatura em função da variação da concentração de  $NH_4Cl$  e  $KCl$  respectivamente para as concentrações de 45% e 55%.

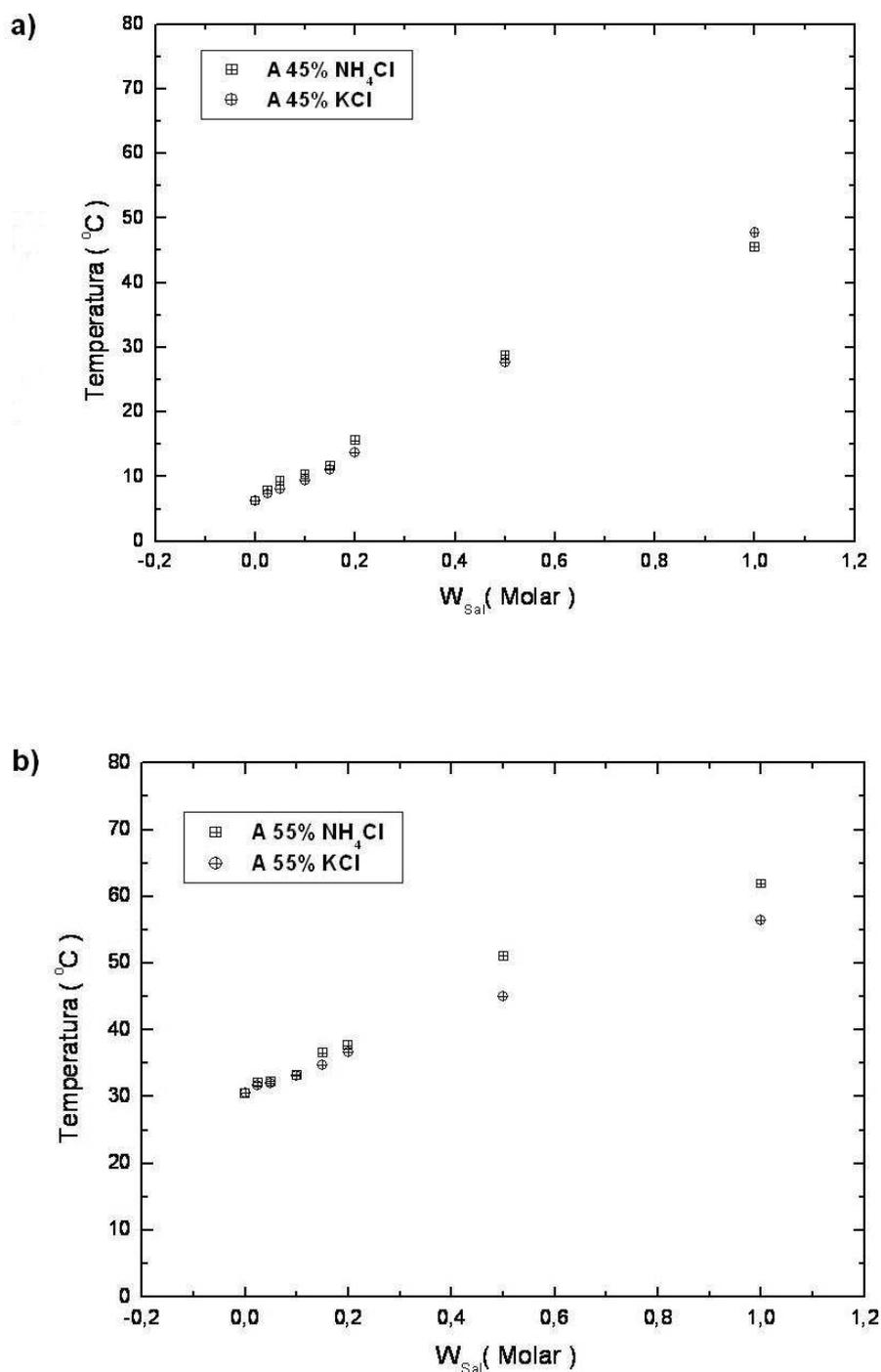


Fig. 5.2: As figura representam a): Variação da concentração de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{KCl}$ , de 0,025M a 1,0M para concentração de 45% de APFO, em função da temperatura. b): Variação da concentração de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{KCl}$ , de 0,025M a 1,0M, para concentração de 55% de APFO, em função da temperatura.

## 5.2 Análise dos resultados por refratometria para o sistema binário (APFO/ $H_2O$ )

Foram preliminarmente feitas várias amostras com concentrações de surfactante (APFO) de 45%, 47%, 50%, 55% e 60% ,com o objetivo de medir os índices de refração na faixa de concentração correspondente à região nemática do diagrama de fase (figura 1.1). O gráfico do índice de refração em função da temperatura reduzida ( $T / T_{IN}$ ) demonstra que, conforme a concentração de surfactante aumenta, ocorre uma diminuição gradual do índice de refração médio ( $\bar{n}$ )(figuras 5.3, 5.4,5.5,5.6 e 5.7), isto é, os índices de refração paralelo e perpendicular se alinham com o aumento e o diminuição da temperatura devido ao aumento da concentração de APFO. Porém, no caso da concentração de 45%, foram obtidas medidas somente no decréscimo da temperatura até atingir o valor próximo de 4°C; nesta temperatura, a amostra sofreu congelamento espontâneo, não permitindo obter os dados do aquecimento e anulando os resultados.

As anisotropias ópticas calculadas e mostradas no gráfico, em função da razão das temperaturas reduzidas(figura 5.8), aumentam com a concentração de APFO. A região bifásica (N+I) sofreu uma variação na anisotropia da ordem de aproximadamente 0,0005 entre as concentrações de surfactantes ( $\Phi_{APFO}$ ) estudadas. Observando a região nemática, nota-se que o ponto da temperatura de transição de fase cresce em função da concentração de surfactante.

Conseqüentemente na faixa da região da existência de fase isotrópica, onde a temperatura reduzida se encontra acima de 1 ( $T / T_{IN} > 1$ ) não existe orientação ( $\Delta n = 0$ ), logo não ocorre separação dos índices de refração, pois  $n_{//}$  é igual a  $n_{\perp}$ . Na região onde  $T/T_{IN} \ll 0,986$ , região considerada lamelar, observa-se um aumento da separação dos índices de refração até um certo valor limite. Este valor muda com a variação da concentração do surfactante, sendo mais nítido nas altas concentrações, portanto, os valores de surfactante anteriormente citados permanece constante nas temperaturas baixas, onde a anisotropia não muda ( $\Delta n = \text{constante}$ ). Para 50% é de 0,002945, para 55% é de 0,003395 e para 60% é de 0,003988 com erro de  $\pm 0,00003$  (figura 5.1). Não foi possível realizar medidas em temperatura reduzida abaixo de 0,5 devido ao congelamento da amostra.

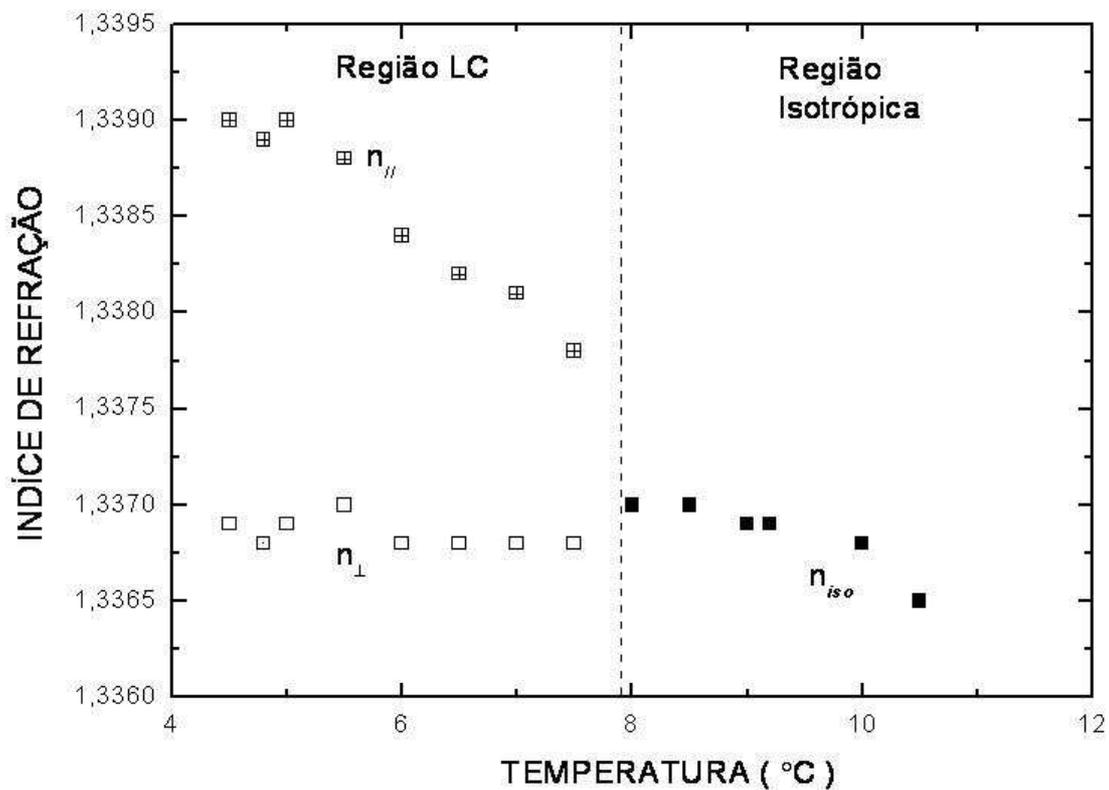


Fig. 5.3: Índices de refração em função da temperatura, medidos durante resfriamento ( $W_{APFO} = 45\%$ ). A linha tracejada representa a transição de fase isotrópico-nemático, medido com microscopia óptica.

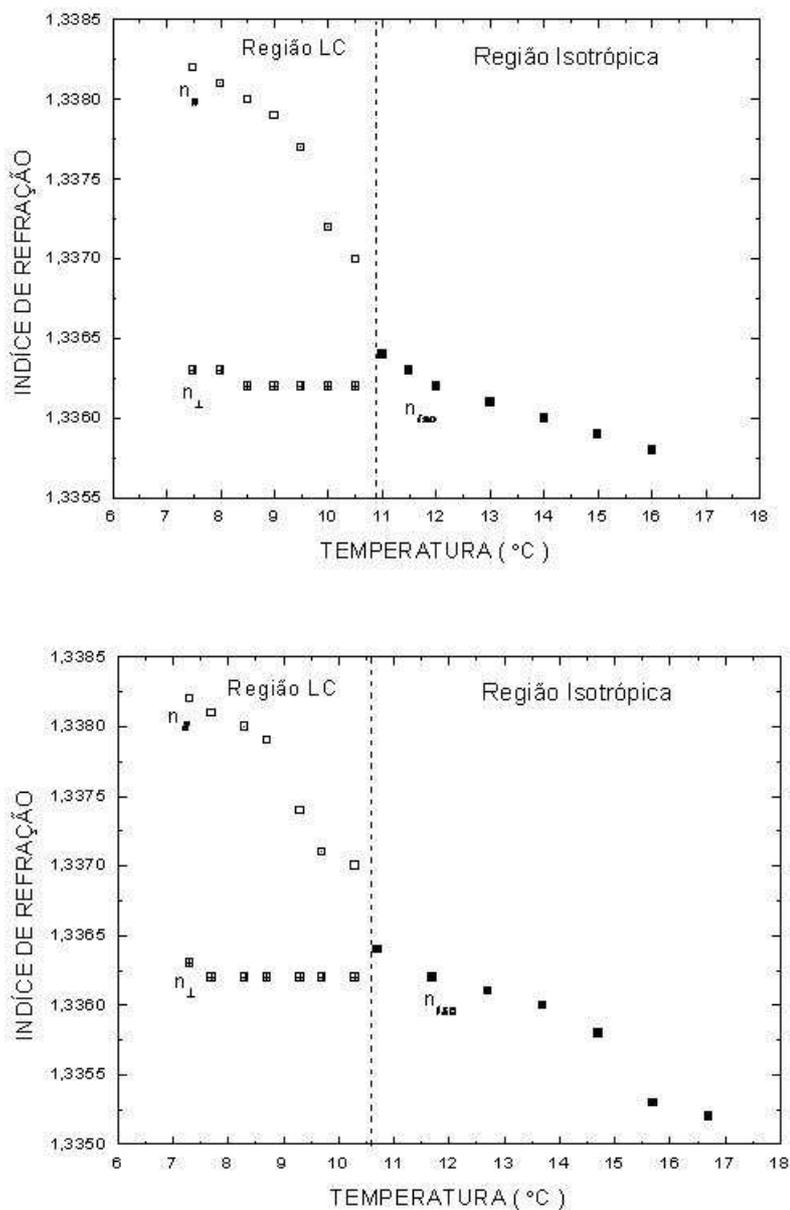


Fig. 5.4: Os gráficos representam no superior: Índice de refração em função da temperatura durante o resfriamento e no inferior: Índice de refração em função da temperatura durante o aquecimento. As linhas tracejadas representam respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópica, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 47\%$ ).

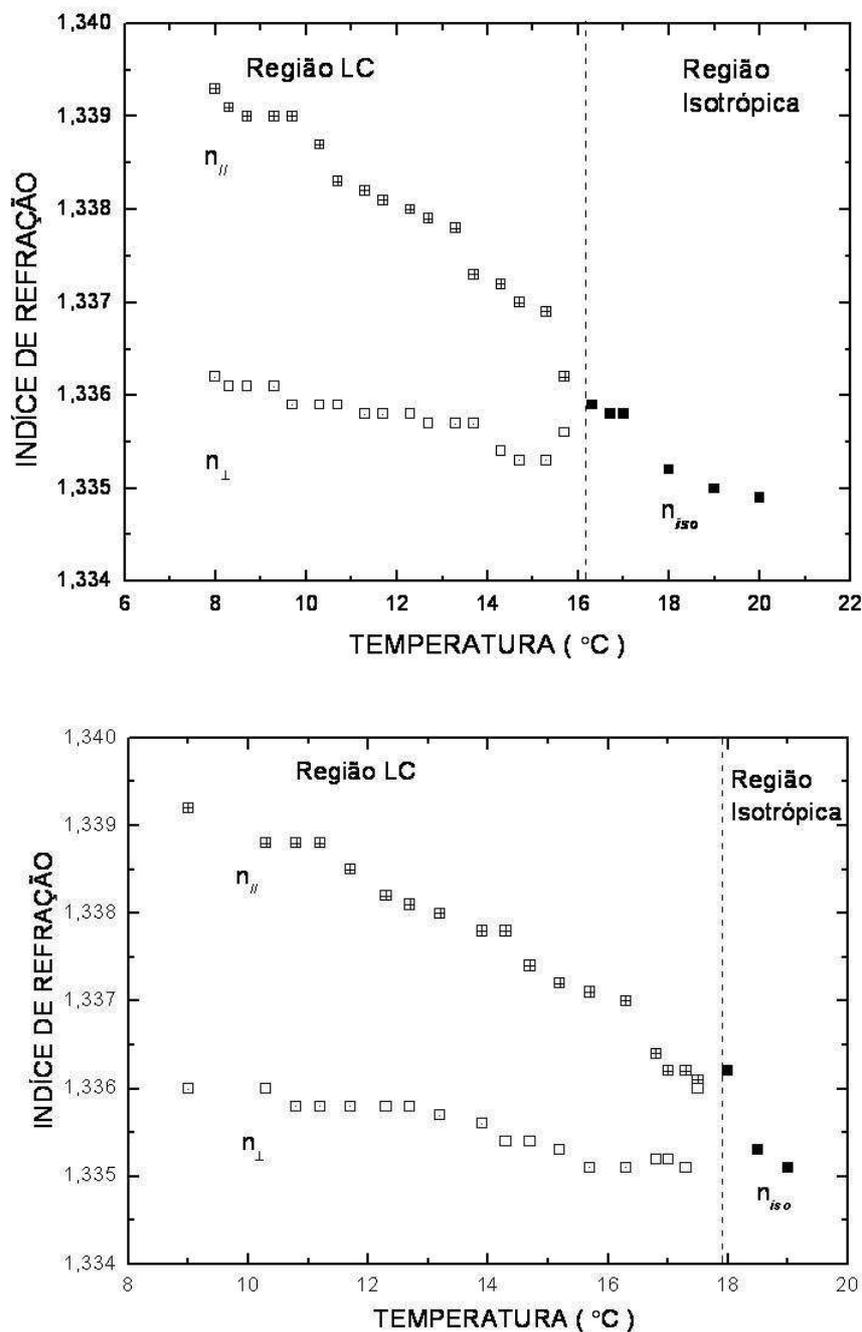


Fig. 5.5: Os gráficos representam no superior: Índice de refração em função da temperatura durante o resfriamento e no inferior: Índice de refração em função da temperatura durante o aquecimento. As linhas tracejadas representam respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópica, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 50\%$ ).

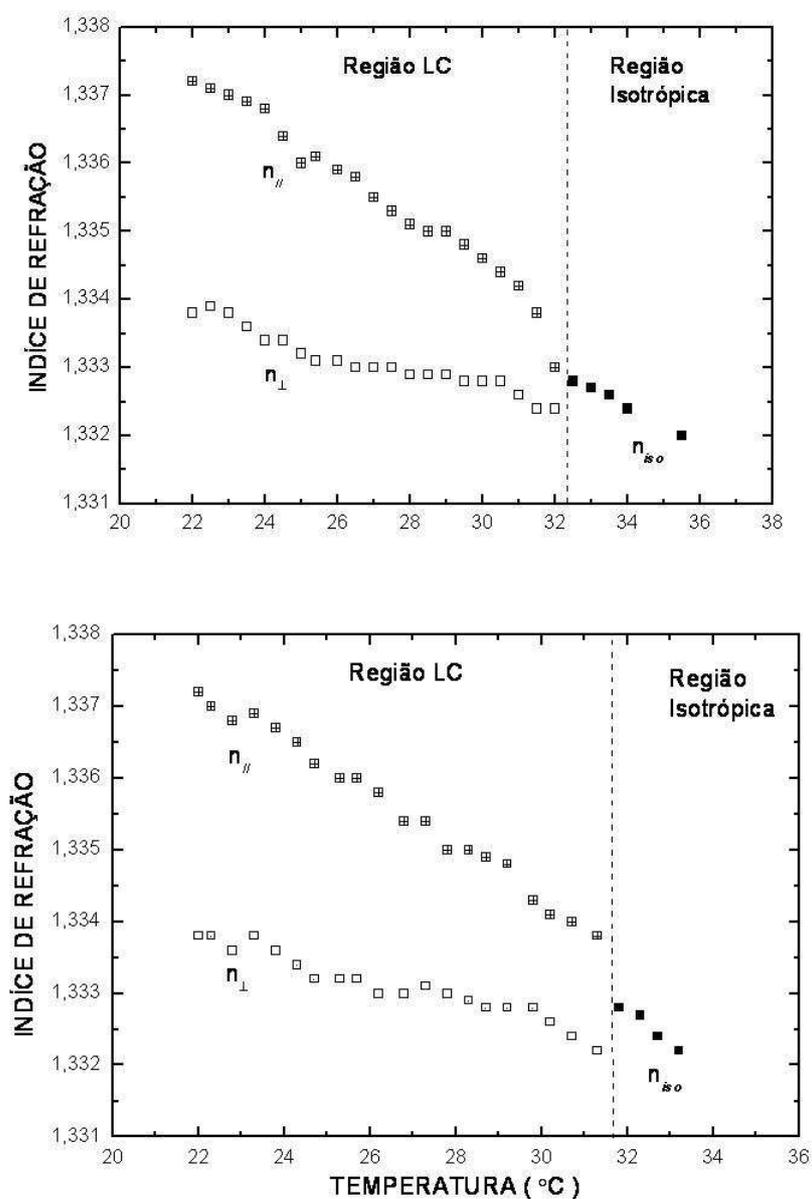


Fig. 5.6: Os gráficos representam no superior: Índice de refração em função da temperatura durante o resfriamento e no inferior: Índice de refração em função da temperatura durante o aquecimento. As linhas tracejadas representam respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópica, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$ ).

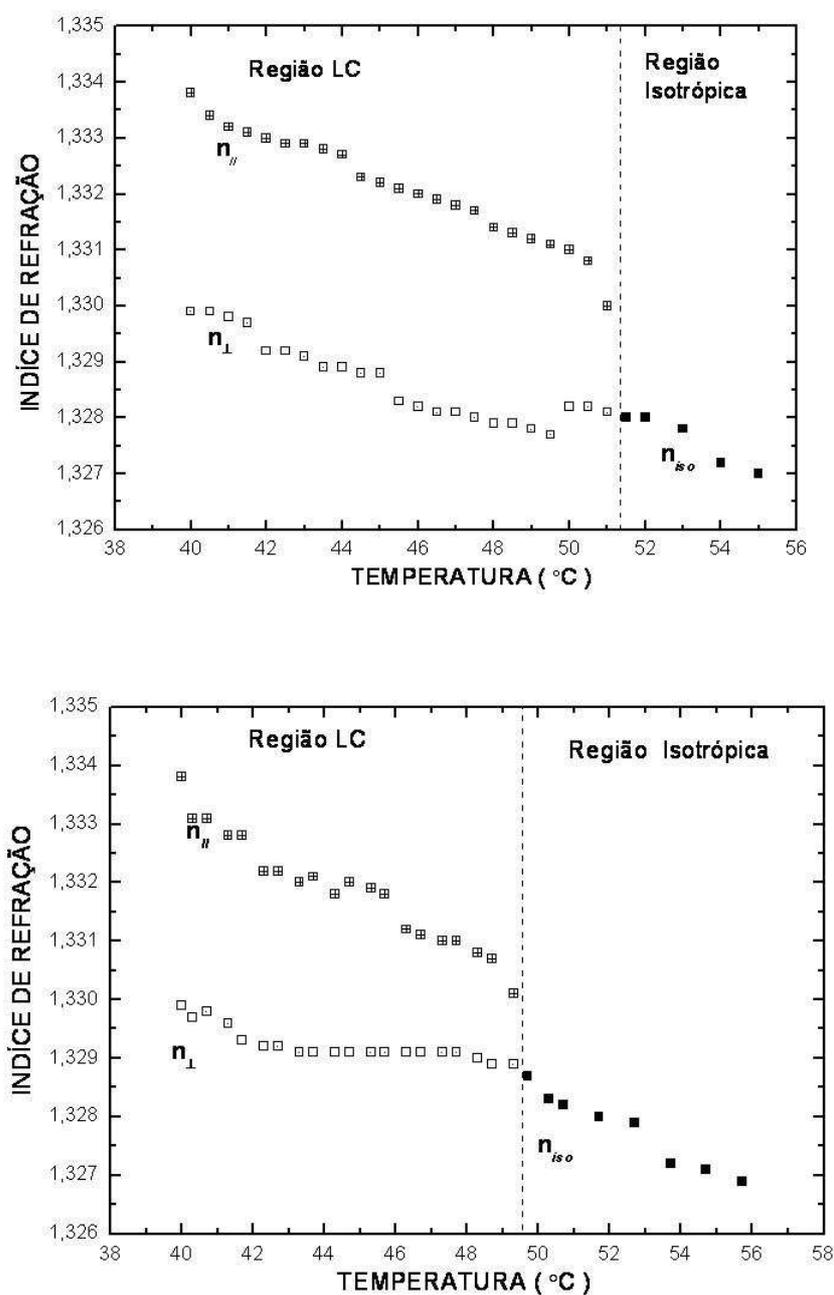


Fig. 5.7: Os gráficos representam no superior: Índice de refração em função da temperatura durante o resfriamento e no inferior: Índice de refração em função da temperatura durante o aquecimento. As linhas tracejadas representam respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópica, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 60\%$ ).

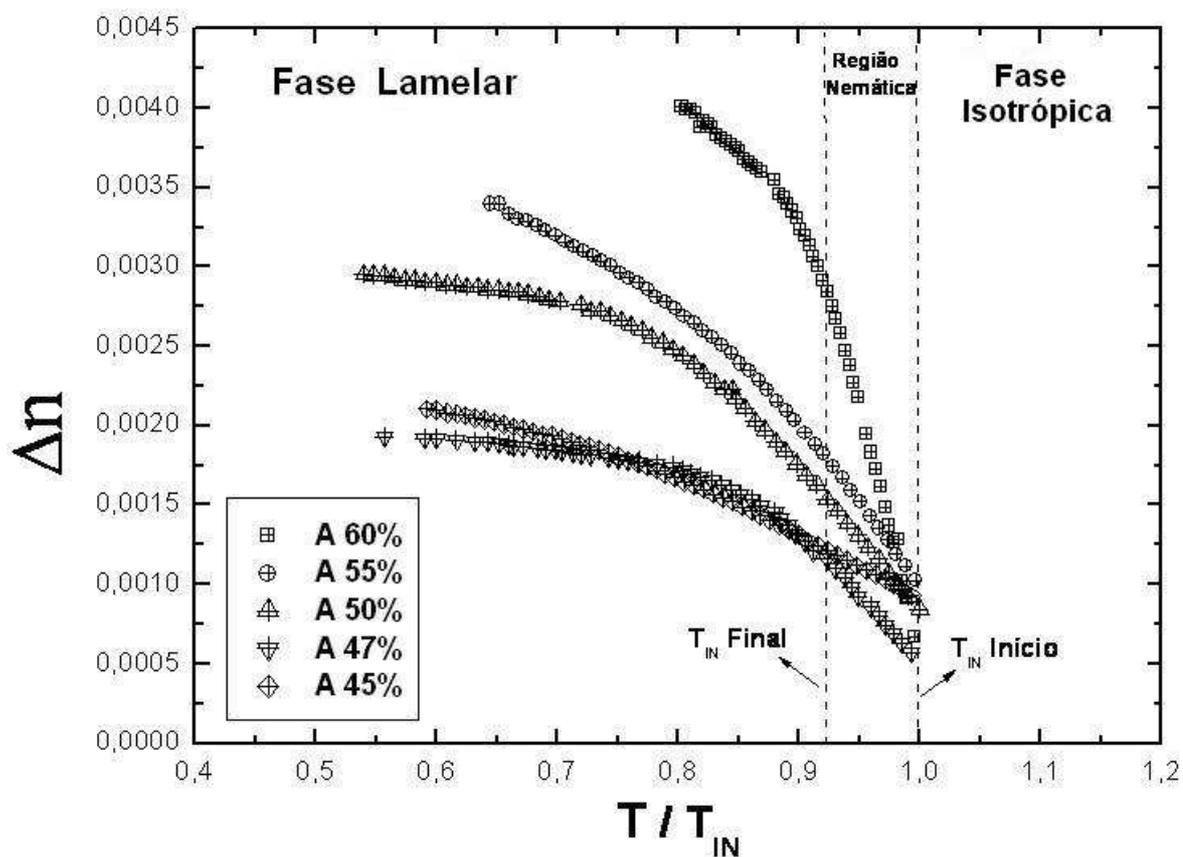


Fig. 5.8: Birrefringência óptica em função da temperatura reduzida para várias concentrações de surfactante.

### 5.3 Cálculo do parâmetro de ordem micelar

O estudo realizado com o refratômetro de Abbe demonstra a mudança das fases descritas e observadas no diagrama (APFO/  $D_2O$ ) (capítulo 4), onde a adição de sais ( $NH_4Cl$  e  $KCl$ ) torna o comportamento, das fases mais expressivo e relevante, obtendo alterações que atuam diretamente no cálculo do parâmetro de ordem micelar, discutidos neste capítulo. As anisotropias ópticas foram obtidas a partir dos índices de refração através da equação:

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} \quad , \text{ onde } \Delta n \text{ é a birrefringência,} \quad (5.1)$$

sendo  $n_{//}$  o índice de refração paralelo ( $n_e$  índice de refração extraordinário) e  $n_{\perp}$  o índice de refração perpendicular ( $n_o$  índice de refração ordinário). Os índices de refração  $n_{//}$  e  $n_{\perp}$  representam, respectivamente, a direção de vibração do vetor campo elétrico  $\vec{E}$  paralelo e perpendicular ao diretor  $\hat{n}$ , vetor que expressa a direção de orientação preferencial das moléculas ou micelas, definindo a posição espacial das mesmas em relação ao vetor direção  $\hat{n}$  (capítulo 3).

O parâmetro de ordem orientacional molecular micelar ( $S$ ) está diretamente relacionado com a birrefringência óptica e a temperatura reduzida ( $T / T_{IN}$ ). Porém está diretamente relacionada, respectivamente, com a diferença nos quadrados dos índices paralelo ( $n_{//}$ ) e perpendicular ( $n_{\perp}$ ) pelo coeficiente  $K$  [20]:

$$S = K(n_{//}^2 - n_{\perp}^2) \quad (5.2)$$

onde  $K$  é a constante que depende das características da molécula ( massa molar, volume molar, fração molar, etc...)

O parâmetro de ordens varia de zero a um, sendo que na fase isotrópica  $S = 0$  e na fase nemática e lamelar pode variar de aproximadamente 0,2 até 1,0 pela Teoria de Maier-Saupe. Esses dados serão relevantes para uma posterior comparação de  $S$  na temperatura de transição da fases isotrópico-nemático ( $S_{IN}$ )(capítulo 2). Observando os gráficos (figura 5.9), nota-se que a amostra A 45%, através da melhor reta obtida da equação da reta (equação 5.4) definiu o constante  $K$  e obteve-se o valor de  $S$  para o composto binário descrito anteriormente, que apresentou um valor maior igual 0,462 na transição isotrópico para o nemático, e de 0,473 na transição nemático para o isotrópico, em que o valor é próximo do valor proposto pela teoria de Maier Saupe (subcapítulo 2.1), sendo que a diferença é pequena entre o aquecimento e resfriamento demonstrando uma maior

orientação dessa amostra. As concentrações acima de 45% de surfactante (A47%, A50% e A55%) demonstraram possuir parâmetro de ordem de menor valor em relação a teoria estudada (capítulo 2), sugerindo que houve uma quebra de simetria da micela devido ao fato de que essas concentrações apresenta uma região nemática muito estreita no diagrama de fase afetando diretamente o valor de S nas transições estudada, pois o parâmetro de forma definido nas fases pode ser alterado quando existe uma região bifásica com duas fases distintas coexistente. É o caso no diagrama de fase das concentrações acima de 50% de surfactante, onde a fase lamelar se encontra com a fase isotrópica, permitindo flutuações na forma da micela( figura 5.10).

O sistema foi previamente testado para verificar se o tempo decorrido entre uma medida e outra não iria comprometer os resultados, causados pela evaporação das amostras [33].

Foram calculado alguns dados de interesse neste trabalho ( tabela correspondente a figura 5.11), como a constante (K) tirada da equação, que é a combinação da equação 2.2 com a equação 5.2.

$$\log K + \log(n_{//}^2 - n_{\perp}^2) = \log A + \beta \cdot \log[1 - (T/T^*)] \quad (5.3)$$

O  $\beta$  é o coeficiente crítico que pode ser definido pela equação anterior, desde que se faça a consideração que A é igual a 1 na região de cristalização, quando a orientação é máxima. Considerando o logaritmo de A igual a zero pode-se redefinir a equação 5.3 como a equação da melhor reta.

$$\log(n_{//}^2 - n_{\perp}^2) = -\log K + \beta \cdot \log[1 - (T/T^*)] \quad (5.4)$$

onde  $T^*$  é a temperatura de transição, como esse valor é conhecido pela observação por microscopia óptica em conjunto com a análise pelo tubo teste na transição, logo pode-se determinar o valor de K e  $\beta$  da equação 5.4 utilizando esses dados para redefinir o valor de A quando a temperatura for mínima (próximo do valor de cristalização), isto é, aplicar o valor do coeficiente crítico ( $\beta$ ) encontrado na melhor reta e aplicá-lo na equação 2.2 na região próxima da transição no diagrama de fase.

A razão da polarizabilidade molecular ( $\Delta\alpha$ ) pela polarização média ( $\bar{\alpha}$ ), ocorrido nas transições de fase, pode ser definido pela equação abaixo [35-37].

$$S \cdot \frac{\Delta\alpha}{\bar{\alpha}} = \frac{n_{//}^2 - n_{\perp}^2}{(n^2 - 1)} \quad (5.5)$$

O índice de refração quadrática média pode ser definida pela equação abaixo.

$$\overline{n^2} = \frac{n_{//}^2 + 2.n_{\perp}^2}{3} \quad (5.6)$$

O índice de refração médio ( $\bar{n}$ ) pode ser definida para valores muito pequeno da anisotropia óptica ( $\Delta n$ ).

$$\bar{n} = \frac{n_{//}^2 + 2.n_{\perp}^2}{2.\Delta n} \quad (5.7)$$

A polarizabilidade molecular pode ser calculada após a definição da polarização paralela ( $\alpha_{//}$ ) e perpendicular ( $\alpha_{\perp}$ ) pela equação (5.8), que corresponde a equação de Vuks [43].

$$\frac{n_*^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi.N.\alpha_*}{3} \quad (5.8)$$

Onde o asterisco representa a orientação ordinária (//) ou extraordinária ( $\perp$ ) da micela. A densidade molecular (N) caracteriza como a densidade da molécula estudada na amostra.

$$N = \frac{4\pi.(n_{//}^2 + n_{\perp}^2)}{3.\Delta\alpha.(n^2 + 2)} \quad (5.9)$$

Sendo a massa efetiva (m) como a massa da molécula incluindo as impurezas na amostra analisada. O volume utilizado é do  $V_{PFO-}$  (figura 4.5) que representa o volume efetivo da molécula na amostra.

$$m = N.V_{PFO-} \quad (5.10)$$

Os dados obtidos servem de base para entender como se comporta a molécula dentro de um sistema no qual a parte polar se dissocia da parte apolar dentro do fluido estudado.

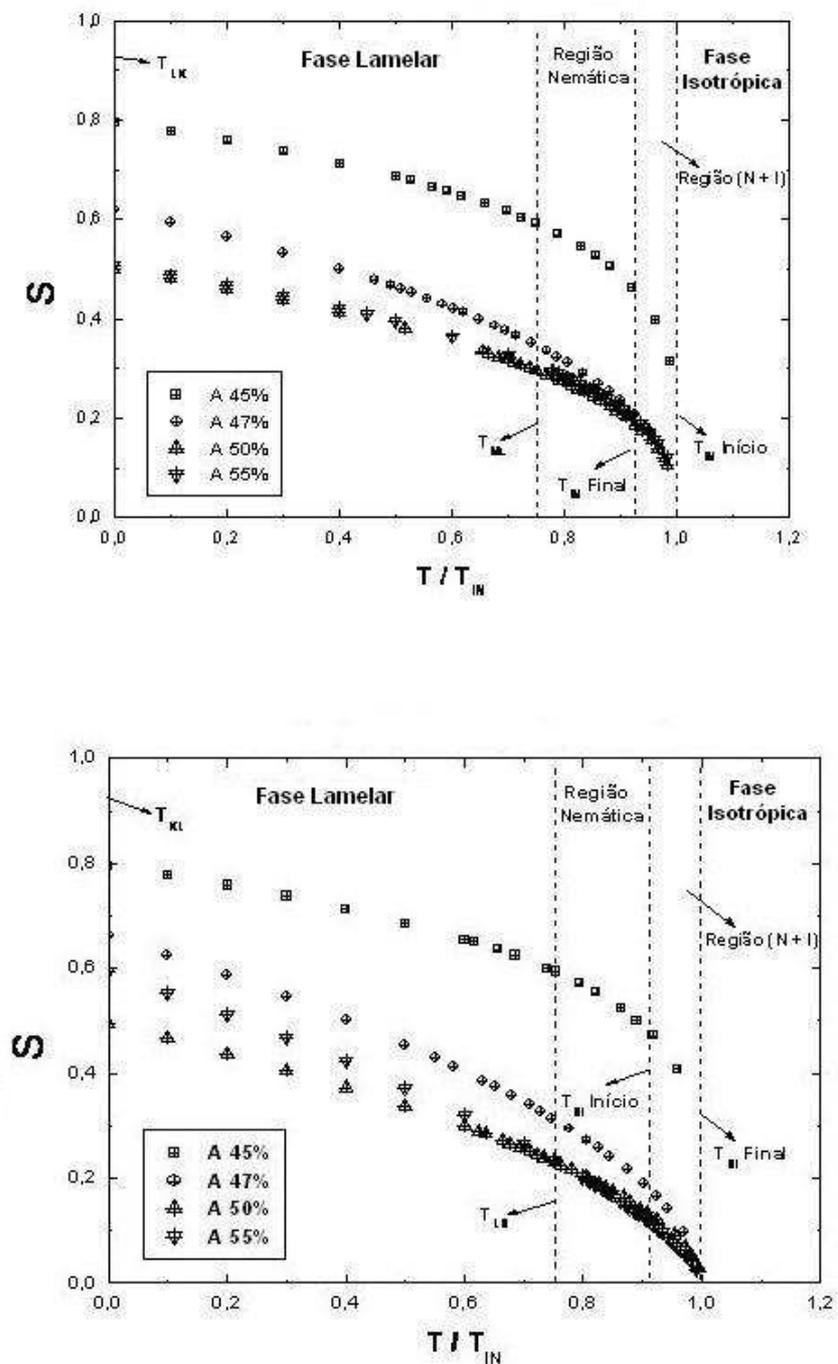


Fig. 5.9: Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando as concentrações de surfactante durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico nas diferentes fases de estudo do diagrama de fase.

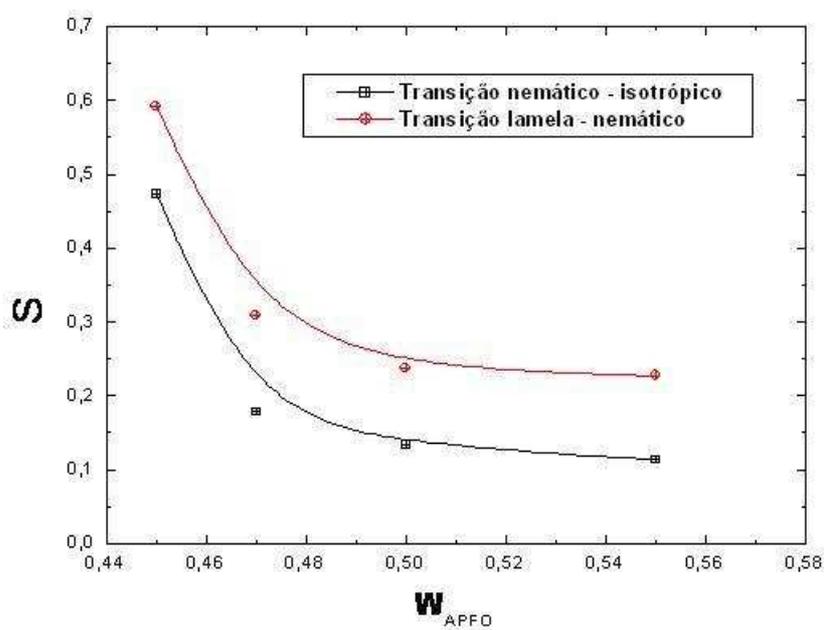
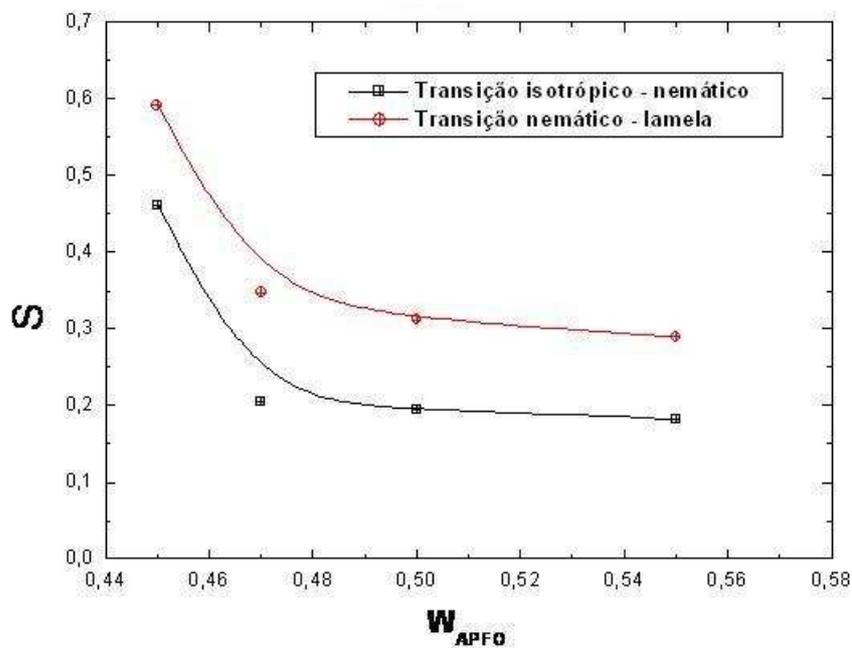


Fig. 5.10: Os gráficos representam no superior: Parâmetro de ordem em função da concentração de surfactante ( $APFO$ ) durante o resfriamento nas temperaturas de transição de fase e no inferior: Parâmetro de ordem em função da concentração de surfactante ( $APFO$ ) durante o aquecimento nas temperaturas de transição de fase.

$\phi_{APFO}$	K	A	$\beta$	$\Delta\alpha_{(x10^{-3})}$	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha/\bar{\alpha}$	$\bar{n}$	$\bar{n}^2$	<b>N</b> (Kg/m <sup>3</sup> )	<b>m</b> (x10 <sup>-30</sup> Kg)
45%	109,405	0,681	0,21266	5,86029	0,46010	0,012737	1,33797	1,78917	1,10546	389,56410
47%	112,3002	1,0750	0,41990	4,35883	0,26364	0,016533	1,33707	1,78702	1,10609	389,78612
50%	80,50932	0,93691	0,37947	4,73048	0,28963	0,016333	1,33629	1,78409	1,10695	390,08918
55%	55,43609	0,45259	0,35969	6,64544	0,30326	0,021913	1,33443	1,77958	1,10827	390,55435
60%	0,084730	0,013705	0,22767	9,03870	0,42322	0,021357	1,32472	1,76532	1,11246	392,03090

$\phi_{APFO}$	K	A	$\beta$	$\Delta\alpha_{(x10^{-3})}$	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha/\bar{\alpha}$	$\bar{n}$	$\bar{n}^2$	<b>N</b> (Kg/m <sup>3</sup> )	<b>m</b> (x10 <sup>-30</sup> Kg)
45%	109,405	0,681	0,21266	3,21	0,27672	0,011600	1,33750	1,78837	1,10570	389,64868
47%	120,85984	0,66129	0,54121	4,22492	0,40211	0,010507	1,33700	1,78687	1,10614	389,80374
50%	89,49905	0,49307	0,54965	4,70381	0,33046	0,014234	1,33631	1,78494	1,10670	390,00108
55%	72,02847	0,59449	0,67203	6,11075	0,34282	0,017825	1,33423	1,77914	1,10840	390,60016
60%	16,58659	0,017838	0,82964	10,05011	0,76558	0,013127	1,32938	1,76558	1,11239	392,00624

Fig. 5.11: São os valores das constantes obtidos da melhor reta e outros parâmetros físicos durante o resfriamento e o aquecimento do sistema de refratometria respectivamente nas tabelas acima.

#### 5.4 Análise dos resultados por refratometria para o sistema ternário (APFO/ $H_2O$ / $NH_4Cl$ )

O estudo do sistema ternário se concentrou na análise dos índices de refração para as concentrações fixas de surfactante de 45% e 55% , pois estas se encontram no centro da região nemática dos contornos de fase (figura 1.1), sendo que para cada concentração dos sais ( $NH_4Cl$ ) (0,025 M, 0,05 M, 0,1 M, 0,15 M, 0,2 M e 0,5 M) foram retirados os dados de índice de refração (capítulo 2), o que permitiu a elaboração dos valores de anisotropia.

As temperaturas de transições, tanto no aumento quanto na redução da temperatura, obtiveram uma pequena diferença no índice de refração, devido à energia de formação da micela liberada pela agregação das moléculas de APFO, com os íons disperso na solução (acomodação das estruturas micelares), nas amostras analisadas serem muito pequenas no resfriamento comparado com o aquecimento, pois está de acordo com as leis da termodinâmica para qualquer concentração de surfactante e de sal na solução.

A análise do índice de refração (figuras 5.12 até 5.23) para cada concentração de sal mostra um aumento quantitativo entre o  $n_{//}$  e o  $n_{\perp}$  com o acréscimo do sal, demonstrando que os íons em solução colaboram na orientação da micela em solução. Entre as duas concentrações fixa de surfactante de 45% e 55% houve diferenças na obtenção dos gráficos, pois a variação gradativa entre o índice paralelo e o perpendicular aumenta até (0,2M) dos sais estudados.

Os valores das anisotropias ópticas observadas nos gráficos em função das temperaturas reduzidas (figuras 5.24 e 5.25) aumentam com as concentrações dos sais porém, na baixa concentração ( $\phi_{sal} \leq 0,2M$ ) para os dois sais estudados, observou-se uma ligeira queda no valores de anisotropia, em relação ao sistema binário (figura 5.8), com o aumento do surfactante. Para valores acima de 0,2M para cada concentração dos sais, ocorreram patamares (valores constantes) de anisotropia semelhante ao comentado no seção 5.2 . Na região LC, para as duas concentrações estudadas, obteve-se uma maior variação da anisotropia para concentração de 45% de valor aproximado de 0,0007 a 0,0027, do que para concentração de 55%, que ficou mais próxima do patamar sendo aproximadamente da ordem 0,0013 a 0,0042, tendo relacionado, com o diagrama de fase o acréscimo de sal permite nas altas concentrações de surfactante uma menor formação da região nemática, aproximando-se do patamar correspondente a região lamelar. Na região (N + I) sofreu uma variação de anisotropia da ordem de 0,0001 para todas as concentrações de cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ) observadas, porém quando se faz uma análise

dos gráficos entre as duas concentrações estudadas nota-se um crescimento quantitativo da anisotropia para uma maior concentração do surfactante na solução, pois permite um aumento maior na formação de micela dispersa no solvente ( $H_2O$ ) e, conseqüentemente, a luz, ao passar por uma quantidade considerável de micelas bem orientadas permiti um aumento da diferença entre o eixo paralelo ( $n_{//}$ ) e o eixo perpendicular ( $n_{\perp}$ ) do índice de refração. Os patamares estão melhor definidos para concentração de 55% APFO e 0,5M de solução salínica, pois para esta concentração a região nemática prediçaments não existe, logo possui apenas região lamelar, com estruturas do tipo bicamada que permite uma maior efeito da difração da luz sem dufusão na passagem pela amostra mantendo a anisotropia prediçaments constante entre os índices de refração ( $n_{//}$  e  $n_{\perp}$ ) medidos.

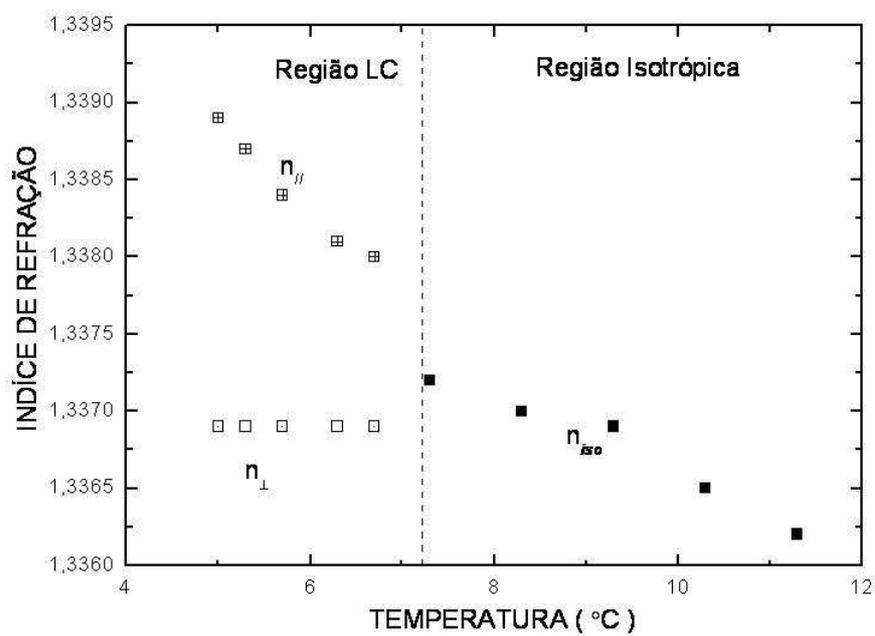
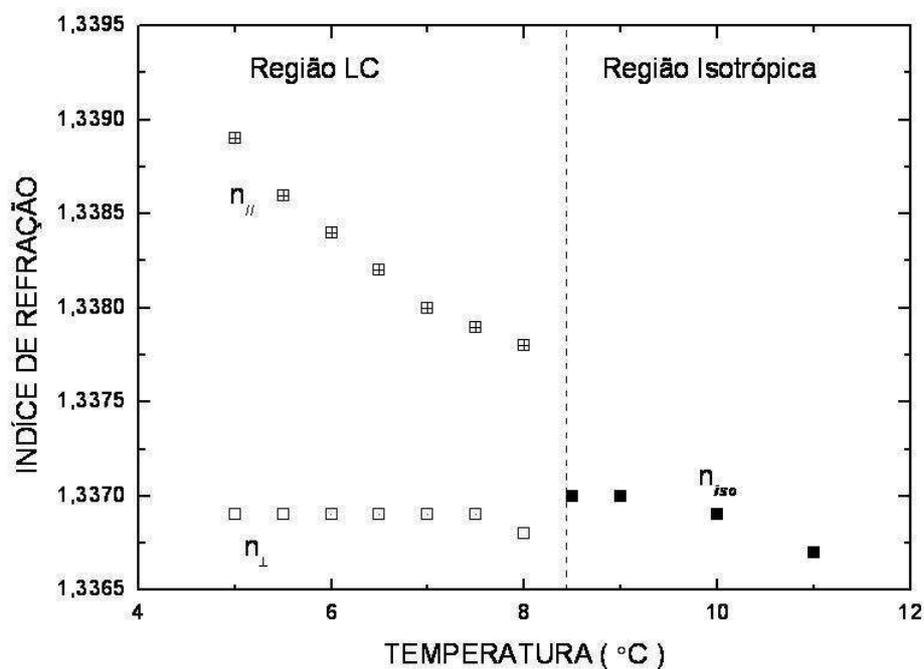


Fig. 5.12: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,025M$ ).

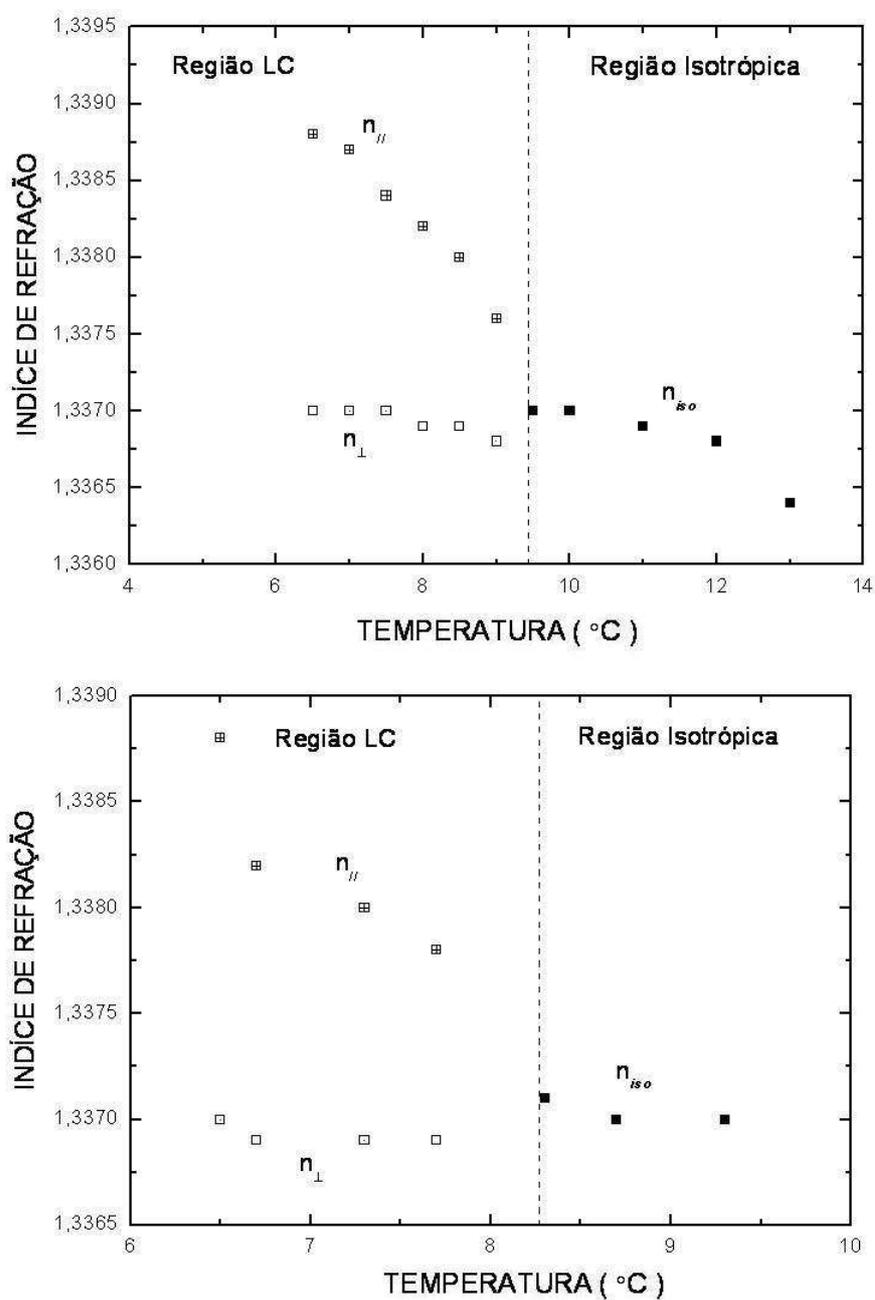


Fig. 5.13: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,05M$ ).

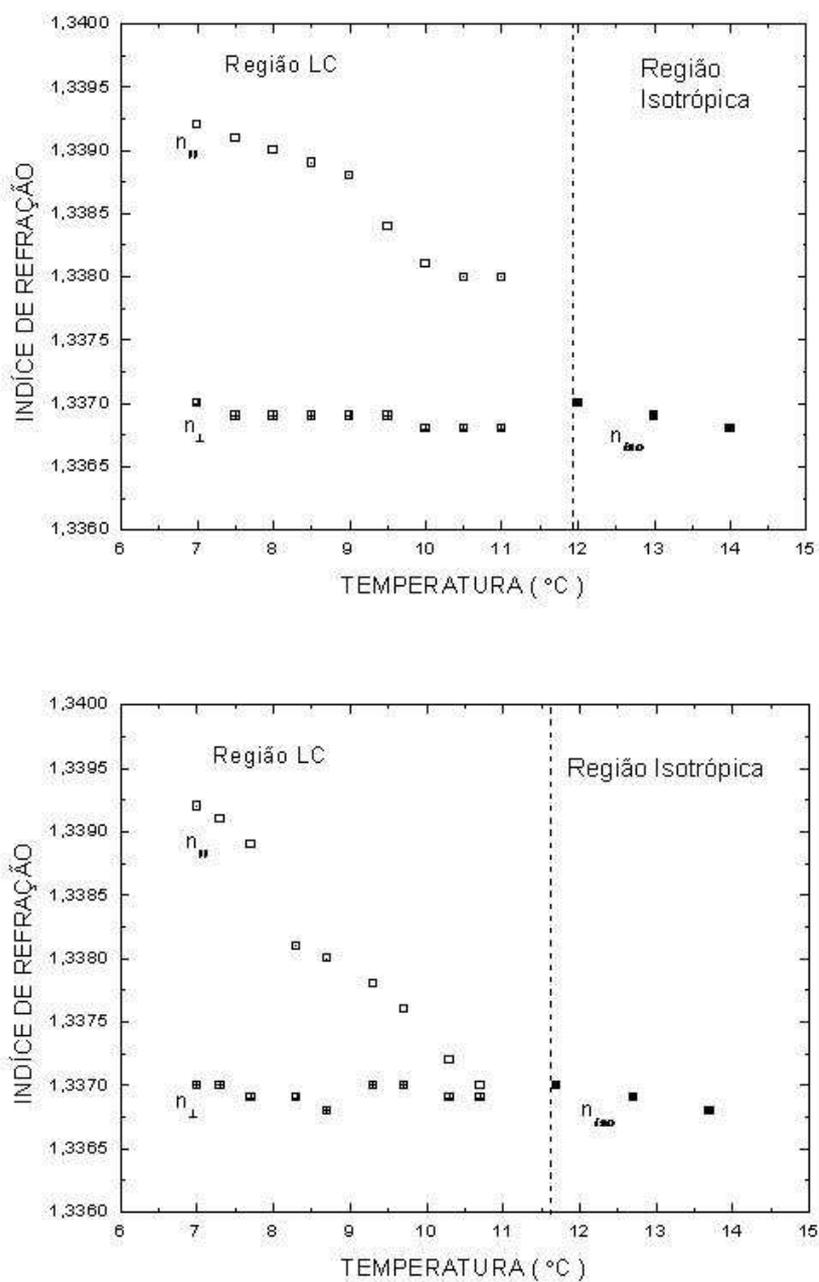


Fig. 5.14: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,1M$ ).

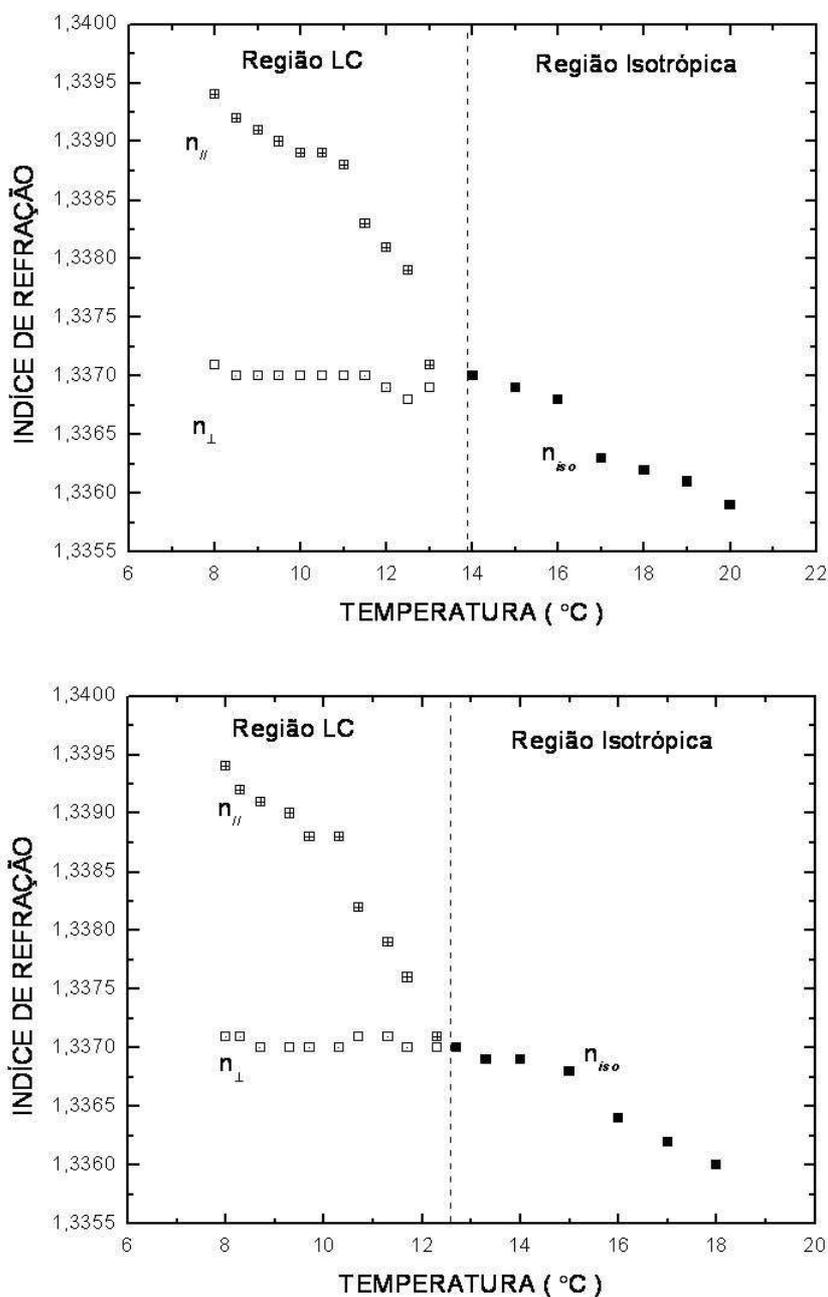


Fig. 5.15: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,15M$ ).

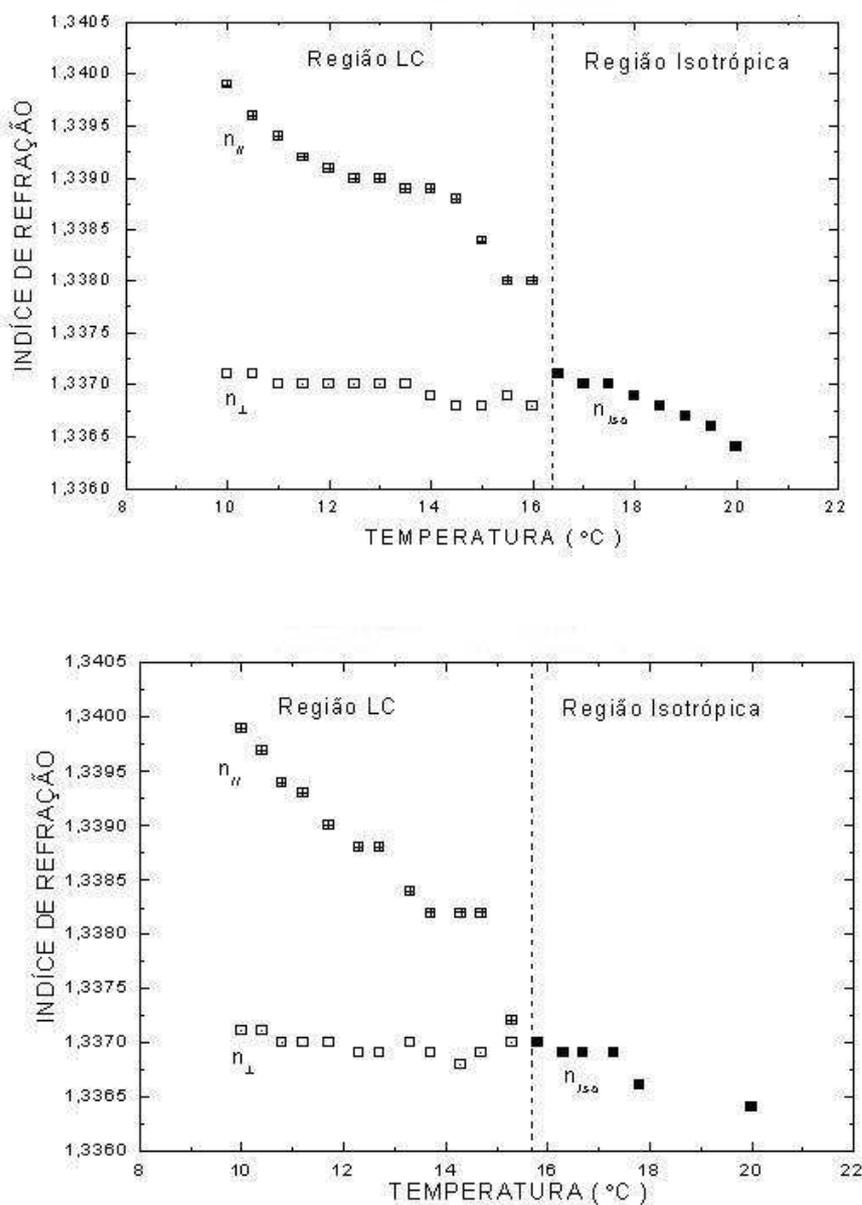


Fig. 5.16: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,2M$ ).

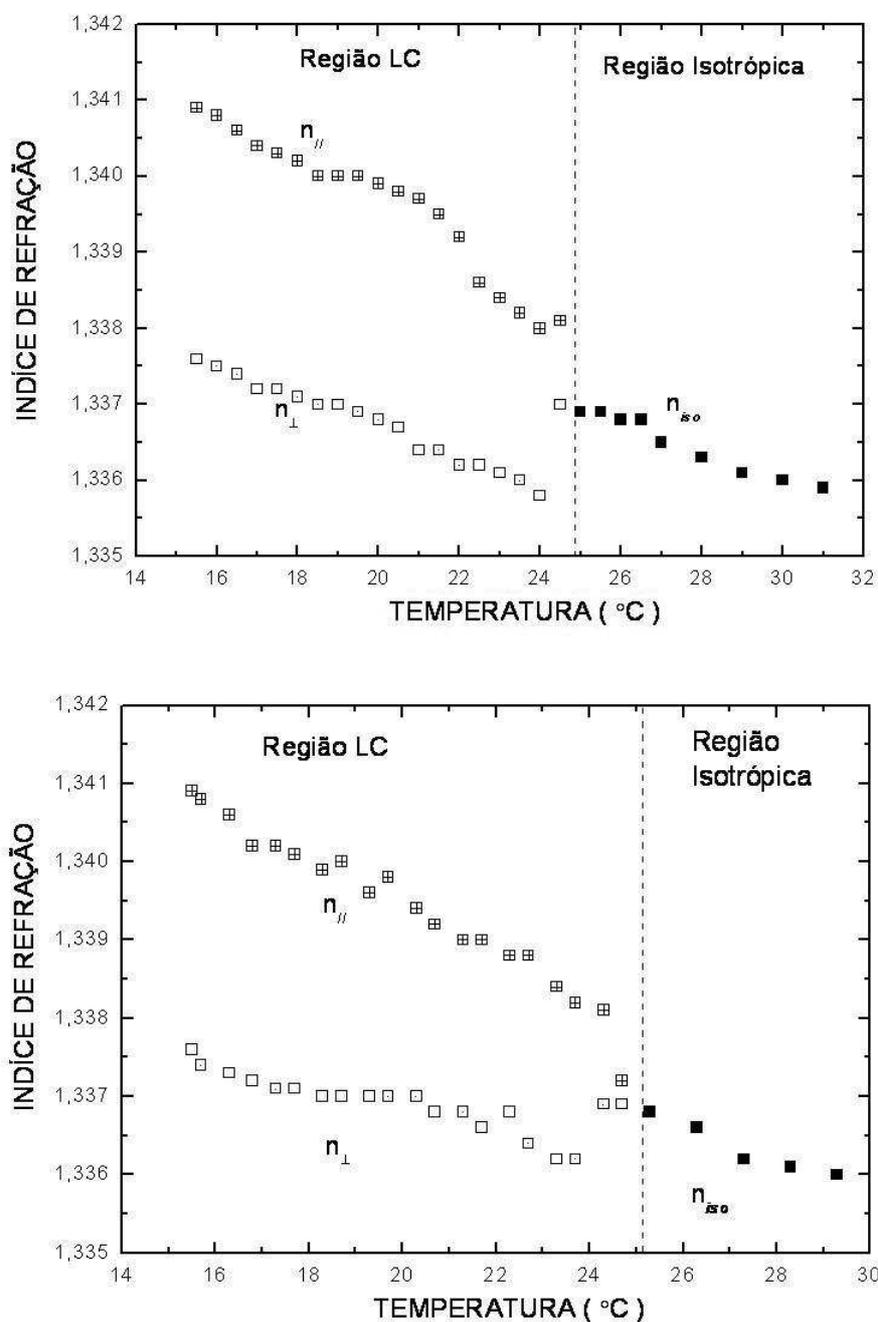


Fig. 5.17: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,5M$ ).

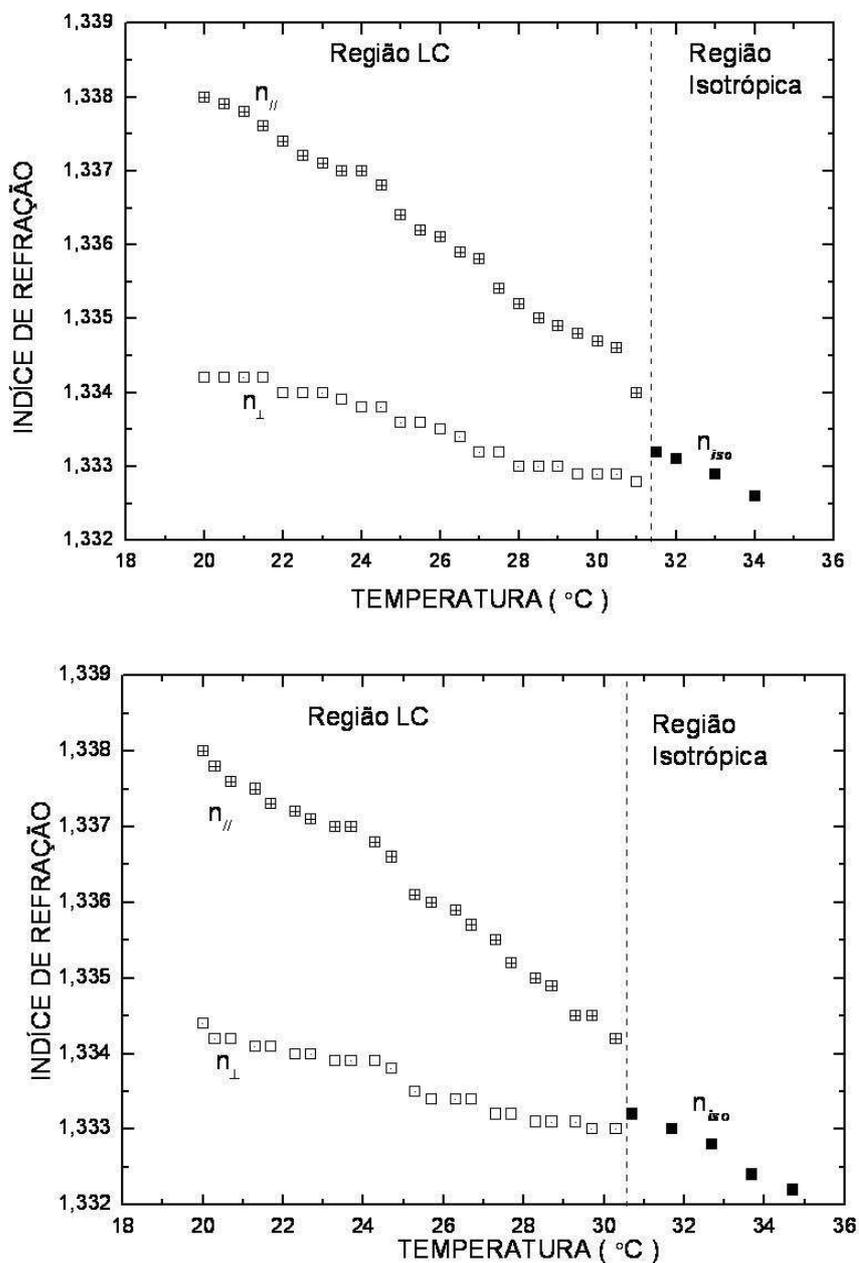


Fig. 5.18: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,025M$ ).

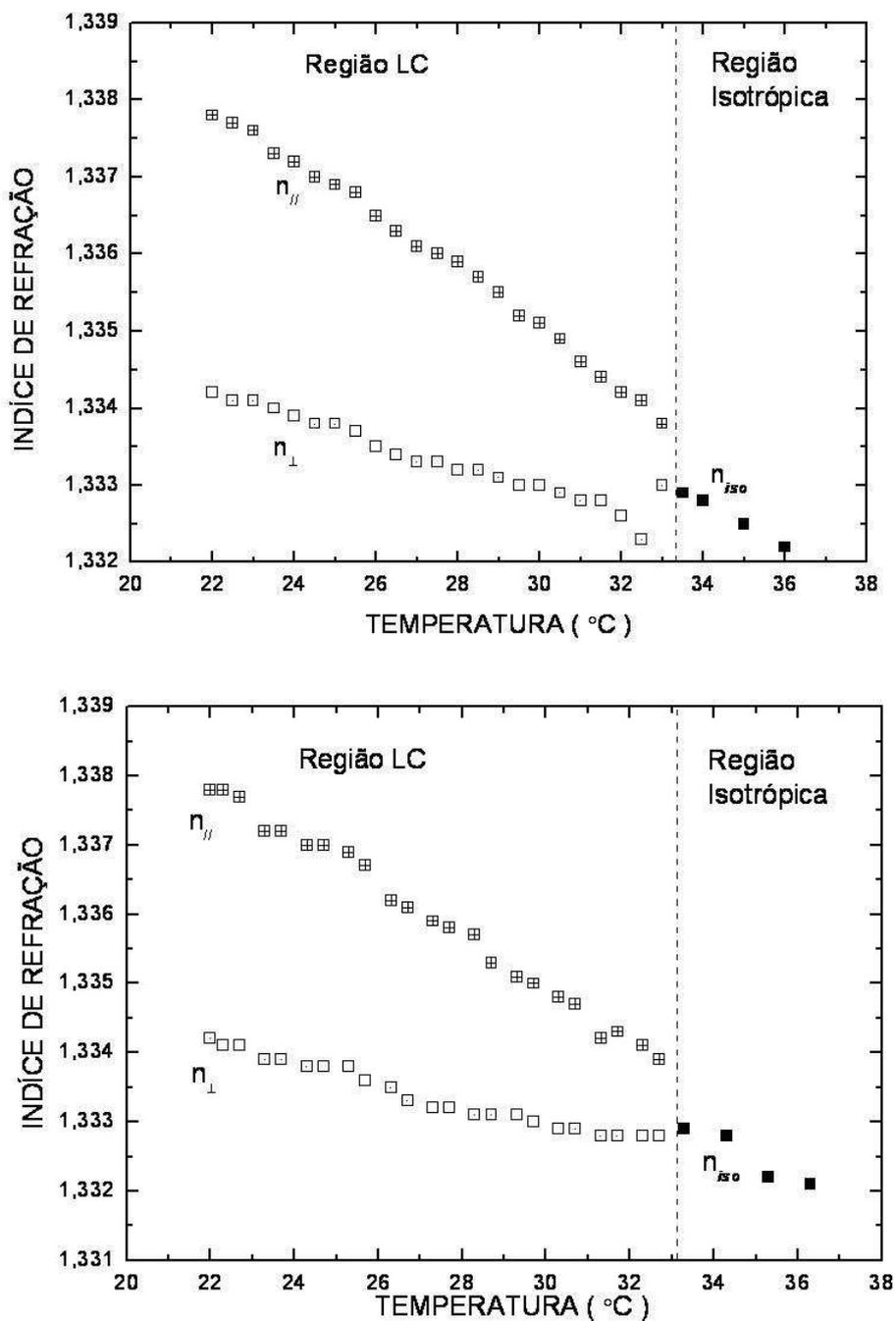


Fig. 5.19: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,05M$ ).

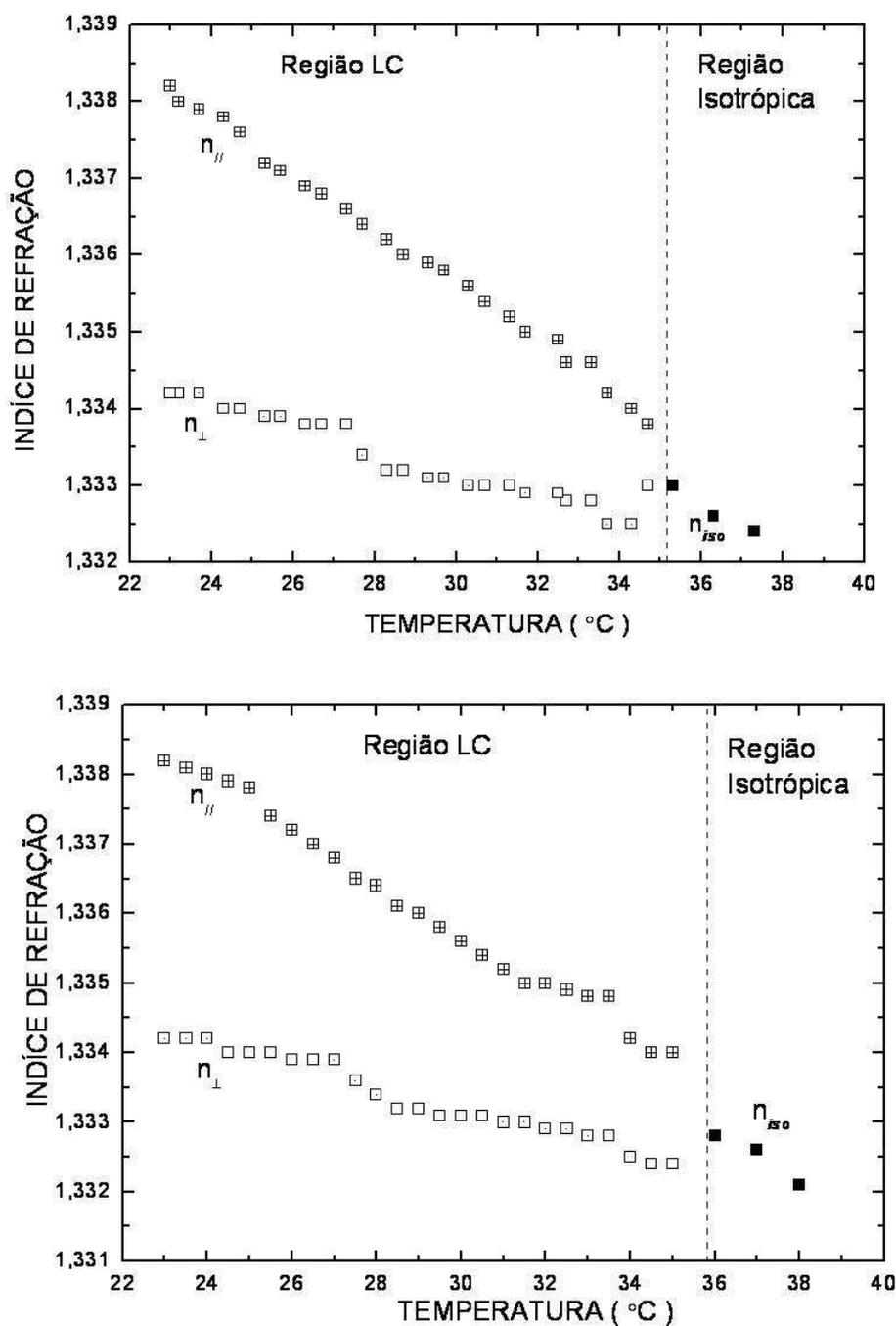


Fig. 5.20: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,1M$ ).

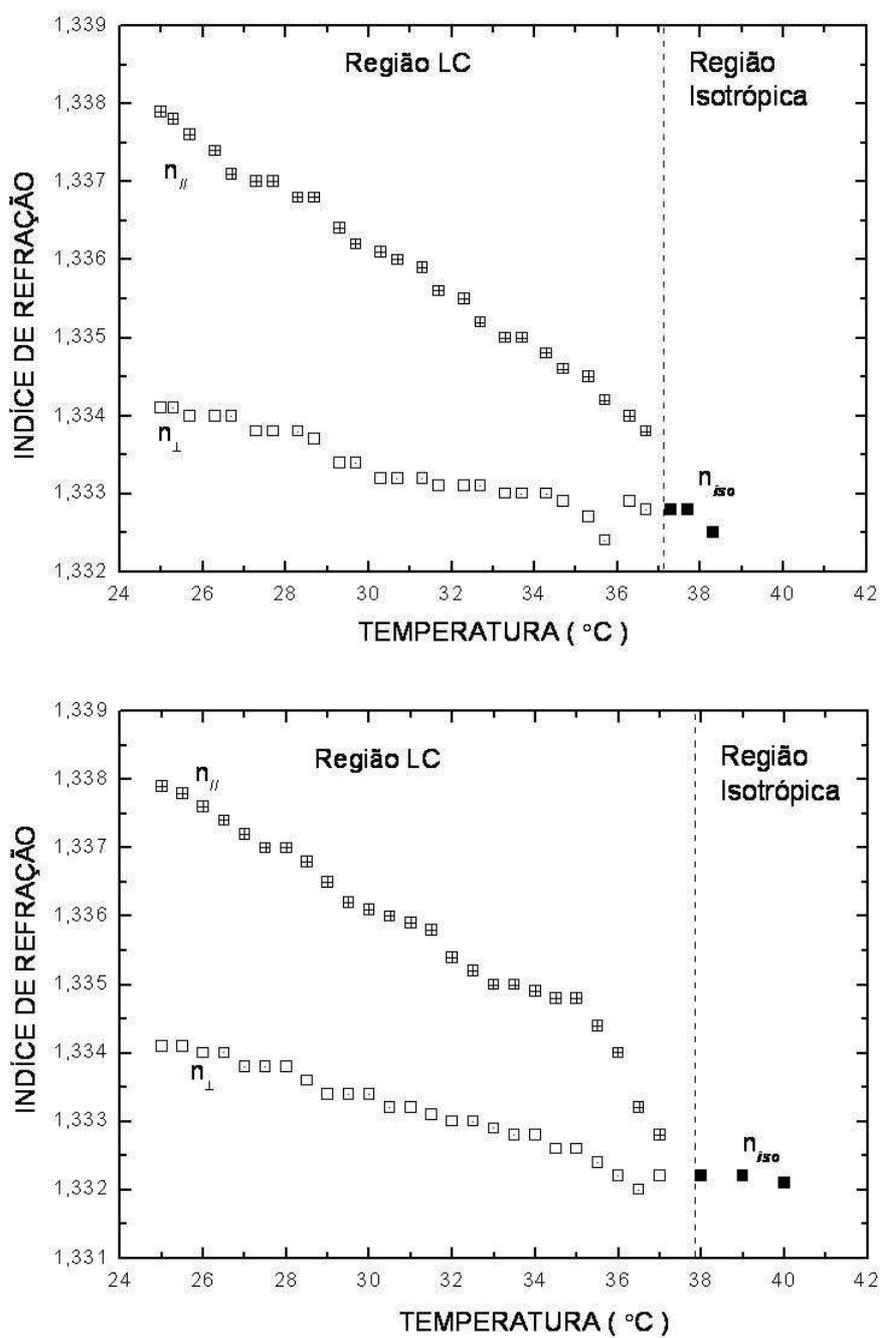


Fig. 5.21: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,15M$ ).

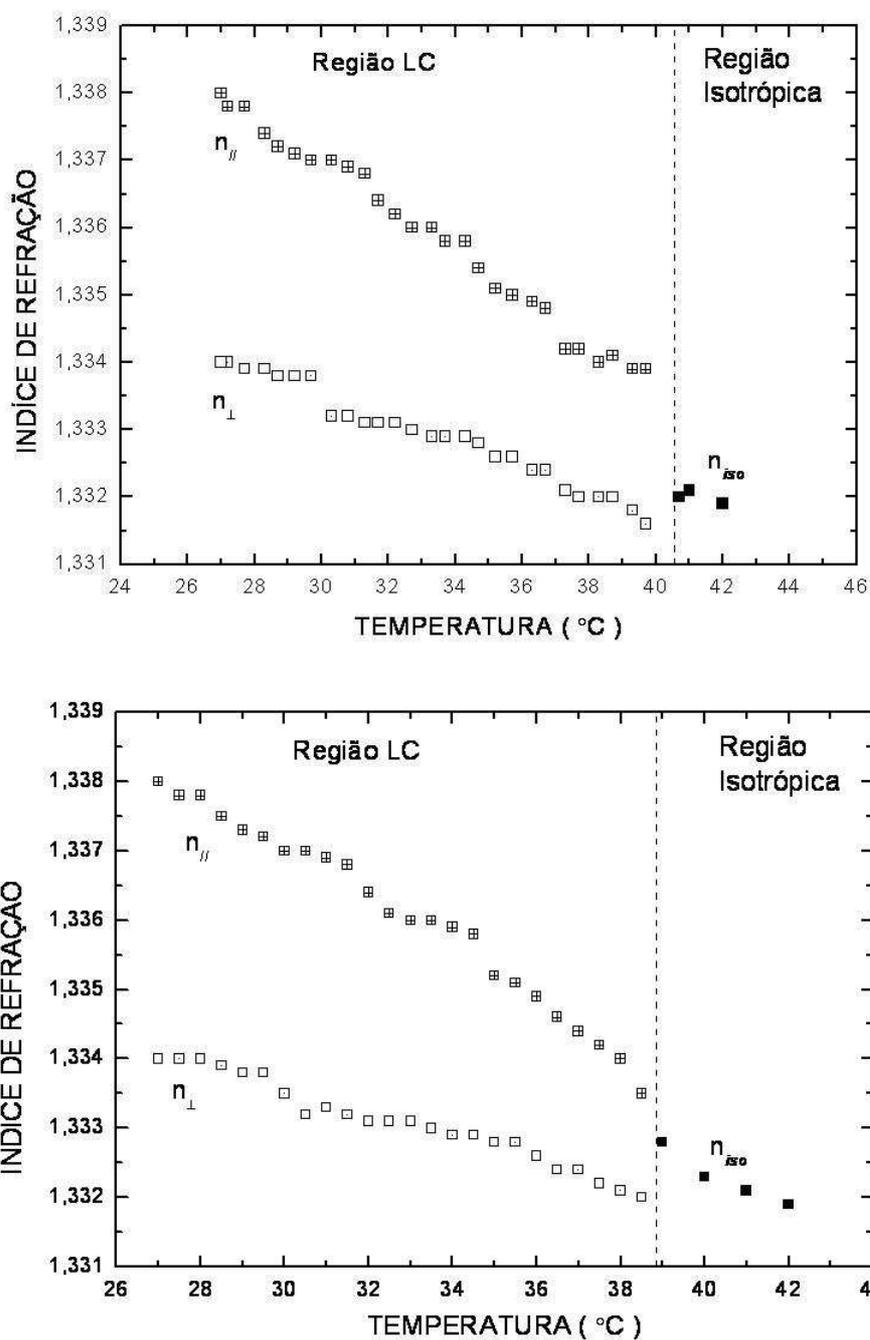


Fig. 5.22: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,2M$ ).

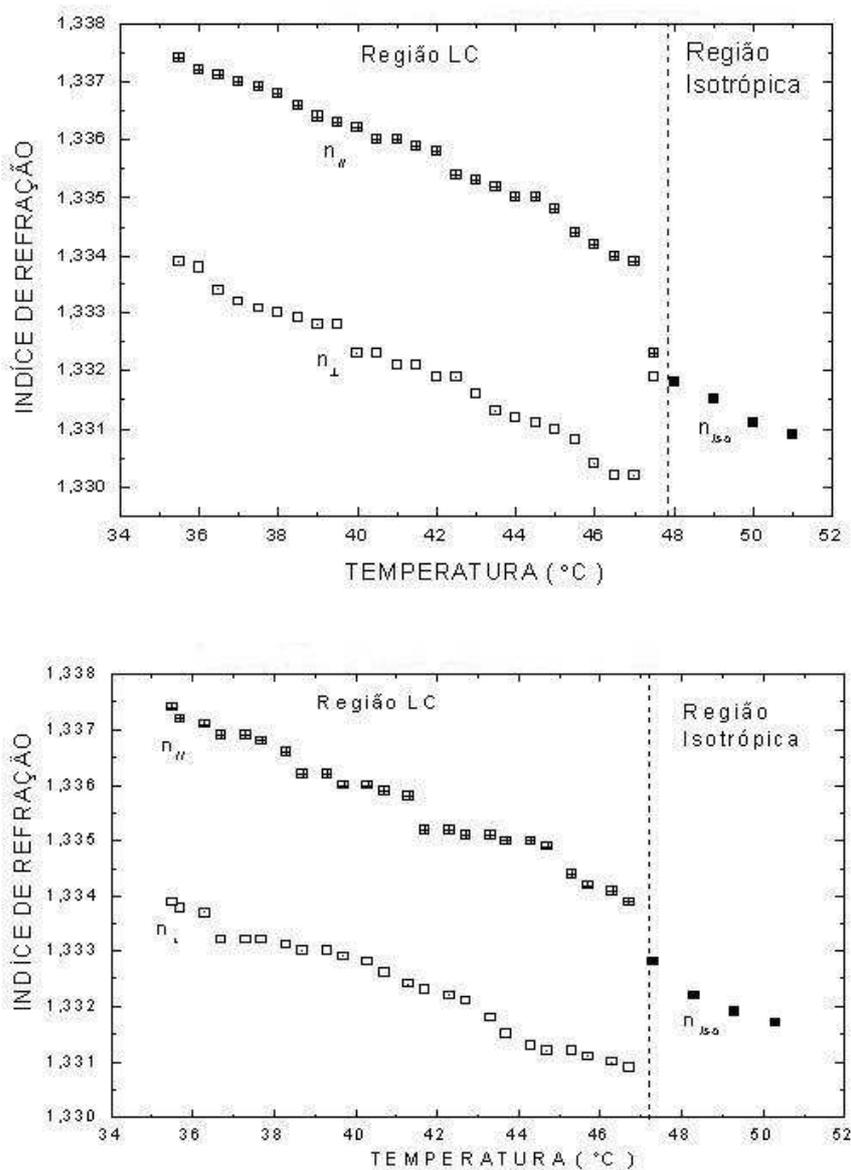


Fig. 5.23: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 0,5M$ ).

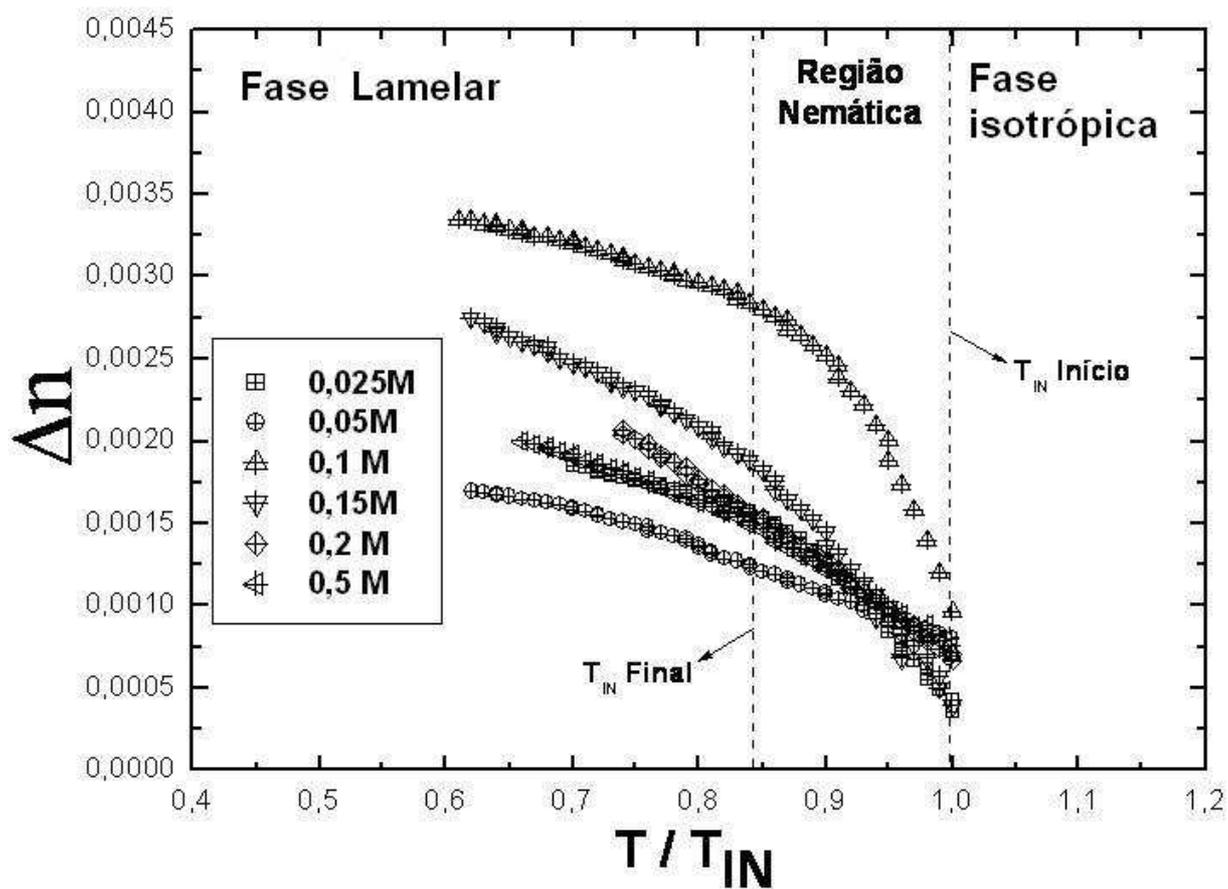


Fig. 5.24: Birrefringência óptica em função da temperatura reduzida para várias concentrações de  $NH_4Cl$ . Concentração fixa de surfactante:  $W_{APFO} = 45\%$ .

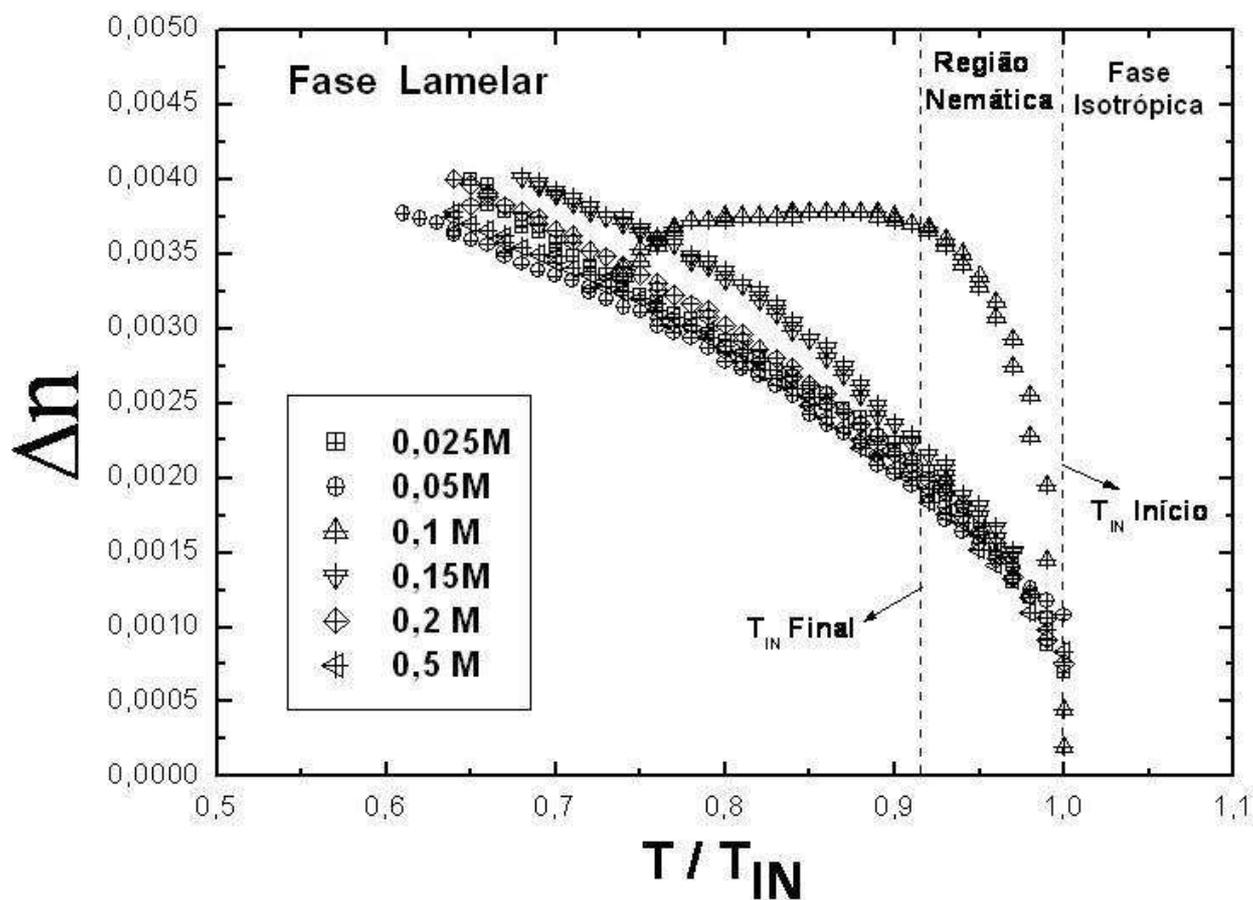


Fig. 5.25: Birrefringência óptica em função da temperatura reduzida para várias concentrações de  $NH_4Cl$ . Concentração fixa de surfactante:  $W_{APFO} = 55\%$ .

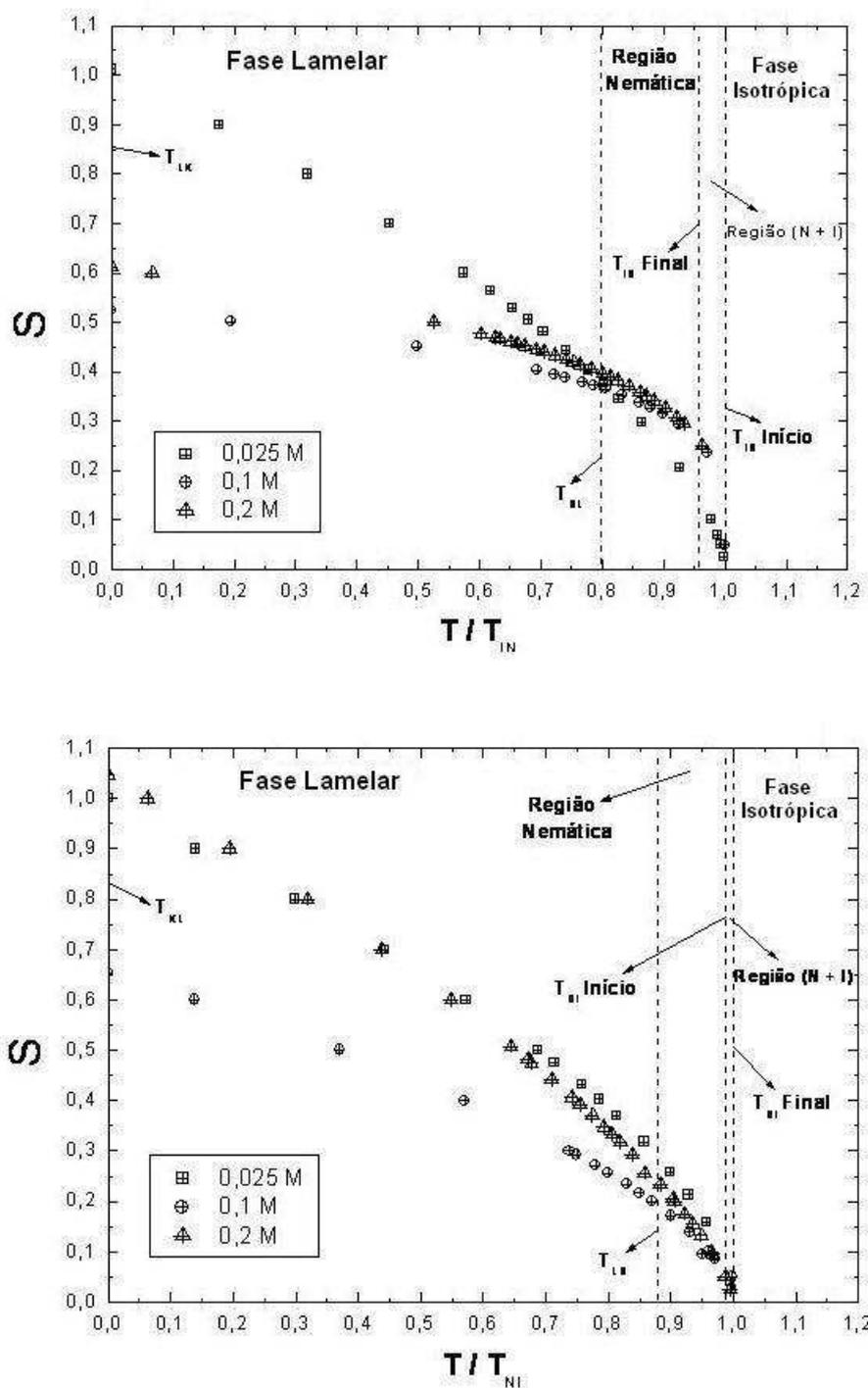


Fig. 5.26: Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando algumas concentrações de cloreto de amônia para uma concentração de surfactante 45%, durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico.

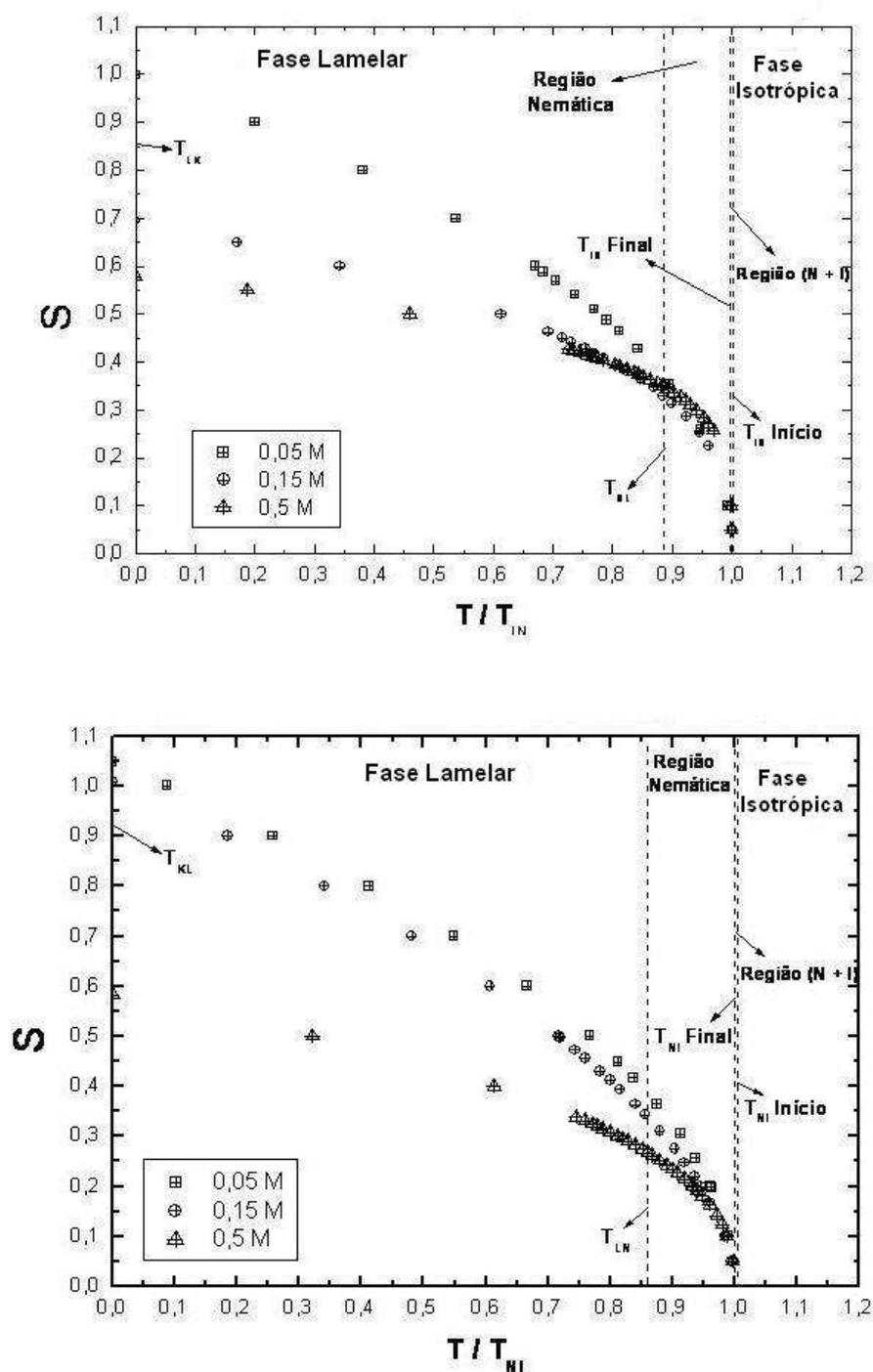


Fig. 5.27: Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando algumas concentrações de cloreto de amônio para uma concentração de surfactante 45%, durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico.

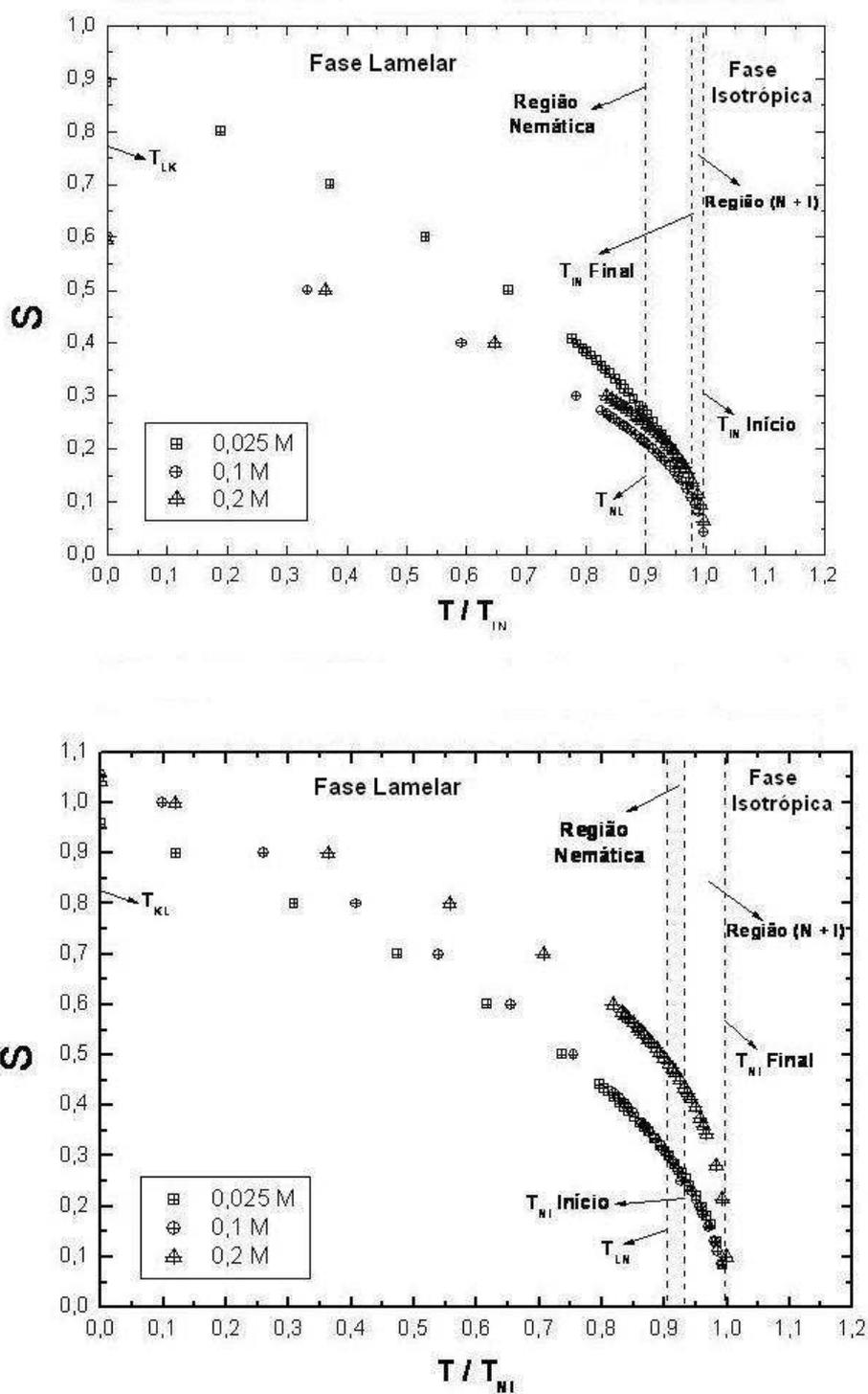


Fig. 5.28: Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando algumas concentrações de cloreto de amônio para uma concentração de surfactante 55%, durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico.

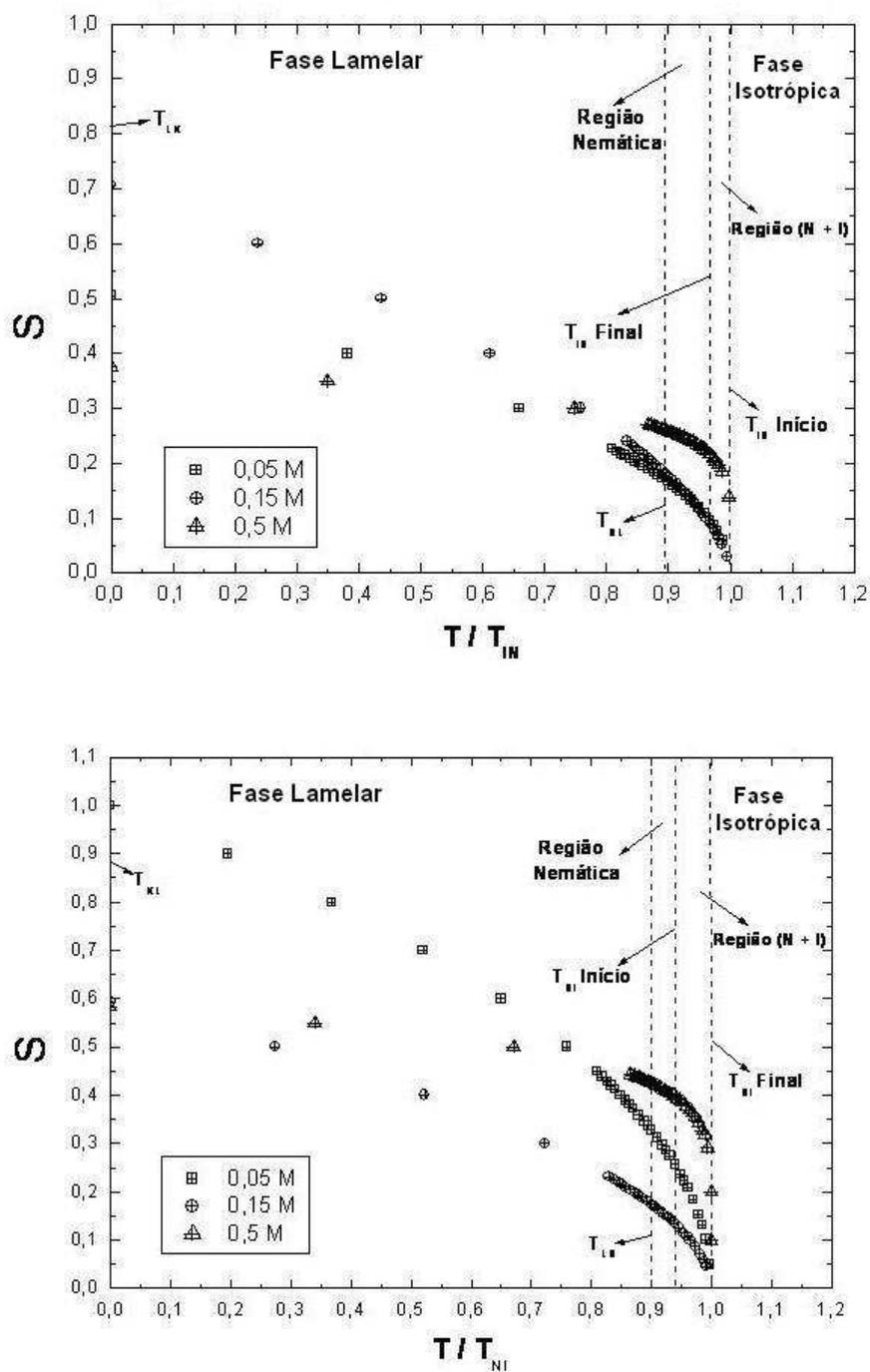


Fig. 5.29: Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando algumas concentrações de cloreto de amônia para uma concentração de surfactante 55%, durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico.

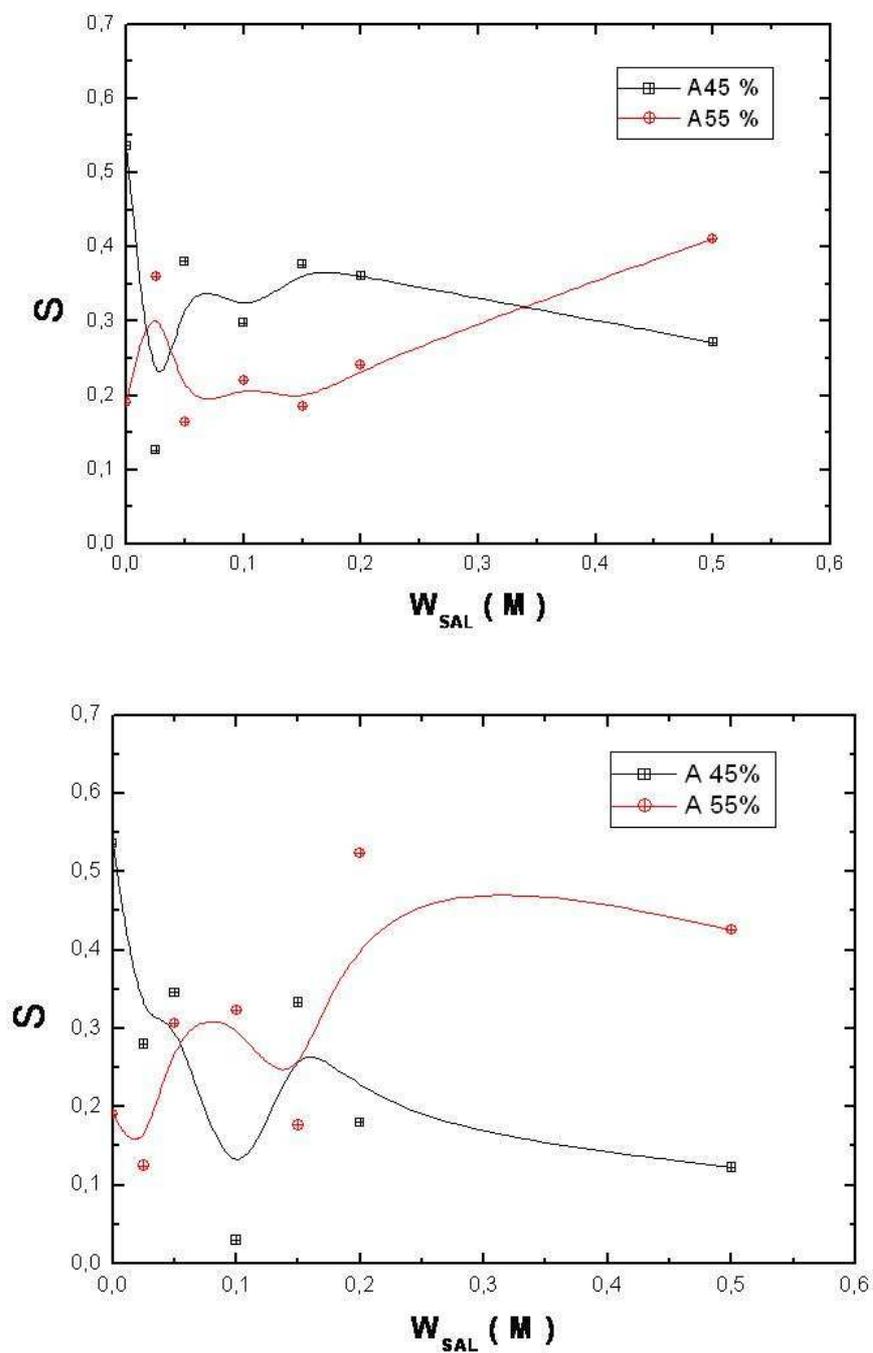


Fig. 5.30: Os gráficos representam o parâmetro de ordem em função da concentração ( $NH_4Cl$ ), para as concentrações de surfactante de 45% e 55% na transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico respectivamente.

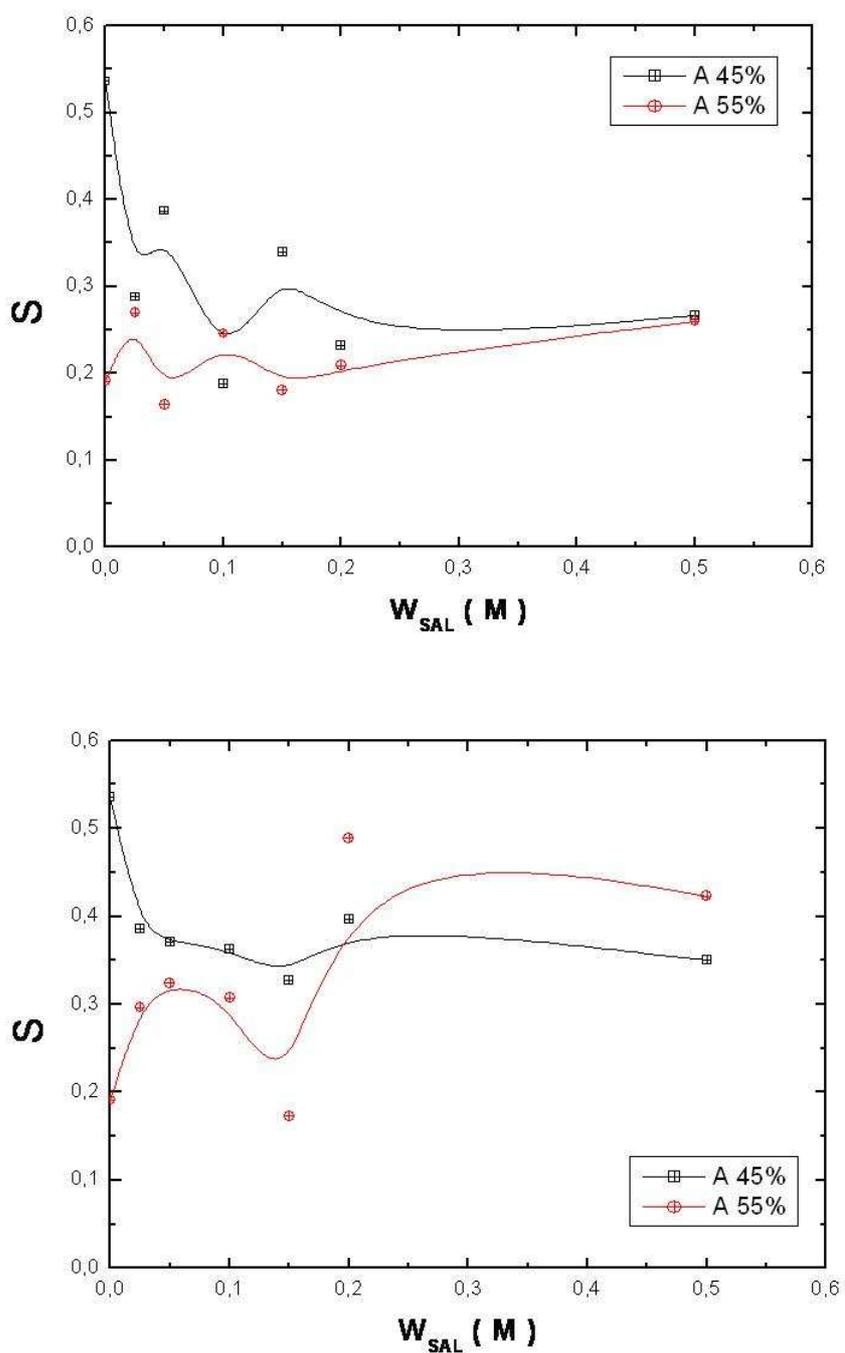


Fig. 5.31: Os gráficos representam o parâmetro de ordem em função da concentração ( $NH_4Cl$ ), para as concentrações de surfactante de 45% e 55% na transição de fase nemático-lamelar e lamelar-nemático respectivamente.

### 5.5 Análise dos resultados por refratometria para o sistema ternário (APFO/ $H_2O$ / KCl)

O estudo do sistema ternário concentrou-se na análise dos índices de refração para as concentrações fixas de surfactante de 45% e 55% (figuras 5.32 até 5.43), sendo que para algumas concentrações do sal (KCl)(0,025 M, 0,05 M, 0,1 M, 0,15 M, 0,2 M e 0,5 M) por molalidade (acrescido na solução) foram feitas as mesmas análise de índice de refração e de anisotropia óptica que o estipulado para o cloreto de amônia, devido aos dois sais se destacarem em termos de cargas iônicas dissociadas na solução, principalmente o íon ( $K^+$ ), por apresentar um tamanho muito maior que o considerado pelo íon ( $NH_4^+$ ). Permitindo uma atuação direta na formação das micelas quando a sua forma estrutural através da ação comlumbiana entre a molécula (APFO) e o íon dissociado.

A análise do índice de refração para cada concentração de sal mostra um aumento quantitativo entre o  $n_{//}$  e o  $n_{\perp}$  com o acréscimo do sal, demonstrando que os íons na solução, atuam diretamente na orientação da micela na amostra reduzindo a fase nemática e formando uma fase lamelar de bicamadas de micelas lado à lado para baixas concentrações de cloreto de potássio observado no diagrama de fase ternário(capítulo 1).

As anisotropias ópticas observadas nos gráficos (figuras 5.44 e 5.45), em função das temperaturas reduzidas aumentam com as concentrações dos sais, porém isso ocorre na baixa concentração ( $\phi_{sal} \leq 0,2M$ ) para os dois sais estudados, como observado para o cloreto de amônia seção 5.4. Para valores acima de 0,2M para cada concentração dos sais, observaram-se padrões idênticos aos obtidos para o cloreto de amônia que corresponde aos patamares ( valores constante ) de anisotropia. Na região nemática, a análise do intervalo de anisotropia nos gráficos estudados para o cloreto de potássio (KCl) na concentração de surfactante de 45% variou entre 0,0015 e 0,0020, aproximadamente, e para a concentração de 55% é de 0,0015, predicaments idêntica, pois ocorre uma dispersão na menor concentração de surfactante devido ao fato desta ser minimamente orientada na solução.

Na fase lamelar o comportamento foi similar ao analisado para o cloreto de amônia ( $NH_4Cl$ ), sendo que a anisotropia variou aproximadamente da ordem de 0,0002 a 0,0032 para a concentração fixa de 45% de surfactante e de aproximadamente da ordem 0,0005 a 0,0033 para a concentração de surfactante de 55%, mostrando aproximação dos valores das anisotropias para as concentrações de sal nas baixas temperaturas formando os patamares característicos.

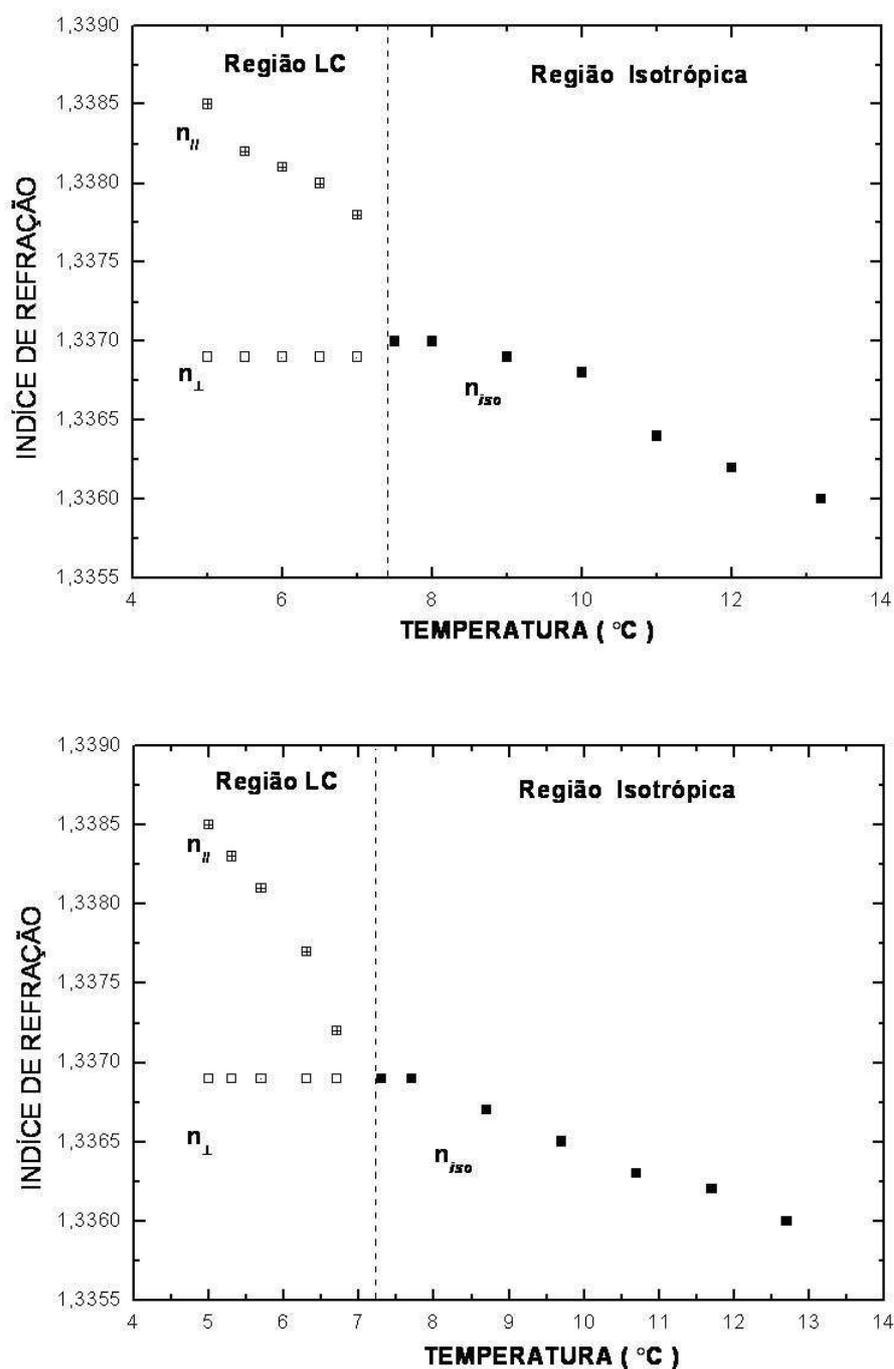


Fig. 5.32: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,025M$ ).

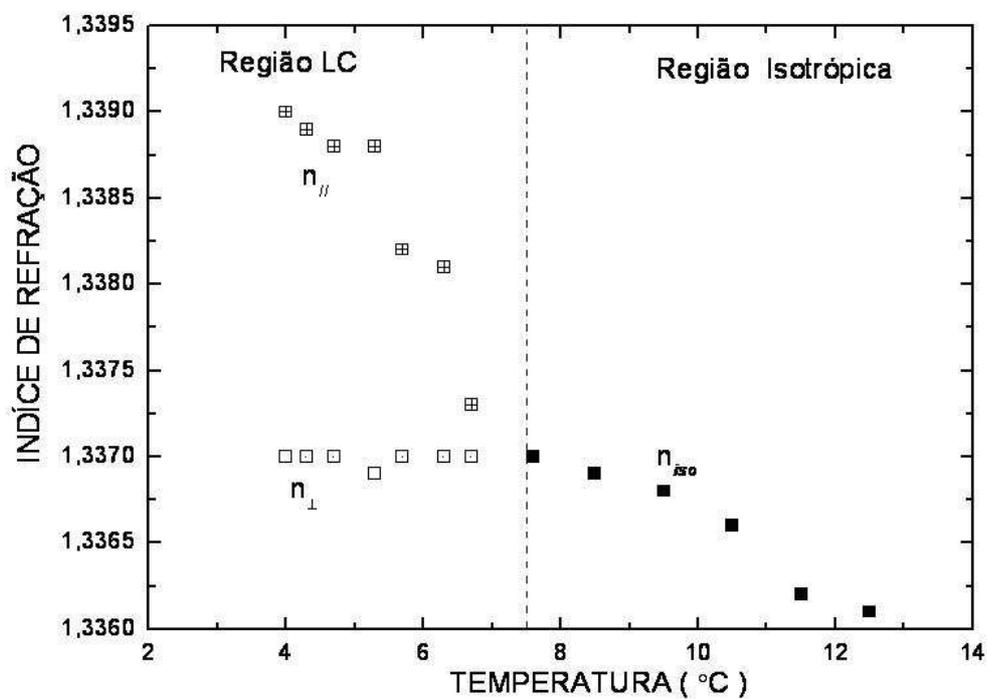
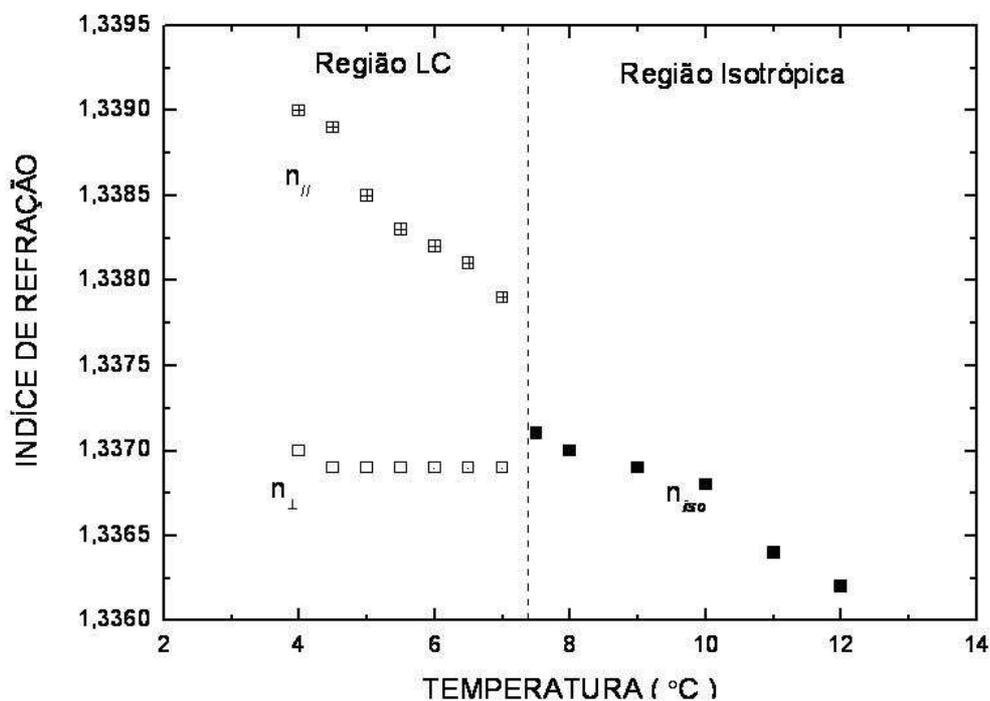


Fig. 5.33: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,05M$ ).

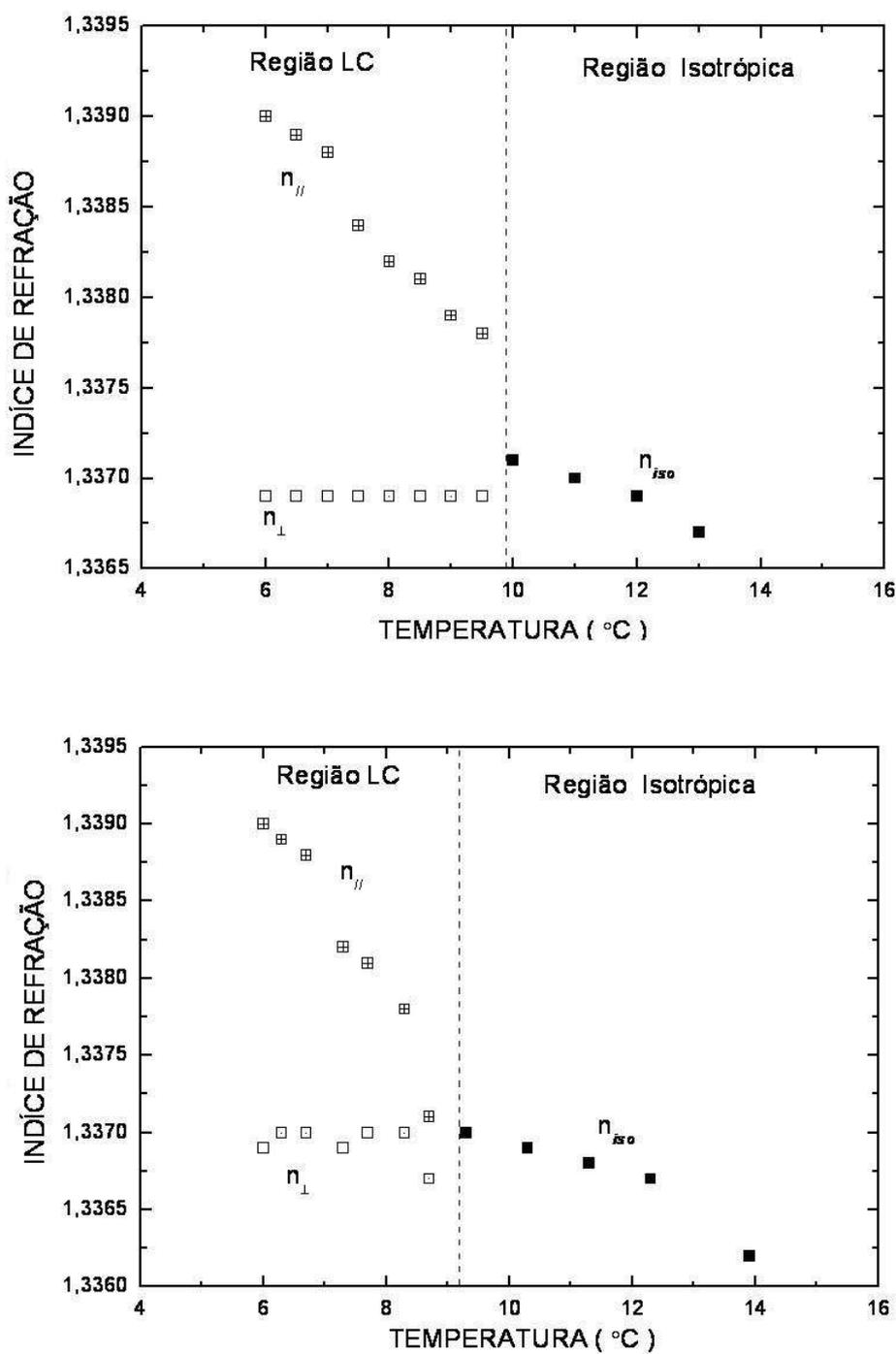


Fig. 5.34: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,1M$ ).

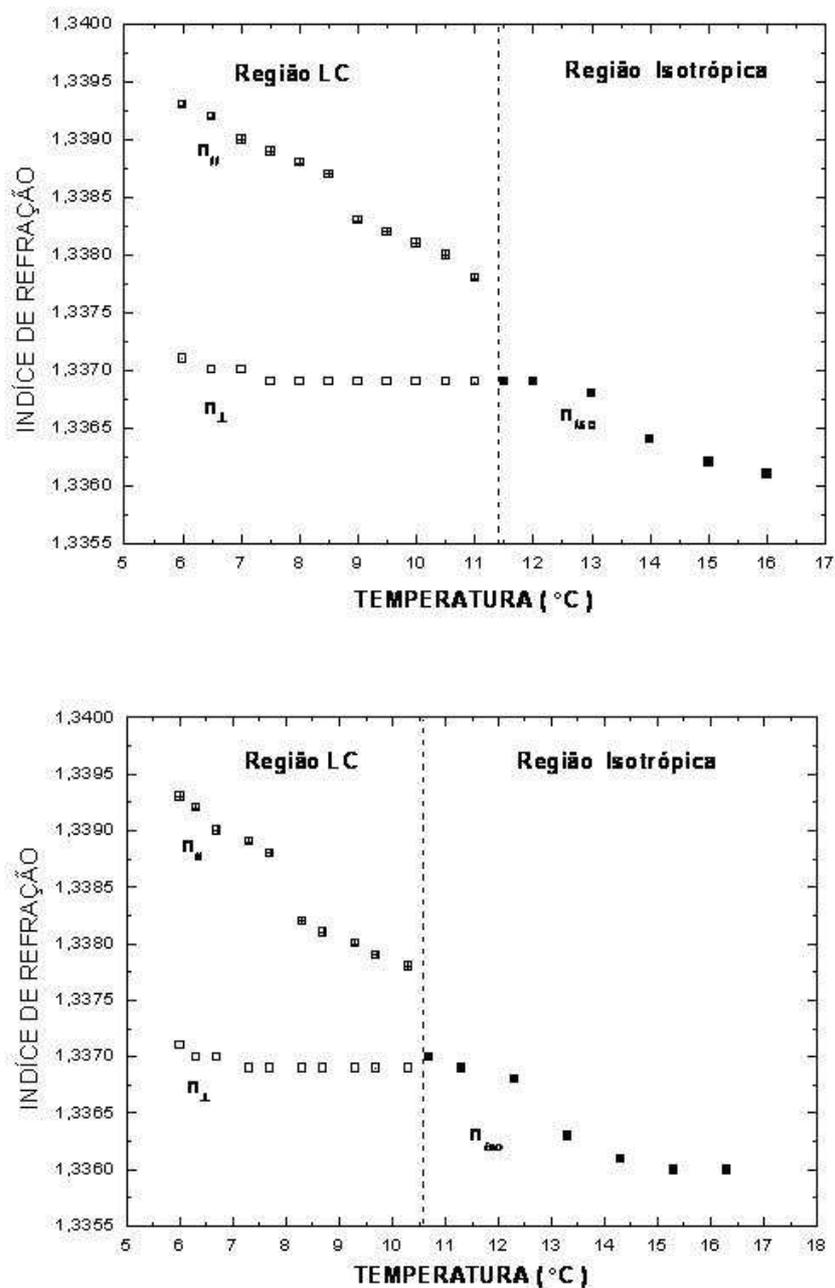


Fig. 5.35: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,15M$ ).

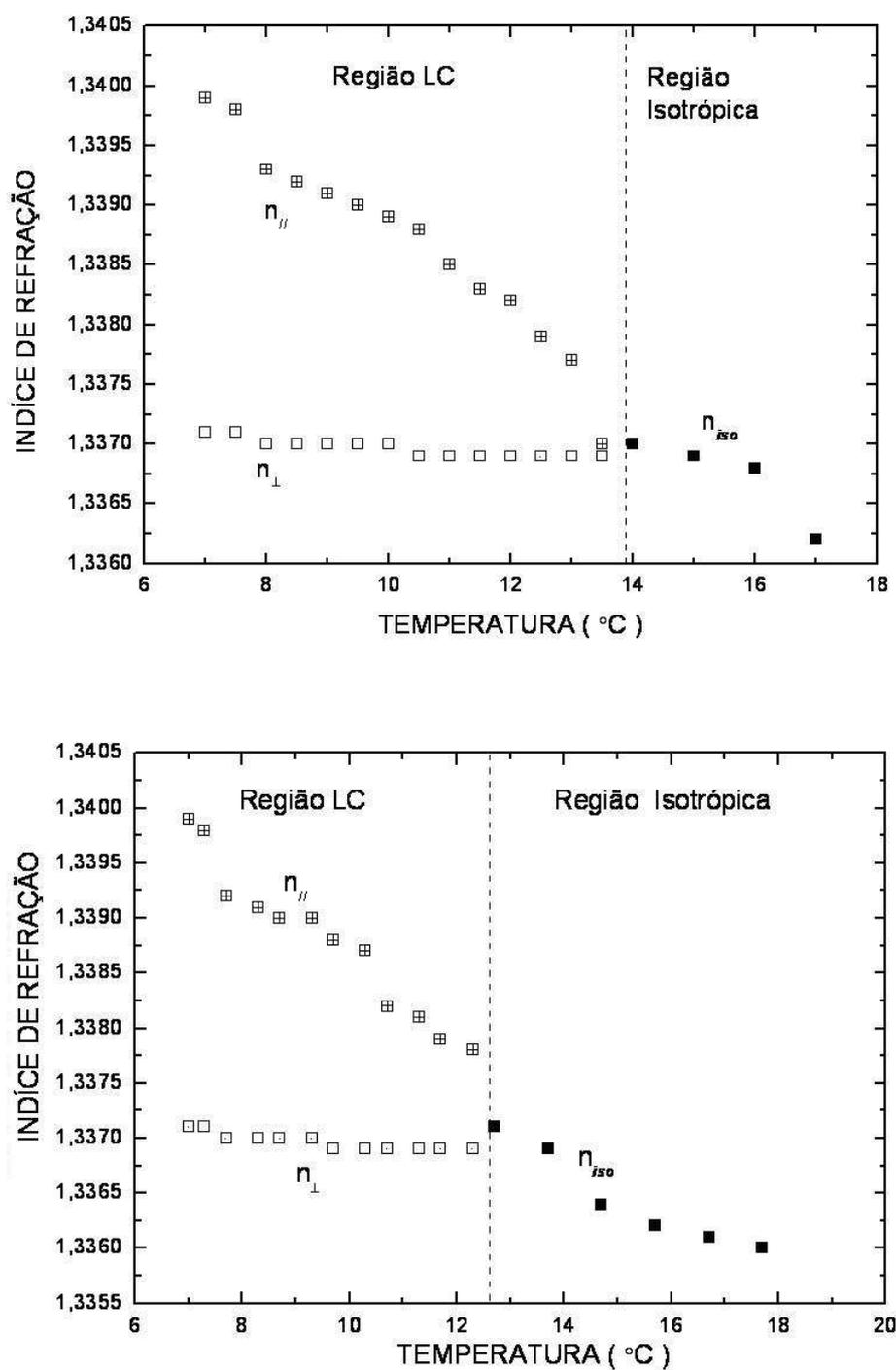


Fig. 5.36: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,2M$ ).

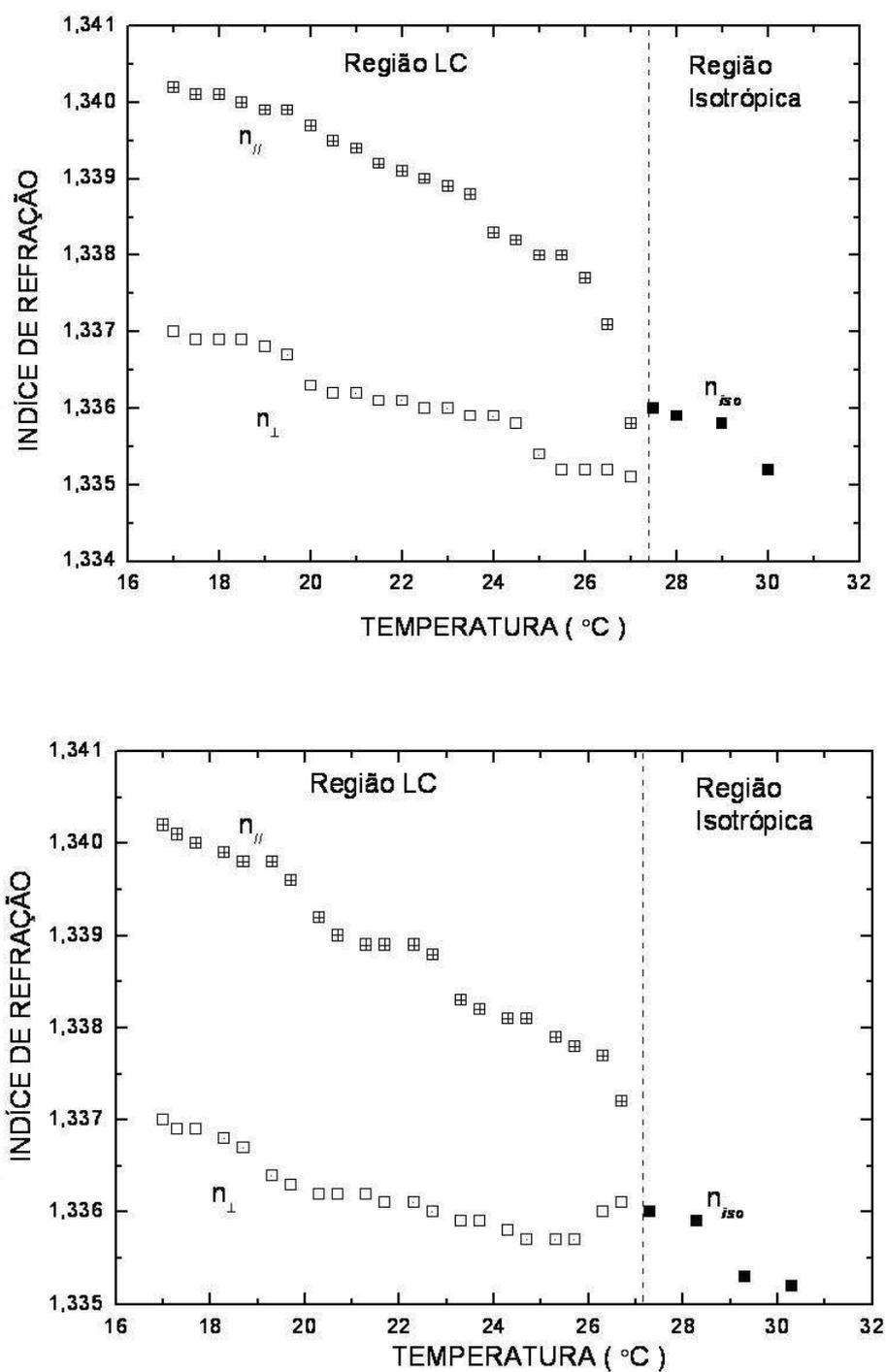


Fig. 5.37: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 45\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,5M$ ).

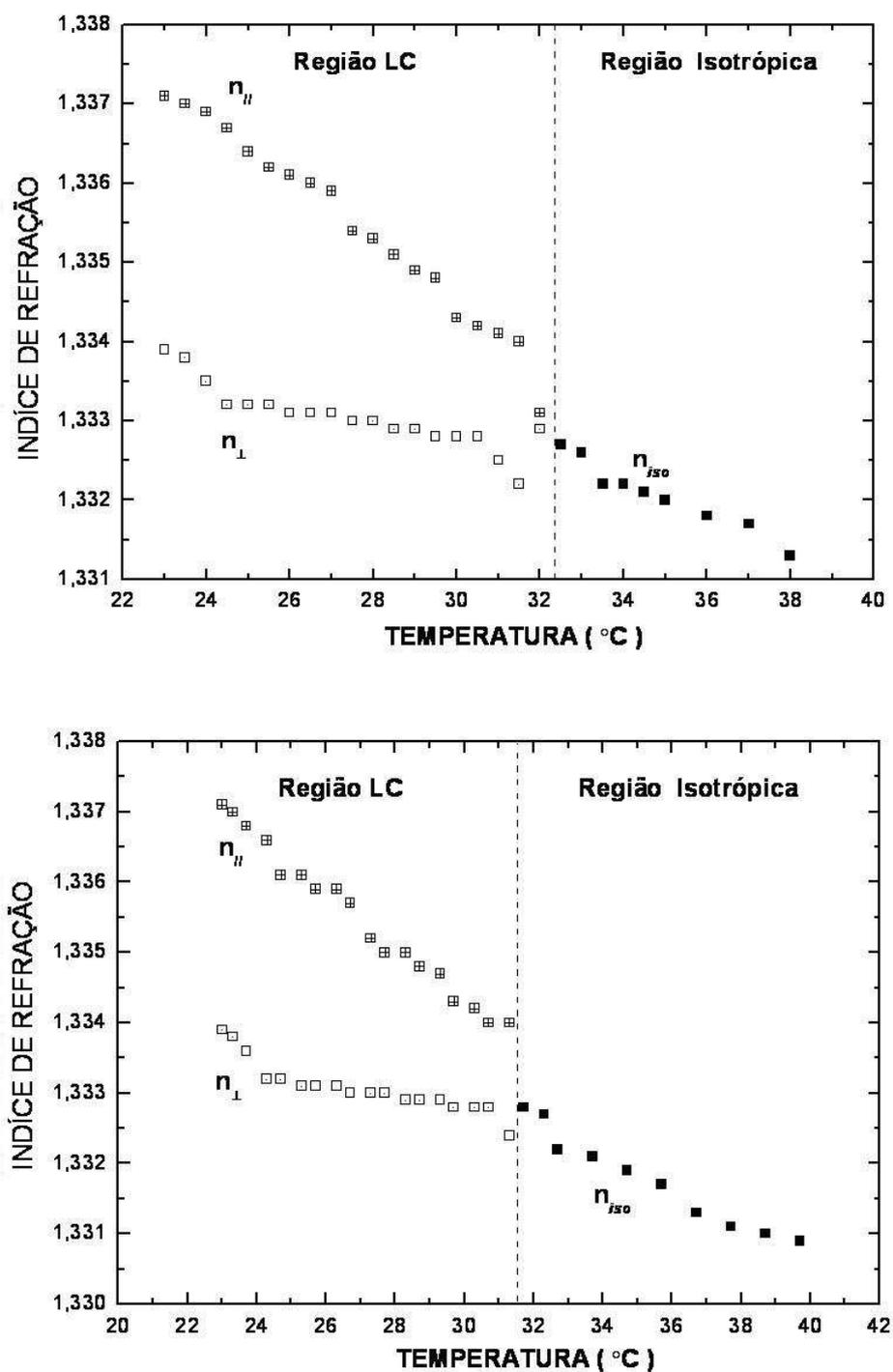


Fig. 5.38: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,025M$ ).

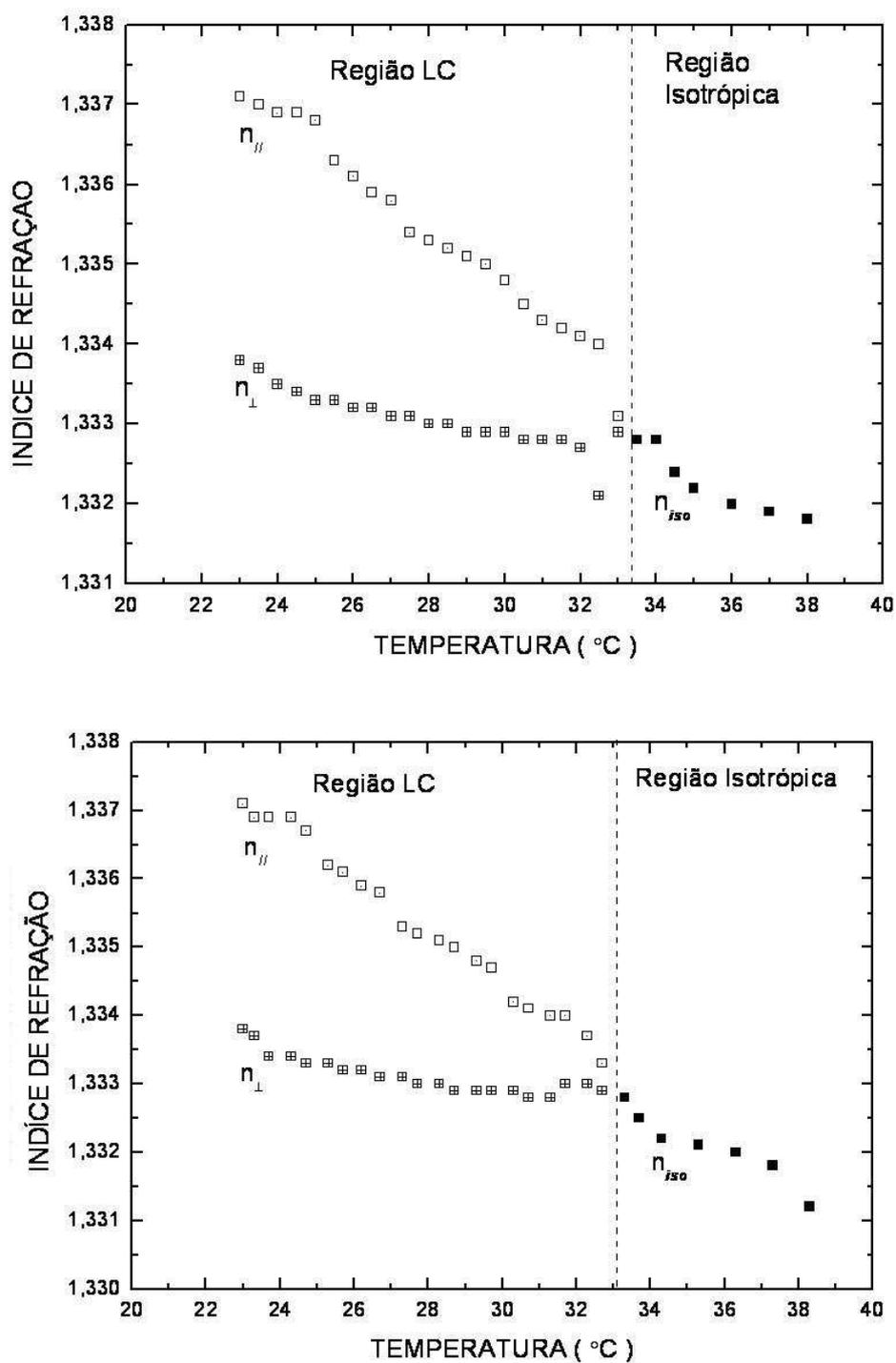


Fig. 5.39: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,05M$ ).

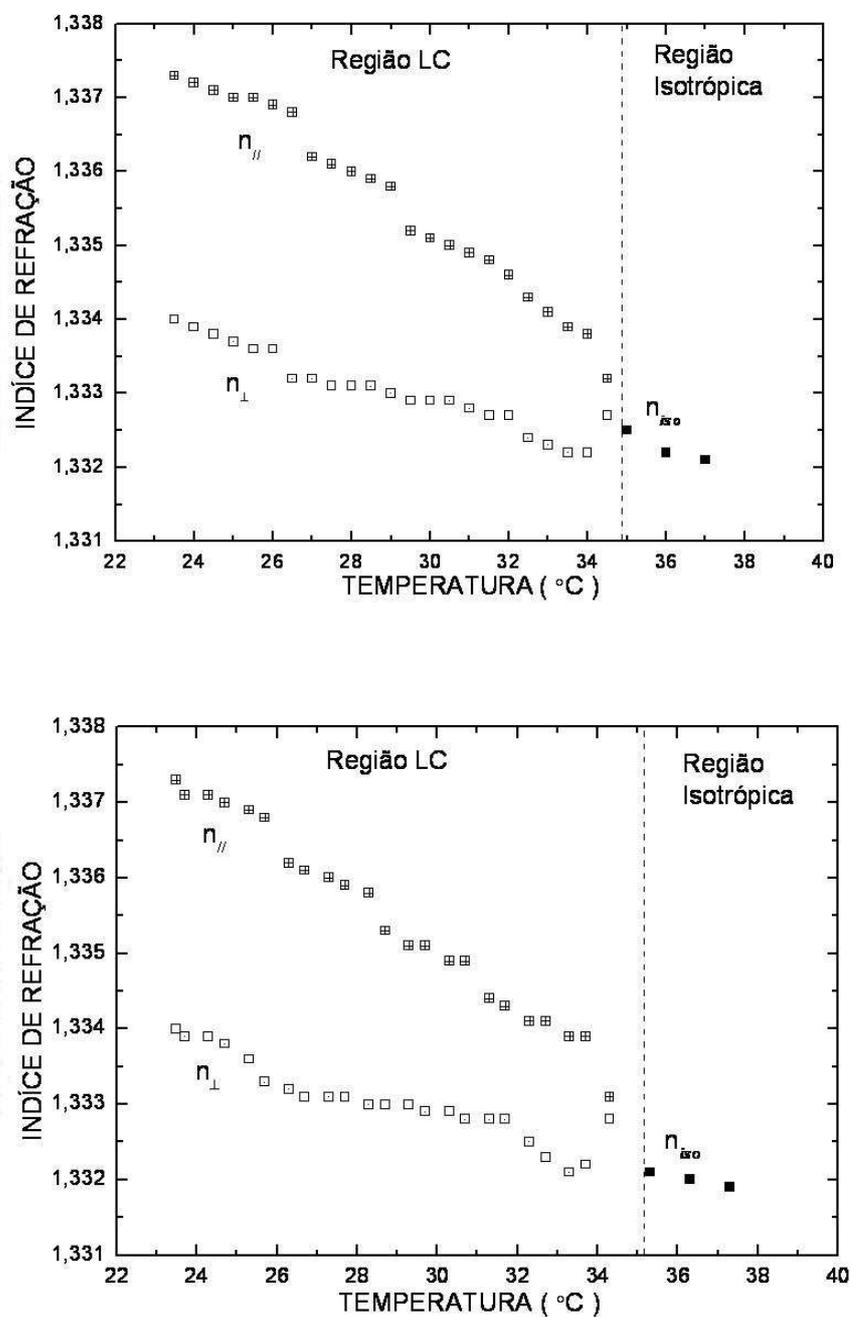


Fig. 5.40: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,1M$ ).

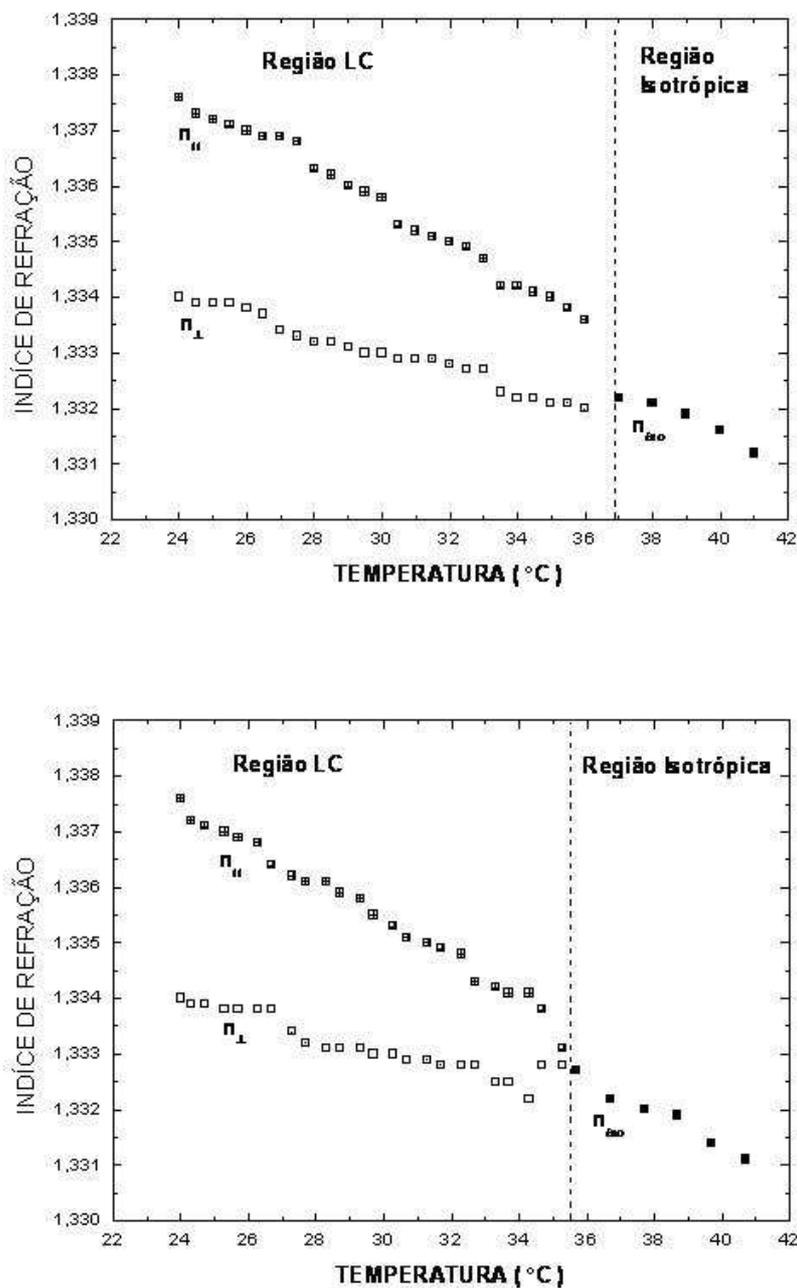


Fig. 5.41: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,15M$ ).

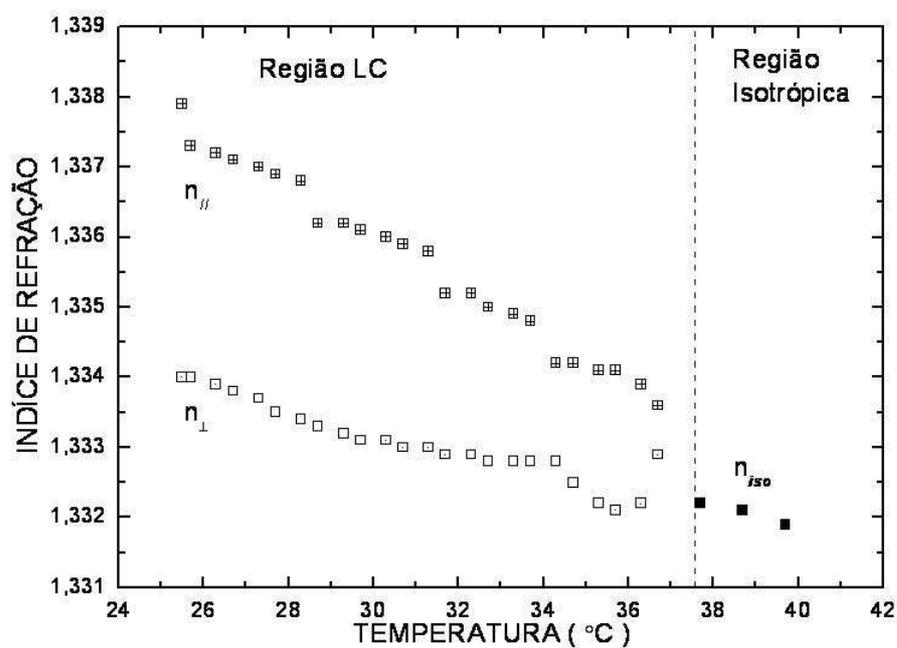
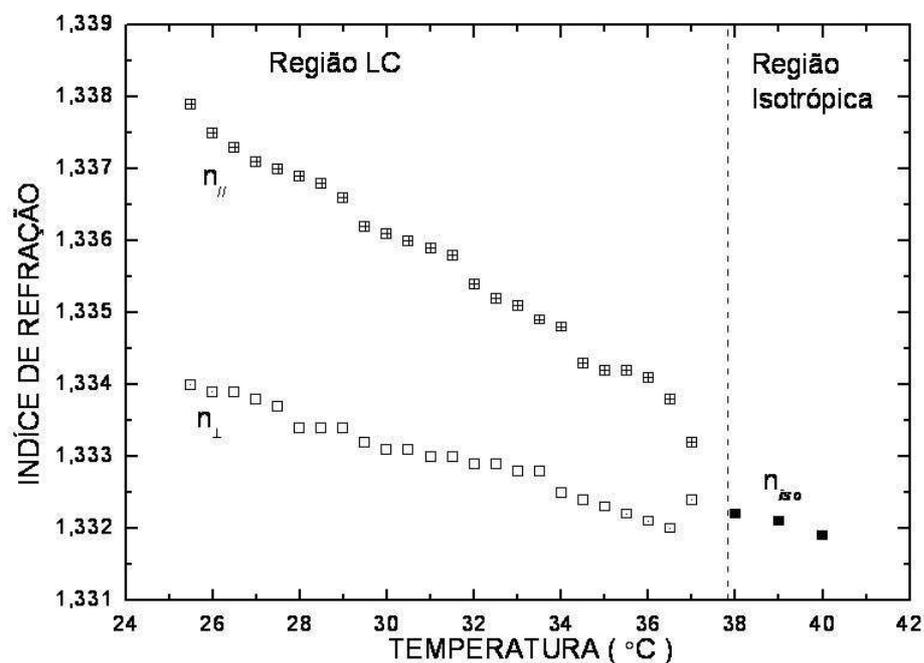


Fig. 5.42: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,2M$ ).

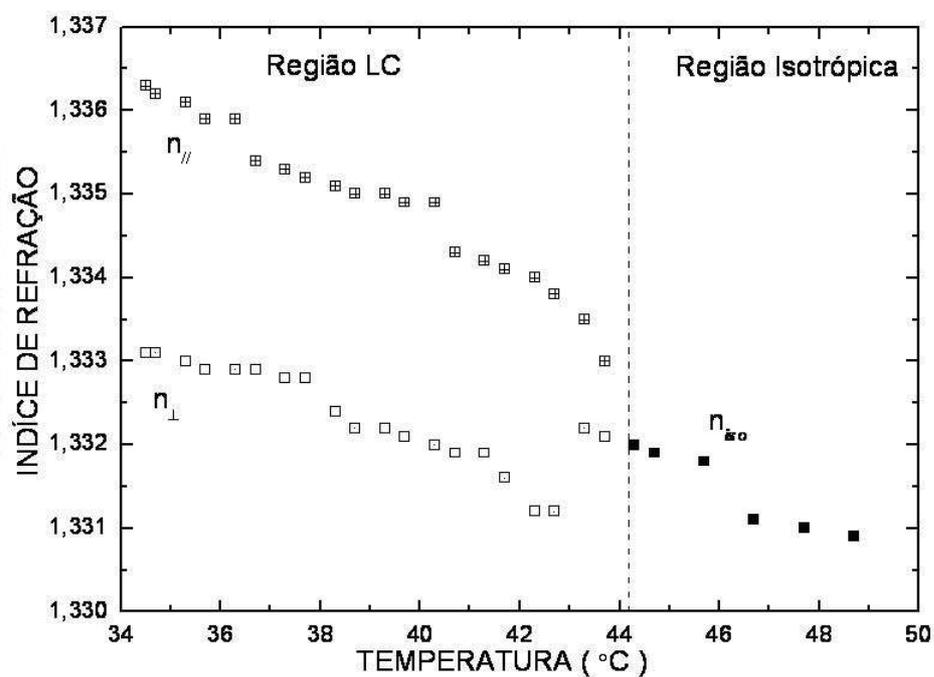
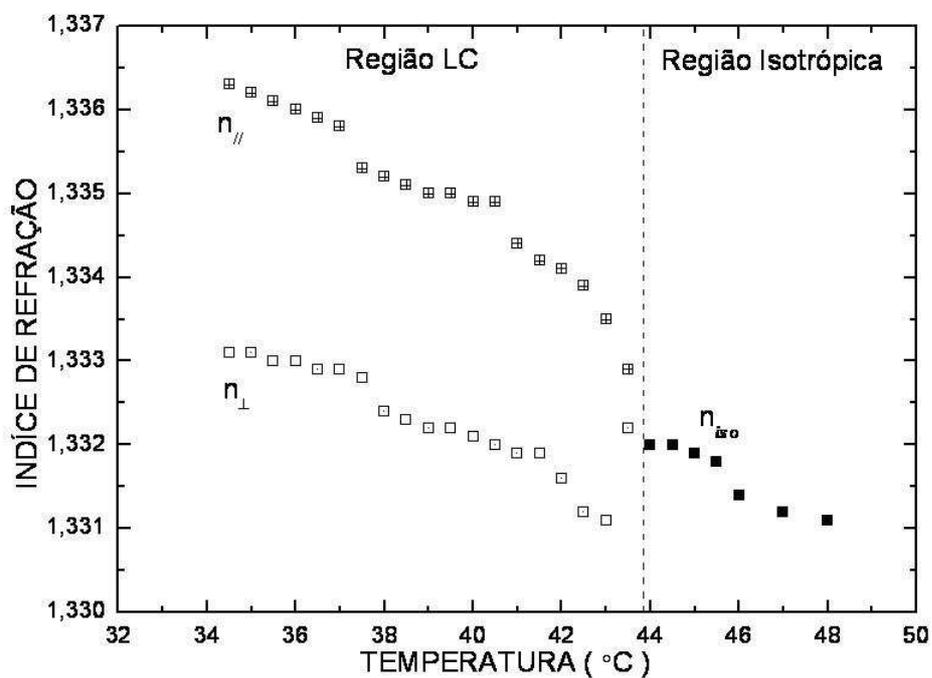


Fig. 5.43: Os gráficos representam: Superior é o índice de refração durante o resfriamento e no inferior é o índice de refração durante o aquecimento. A linha tracejada representa respectivamente a transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico, medido com microscopia óptica. ( $W_{APFO} = 55\%$  e  $\Phi_{KCl} = 0,5M$ ).

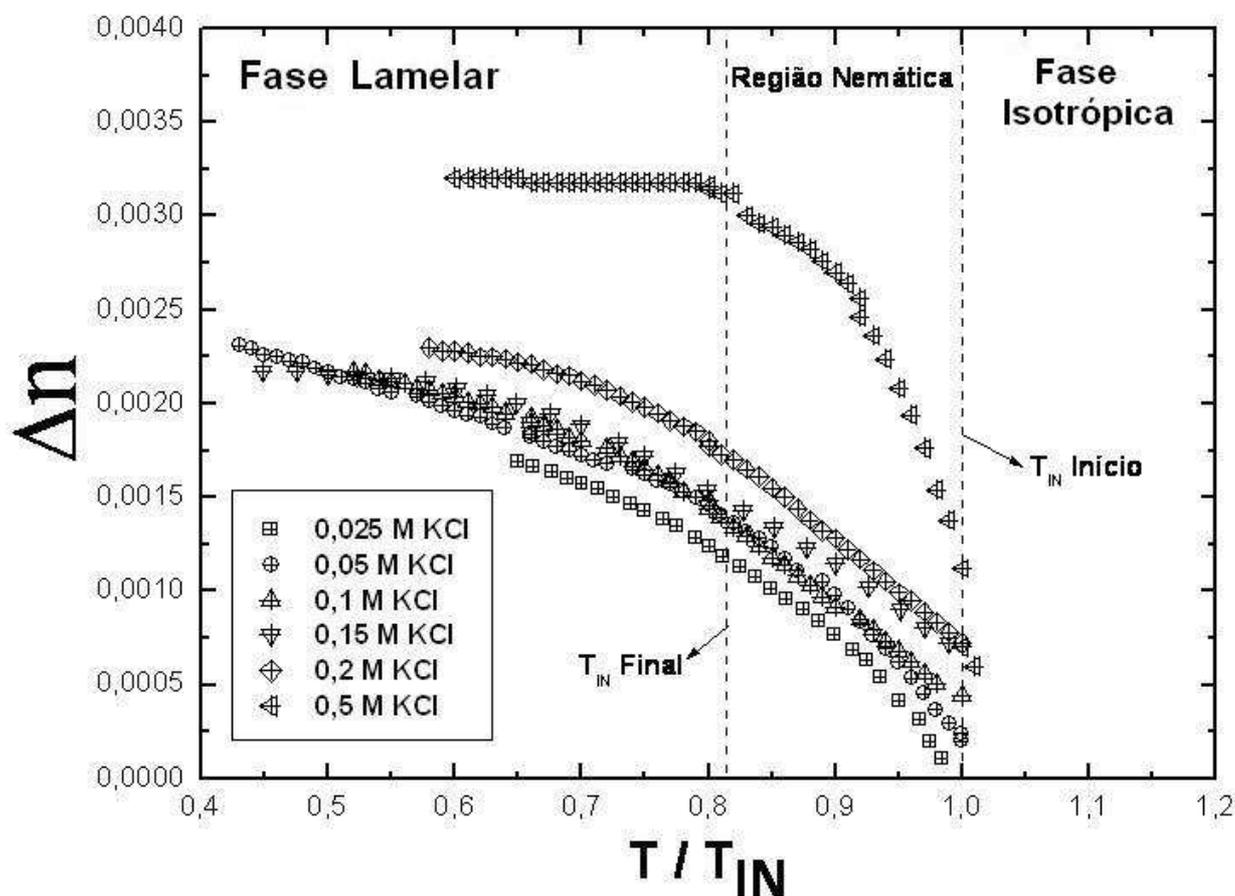


Fig. 5.44: Birrefringência óptica em função da temperatura reduzida para várias concentrações de KCl. Concentração fixa de surfactante:  $W_{APFO} = 45\%$ .

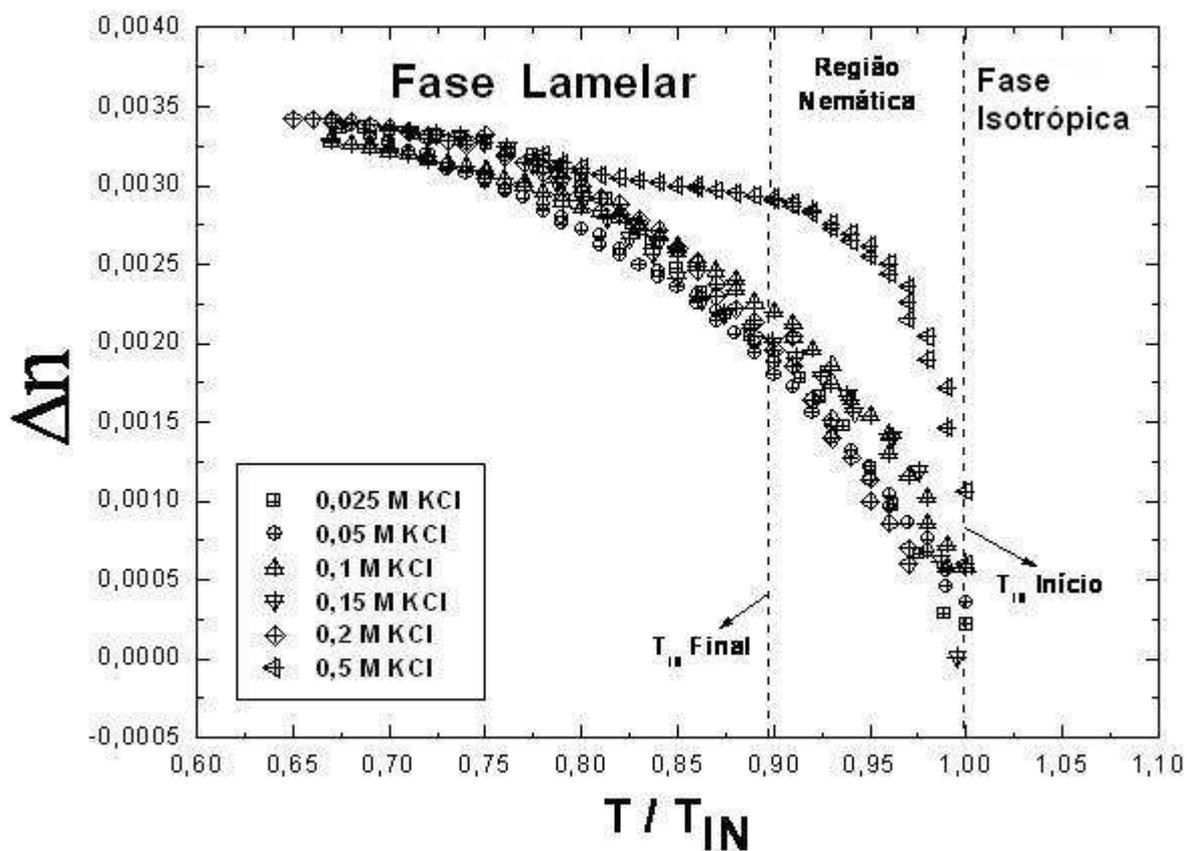


Fig. 5.45: Birrefringência óptica em função da temperatura reduzida para várias concentrações de KCl. Concentração fixa de surfactante:  $W_{APFO} = 55\%$ .

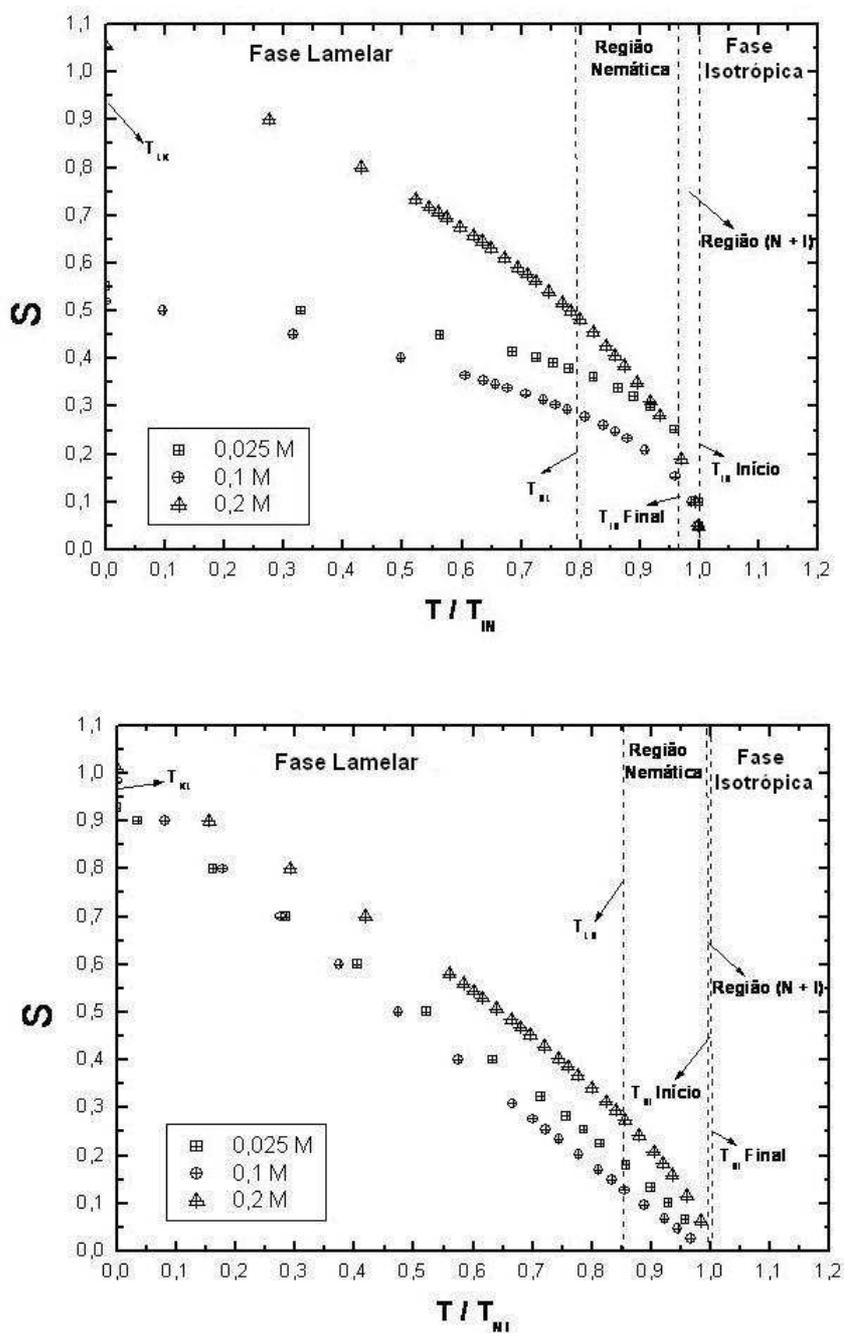


Fig. 5.46: Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando algumas concentrações de cloreto de potássio para uma concentração de surfactante 45%, durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico.

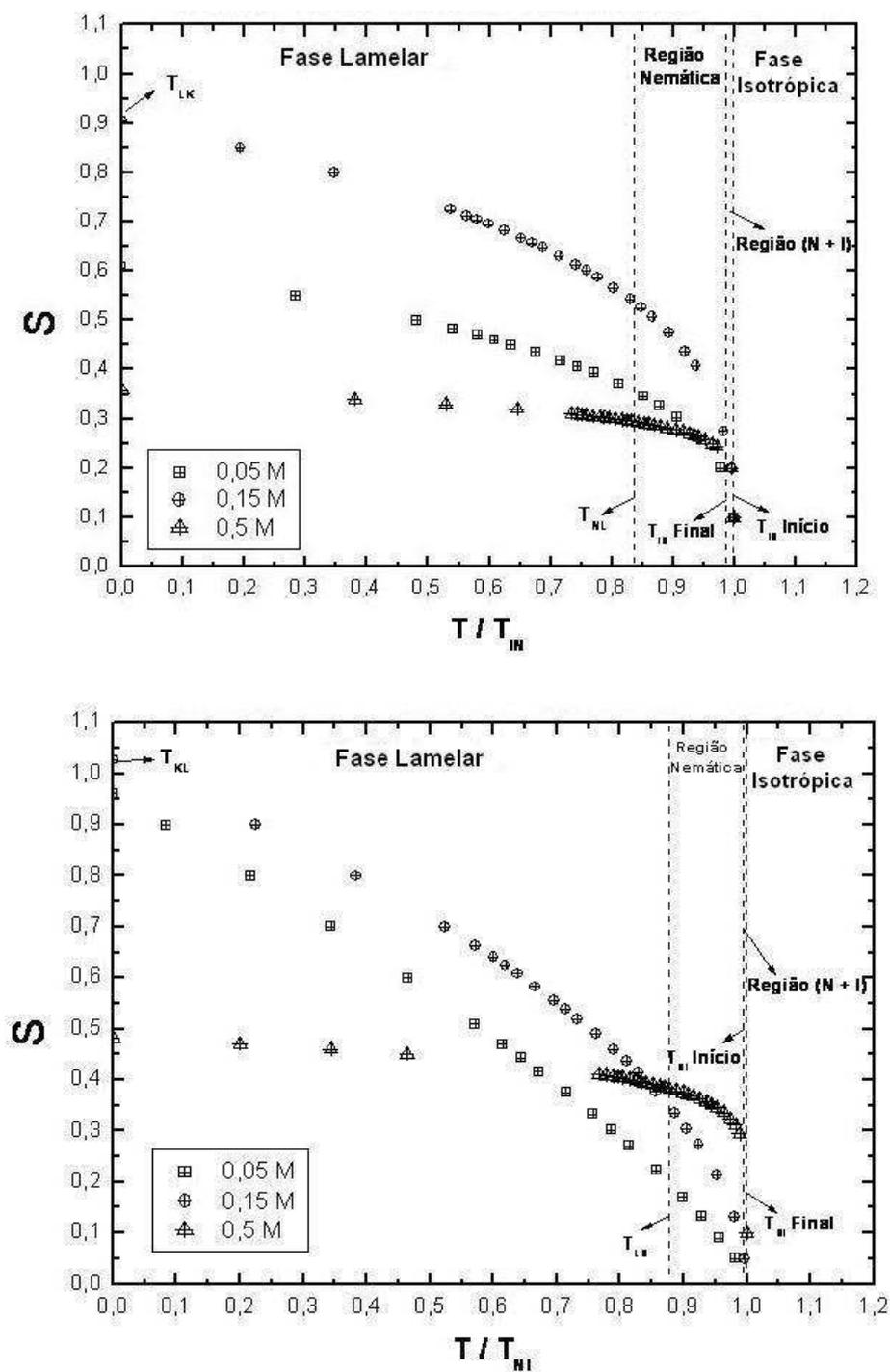


Fig. 5.47: Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando algumas concentrações de cloreto de potássio para uma concentração de surfactante 45%, durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico.

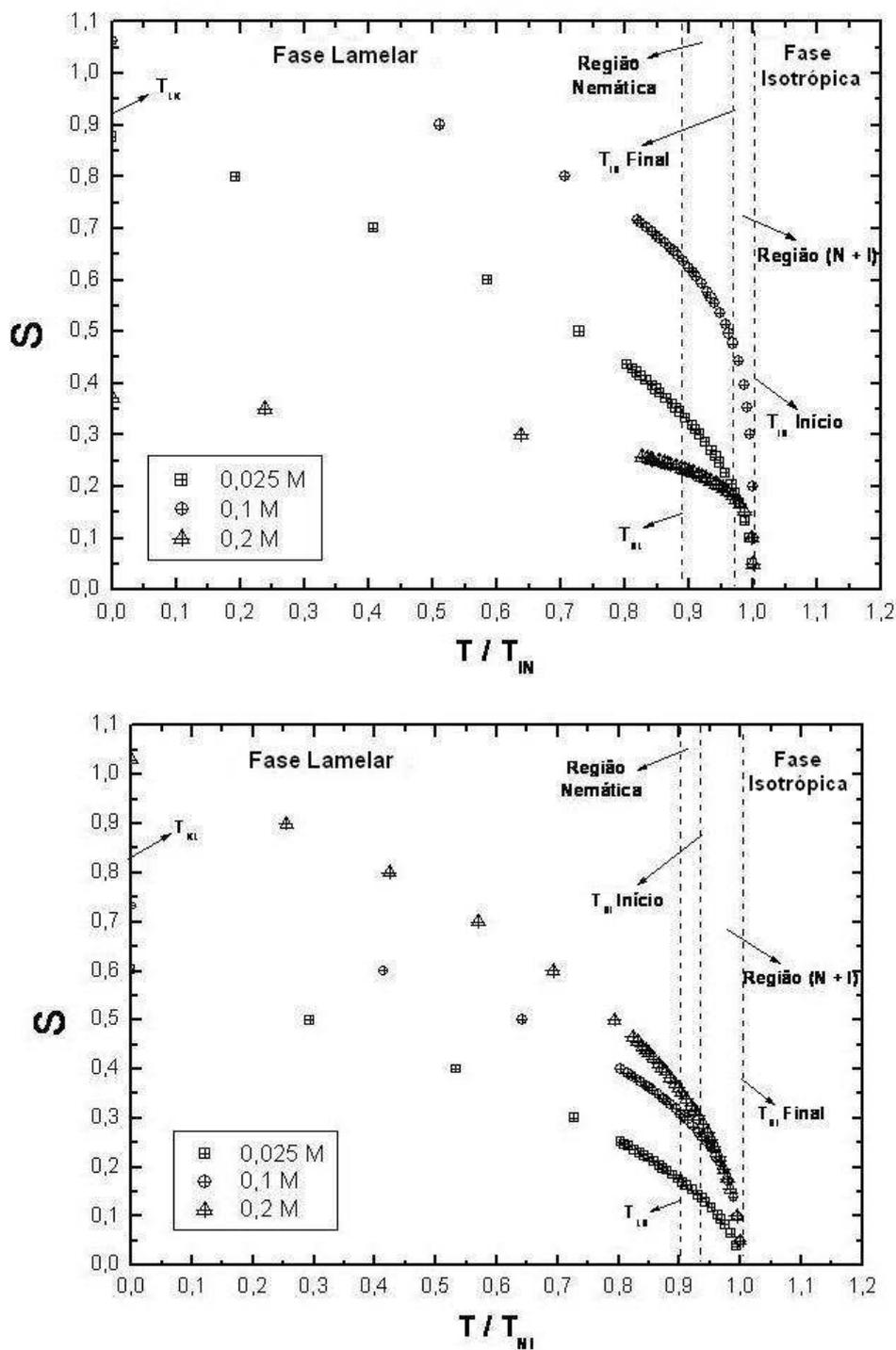


Fig. 5.48: Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando algumas concentrações de cloreto de potássio para uma concentração de surfactante 55%, durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico.

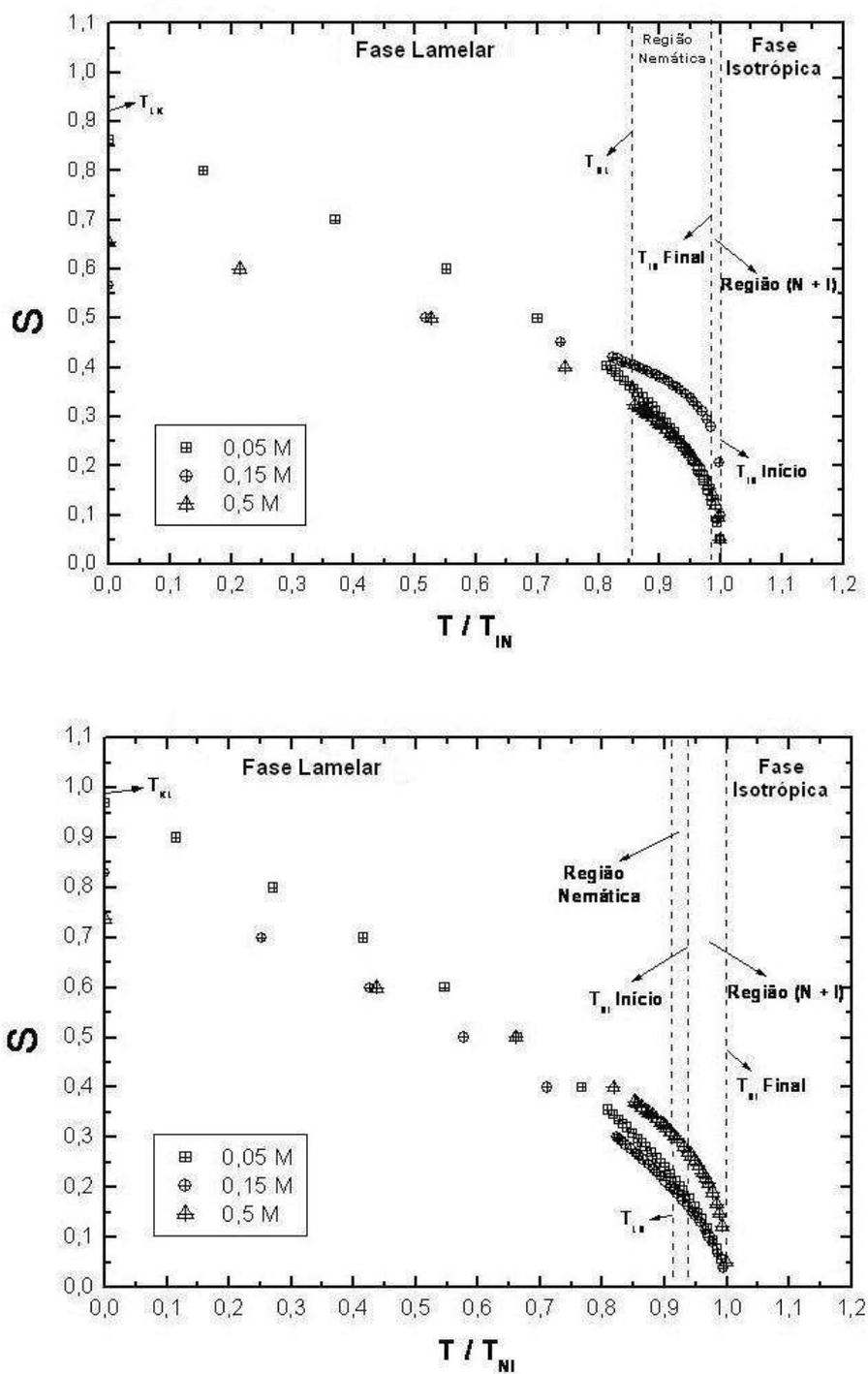


Fig. 5.49: Dependência do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida, variando algumas concentrações de cloreto de potássio para uma concentração de surfactante 55%, durante o resfriamento para o primeiro gráfico e durante o aquecimento para o segundo gráfico.

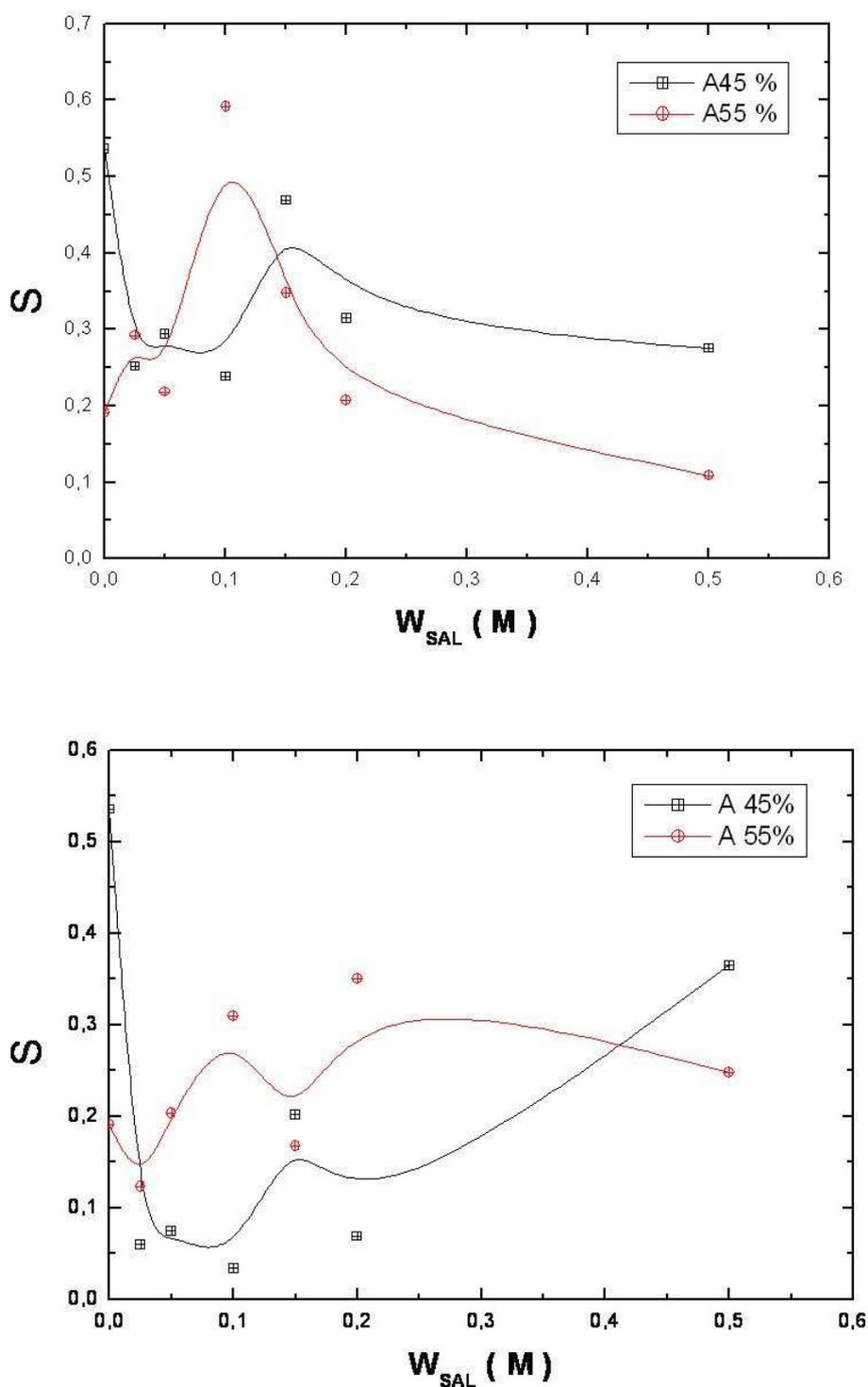


Fig. 5.50: Os gráficos representam o parâmetro de ordem em função da concentração (KCl), para as concentrações de surfactante de 45% e 55% na transição de fase isotrópico-nemático e nemático-isotrópico respectivamente.

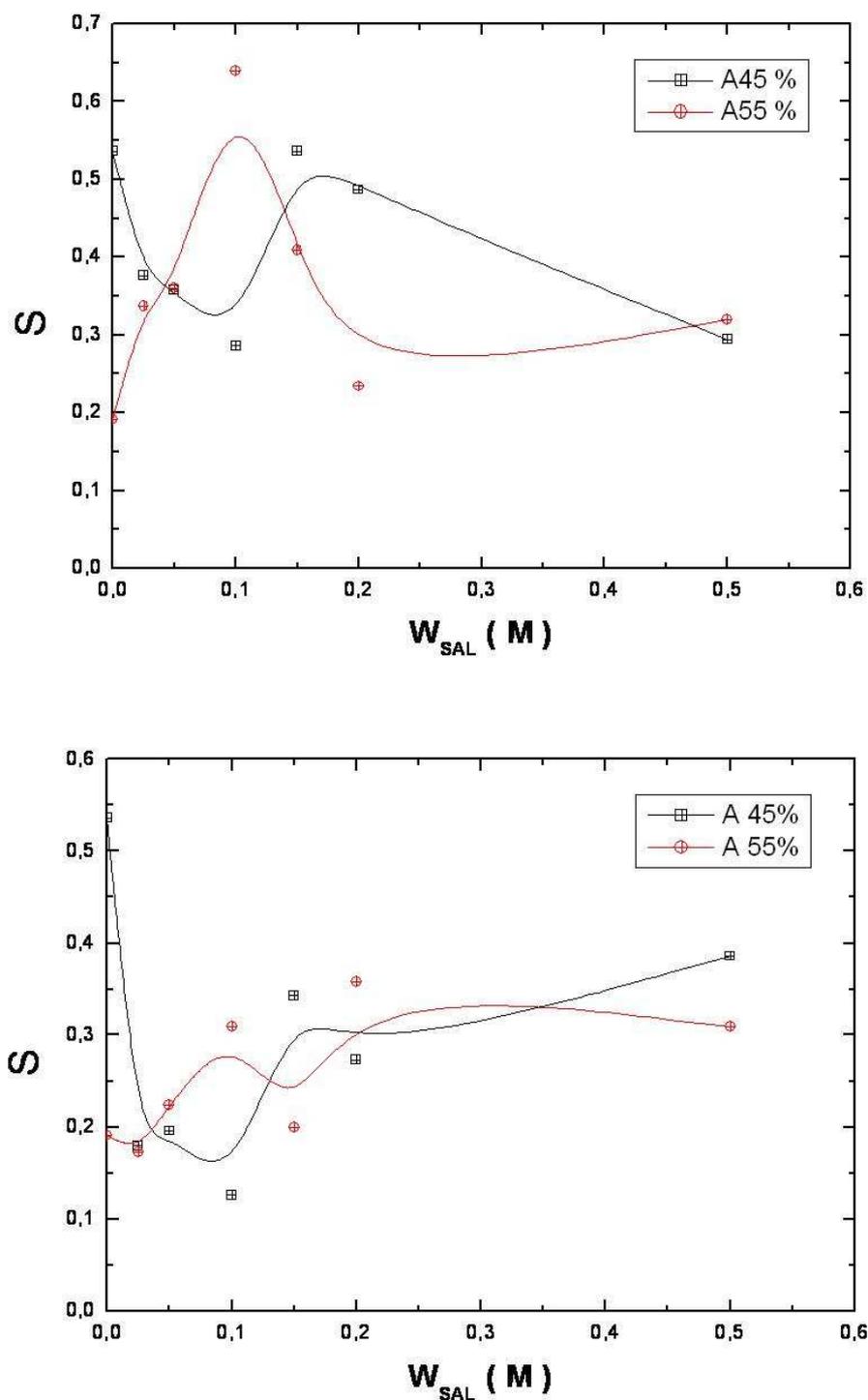


Fig. 5.51: Os gráficos representam o parâmetro de ordem em função da concentração (KCl), para as concentrações de surfactante de 45% e 55% na transição de fase nemático-lamelar e lamelar-nemático respectivamente.

## 5.6 Determinação da anisotropia óptica por transmissão com luz laser

Para alcançar essa determinação da anisotropia óptica, foi usada a técnica de transmitância óptica combinada com os dados obtidos pelo refratômetro de Abbe, a intensidade relativa de luz transmitida pelo laser incidente através da amostra, pode ser determinado usando-se a relação matemática dada pela equação 5.11,

$$\frac{I_T}{I_0} = \sin^2[2.(\theta - \alpha)]. \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right), \quad (5.11)$$

onde  $I_0$  é a intensidade de luz medida quando os eixos ópticos dos polarizadores estão posicionados paralelos entre si,  $I_T$  é a intensidade da luz transmitida que varia em função do ângulo  $\theta$  à medida em que os dois polarizadores cruzados são girados,  $\alpha$  é o ângulo de extinção,  $\delta$  o "retardo" ou seja, o deslocamento de fase máximo da luz entre diferentes polarizadores, que ocorre porque a velocidade da luz na amostra depende da orientação do campo  $\vec{E}$  em relação aos dipolos na amostra. Assim, dois feixes com diferentes polarizações apresentam uma pequena diferença de tempo para passar através da amostra.

O retardo  $\delta$  é uma quantidade que depende da espessura da amostra  $d$ , e está relacionada com a anisotropia óptica  $\Delta_n$ , através da equação:

$$\delta = \frac{2\pi.d.\Delta_n}{\lambda}, \quad (5.12)$$

sendo  $\lambda$  o comprimento de onda da luz do laser utilizado. Quando  $\theta = \alpha$ , a intensidade cai para zero e, quando  $\theta = \alpha + 45^\circ$ , a intensidade será máxima e, neste caso, a razão de  $I_T$  e  $I_0$  será dada por  $\sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)$ .

O valor absoluto de  $I_T$  é obtido levando em consideração as medidas das temperaturas de transições de fases, pode-se usar diferentes métodos, porém, será utilizado neste trabalho as medidas relativas devido a praticidade e por ser um método direto de investigação.

Como a espessura da amostra no capilar é de  $d = 3.10^{-4}$  m, o comprimento de onda do laser é de  $638,8.10^{-9}$  m e o valor da anisotropia óptica ( $\Delta_n$ ) é obtido pela diferença entre os índices de refração paralelo e perpendicular, sendo que a intensidade da luz transmitida ( $I_T$ ), e a intensidade da luz incidente ( $I_0$ ) foram conseguidos através da experiência de transmitância óptica, fixando-se o valor de  $\theta$  a aproximadamente  $75^\circ$  correspondendo ao ângulo formado ao girar os polarizadores de  $90^\circ$  em relação a posição de origem, sendo o valor mínimo de intensidade encontrado para esse ângulo. Baseado

neste valores medidos pode-se definir o valor do retardamento  $\alpha$ . Varia somente a razão das intensidades  $I_T$  e  $I_0$  com a temperatura.

$$\Delta_n = A' \arcsin\left(\sqrt{\frac{I_T}{I_0}} \cdot B'\right) \text{ , onde A' e B' são constantes} \quad (5.13)$$

$$A' = \frac{\lambda}{\pi \cdot d} \text{ , e} \quad (5.14)$$

$$B' = \frac{1}{(\sin[2 \cdot (\theta - \alpha)])} = 1 \text{ , considerando } \theta - \alpha = 45^\circ \quad (5.15)$$

Portanto o valor da anisotropia  $\Delta_n$ , pode ser relacionado com a temperatura através da técnica de transmitância de luz. Utiliza-se dois tipos de porta amostra, como mostra a figura 5.52 um a  $0^\circ$  e outro a  $45^\circ$ , utilizou-se dois tipos de portas-amostras conforme mostra a figura 5.52: 1) um foi posicionado de tal maneira que o feixe de luz laser incide perpendicularmente à superfície plana do capilar retangular e 2) o outro posicionado de maneira que a incidência do feixe de luz faz um ângulo de  $45^\circ$  com a superfície plana do capilar contendo as amostras. O porta-amostras preparado para incidência perpendicular foi usado em amostras não-orientadas ou parcialmente orientadas em ambas fases, nemática e lamelar. Neste caso se o capilar fosse posicionado perpendicularmente ao feixe de luz, então a intensidade de luz transmitida seria nula, não havendo distinção, com a intensidade transmitida na fase isotrópica.

Os gráficos mostrados nas figuras 5.53 e 5.54 representam as intensidades relativas transmitidas em função das temperaturas reduzidas calculadas na temperatura de transição de fase nemático-isotrópico durante o processo de aquecimento. Os gráficos 5.55 e 5.56 corresponde a anisotropia óptica em função da temperatura reduzida, demonstrando a relação entre as duas técnicas analisadas neste capítulo, que será amplamente discutido no seção 5.8.

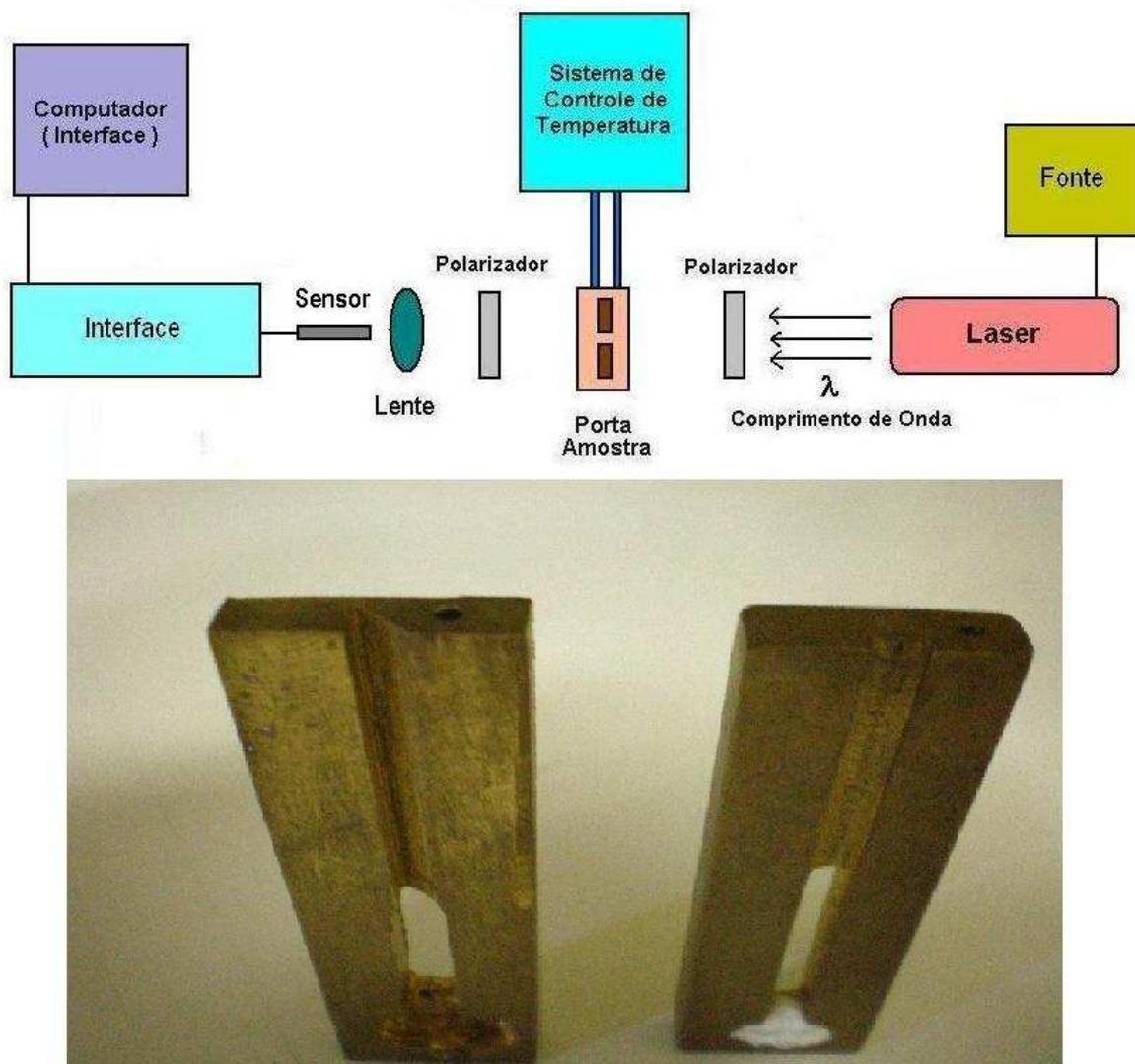


Fig. 5.52: As figuras representam na parte superior: Diagrama esquemático do experimento da intensidade de luz e na parte inferior: Porta amostra para capilar retangular com caimento de  $45^\circ$  e  $0^\circ$ , respectivamente.

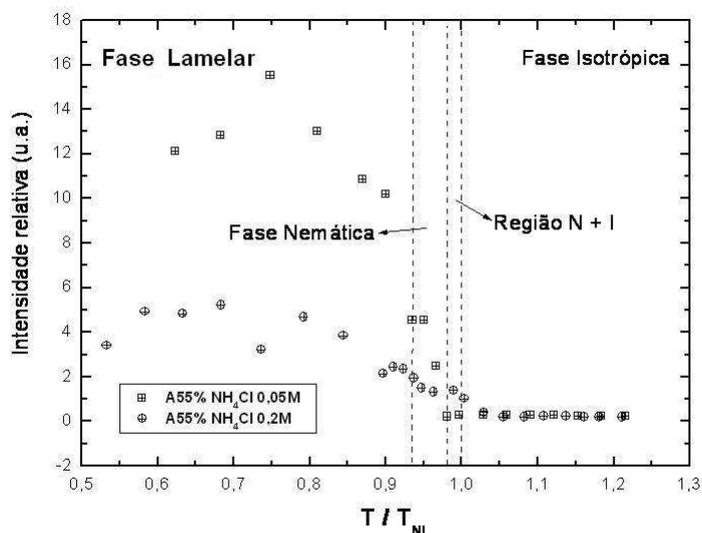


Fig. 5.53: Gráfico da intensidade luminosa relativa,  $I_T$ , em função da temperatura reduzida ( $T/T_{NI}$ ), para a concentração de APFO de 55% e concentração de  $NH_4Cl$  de 0,05M e 0,2M. Capilar colocado no porta-amostra com inclinação de  $45^\circ$  em relação ao feixe incidente do laser.

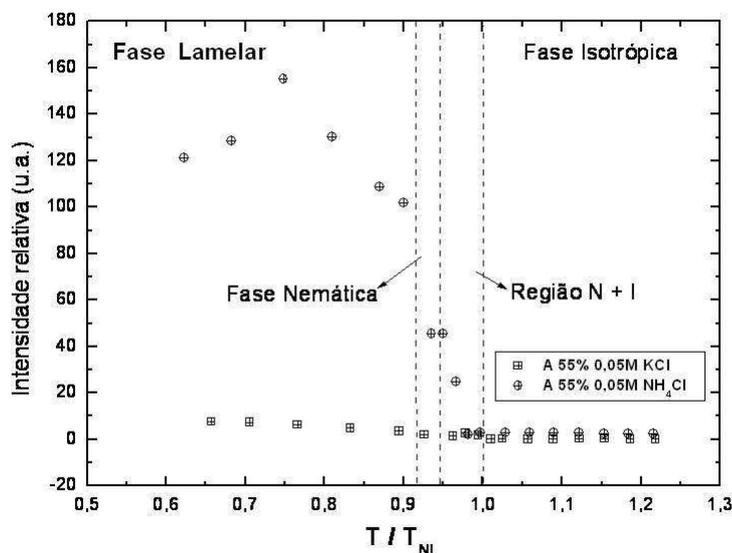


Fig. 5.54: Gráfico da intensidade luminosa relativa,  $I_T$ , em função da temperatura reduzida ( $T/T_{NI}$ ), para a concentração de APFO de 55% e concentração de 0,05M de  $NH_4Cl$  e KCl. Capilar colocado no porta-amostra com inclinação de  $45^\circ$  em relação ao feixe incidente do laser.

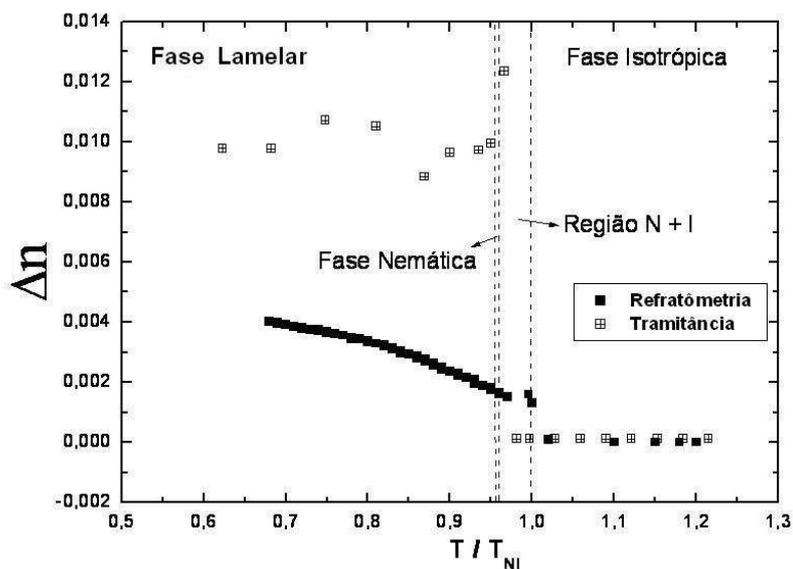


Fig. 5.55: Gráfico representando anisotropia pela temperatura reduzida para concentração fixa de APFO de 55% e 0,05M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , por comparação das duas técnicas estudadas de refratometria e tramitância durante o resfriamento.

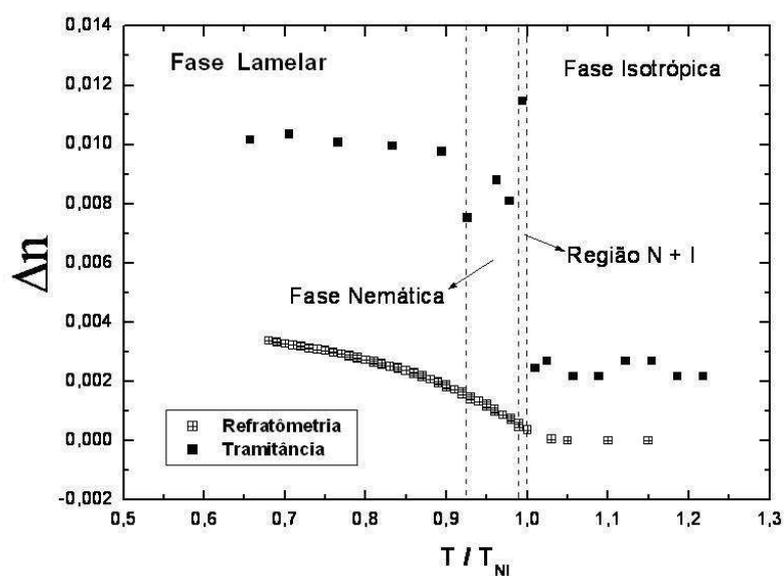


Fig. 5.56: Gráfico representando anisotropia pela temperatura reduzida para concentração fixa de APFO de 55% e 0,05M de  $\text{KCl}$ , por comparação das duas técnicas estudadas de refratometria e tramitância durante o aquecimento.

## 5.7 Determinação da turbidez por transmissão com luz laser

A turbidez de uma amostra de água é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la (esta redução se dá por absorção e espalhamento, uma vez que as partículas que provocam turbidez nas águas são maiores que o comprimento de onda da luz branca), devido à presença de partículas coloidais (micelas). Quanto maior o espalhamento, maior será a turbidez, sendo que nessas amostras, por se apresentarem em tamanhos diferentes, variando desde partículas maiores ( $> 1 \mu\text{m}$ ), até as que permanecem em suspensão por muito tempo, como é o caso das partículas coloidais ( $10^{-6}\text{m} < \text{partículas coloidais} < 10^{-8}\text{m}$ ). É necessária uma distinção entre matéria suspensa, que precipita rapidamente chamada sedimento, e aquela que precipita vagarosamente, que provoca a turbidez. Baseado neste princípio, investigaremos nesta seção, o grau de mobilidade de agregados micelares em amostras, com diferentes concentrações dos sais  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{KCl}$  [34]-[36].

Os valores são expressos, normalmente, em unidades para o Sistema Internacional  $\text{m}^{-1}$  (de turbidez - UNT), ou em  $\text{mg/l}$  de  $\text{SiO}_2$  (miligramas por litro em sílica). As três escalas padrões são: 0 - 20, 0 - 200 e 0 - 1.000 UNT's sendo que, na escala de 0 - 20, a resolução é de 0,01 UNT. Porém, como foi usado uma técnica diferente da usual a escala será de ( $\text{m}^{-1}$ ), que corresponde, ao tanto de penetração de luz na amostra (Jackson Unidade de Turbidez).

A propriedade das partículas de forma, cor, refletividade e a quantidade corpúsculo são relevantes para uma correlação entre a turbidez e o total de sólido suspenso na solução aquosa (TSS); a luz desviada por essas partículas permite definir a maneira como elas se deslocam no fluido (água). O detector medirá uma maior intensidade de luz quanto menor for a turbidez após uma transição de fase, podendo então utilizar esse método para definir as fases na amostra pelo grau de dificuldade, que se apresenta pela passagem da luz pela amostra. Portanto a turbidez no capilar corresponde ao negativo da razão do logaritmo natural das intensidades medidas ( $I_T/I_0$ ) pela espessura da amostra (d) ou caminho óptico que o feixe de luz atravessará, sendo dada pela equação 5.16:

$$\tau = -\frac{\ln \frac{I_T}{I_0}}{d} \quad (5.16)$$

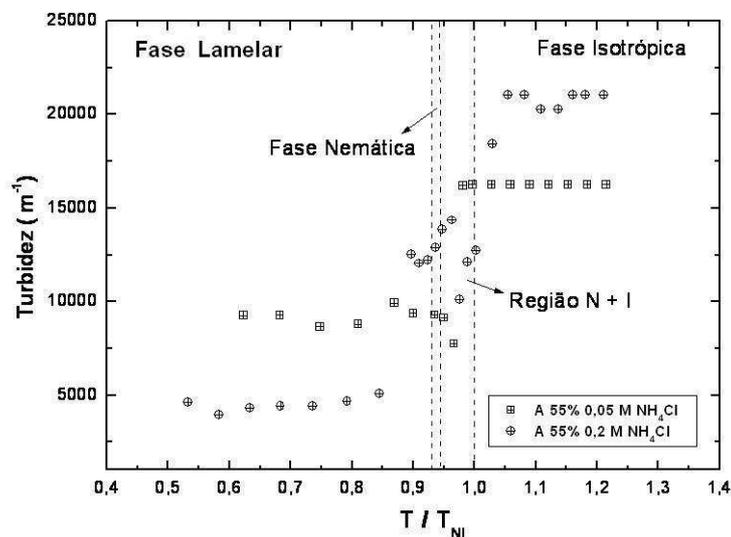


Fig. 5.57: Gráfico representando a turbidez em função da temperatura reduzida para concentração de surfactante de 55% e concentrações NH<sub>4</sub>Cl 0,05M e 0,2M, no sentido do aquecimento, sendo o capilar colocado no porta-amostra de 45° em relação ao feixe de luz incidente.

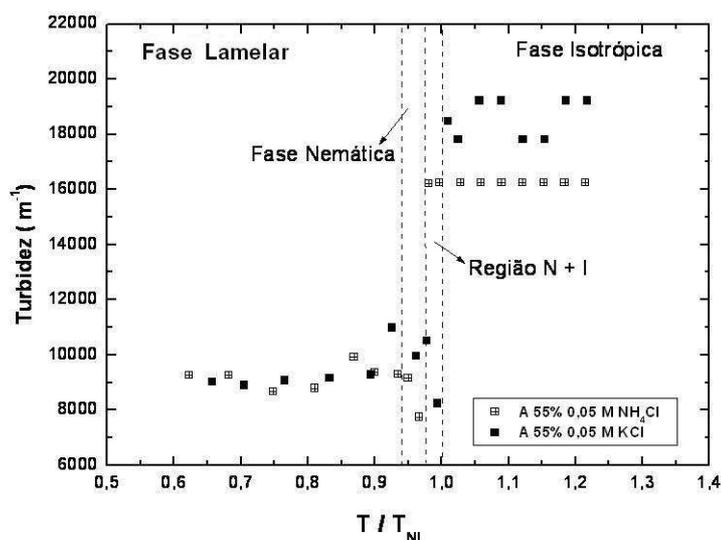


Fig. 5.58: Gráfico representando a turbidez em função da temperatura reduzida para concentração de surfactante de 55% e concentração fixa de NH<sub>4</sub>Cl e KCl 0,05M, no sentido do aquecimento, sendo o capilar colocado no porta-amostra de 45° em relação ao feixe de luz incidente.

## 5.8 Discussões dos resultados por refratometria

A análise do parâmetro de ordem para sistema ternários implica na atuação dos íons monovalentes fortes sobre as camadas externas da micela, assim como, sua forma estrutural e conseqüentemente atuando diretamente na orientação micelar ao longo de um eixo preferencial fixo, quando a luz monocromática atravessa a solução no refratômetro, para cada fase estudada pode-se definir os padrões do comportamento das micelas, quando orientação nas amostras elaboradas para os sistemas binário e ternário.

Foram feitos estudos variando as mesma concentrações de cloreto de amônia ( $NH_4Cl$ ), visto no seção 5.2 para concentrações conhecidas de 45% e 55% de APFO, houve um rigoroso controle na temperatura, justamente para poder definir as regiões do diagrama de fase de interesse a variação, deste parâmetro termodinâmico em função da anisotropia entre os índices de refração extraordinário e o ordinário, porém uma pequena região de coexistência de fase se formou entre as fases nemática e isotrópica (N + I), correspondendo aos pequenos valores de anisotropia e de parâmetro de ordem, que variou de zero (sem orientação preferencial) até um valor obtido dos gráficos que depende da concentração de cloreto de amônia ( $NH_4Cl$ ) que é de 0,025M, 0,1M e 0,2M para concentração fixa de 45% APFO houve uma pequena diferença entre a subida e a descida da temperatura, que para os dois casos é próximo do valor de 0,4 para o parâmetro de ordem (S), pois para essa concentração de surfactante o valor esperado é o aproximado ao encontrado pela teoria de Maier-Saupe ( $S_{NI}=0,4292$ ), sendo melhor observado no gráfico 5.5. Demonstrando que para transição do nemático para isotrópico, foi maior devido a grande ordenação das micelas ao longo da linha de transição, observado no diagrama de fase (figura 5.26), entretanto para as concentrações dos dois sais 0,05M, 0,15M e 0,5M (figura 5.27), os valores foram mais baixo de aproximadamente 0,35, nestas concentrações de solução salínica predica a linha de coexistência de fase (N + I) é muito pequena, principalmente para altas concentrações e dos dois sais estudados, que favorece ao longo do eixo preferencial ( $\hat{S}$ ) uma maior orientação das micelas em solução.

A região nemática se apresentou quantitativamente menor para a concentração de surfactante de 55%, pois nas curvas de fase demonstrou-se que o aumento do sal diminui consideravelmente esta região, portanto aumentado a região compreendida pela fase lamelar, devido uma menor orientação no parâmetro de ordem para o gráfico 5.28, que variou aproximadamente de 0,3 a 0,4 e de aproximadamente de 0,2 a 0,4 para o gráfico 5.29 na transição nemático para o lamelar.

Os sais estudados do cloreto de amônia e do cloreto de potássio, demonstram

diferenças relevantes, quando colocados em solução, como demonstra no íon ( $K^+$ ), que apresenta um raio atômico muito extenso em relação a cabeça polar do surfactante e a sua posição na tabela periódica o torna um íon monovalente eletropositivo forte, influenciando a micela na sua superfície e conseqüentemente na sua estrutura e forma.

Foram feitos estudos variando as concentrações de cloreto de potássio (KCl), após a definição das regiões de interesse no diagrama de fase para o sistema binário, ao qual o parâmetro de ordem foi comparado, com as teorias de fluidos complexos existente na literatura situando o presente trabalho nas concentrações fixas de 45% e 55% de surfactante por apresentarem uma grande região nemática no sistema binário variando com a temperatura, onde a região de coexistência de fase (N + I) corresponde a um valor muito pequeno para esse sistema, devido a grande atuação do sal na formação e na orientação da micela não permitindo o aumento da região de desorientação micelar (N + I). Os gráficos com concentrações de sal (KCl) de 0,025M, 0,1M e 0,2M, demonstraram uma diferença menor no valor do parâmetro de ordem (S) comparado as outras concentrações dos sais.

O parâmetro de ordem sofreu uma variação de aproximadamente de 0,3 a 0,55 para o 45% (APFO) do que para 55%, que variou de aproximadamente 0,25 a 0,7, pois para essa concentração de surfactante o valor do parâmetro de orientação é maior, sendo melhor observado, pelo gráfico do parâmetro de ordem para sistema binário (gráfico 5.5), portanto apresenta uma grande variação, com o aumento do surfactante como mostra os gráficos (5.46 e 5.48); a região nemática apresenta-se menor no resfriamento das amostras pelo fato da ordenação micelar ocorrer no sistema, onde a energia é mínima (desordem para ordem); entretanto, para as concentrações de sal 0,05M, 0,15M e 0,5M (gráficos 5.47 e 5.49) o parâmetro de ordem variou mais na transição da fase nemática para a fase lamelar para pequenas concentrações do soluto de aproximadamente de 0,3 a 0,6 para 45% de surfactante varia de 0,2 a 0,4 para 55% de surfactante para o resfriamento das amostras contrariando a teoria de Maier Saupe. Entretanto na transição do lamelar para nemático valores estão de acordo com a teoria que é maior de 0,75, onde o valor encontrado para o parâmetro de ordem micelar é de 0,8.

O valor de A, que corresponde ao coeficiente linear observado na equação 5.3 foi redefinido, como demonstrado na seção 5.3, no caso do sistema ternário, as variações foram maior no ciclo de resfriamento do que no ciclo de aquecimento para os dois sais estudados e para duas concentrações de surfactante de interesse neste trabalho. Os valores encontrados, quando se diminui a temperatura, representam os dados que satisfazem a teoria de Maier Saupe, devido ao fato da amostra analisada na subida necessitar de um

ganho de temperatura muito maior para promover a mudança de fase, demonstrando uma diferença nos gráficos de índice de refração; por isso que, na transição de fase isotrópica para a fase nemática, os valores para o parâmetro de ordem ( $S_{IN}$ ) ficaram abaixo dos valores encontrados por Maier Saupe para o cloreto de potássio.

A atuação do sal no parâmetro de ordem é melhor observada nos gráficos 5.30, 5.31, 5.50 e 5.51. Para os dois sais estudados, nota-se valores mais regulares no resfriamento do que o observado pelo aquecimento, como foi comentado anteriormente, de aproximadamente 0,37 na transição isotrópico para o nemático na concentração fixa de 45% de APFO. No caso para o 55% do surfactante o valor do parâmetro de ordem foi aproximadamente de 0,25 na transição de fase nemático para a fase lamelar para o cloreto de amônia, sugerindo que este sal por ter o mesmo íon polar ( $NH_4^+$ ), da micela interfere diretamente na sua orientação e formação, quando a concentração do surfactante e deste íon monovalente aumenta.

Para o cloreto de potássio ter uma inversão na concentração de 45% de surfactante, sendo que o valor para o parâmetro de ordem é de aproximadamente 0,32 na transição do isotrópico para o nemático, porém para concentração de 55% do surfactante valor do parâmetro de ordem sobe para aproximadamente 0,41 na transição nemático para a lamelar no resfriamento da amostra. Os dados por refratometria de ABBE foram analisados para se estabelecer, dados precisos da anisotropia ( $\Delta_n$ ) e do parâmetro de ordem micelar (S), contudo estabelecemos uma relação com outras experiências, com intuito de comparar resultados encontrados para as diferentes amostras estudadas.

A intensidade do laser ( $I_T$ ) na fase lamelar para o cloreto de amônia é aproximadamente constante, porém diminui quantitativamente a sua intensidade, com aumento da concentração do sal (figura 5.53), no caso do cloreto de potássio (KCl), a diminuição da intensidade ocorre devido ao grau de orientação das micelas (figura 5.54); na fase isotrópica é próxima de zero, pois a luz atravessa o capilar, sem nenhuma flutuação na intensidade do laser, como ocorre nesta fase pela desorientação das micelas.

Na experiência de transmissão de luz obteve-se a anisotropia e o parâmetro de ordem, com intuito de se estabelecer dados comparativos, como demonstram os gráficos 5.55 e 5.56, não é possível definir estas grandezas físicas para transmitância, como mostra os dois resultados a precisão é maior para refratometria, isso, se deve ao fato de que a espessura, onde a amostra se localizava é da ordem nanométrica; no caso da transmitância óptica é da ordem milimétrica, como demonstra a equação 5.13, portanto foi utilizado como base dos cálculos do parâmetro de ordem a refratometria de ABBE, porém para determinação das fases e outras grandezas físicas no caso da turbidez, os dados encontrados

foram relevantes para este trabalho.

As amostras se apresetavam com alto grau de orientação entre os polarizadores cruzados, que demonstraram birrefringência (colorido do espectro) quando o capilar que continha amostra se encontrava com um ângulo de  $45^{\circ}$ , por isso o porta amostra de  $45^{\circ}$  foi utilizado: para que o ângulo formado permita definir a orientação das micelas na amostra, quando a luz monocromática (laser), ao atravessar o capilar, sofre uma variação na sua intensidade devido a birrefringência, que se apresenta-se nas amostras binárias e ternárias. O ângulo entre o analisador e o polarizador ( $\theta$ ) vale  $75^{\circ}$ , como visto no seção 5.6.

A turbidez diminui com a concentração de sal na fase LC (figura 5.57), devido o sal promover uma menor mobilidade da micela ocorrendo um efeito de “ancoragem”, pois os íons em solução permitem um maior controle da movimentação das micelas na solução; portanto, quanto mais cátions em solução, maior esse efeito (figura 5.58). Porém, na fase isotrópica a turbidez é alta, pois nesta fase, para concentração baixa de sal (próximo de 0,05 M), o número de agregados aumenta, devido a quantidade de íons em solução, que unem-se a camada externa da micela ser numa quantidade menor, permitindo apenas troca de monômeros com a micela, até um certo valor quando o número de cátions ( $NH_4^+$  e  $K^+$ ) em solução ocupa por inteiro a micela “blindagem”, não permitindo mais a troca de monômeros na solução com a micela para a concentração baixa o números de monômeros aumenta para o cloreto de amônia[11] e diminui para o cloreto de potássio (visto posteriormente na figura 6.19). Logo demonstra-se que o tamanho da micela é maior na amônia e menor para o potássio para baixa concentração de solução salínica, portanto aumentando a mobilidade da micela (turbidez) na solução com cloreto de potássio do que para o cloreto de amônia. O aumento da concentração de sal, como demonstra o gráfico 5.57 para o cloreto de amônia na fase isotrópica diminui a turbidez para altas concentrações e aumenta para pequenas concentrações da solução salínica ( $NH_4Cl$ ), devido ao fato do tamanho da micela ser maior nas baixas concentrações do sal, promovendo uma baixa mobilidade na micela até que ocorra, com aumento da concentração do sal a ocupação iônica ( $NH_4^+$ ) da camada externa da micela “blindagem”, mantendo um valor fixo e pequeno de monômeros na micela, observado no maior valor da turbidez, sem essa película protetora de íons monovalentes fortes, a micela cresceria em tamanho e comprometeria a sua mobilidade na solução, portanto permanece uma maior mobilidade das micelas em solução.

## Capítulo 6

# Difração por raios X a baixos ângulo no sistema ternário APFO/ $H_2O$ /Sal = $NH_4Cl$ e KCl

### 6.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos os resultados dos estudos realizados com espalhamento por raios X (difração) a baixos ângulos em amostras contendo misturas de APFO, água e sais ( $NH_4Cl$  e KCl), nas três fases micelares homogêneas, isotrópica, nemática e lamelar, a diferentes temperaturas e concentrações. Das figuras de difração obtidas (padrões de difração), além das análises qualitativas por observações direta dos padrões, análises quantitativas foram realizadas e quantidades físicas como o volume micelar, número de agregação micelar, difusão e espaçamentos de bicamadas foram calculados e seus comportamentos com a temperatura e concentração investigados. Estas quantidades físicas são obtidas medindo-se diretamente, nas figuras de difração, os espaçamentos paralelos  $d_{//}$  e perpendicular  $d_{\perp}$ , que serão descritos em detalhes a seguir.

### 6.2 Definição da distância paralela ( $d_{//}$ ) e perpendicular ( $d_{\perp}$ )

Definimos os eixos de orientação da onda ao longo do plano cartesiano, sendo que o comprimento de onda do raio X é conhecido ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os valores dos máximos de difração no eixo equatorial (X) do espectro corresponde a distância paralela ( $d_{//}$ ) e os do eixo meridional (Z) do espectro, corresponde a distância perpendicular ( $d_{\perp}$ ) a figura 6.1. O espaçamento interplanar ( $d$ ) é calculado usando a equação 6.1,

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen}[1/2 \cdot \arctan(\frac{x}{2y})]} \quad (\text{Å}) \quad (6.1)$$

obtida através da combinação de parâmetros como a distância entre a chapa fotográfica e a amostra ( $y = 0,115\text{m}$ ), o comprimento de onda da fonte emissora ( $\lambda = 1,5418 \text{Å}$ ), a distância entre os máximos de difração de 1º ordem (X) e a equação  $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta$  (Lei de Bragg).

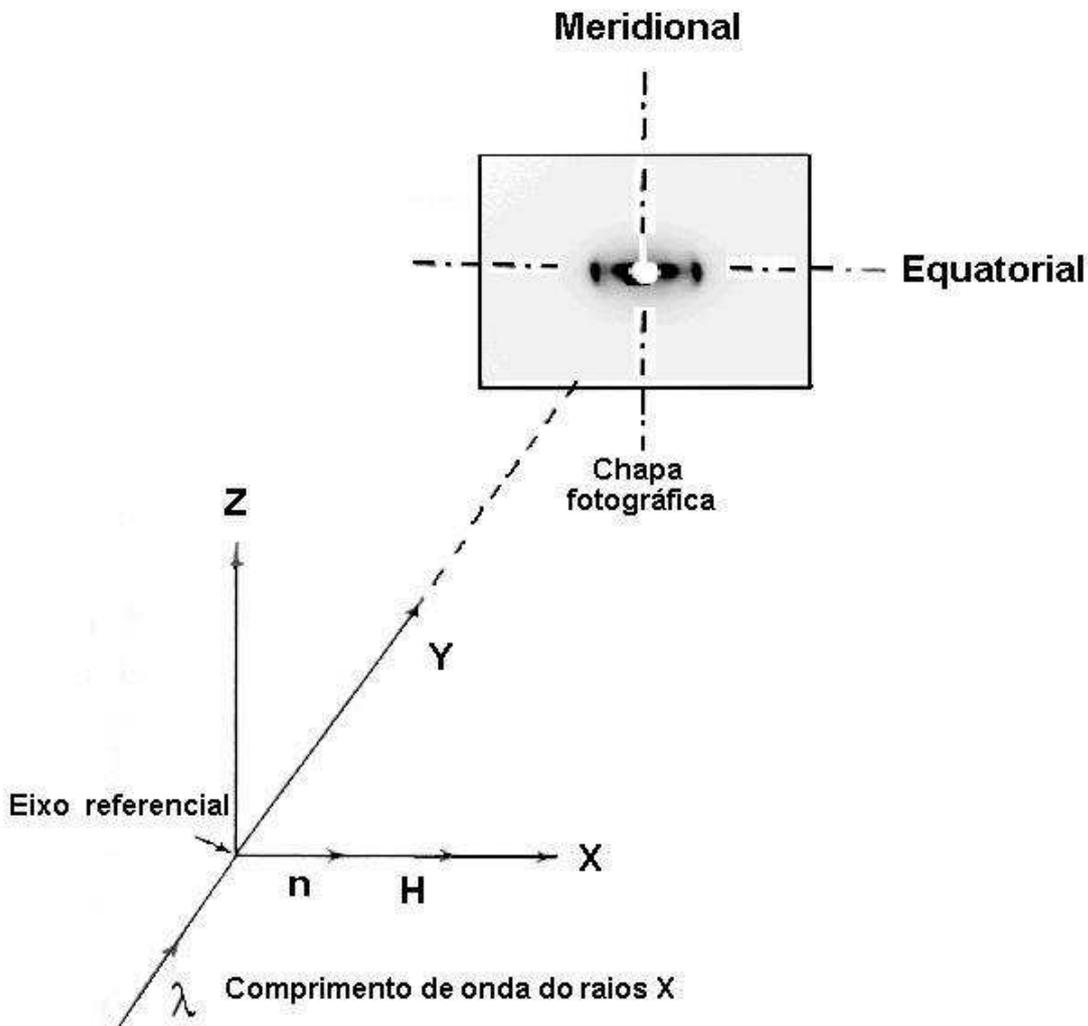


Fig. 6.1: Fotografia mostra as reflexões equatorial e meridional em relação aos eixos do referencial, onde X é o eixo do campo magnético H, Z é o eixo ao longo da posição do tubo capilar no referencial onde se localiza a amostra, e Y é o eixo de propagação da onda de raios X ( $\lambda$ ).

O valor de  $x$  é determinado medindo-se, diretamente no filme, a separação entre os máximos de difração. Estas relações podem ser melhor compreendidas observando a figura 6.3. Com os dados disponibilizados, o espaçamento interplanar  $d$  é, então, calculado. Quando são usados software (Quantiscan) e detectores de posição nas medidas de difração, então o espaçamento interplanar ( $d$ ) é determinado com a medida da distância pico à pico tirado do espectro de difração.

Assim, nos filmes e espectros de difração de raios X, nas fases micelares nemática e lamelar, o espaçamento perpendicular,  $d_{\perp}$ , corresponde a distância média medido centro à centro das micelas, que estão posicionadas lateralmente (fase nemática) e lateralmente e na mesma bicamada (fase micelar). O espaçamento paralelo,  $d_{//}$  (ou interplanar  $d$ ), corresponde a distância média medida centro à centro das micelas, porém, posicionadas face à face como na fase micelar nemática, e posicionadas face à face e em camadas subsequentes, como na fase micelar lamelar.

As análises dos dados encontrados por difração de raios X permitem interpretar e compreender o efeito da adição dos sais na estrutura, organização e forma micelares, nas respectivas fases micelares nemáticas e lamelar. As camadas de água, que se formam entre as bicamadas de surfactante, são determinadas usando a equação de Bragg (1° máximo de difração) que corresponde à distância paralela ( $d_{//}$ ). O valor da espessura da bicamada ( $d_L$ ) é tirado do tamanho da molécula de surfactante (capítulo 3), sendo constante e correspondendo ao dobro do comprimento da molécula de APFO, isto da ordem de 22 Å [19]. Portanto, o valor esperado da espessura das camadas de água ( $d_W$ ) pode ser obtido usando a relação,

$$d_W = d_{//} - d_L \quad (6.2)$$

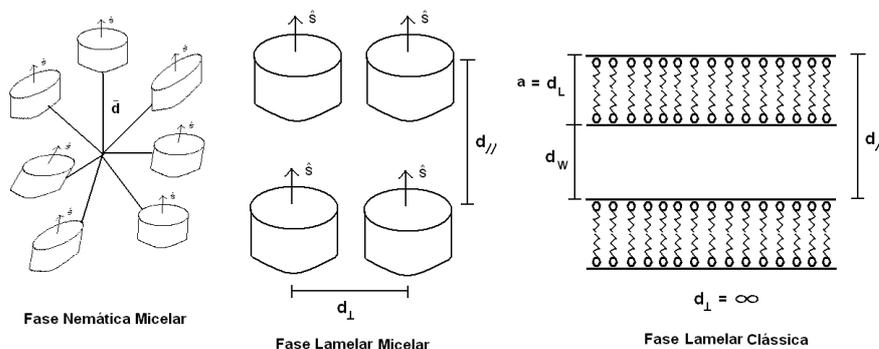


Fig. 6.2: Diagrama esquemático do espaçamento estrutural da micela e entre as bicamadas nas fases estudadas.

Os gráficos mostrados nas figuras 6.4 a 6.8 correspondem aos picos do espectro de difração por raios X, com as suas respectivas distâncias ao longo da linha perpendicular e paralela obtidos através de um programa de escaneamento de imagem, sobre o filme de difração, de várias amostras ternárias a diferentes concentrações de sais e surfactante, obtendo os dados necessários observado na tabela para os dois sais (figura 6.9). As fotografias de difração mostram as fases isotrópicas, nemáticas e lamelares nas suas respectivas temperaturas e concentrações. Os padrões de difração nas três fases micelares, mostram figuras características encontradas em outros sistemas micelares formados por micelas na forma de discos: a fase isotrópica é facilmente identificada pelo anel difuso e concêntrico, uma distribuição de intensidade uniforme ao longo do anel, indicando uma fase totalmente desorientada. A fase nemática possui uma assimetria nas direções paralelas e perpendicular quanto à distribuição das intensidades, mostrando bandas laterais fortes, na forma de "meia-lua", correspondendo a reflexões de Bragg de 1° ordem (1° máximo de difração), bem mais intensos que as intensidades medidas perpendicularmente a estas. No mesmo padrão de difração da fase nemática pode-se ainda uma figura difusa, de mesma intensidade semelhante ao do anel observado na fase isotrópica, porém, diferentemente deste, na fase nemática há uma reflexão na forma de um elipsóide. A assimetria observada é consequência da existência de orientação micelar preferencial em uma direção, maior nas bandas laterais formando as "meias-luas", do que perpendicular a estas. O padrão de difração da fase micelar lamelar é muito parecido com o da fase micelar nemático, entretanto, como a fase lamelar é mais ordenada que a nemática, as "meias-luas" são drasticamente diminuídas e, não raramente, podem até mesmo desaparecer ficando apenas reflexões de intensidades muito fortes, de 1° ordem, indicando um alto grau de ordenamento micelar. Dependendo do tempo de exposição (> 2h), reflexões de 2° ordem são também facilmente identificadas na fase micelar lamelar. O efeito da adição dos sais KCl e NH<sub>4</sub>Cl produzem alterações nas figuras de difração (padrões de difração) das três fases micelares isotrópica, nemática e lamelar.

Na fase micelar isotrópica o diâmetro do anel difuso é, inicialmente, diminuído para concentrações menores dos sais KCl e NH<sub>4</sub>Cl, para posteriormente, nas concentrações mais altas, aumentar de diâmetro. Na fase nemática, a maior alteração observável com a adição dos sais são as mudanças na forma das bandas laterais (meias-luas), que diminuem de tamanho, e as medidas da separação entre estas reflexões que tem o mesmo comportamento observado na fase isotrópica. Em concentrações mais altas de sais, as bandas laterais desaparecem, indicando que houve mudanças estruturais nas micelas e que a fase micelar nemática foi suprimida, ou seja, os sais promoveram mudanças significativas na fase comentada e, até mesmo, o seu completo desaparecimento. Na fase micelar

lamelar, as reflexões de 1° ordem permanecem, independentemente das concentrações de sais usadas, porém as reflexões são mais definidas, nítidas. Quanto ao elipsóide difuso, este desaparece nas concentrações altas de KCl e *NH<sub>4</sub>Cl* e isto é indicativo de mudanças estruturais nesta fase, que passa de fase micelar do tipo disco, disposto em camada discretas e intercaladas por camadas de água, para uma fase lamelar "clássica" ou seja, formada por camadas contínuas (bicamadas) infinitas, intercaladas por camadas de água. Não sabemos se estas camadas possuem "defeitos" formado por canais de água, mas é uma possibilidade e, assim, trabalhos futuros objetivando estas investigações deverão ser realizados.

As variações nas medidas das distâncias entre as reflexões de 1° ordem nas fases micelares nemática e lamelar e dos diâmetros dos anéis difusos na fase micelar isotrópica indicam que tamanhos micelares nestas fases estão mudando, inicialmente crescendo (baixas concentrações de sais) passando por um máximo e então, gradativamente, decrescendo (altas concentrações de sais). Os volumes micelares, números de agregação médio e etc, em função das concentrações de APFO e sais, estão mostrados nas figuras na seção 6.3.

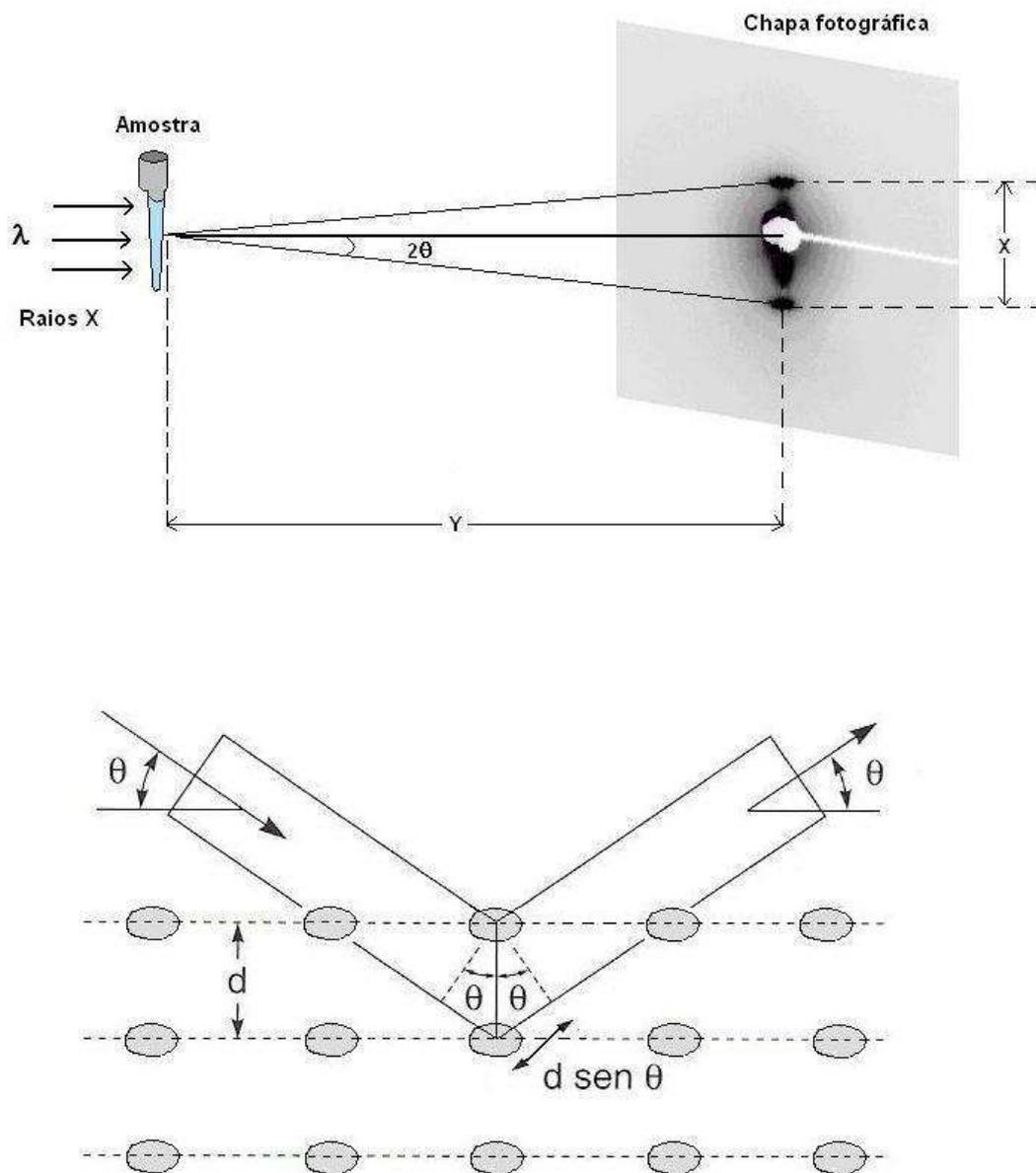


Fig. 6.3: As figuras representam na parte superior: Aplicação da lei de Bragg sobre o filme medido por uma relação de proporção  $x$  por  $y$  e na inferior: Diagrama da aplicação do ângulo de Bragg na micela.

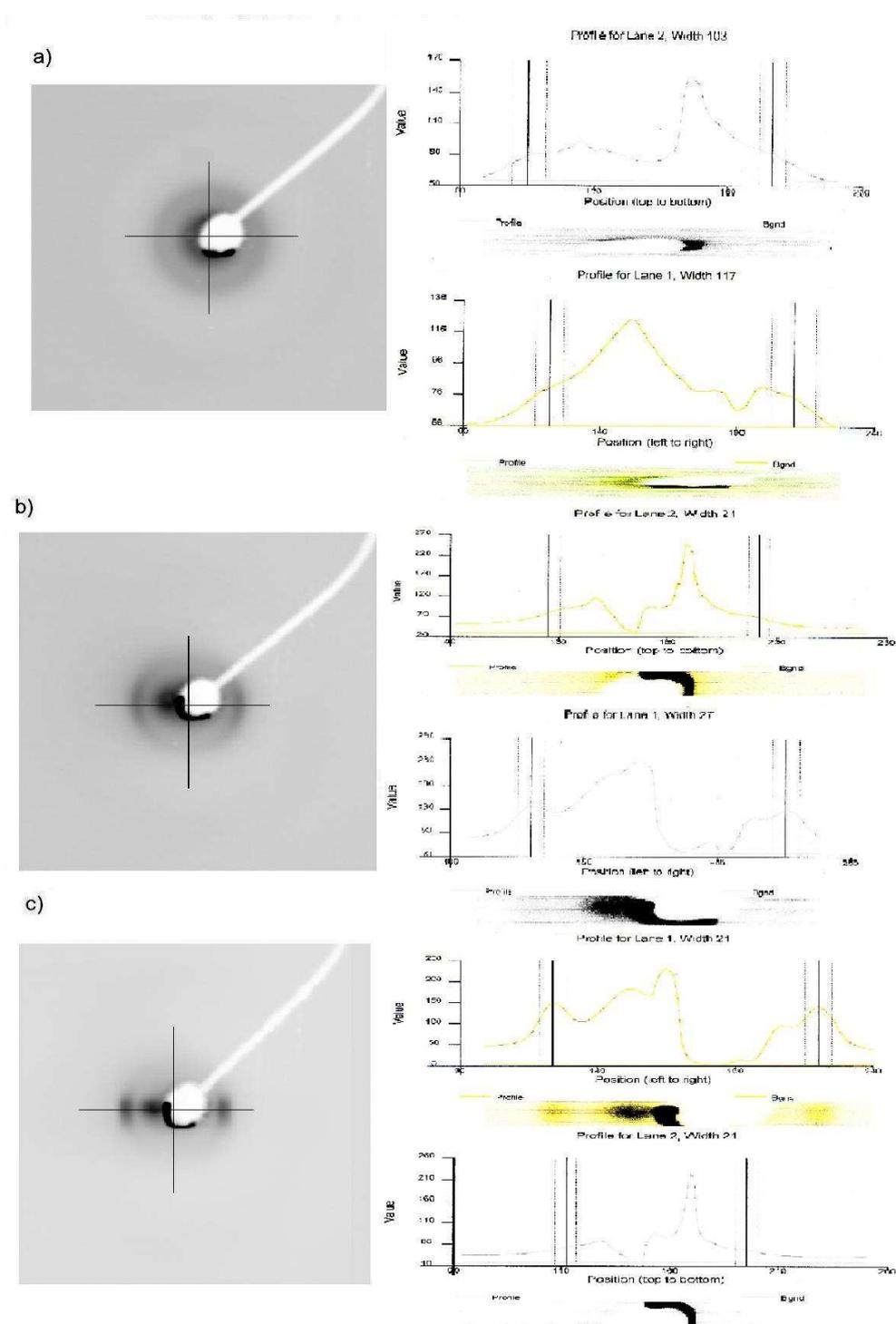


Fig. 6.4: Espectro de raios X com os respectivos gráficos que demonstra as distâncias ( $d_{//}$  e  $d_{\perp}$ ) na concentração de 55% de surfarctante. (a) Fase isotrópica na temperatura de 36,0 °C. (b) Fase nemática na temperatura de 30,0 °C. (c) Fase lamelar na temperatura de 24,0 °C.

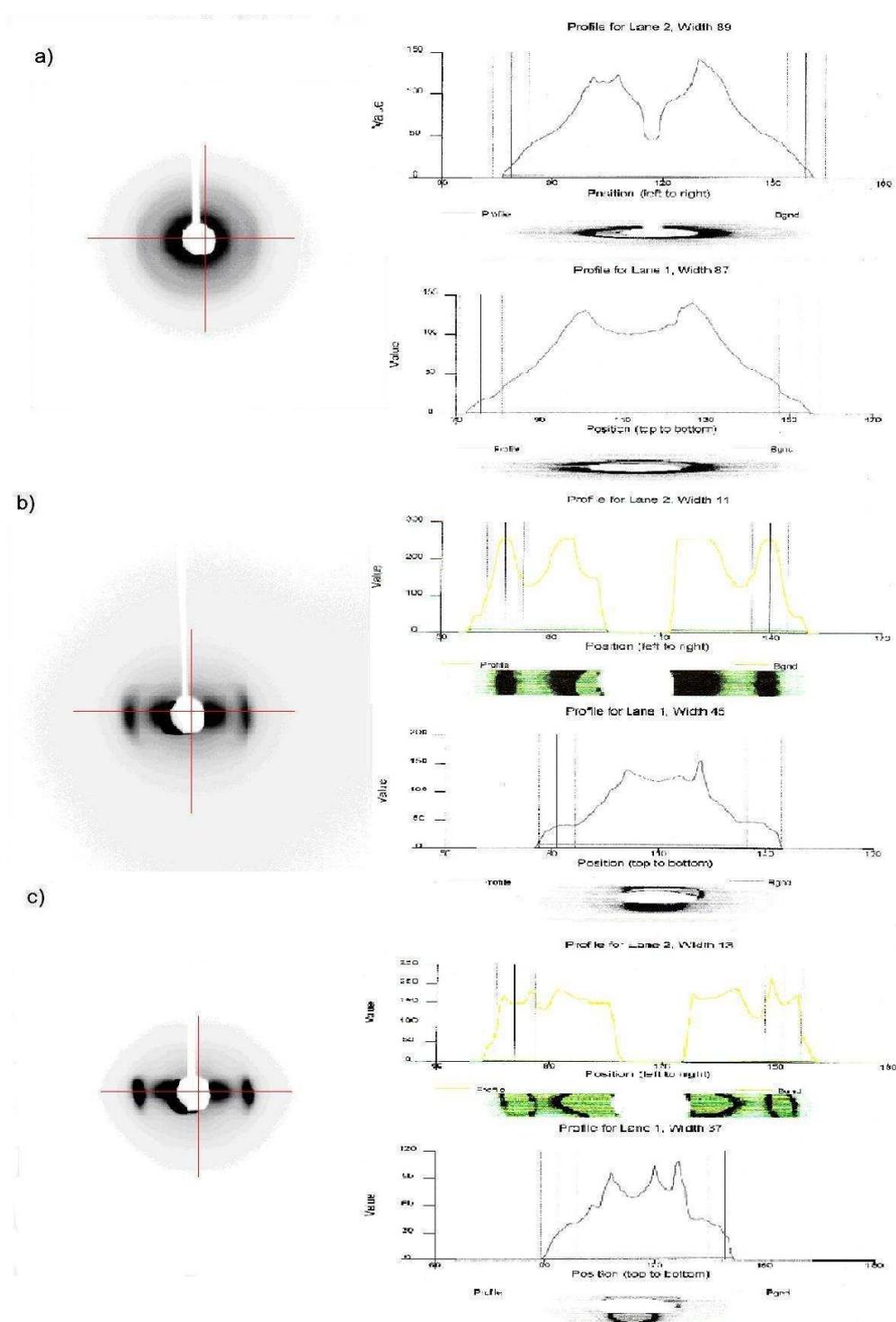


Fig. 6.5: Espectro de raios X com os respectivos gráficos, que demonstra as distâncias ( $d_{//}$  e  $d_{\perp}$ ) na concentração de 55% de surfactante e 0,1 M de NH<sub>4</sub>Cl. (a) Fase isotrópica na temperatura de 41,0 °C. (b) Fase nemática na temperatura de 35,0 °C. (c) Fase lamelar na temperatura de 29,0 °C.

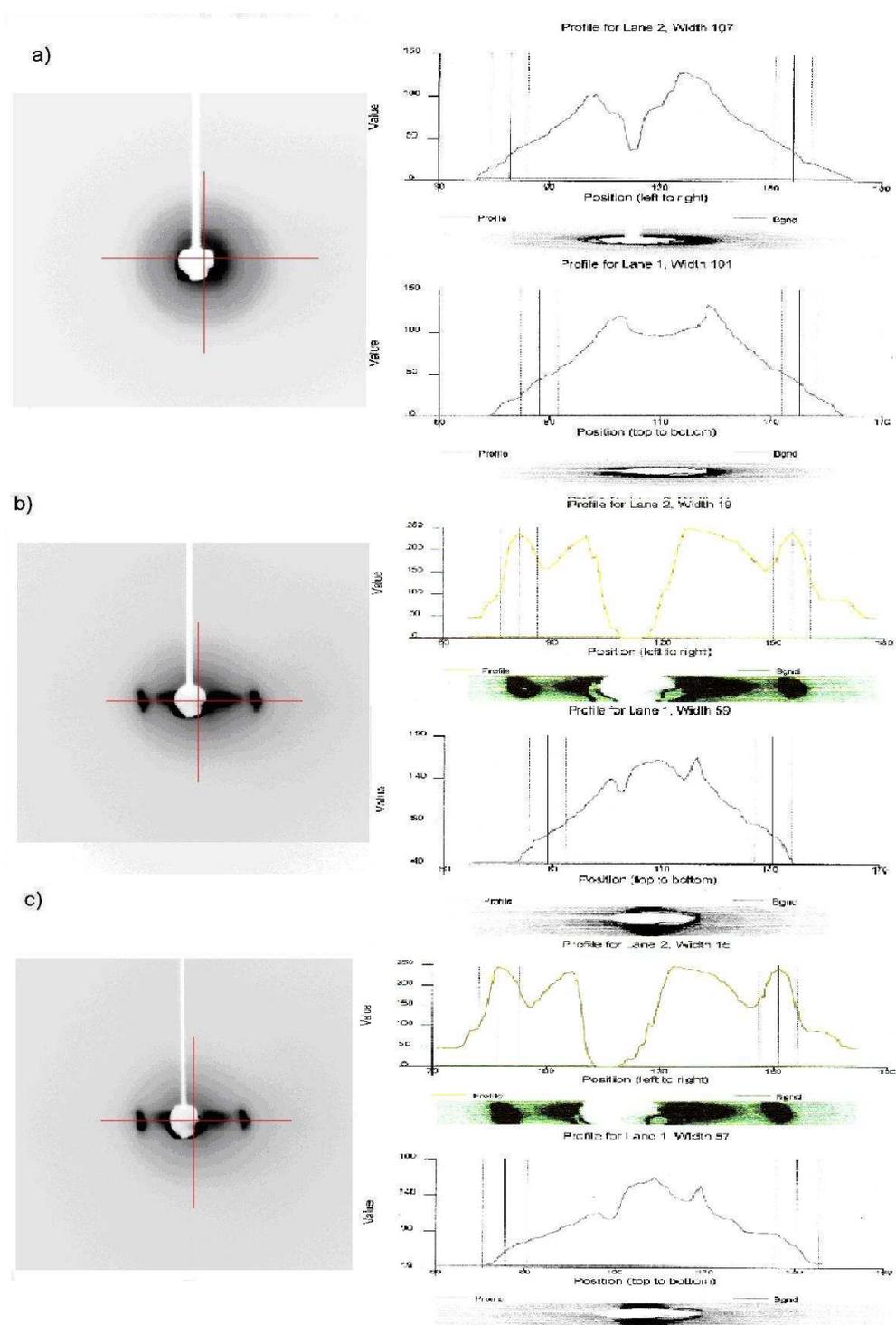


Fig. 6.6: Espectro de raios X com os respectivos gráficos, que demonstra as distâncias ( $d_{||}$  e  $d_{\perp}$ ) na concentração de 55% de surfactante e 0,5 M de NH<sub>4</sub>Cl. (a) Fase isotrópica na temperatura de 58,0 °C. (b) Fase nemática na temperatura de 50,0 °C. (c) Fase lamelar na temperatura de 45,0 °C.

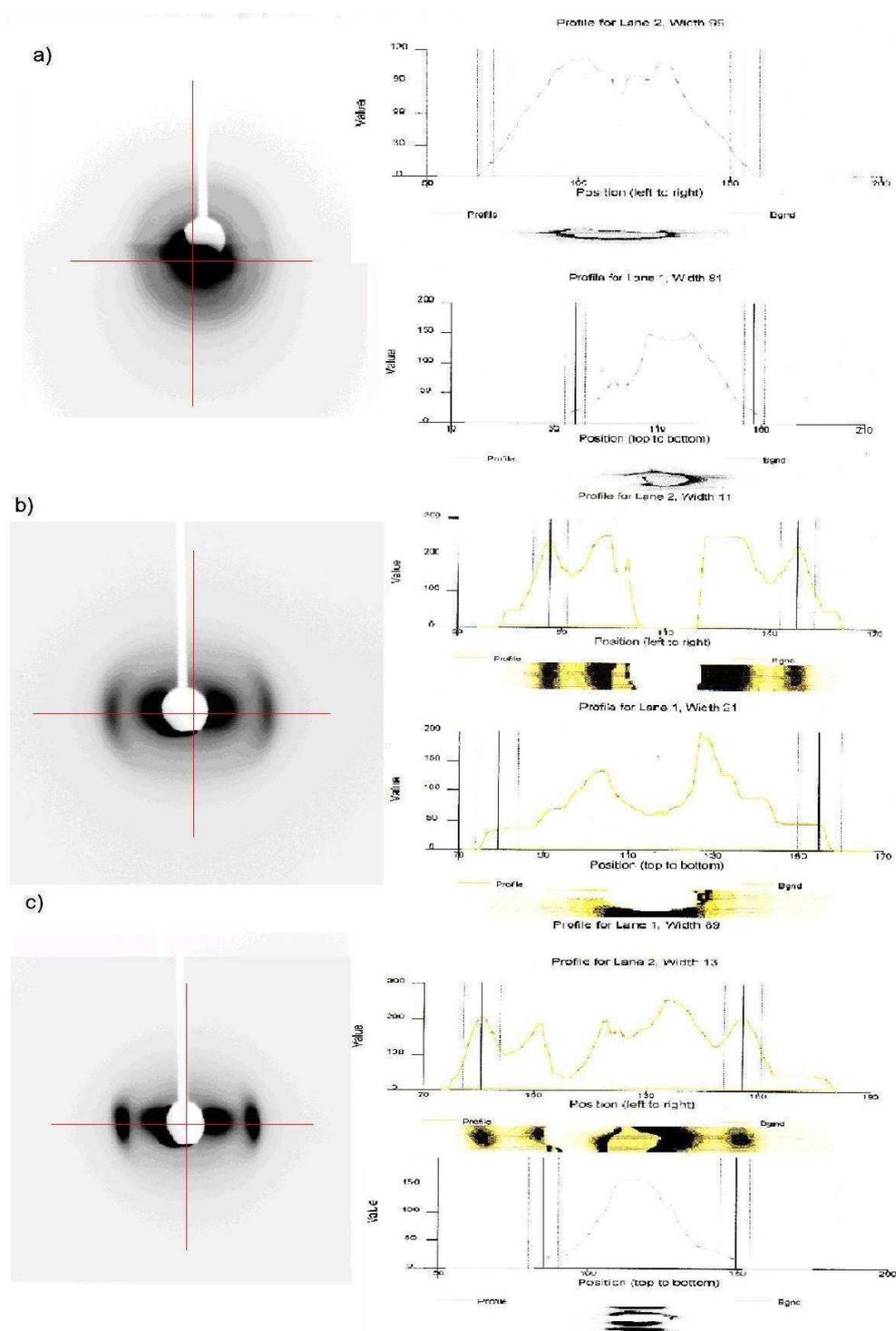


Fig. 6.7: Espectro de raios X com os respectivos gráficos, que demonstra as distâncias ( $d_{//}$  e  $d_{\perp}$ ) na concentração de 55% de surfarctante e 0,1 M de KCl. (a) Fase isotrópica na temperatura de 40,0 °C. (b) Fase nemática na temperatura de 35,0 °C. (c) Fase lamelar na temperatura de 29,0 °C.

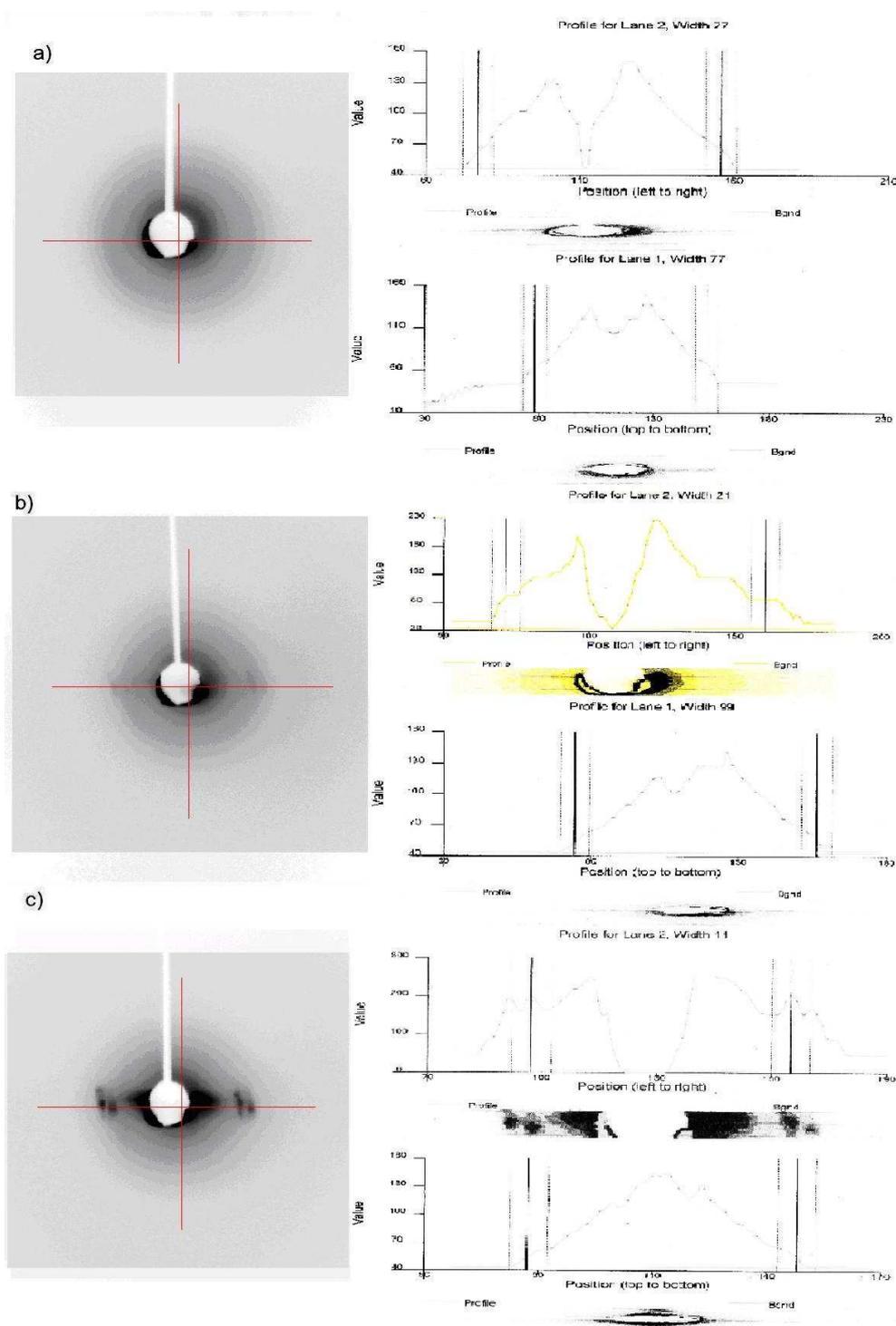


Fig. 6.8: Espectro de raios X com os respectivos gráficos, que demonstra as distâncias ( $d_{\parallel}$  e  $d_{\perp}$ ) na concentração de 55% de surfarctante e 0,5 M de KCl. (a) Fase isotrópica na temperatura de 57,0 °C. (b) Fase nemática na temperatura de 52,5 °C. (c) Fase lamelar na temperatura de 45,0 °C.

a)

$\phi_{APFO}$	$d_o$	$d_{//}$	$d_{\perp}$	$V_m(I)(\text{Å})^3$	$V_m(N)(\text{Å})^3$	$r(\text{Å})$	$\eta_I$	$\eta_N$	P	T (K)	$D_t(x 10^{-10})$	f	$S_f(x 10^{-13})$
45% I	40,32	—	—	38317,39	—	—	101,91	—	—	388	—	—	—
45% N	—	55,69	51,66	—	77226,78	26,90	—	205,4	1,078	281	—	—	—
45% L	—	60,12	82,12	—	—	33,92	—	—	0,732	277,5	0,592	646,911	1,22051858
47% I	69,54	—	—	205316,48	—	—	546,05	—	—	388	—	—	—
47% N	—	58,33	53,08	—	89190,99	30,90	—	237,21	1,099	284	—	—	—
47% L	—	70,94	92,94	—	—	40,89	—	—	0,763	281	0,485	799,918	1,18980386
55% I	39,42	—	—	43765,76	—	—	116,4	—	—	309	—	—	—
55% N	—	37,12	34,38	—	27864,53	16,19	—	74,11	1,080	303	—	—	—
55% L	—	42,75	64,75	—	—	22,22	—	—	0,660	297	0,961	426,681	1,29894696

b)

$\phi_{APFO}$	$d_o$	$d_{//}$	$d_{\perp}$	$V_m(\text{Å})^3$	$r(\text{Å})$	$\eta_I$	$\eta_N$	P	T (K)	$D_t(x 10^{-10})$	f	$S_f(x 10^{-13})$
55% 0,05 M (I)	35,14	—	—	31002,01	—	82,42	—	—	418	—	—	—
55% 0,05 M (N)	—	43,96	43,43	52658,61	21,13	—	140,05	1,001	407,1	6,760	62,741	6,36189768
55% 0,05 M (L)	—	49,96	71,96	—	37,19	—	—	0,694	400	0,796	520,310	1,26058970
55% 0,1 M (I)	42,75	—	—	55820,40	—	148,46	—	—	414	—	—	—
55% 0,1 M (N)	—	49,82	50,99	88263,24	25,29	—	218,79	0,977	408	0,890	478,022	1,01558444
55% 0,1 M (L)	—	49,96	71,96	—	27,19	—	—	0,694	402	0,802	520,310	1,26058970
55% 0,2 M (I)	42,24	—	—	47683,43	—	127,30	—	—	418	—	—	—
55% 0,2 M (N)	—	51,41	43,89	62894,23	22,06	—	167,27	1,171	411,5	58,964	7,296	51,4590434
55% 0,2 M (L)	—	52,17	74,17	—	28,68	—	—	0,703	402	0,761	548,265	1,25084368
55% 0,5 M (I)	46,07	—	—	69861,71	—	185,80	—	—	431	—	—	—
55% 0,5 M (N)	—	47,94	48,74	72371,11	21,55	—	192,36	0,984	423	1,094	407,568	1,01078755
55% 0,5 M (L)	—	47,94	69,94	—	25,81	—	—	0,685	418	0,888	494,297	1,27050188

c)

$\phi_{APFO}$	$d_o$	$d_{//}$	$d_{\perp}$	$V_m(\text{Å})^3$	$r(\text{Å})$	$\eta_I$	$\eta_N$	P	T (K)	$D_t(x 10^{-10})$	f	$S_f(x 10^{-13})$
55% 0,05 M (I)	50,68	—	—	93002,45	—	247,35	—	—	412,1	—	—	—
55% 0,05 M (N)	—	51,41	43,11	60678,62	21,00	—	160,53	1,193	406,2	60,87	6,947	50,7966214
55% 0,05 M (L)	—	70,94	92,94	—	84,94	—	—	0,763	400	0,11	3731,753	0,51536912
55% 0,1 M (I)	42,75	—	—	55820,40	—	148,46	—	—	413	—	—	—
55% 0,1 M (N)	—	49,82	44,96	63957,04	21,50	—	170,10	1,107	408	59,91	7,099	53,4925626
55% 0,1 M (L)	—	49,96	71,96	—	63,72	—	—	0,694	402	0,34	1219,170	1,26058970
55% 0,2 M (I)	42,24	—	—	47863,43	—	127,30	—	—	418	—	—	—
55% 0,2 M (N)	—	47,87	47,31	68046,09	21,51	—	180,97	1,012	411	60,52	7,097	56,8412302
55% 0,2 M (L)	—	48,60	70,60	—	62,34	—	—	0,688	399,5	0,25	1643,229	1,26717907
55% 0,5 M (I)	46,07	—	—	69861,71	—	185,80	—	—	430	—	—	—
55% 0,5 M (N)	—	39,96	38,76	38126,34	20,73	—	101,40	1,031	425,5	65,70	6,842	56,1367903
55% 0,5 M (L)	—	52,17	74,17	—	65,96	—	—	0,703	418	0,35	1260,984	1,25084368

Fig. 6.9: Tabela dos dados obtidos pelo espectro de raios X: a) para diferentes concentrações de APFO. b) e c) para diferentes concentrações dos sais  $NH_4Cl$  e  $KCl$  respectivamente.

### 6.3 Volume micelar, difusão e número de agregação micelar

O objetivo desta técnica é medir no filme fotográfico os padrões de difração que corresponde ao anel difuso do negativo, medindo as distâncias na região equatorial, que é a separação dos picos de Bragg, e na região meridional, que é a separação das bandas laterais na região do diagrama de fase, que corresponde à fase nemática e à fase lamelar, que são de extremo interesse neste trabalho (figura 6.1). Através desta medidas, será determinado o número de agregados nas amostras binárias e ternárias (com sal) e, com esses dados, poderão ser definidos o número de moléculas de surfactante por micela e o volume micelar para cada amostra analisada, objetivando determinar a sua forma estrutural[11].

$$V_{mc} = \frac{2 \cdot \emptyset_{APFO} \cdot d_{//} \cdot (d_{\perp}^I)^2}{\sqrt{3}} \quad (6.3)$$

Onde  $V_m$  é o volume micelar na fase nemática, sendo que na direção perpendicular. Deve-se fazer uma correção no valor para fase nemática ( $d_{\perp}^I$ ), quando para fase lamelar ( $d_{\perp}^L$ )[48], devido às falhas estruturais na micela e na bicamada.

$$d_{\perp}^L = d_W + 2.a \quad (6.4)$$

onde  $d_W$  corresponde à distância entre as bicamadas e  $a$  é o valor da espessura da bicamada que é de 22 Å [11,12].

$$d_{\perp}^I = \sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot d_{//} \cdot d_{\perp}} \quad (6.5)$$

Onde  $d_{//}$  é a distância paralela (reflexão equatorial) e o  $d_{\perp}$ , a distância perpendicular (reflexão meridional), medidos dos dados experimentais obtidos no padrão de difração de raios X.

A região isotrópica ( sem orientação ) será também analisada para um estudo prévio do volume micelar e da estrutura da micela próximo da transição isotrópico-nemático.

$$V_o = \frac{3 \cdot \sqrt{3} \cdot \emptyset_{APFO} \cdot (d_o)^3}{4} \quad (6.6)$$

onde  $V_o$  é o volume micelar na fase isotrópica,  $d_o$  é o diâmetro do anel difuso. Posteriormente será analisado o fator de forma micelar (  $S_f$  ) através da razão (  $p$  ) entre

o  $d_{//}$  e o  $d_{\perp}$ .

$$p = \frac{d_{//}}{d_{\perp}}, \text{ razão entre os eixos dimensionais,} \quad (6.7)$$

$$S_f = (p^2 - 1)^{-1/2} \tan^{-1}(p^2 - 1)^{1/2}, \text{ para } p > 1, \quad (6.8)$$

$$S_f = (1 - p^2)^{-1/2} \ln \frac{1 + (1 - p^2)^{1/2}}{p}, \text{ para } p < 1, \quad (6.9)$$

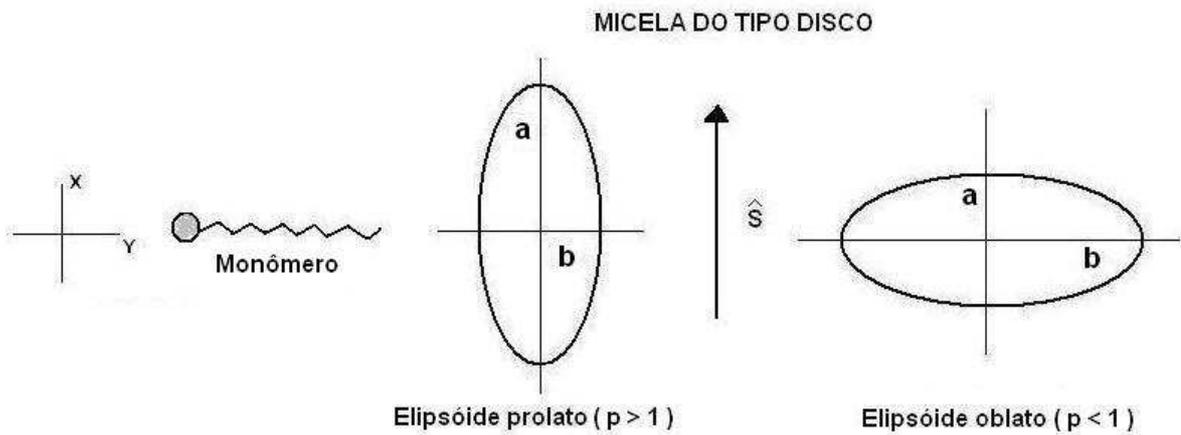


Fig. 6.10: Forma da micela do tipo disco com relação a orientação na amostra.

Sendo que  $p > 1$  possui a forma estrutural de um elipsóide prolato e  $p < 1$  possui a forma estrutural de um elipsóide oblato. Definido a forma estrutural da micela poderemos, com o uso de uma das equações acima que na fase nemática se apresentou como prolato (equação 6.7) e na fase lamelar se apresentou como oblato (equação 6.8), determinando para as diferentes fases o coeficiente friccional ( $f$ ), que é dado por:

$$f = \frac{6\pi \cdot \eta \cdot r (S_f)^{-1}}{p^{2/3}} \quad (6.10)$$

Onde  $\eta$  é a viscosidade do solvente e  $r$  é o raio da esfera previamente definido pelo parâmetro de forma para um volume micelar do tipo elipsoidal, como:

$$r = \sqrt{\frac{2 \cdot \phi_a \cdot d_{//}}{\pi \cdot \sqrt{3} \cdot d_{fc}}} \cdot d_{\perp}^I \quad (6.11)$$

Sendo  $d_{fc}$  a camada do fluoroorgânico tirado dos resultados encontrados no ajuste perpendicular do padrão de difração.

$$d_{fc} = \frac{\phi_a \cdot d_{\perp}^I \cdot d_{//}}{d_W} \quad (6.12)$$

Com esses dados, pode-se calcular o coeficiente de difusão translacional da micela ( $D_t$ ) através da equação de Stokes-Einstein para um elipsóide oblato.

$$D_t = \frac{k \cdot T}{f}, \text{ onde } k \text{ é a constante de Boltzmann,} \quad (6.13)$$

Onde T é a temperatura absoluta em Kelvin e k possui um valor de  $1,381 \cdot 10^{-23}$  J/K. A difusão permite analisar a mobilidade da micela no solvente ao longo das fases estudadas e demonstrar ou não a existência de possíveis falhas estruturais na micela.

O número de agregados na micela pode ser obtido pela razão entre o volume micelar e volume do surfactante (figura 4.5).

$$n = \frac{V_{mc}}{V_{APFO}} \quad (6.14)$$

Todos os dados obtidos foram realizados na fase isotrópica, nas transições de fase isotrópico-nemático e nemático-lamelar obteve-se um padrão distinto relacionado, com a literatura na área de fluidos complexos, então procurou-se fazer uma análise comparativa entre os dois sistemas o binário e o ternário e entre sistemas binários, como demonstra os gráficos 6.11 a 6.14.

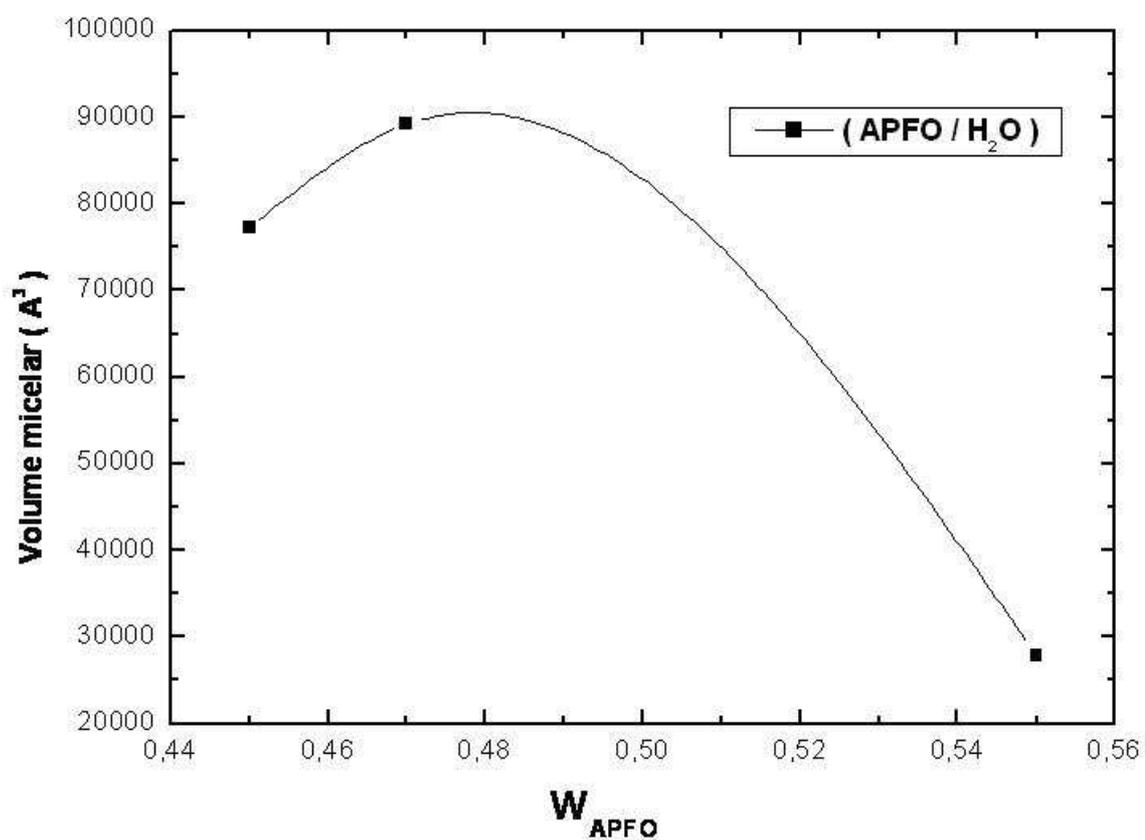


Fig. 6.11: Volume micelar em função da concentração de surfactante por peso de amostra na fase nemática.

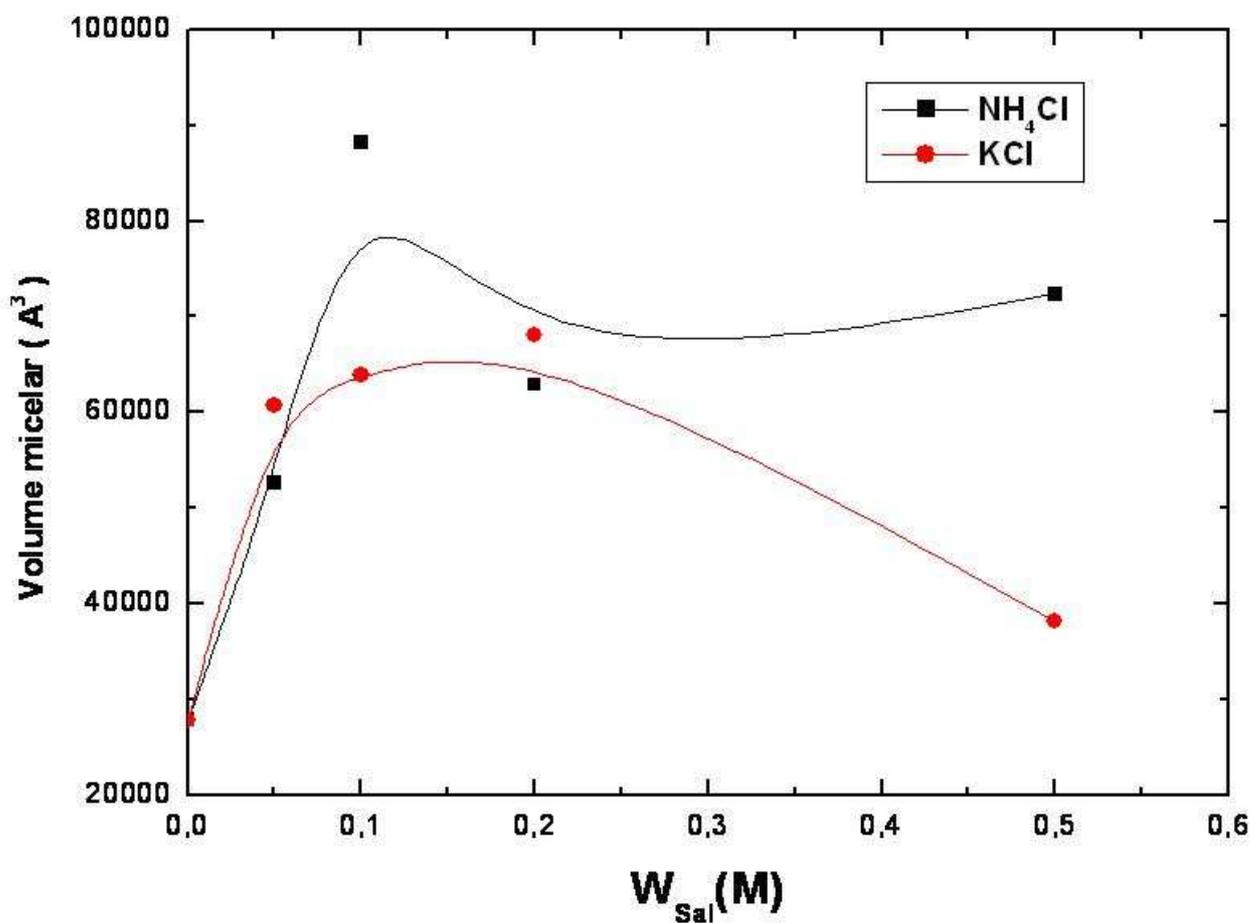


Fig. 6.12: Volume micelar em função da concentração dos sais NH<sub>4</sub>Cl e KCl na fase nemática para uma concentração fixa de surfactante que corresponde a 55% de APFO.

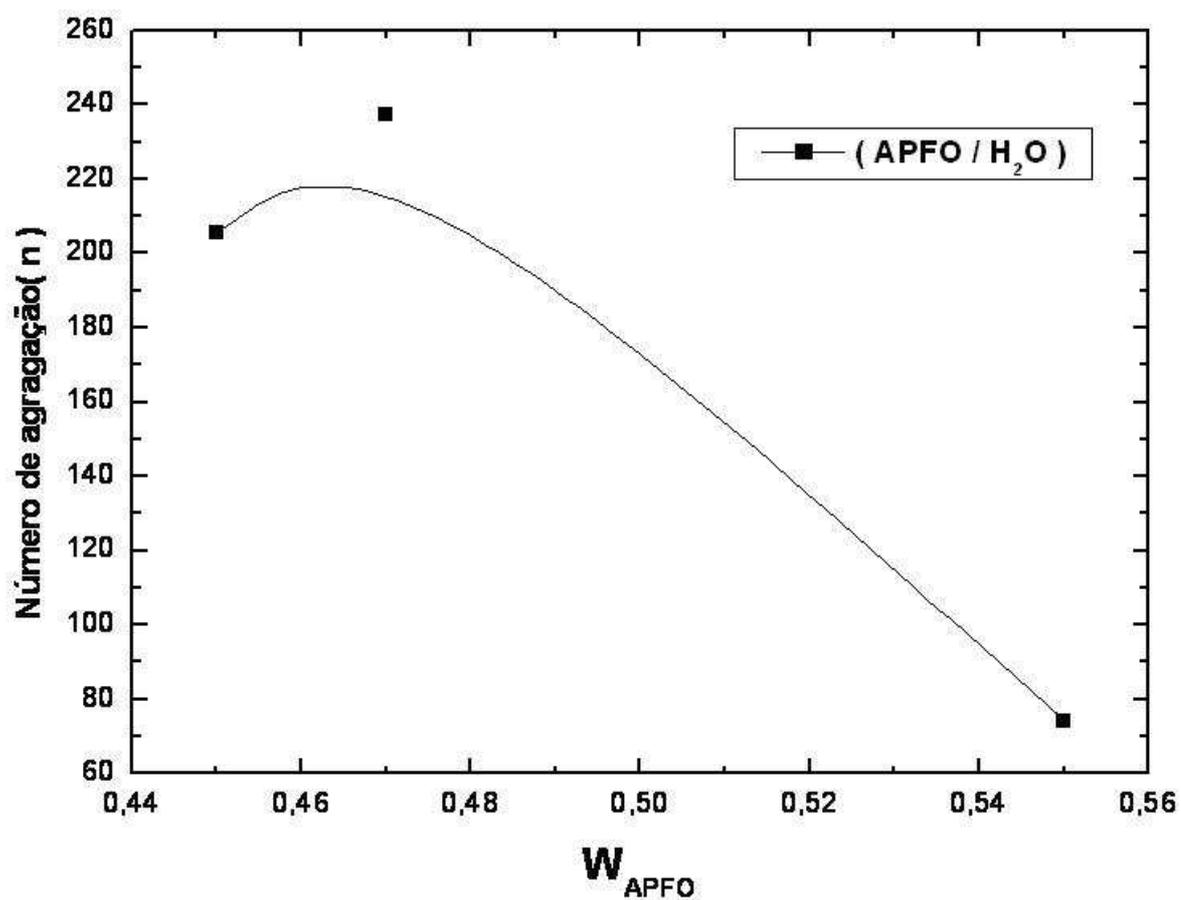


Fig. 6.13: Variação do número de agregação em função da concentração de surfactante para a fase nemática.

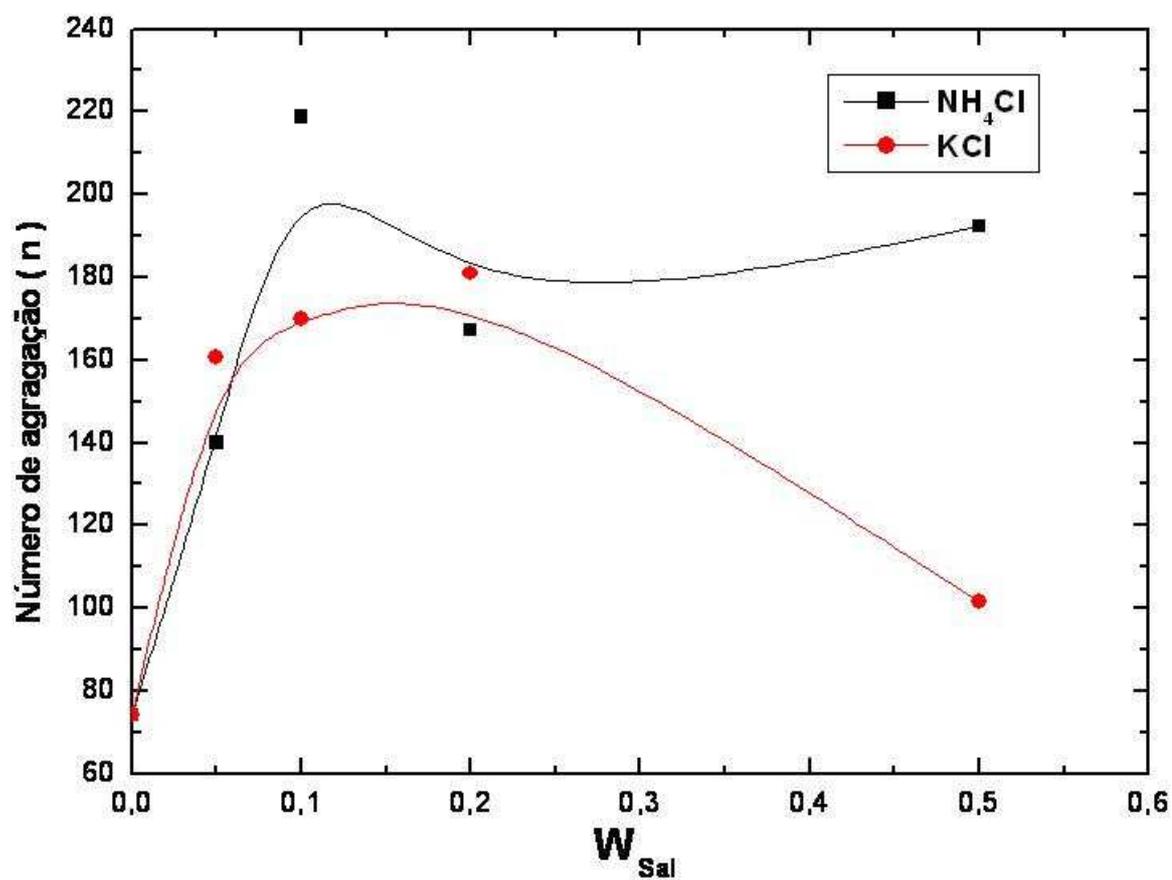


Fig. 6.14: Variação do números de agregação em função da concentração dos sais NH<sub>4</sub>Cl e KCl, na fase nemática, para concentração de surfactante de 55% APFO.

#### 6.4 Resultados e discussões dos estudos com difusão para o sistema ternário

Os dados de difusão representam o grau de mobilidade das micelas (ou monômeros) nas soluções com a temperatura, com a concentração de APFO ou com as concentrações de KCl ou NH<sub>4</sub>Cl.

A mobilidade da micela diminui muito na fase lamelar, em relação a fase nemática (fig.6.15), devido ao fato da existência de bicamada comentado anteriormente, aumentando a fricção e a temperatura ser mais baixa, tornando o fluido mais viscoso. A difusão para grandes concentrações no sistema binário aumenta muito, pois as micelas formadas são de tamanho reduzido e formato discoidal na fase nemática ( $V \cong 27865 \text{ \AA}^3$ ) [15]. Porém, para baixas concentrações ocorre o inverso, principalmente próximo do ponto tricrítico, quando o tamanho da micela cresce ( $V \cong 89191 \text{ \AA}^3$ ) devido ao alto agrupamento de monômeros, não permitindo uma boa difusão na amostra. Entretanto, em sistema ternários com concentração de 55 % de APFO ocorre um decréscimo na difusão na região nemática (fig.6.16), pois o cloreto de potássio (KCl) forma micelas maiores entre 0,05M a 0,2M, com baixa mobilidade das mesmas; porém para grandes concentrações do sal (0,5M), a mobilidade da micela aumenta, devido ao tamanho da micela ser menor ( $V \cong 38126 \text{ \AA}^3$ ), com estrutura do tipo disco. Para o cloreto de amônia (NH<sub>4</sub>Cl), ocorre uma diminuição na mobilidade com acréscimo do sal, pois, para concentrações maiores, a região lamelar é maior, com pouca formação de micela e grande de bicamada, entretanto, na concentração de 0,2M, houve um crescimento da mobilidade, devido as bicamadas serem formadas de micelas.

Na região lamelar, o cloreto de potássio possui uma difusão mais baixa em relação ao cloreto de amônia (fig.6.17), quando o sal KCl possui estruturas de bicamada clássica (sem micela) formando a camada. O aumento da camada de água ( $d_W$ ) para baixas concentrações mais evidentes em 0,05M, sendo que a camada de água cresce, sugerindo grandes fissuras na bicamada por onde a água flui por ela, com pouca fissura na bicamada para altas concentrações, devido a grande concentração iônica do potássio ( $K^+$ ), que mantém a estrutura da bicamada coesa ao longo da camada de surfactante. Entretanto, para o segundo sal, a difusão é menor (fig.6.19), pois possui estruturas micelares ao longo da região de bicamada, com pequenas fissuras entre as micelas (efeito de borda), devido as falhas produzida no contato entre elas; este comportamento ocorre para todas as concentrações estudadas do sal, sendo que o efeito iônico (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) na bicamada é pequeno em relação ao potássio.

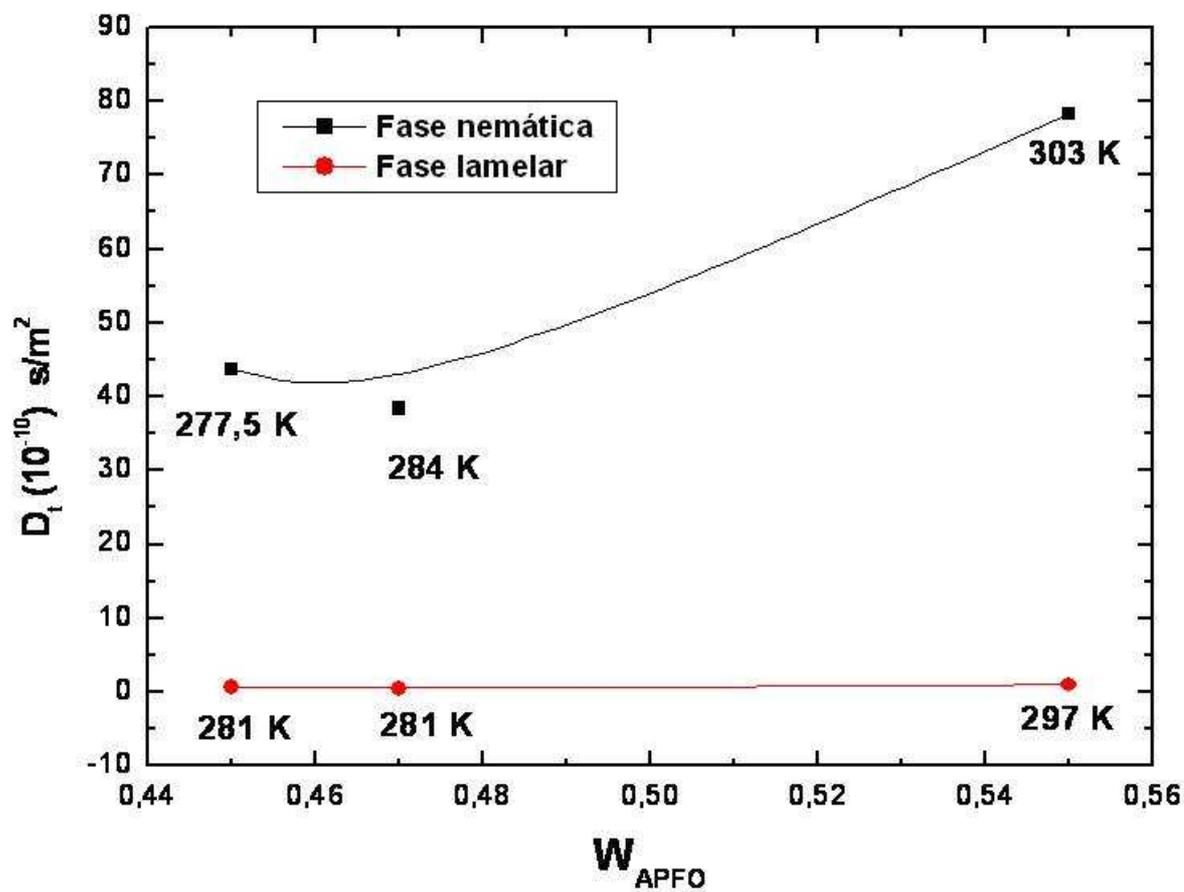


Fig. 6.15: Coeficientes de difusão ( $D_t$ ) em função da concentração de surfactante calculados nas fases nemática e lamelar do sistema binário.

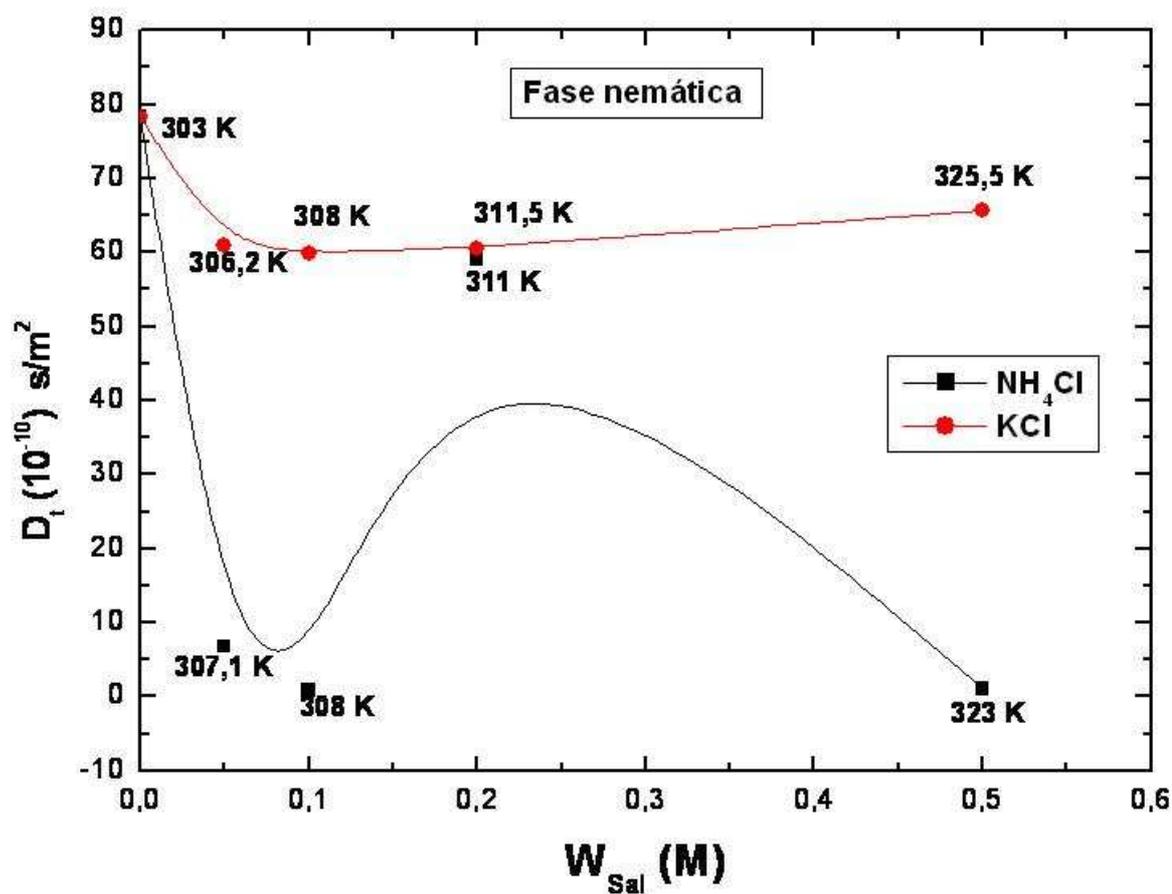


Fig. 6.16: Coeficientes de difusão ( $D_t$ ) em função da concentração dos sais NH<sub>4</sub>Cl e KCl calculados na fase nemática para concentração de surfactante de 55% APFO.

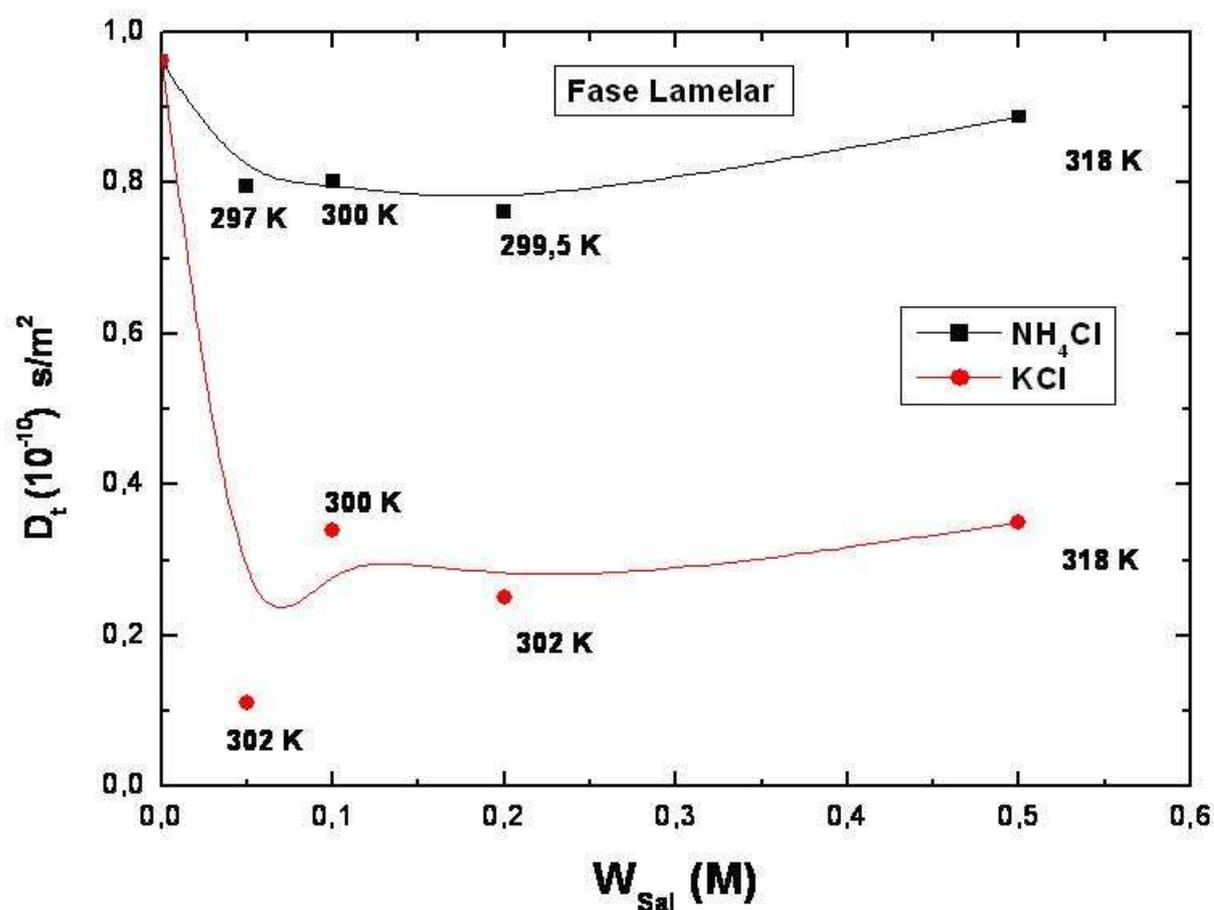


Fig. 6.17: Coeficientes de difusão ( $D_t$ ) em função da concentração dos sais NH<sub>4</sub>Cl e KCl, calculados na fase lamelar, para concentração de surfactante de 55% APFO.

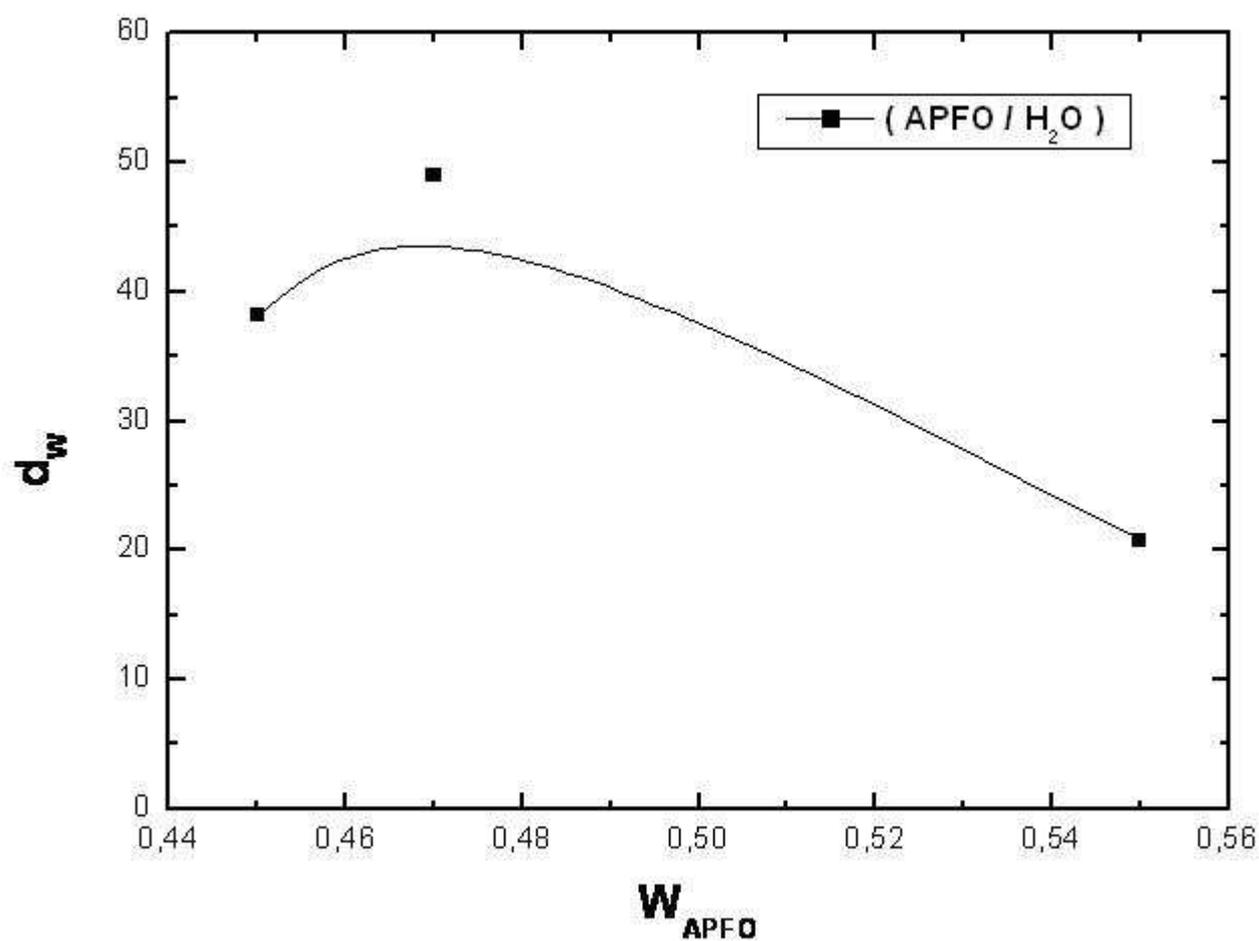


Fig. 6.18: Distância entre bicamadas da fase lamelar em função da concentração de surfactante.

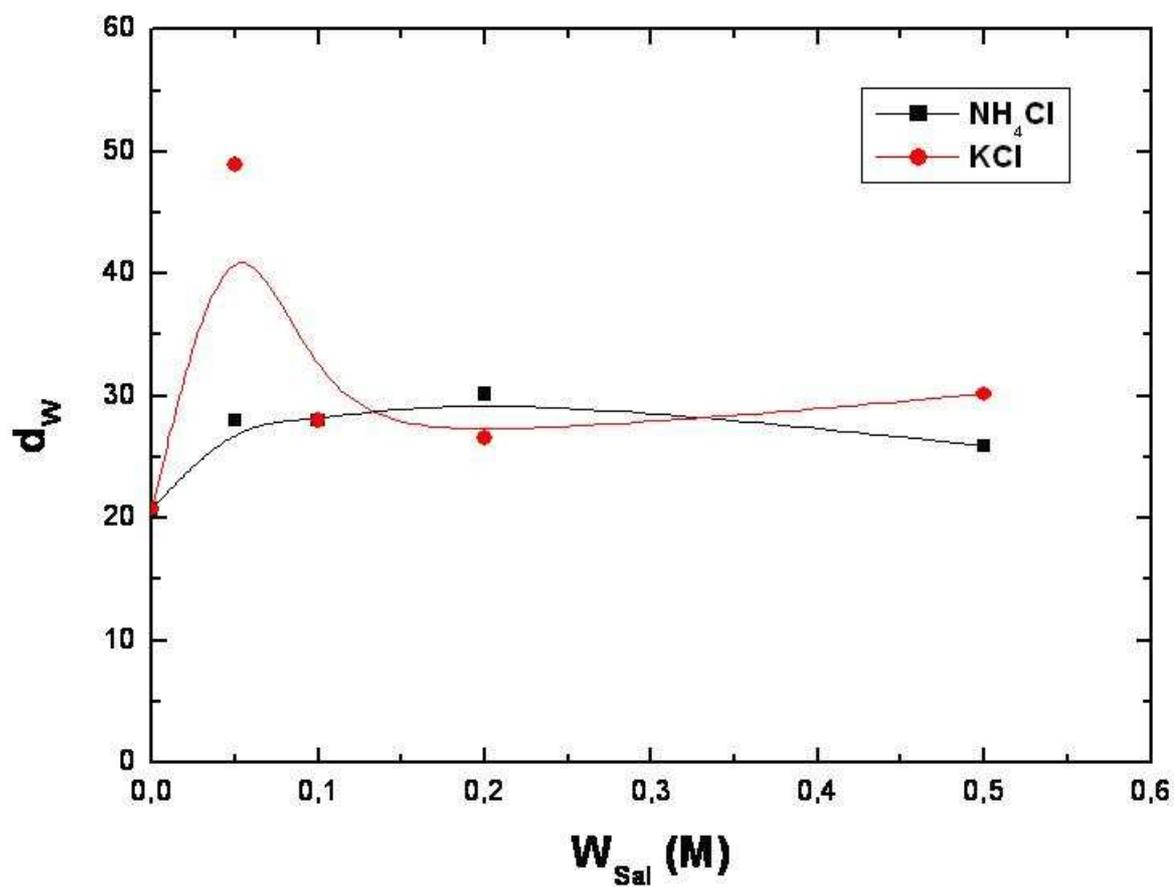


Fig. 6.19: Distância entre bicamadas da fase lamelar em função da concentração dos sais NH<sub>4</sub>Cl e KCl para concentração de surfactante de 55% APFO.

# Capítulo 7

## Estudo da formação de vesícula próximo da concentração micelar crítica (CMC)

### 7.1 Introdução

Vesículas (microemulsões de duas fases: água-ar) são estruturas formadas por agregados de moléculas que se organizam numa forma esférica que são monodispersas ou polideispersas no tamanho, de camada simples ou multicamada, ou a combinação destas duas em certas condições favoráveis de concentrações de solvente e soluto dissolvido na solução. Vesículas são observadas na misturas com surfactante, que possui a molécula com uma única cauda de carbono, por exemplo, em sistemas tetradecdimetilamina óxido hemihidroclorídico e sódio; em misturas de surfactante com duas caudas de carbono na amostras de sódio bi(2-étilxil)sulfocionato e hidróxido didodecildimetilamonio; em misturas de brometo de didodecilamonio e dodecilsufeto de sódio; porém, recentemente, foram encontradas em altas polidispersidade em tamanho e forma; vesículas unilamelares gigantes onde são encontrados em fosfolipídios dioleolina-fosfotidilcolina (DOPC), quando são adicionados a solução os íons  $L_a^{3+}$  e  $G_d^{3+}$ , ocorrendo a formação de diferentes formatos vesiculares na amostra ; em sistema ternários (APFO/ $H_2O$ /Sal) amônio pentadecafluorooctanoato (soluto), água (solvente) e solução salina de cloreto de amônia ( $NH_4Cl$ ) e entre outros encontrados na literatura sobre vesícula [45-47].

## 7.2 *Refratometria para baixas concentrações de surfactante e altas de solução salina*

Numa primeira análise, foi feito um estudo preliminar a concentração mais baixa de 1,5% Molal de solução salina para o tubo teste e para as concentrações de 4% a 6% de surfactante todas mantendo 1 Molal de solução salina, com o objetivo de obter uma perspectiva qualitativa, através das observações e medições da estrutura formada dentro do tubo, com as suas respectivas fases (capítulo 3). Procurando-se montar, com esses dados, diagramas de fase triangular [53], variando na concentração do surfactante, do solvente e dos sais estudado, portanto analisar o aparecimento de separação de fase, bem como observar a evolução destas através das temperaturas no tubo de ensaio e no ambiente localizado pela experiência. Objetivando entender o comportamento, com a variação da temperatura ambiente e usando o controle da temperatura nas amostras, no qual observou-se, um aparecimento espontâneo de algumas texturas sem separação de fase como mostra a figura 7.2 através dos polarizadores cruzados, onde as formas são melhor definidas por microscopia eletrônica (figura 7.3) podendo perfeitamente observar a formação de estruturas vesiculares e de microestruturas mostrando uma fase birrefringente não determinada por observação em tubo teste figura 7.1 para as soluções nas baixas concentrações próximo do CMC (concentração micelar crítica) e altas de cloreto de amônia, aumentando a temperatura a região que apresenta vesícula é suprimida (figura 7.4), como demonstra o gráfico triangular para cloreto de amônia (figura 7.5) e para o cloreto de potássio não ocorreu o aparecimento de nenhuma região vesicular havendo um aumento considerável da fase cristalina (K)(figura 7.6 e 7.7) (elaborados para este capítulo).

No aspecto quantitativo foram determinadas as temperaturas de transições das amostras estudadas concentrando o trabalho num valor próximo da região de CMC para uma concentração fixa de surfactante e sal estabelecida anteriormente. Com base neste dados, foi possível obter o índice de refração pelo refratômetro de ABBE para estas amostras, bem como estabelecer a sua respectiva anisotropia óptica pela temperatura nas fases e regiões características isotrópica, birrefringente e vesicular. Somente observou-se separação entre os índices de refração ordinário e extraordinário ( $n_{//}$  e  $n_{\perp}$ ) durante o aquecimento de acordo também com a análise por tubo teste, onde as texturas se mostraram mais nítidas, sendo que o processo no resfriamento não obteve as mesmas características, pelo fato da amostra apresentar na transição uma pequena separação de fase, quando o processo ocorre lentamente através do controle da temperatura pelo circulador de água termostaticado devido ao equilíbrio térmico. Ocorrendo a deposição natural da amostra no fundo do tubo, onde não é observado para uma mudança rápida na temperatura, não

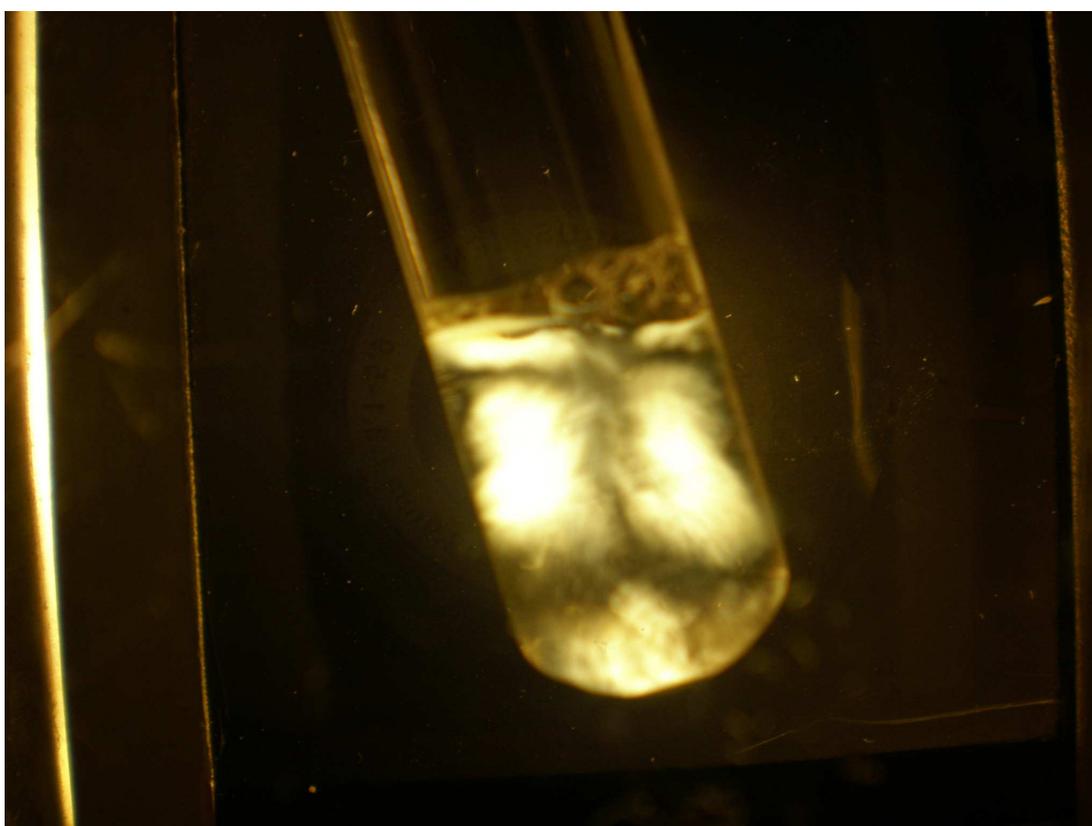
permitindo que ocorra esta acomodação, facilitando o agrupamento natural das moléculas de surfactante livres e das partículas iônicas do sal presentes dentro do tubo de ensaio; portanto, não sendo possível obter dados na diminuição gradativa da temperatura neste experimento [55].

### 7.3 *Resultados e discussões*

Os valores encontrados na região vesicular entre as temperaturas aproximadas de  $26,5^{\circ}C$  a  $29^{\circ}C$  demonstrando o alargamento dos índices de refração paralelo ( $n_{//}$ ) e perpendicular ( $n_{\perp}$ )(figura 7.8 a) ao longo da linha de transição entre as regiões birrefringente e isotrópica observado no gráfico, ocorre devido a um grande espalhamento da luz, que corresponde aos pontos claros e alguns traços multicoloridos com regiões distintas e observável pelo eixo diretor óptico dos polarizadores através do tubo teste, onde a luz ao passar pelo tubo representado pelos pontos escuros atravessa totalmente polarizada, conforme mostrado na figura 7.8(b), que demonstra uma região com alto grau de desorientação ao longo da linha central do tubo. Girando a amostra entre os polarizadores, sendo que pelo vetor diretor óptico amostra contínua apresentando as mesmas características de texturas, propondo que estruturas se formaram como regiões de vesículas dispersas na solução, o que é comprovado por microscopia eletrônica [11], que apresenta um alto grau de orientação ao longo das paredes do tubo. Portanto apresentado um grande aumento da anisotropia óptica(figura 7.9) da ordem de  $\pm 0,0005$  próximo da região isotrópica e diminuindo nitidamente muito próximo da região de birrefringência. Essa variação anisotrópica foi da ordem de  $\pm 0,0003$ , apesar dos valores serem muito pequenos em relação ao da região nemática visto no capítulo 5, o que sugere que a atuação do sal cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ) na amostra teve uma função de aglutinador das estruturas vesiculares livres na solução, porém não houve formação de micelas por causa da concentração se encontrar muito próxima da região de CMC, logo, o parâmetro de ordem é máximo ( $S=1$ ).

Na região de birrefringência, não apresenta forma e estrutura definidas, por necessitar de outras, técnicas como condutividade, ressonância magnética nuclear entre outras, para obter uma melhor definição da textura observada. Como os valores da temperatura estão próximos da cristalização, a orientação e a anisotropia é máxima e constante; no caso do cloreto de potássio, não apresenta qualquer estrutura observados, devido ao ponto de cristalização deste sal coincidir com a transição para esta concentração, isto é, não apresenta qualquer formação de alguma fase conhecida na literatura.

O experimento foi direcionado controlando lentamente a elevação da temperatura no sentido da formação de vesículas nas altas concentrações de APFO, onde inicialmente há uma dispersão natural da região birrefringente (figura 7.1), onde a medida que se aumenta a temperatura para valores próximos da transição para a região isotrópica e observado na parede do tubo por refratometria ocorre a dispersão da luz; como os índices de refração na região birrefringente não mudam, obtém-se uma anisotropia constante, devido ao não alinhamento das estruturas desta região.



*Fig. 7.1: Amostra da mistura ternária com 1,5% APFO e 1,0M de solução salínica de amônio ( $NH_4Cl$ ) na temperatura de 18,5 °C entre polarizadores cruzados, demonstrando textura fracamente birrefringente com a presença de uma linha central escura caracterizando uma alta orientação no eixo central do tubo de ensaio.*

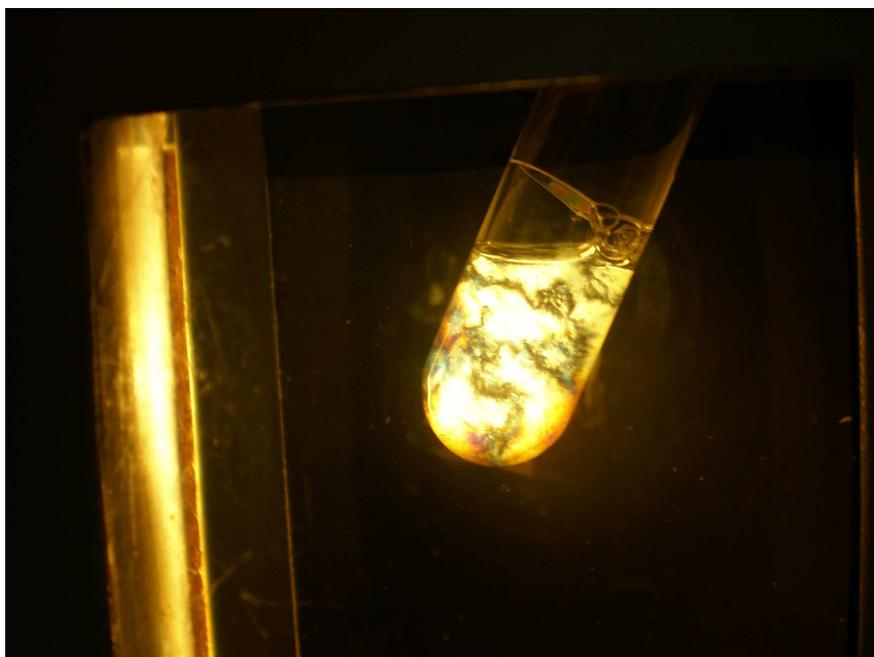


Fig. 7.2: Textura fortemente birrefringente com cores iridescentes predominantes azul, vermelho, amarelo e o laranja na temperatura de  $20,6^{\circ}\text{C}$  entre polarizadores cruzados. ( $W_{\text{APFO}}=6\%$  e  $\Phi_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 1,0\text{M}$ ).

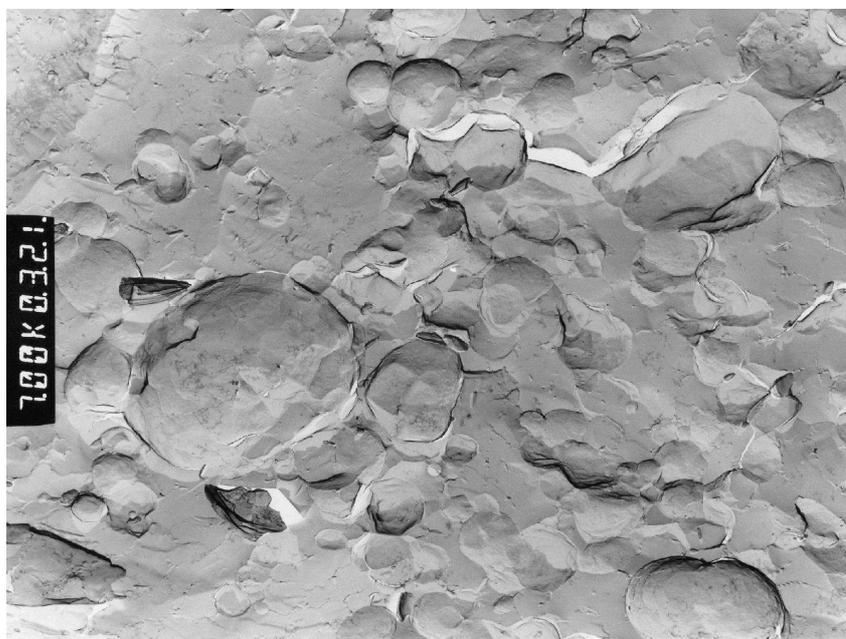


Fig. 7.3: Foto por microscopia eletrônica através do congelamento rápido, mostrando a estrutura esférica formando vesículas ao longo das fraturas devido a solidificação da amostra. ( $W_{\text{APFO}}=5\%$  e  $\Phi_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 1,0\text{M}$ ) Magnificação da ordem: 17500 vezes figura referente[11].

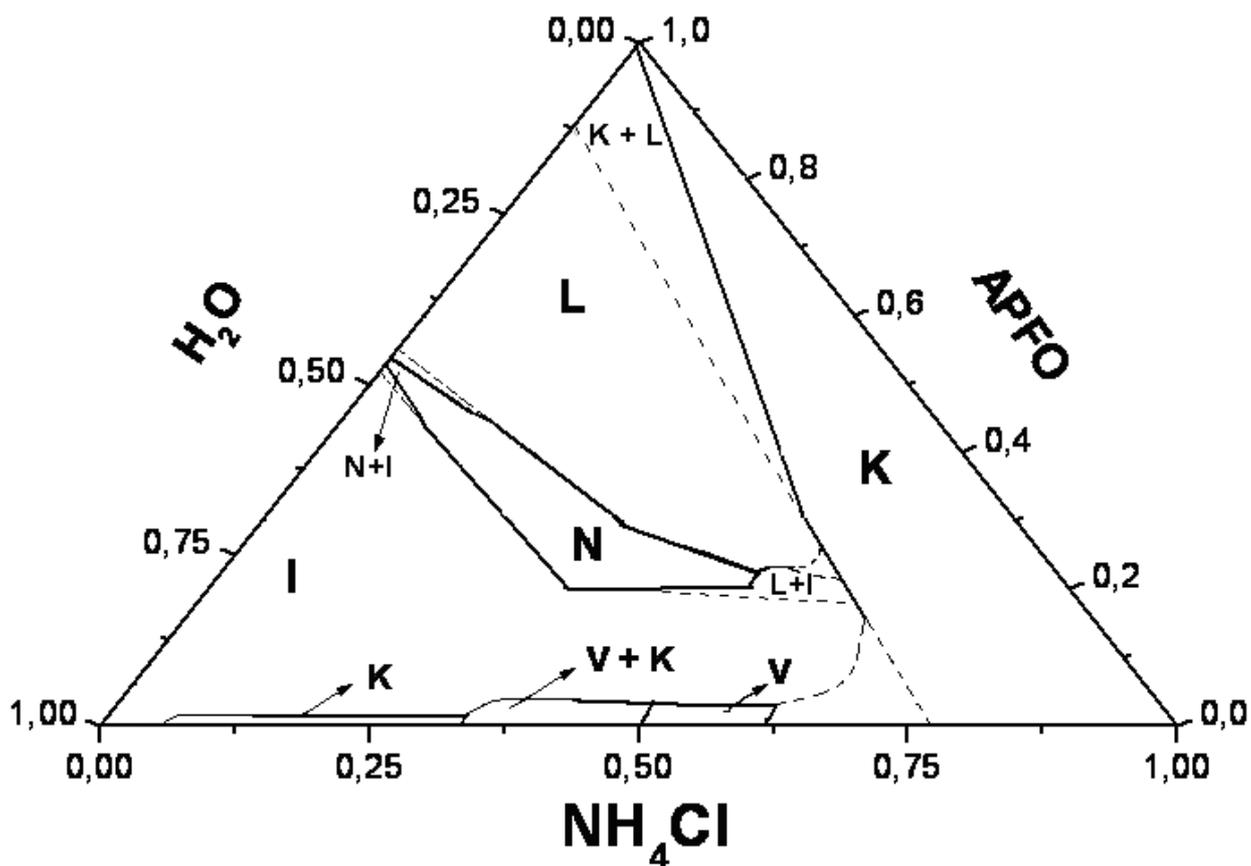


Fig. 7.4: Diagrama de fase triangular do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/NH<sub>4</sub>Cl na temperatura de 27,2 °C. L região Lamelar, N região nemática, I região Isotrópica, K região Cristalina e as regiões de coexistências de fases são K + L, N + I, L + I, V + K.

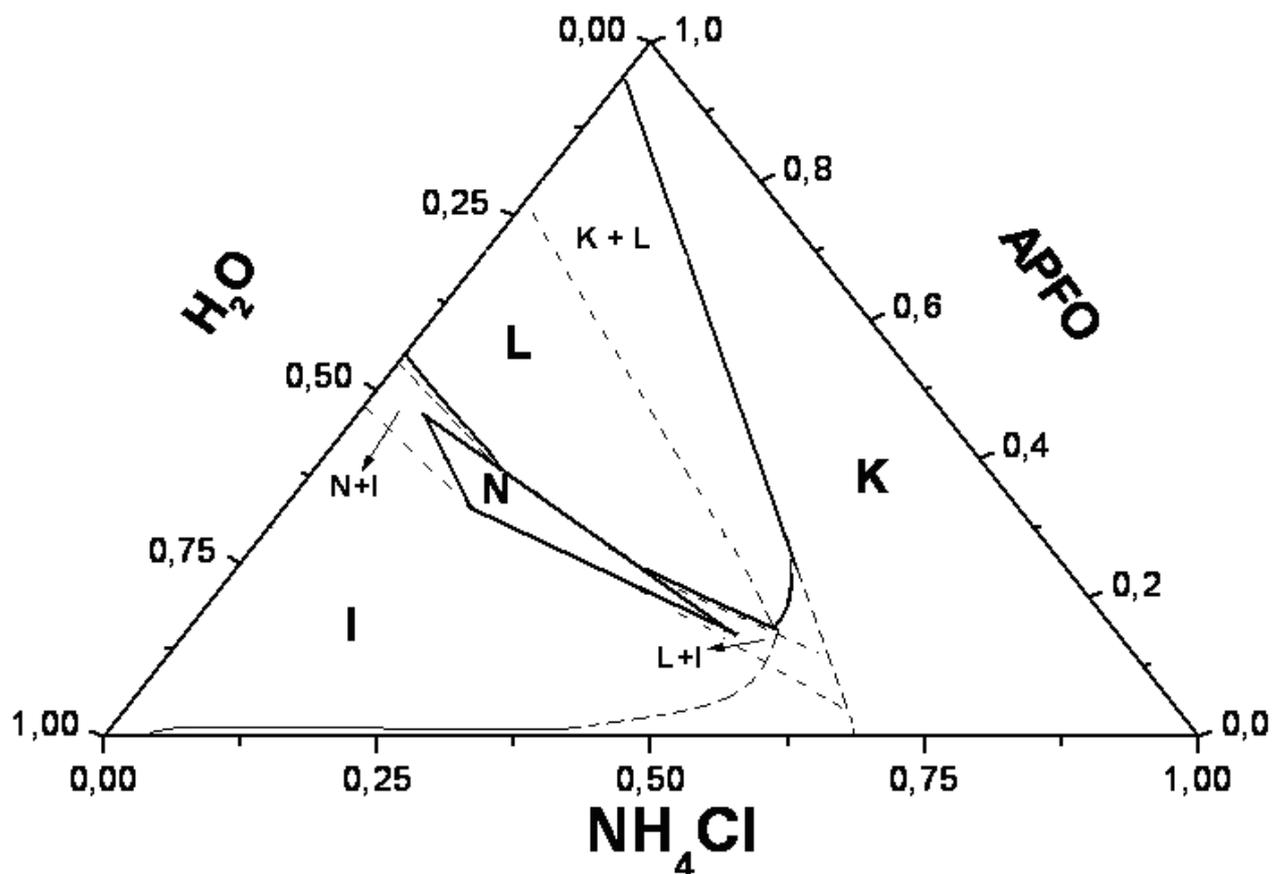


Fig. 7.5: Diagrama de fase triangular do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/NH<sub>4</sub>Cl na temperatura de 35 °C. L região Lamelar, N região nemática, I região Isotrópica, K região Cristalina e as regiões de coexistências de fases são K + L, N + I e L + I.

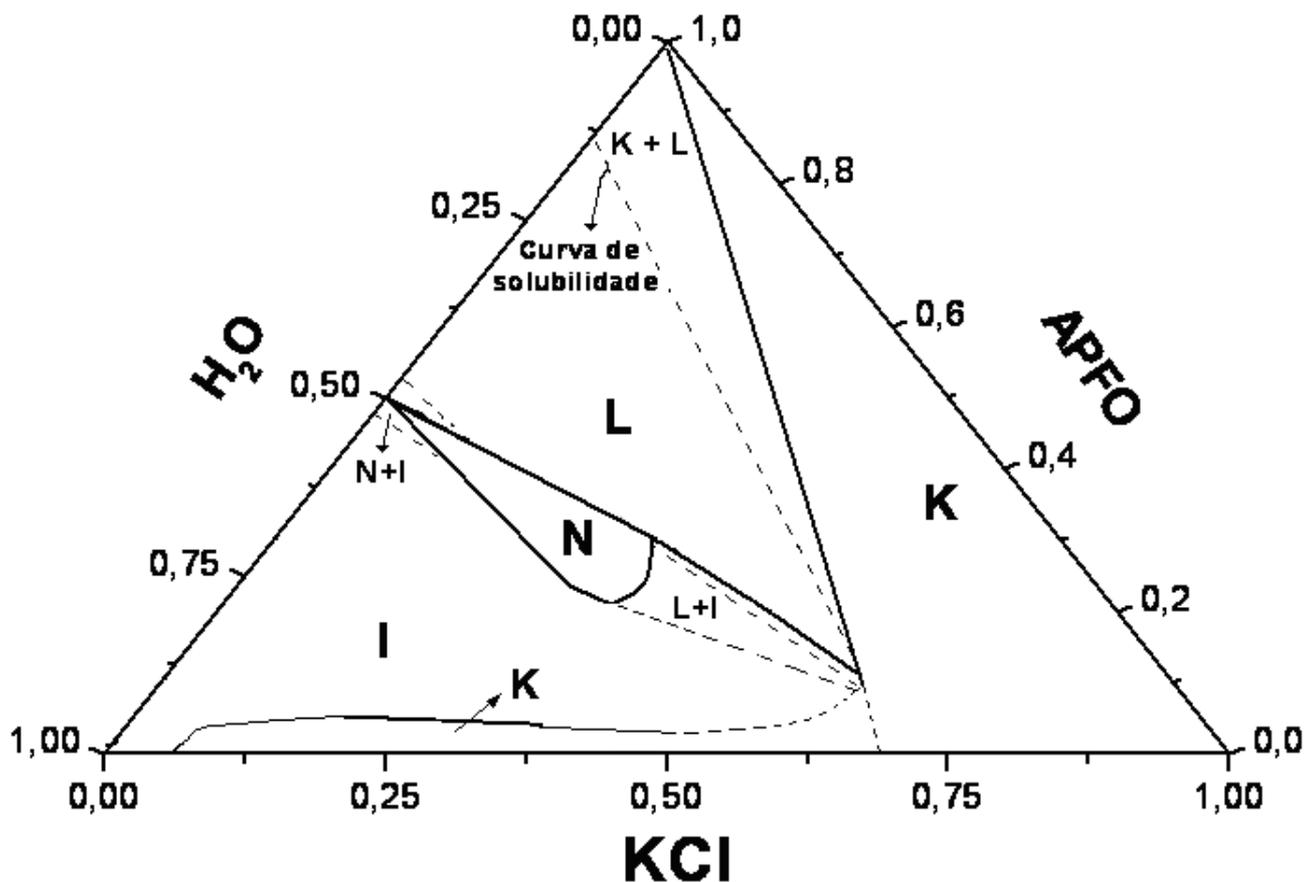


Fig. 7.6: Diagrama de fase triangular do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/KCl na temperatura de 27,2 °C. L região Lamelar, N região nemática, I região Isotrópica, K região Cristalina e as regiões de coexistências de fases são K + L, N + I e L + I.

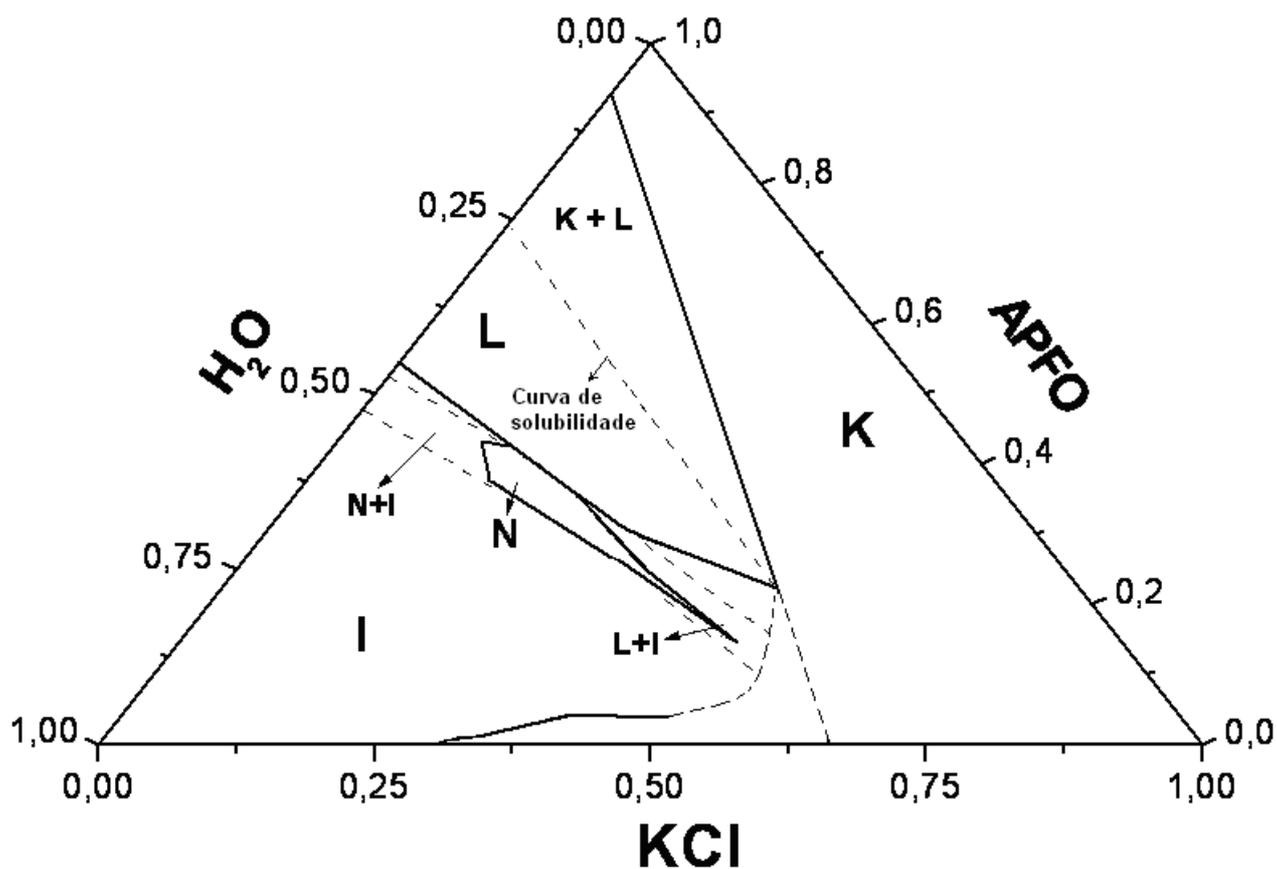


Fig. 7.7: Diagrama de fase triangular do sistema ternário APFO/H<sub>2</sub>O/KCl na temperatura de 35 °C. L região Lamelar, N região nemática, I região Isotrópica, K região Cristalina e as regiões de coexistências de fases são K + L, N + I e L + I.

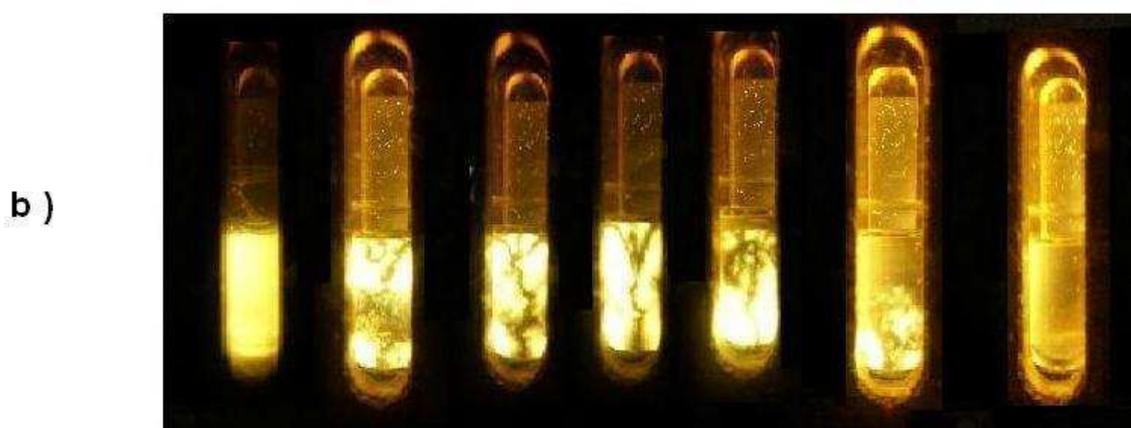
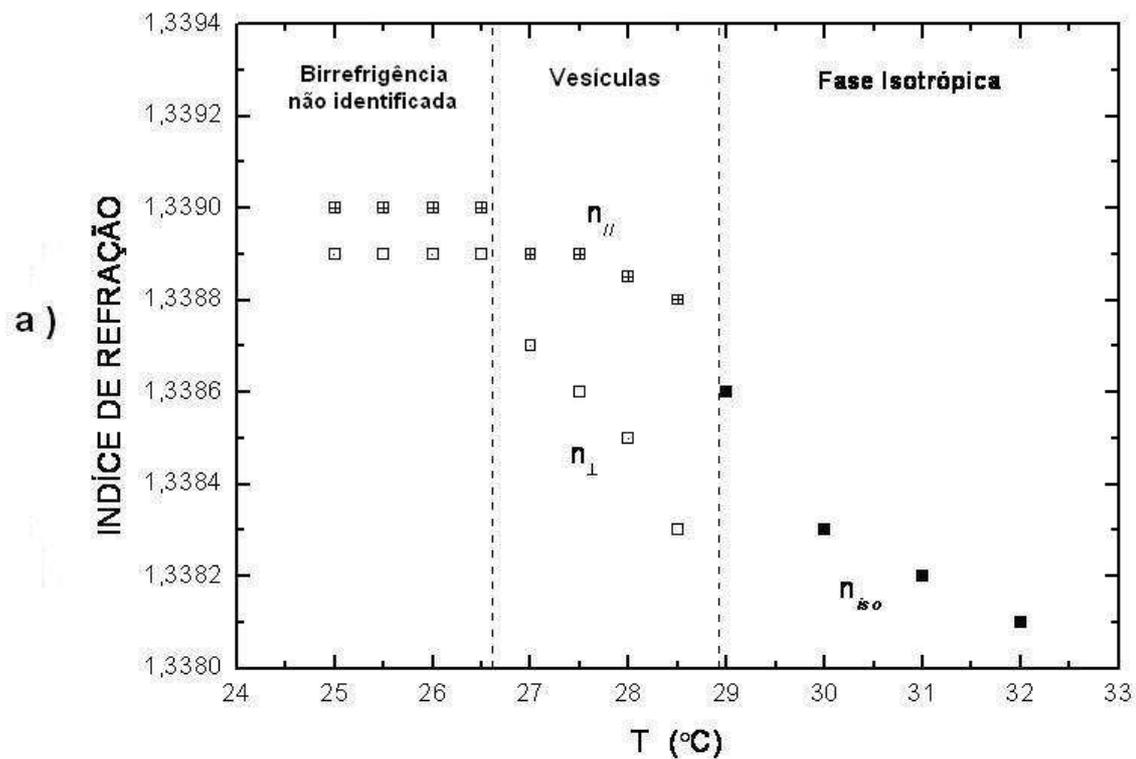


Fig. 7.8: Figuras são ( a ): Gráfico do índice de refração pela temperatura ( $W_{APFO} = 1,5\%$  e  $\Phi_{NH_4Cl} = 1,0M$ ). Figura ( b ): Da esquerda para direita a evolução da amostra entre polarizadores cruzados, sendo o primeiro tubo de ensaio demonstra região de coexistência ( V + K ) textura azulada (tom opalado), posteriormente os tubos de ensaio medianos corresponde a região vesicular com a faixa escura central característica e o último tubo de ensaio a fase isotrópica.

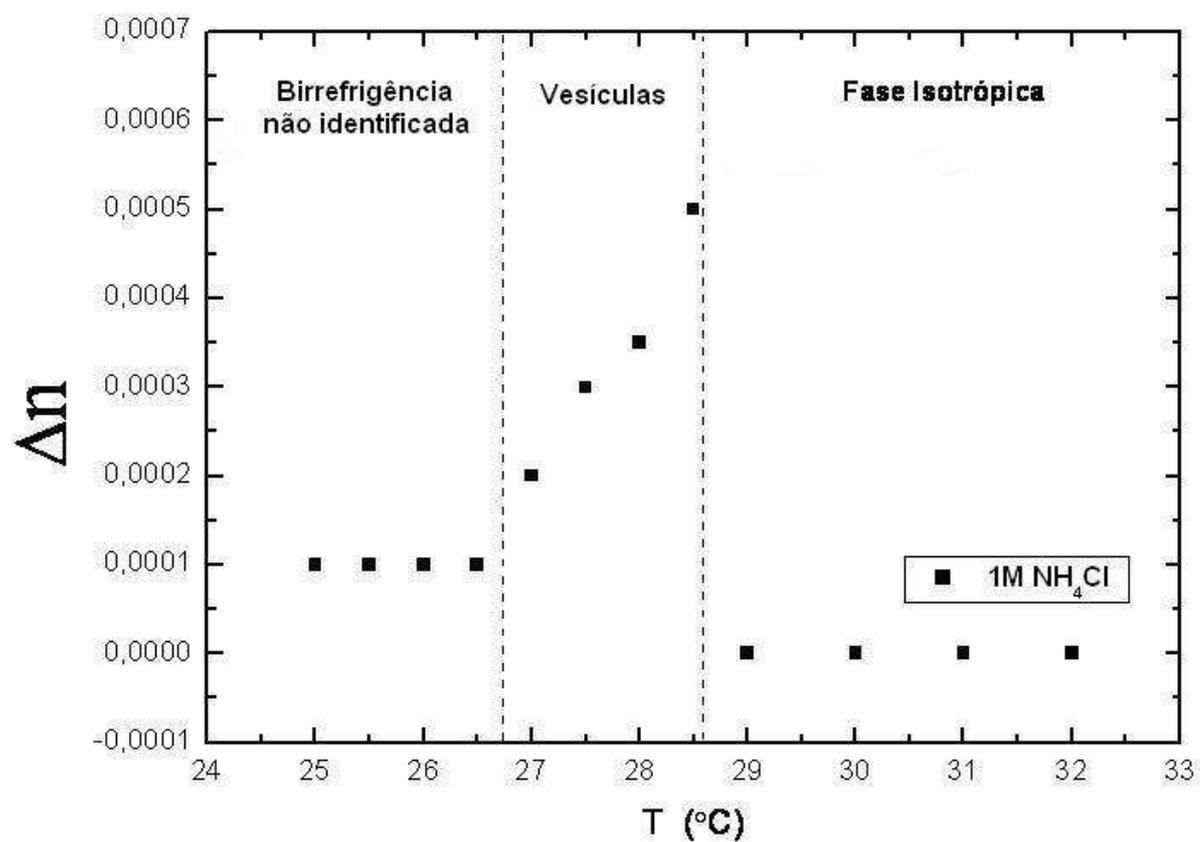


Fig. 7.9: Birrefringência óptica durante o aquecimento. ( $W_{APFO} = 1,5\%$  e  $\Phi_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 1,0\text{M}$ )

# CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os resultados preliminares encontrados neste trabalho são conseqüências de estudos teóricos e experimentais em sistemas envolvendo fenômenos de auto-agregação molecular. Particularmente estudamos sistemas liquido-cristalinos micelares envolvendo misturas binárias e ternárias do surfactante amônio pentadecafluorooctanoato com água (APFO/ $H_2O$ ), e amônio pentadecafluorooctanoato, água e sal (APFO/ $H_2O$ /Sal =  $NH_4Cl$  e KCl), respectivamente. Várias técnicas experimentais foram empregadas nestes estudos, entre as principais destacam-se: microscopia óptica polarizante, técnica de observação direta das propriedades volumétricas das soluções ("bulk solutions") em tubos de testes especiais (entre polarizadores cruzados), refratometria Abbe, transmitância óptica com luz laser e técnicas de difração por raios X a baixos ângulos. Diversos parâmetros físicos foram obtidos diretamente das medidas realizadas e outros, através de cálculos ou medidas indiretas. Assim, índices de refração e anisotropias ópticas, turbididades, tamanhos micelares (números de agregação micelares), parâmetros de ordem orientacional micelar, elaboração de diagramas de fases triangulares, dentre outros, foram estudados em função das temperaturas, temperaturas reduzidas, concentração de APFO, concentrações dos sais  $NH_4Cl$  e KCl e etc.

Os sais  $NH_4Cl$  e KCl, quando adicionados ao sistema binário APFO e  $H_2O$ , modificam quantitativamente o diagrama de fases, sendo estas mudanças um indicativo de alteração na organização molecular dos agregados micelares, principalmente das fases nemática e lamelar:

i) Ambos os sais modificam a região de fase micelar nemática, fazendo com que a estreita região de existência desta fase micelar homogênea, intercalada entre as fases micelares isotrópica e lamelar, gradativamente diminua, até o seu completo desaparecimento nas concentrações mais altas dos sais ( $KCl \geq 0,025M$  e 55% APFO e  $NH_4Cl > 0,2M$  e 55% APFO).

ii) As temperaturas das transições de fases Nemático-Isotrópico e Nemático-Lamelar, são grandemente influenciadas pela adição dos sais, aumentando com o aumento

na concentração destes.

iii) O grau de ordem orientacional micelar inicialmente aumenta com pouca adição dos sais, entretanto, em concentrações mais altas, o ordenamento orientacional diminui.

iv) Os parâmetros de ordem orientacional micelar, calculados nas transições Isotrópico-Nemático (a partir das fases nemáticas) variaram entre  $S = 0,15$  e  $S = 0,30$ , valores estes bem abaixo do valor teórico previsto pela teoria de Maier Saupe ( $S = 0,4292$ ), significando que esta teoria não é aplicada ao sistema estudado nesta tese ou, que há a necessidade de correções e considerações a serem feitas.

v) Na fase micelar lamelar, os sais tiveram efeitos drásticos na forma dos agregados e na estrutura da fase propriamente dita. A fase lamelar, formada por agregados micelares do tipo disco, estrutura discreta, é gradativamente transformada em estrutura contínua, formada por bicamada "clássica", isto é, estrutura de camadas de moléculas de surfactante intercaladas por camadas de água.

Nas baixas concentrações de APFO ( $W_{APFO} \simeq 1,5\%$ ) e altas de  $NH_4Cl$  ( $W_{NH_4Cl} = 1M$ ) há o aparecimento de uma nova estrutura, denominada de "vesícula". O sal KCl não induziu a formação de vesículas nas concentrações estudadas. Estas vesículas são formadas espontaneamente nas soluções, isto é, não há a necessidade de métodos especiais para obtê-las.

Em trabalhos futuros poderemos medir as condutividades elétricas paralelas ( $K_{//}$ ) e perpendiculares ( $K_{\perp}$ ) das amostras orientadas por um campo magnético. Pode-se, ainda, utilizar os dados de difração por raios X das fases magneticamente orientadas, com os dados de condutividade elétrica para obter o parâmetro de ordem, usando o modelo de Wang combinado com as equações de Fricke e comparar os resultados com a teoria de Maier-Saupe. Propor modelos envolvendo fenômenos de auto-agregação micelar que possam explicar, satisfatoriamente, os resultados obtidos dos experimentos. Podem também ser investigados a mudança estruturais de bicamada para a camada contínua "clássica" nas altas concentrações de sais.

Elaborar o diagrama de fases, bem como, estudar as propriedades termodinâmica na região, de baixas concentrações de APFO e altas do sal  $NH_4Cl$ , onde a nova fase "vesicular" foi observada.

Por fim, trabalhar os dados combinados de Haller e o tratamento matemático de Fricke e modelar com os dados obtidos em laboratório por condutividade, com intuito de obter um modelo do comportamento da micela em relação a qualquer composto ternário

que tenha como solvente a água e sais eletrolíticos monovalentes fortes e que elucidam todos os fenômenos físicos e físico-químicos observados.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Goodby J. W.; Liquid crystals and life, Taylor and Francis Ltd, Volume 24, N 1,25 – 38(14),1998.
- [2] Collings P.J. ,Liquids Crystals Nature's Delicate Phase of Mater, Princeton Universty Press,Oxford,1990.
- [3] de Gennes P.G. and Prost J., The Physics of Liquid Crystals, Oxford, Clarendon Press,1993.
- [4] Chandrasekhar S.,Liquids Crystals, Second Ediion, Cambridge Universty Press,1992.
- [5] Allen M.T and Tildesley D.J.,Computer Simulation of Liquids, Oxford Universty Press,New York,1989.
- [6] Richard J. and R. Wellin, Computer Simulation Methods with Mathematica: Exploration in Complex Physical and Biological Systems,Springer- Verleg,1995.
- [7] Gould H., Tobochnick J. and Christian W.,An Introduction to Computer Simulation Methods Applicatons to Physical Sistems,Third Edition,Addison-Wesley,2006.
- [8] Israelchvili J. N. ; Intermolecular and Surface Forces, Acad.Press, Second Edition, London, 1992.
- [9] Langewvin D. and Boccara N. ; Physics of Amphiphilic Layers, Edited by J. Meunier, Procedings in Physics, Springer-Verlag,1991.
- [10] Tanford C. ; The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes, Second Edition, Wiley-Intersciencie, N.Y.,1980.
- [11] Ouriques G.R. ;The role of salt in promoting and controlling the stability of micellar liquid crystals, PhD Thesis, University Leeds, Leeds, U.K.,1993.

- [12] Amaral L.Q. ; Estudo de cristal líquido liotrópico nemático ( Tipo II ) à temperatura ambiente e a baixa temperatura, tese de docência, USP,1982.
- [13] Agarwal B. K.; X-Ray Spectroscopy An Introduction; Second Edition, Ed. Springer-Verlag,1991.
- [14] David R.L.; Handbook of Chemistry an Physics, Editor-in Chief, 76 Th. Edition,1995-1996.
- [15] Junior S. D., Kuhnen C. A. and Ouriques G. R.; Theoretical Study of the Ammonium Perfluorooctanoato/Water system,Journal of Molecular Structure ( Theochem ),617,201-207,2002.
- [16] Edwards P., Jolley K.W., Smith M. H. and Thomsen S. J. ; Solvent Isotope Effect on the Self-Assembly and Liquid Crystalline Phase Behavior in Aqueous Solutions of Ammonium Pentadecafluorooctanoate; Langmuir,13,2665-2669,1997.
- [17] Gelbart W.M., Ben-Shaul A. and Roux D.;Membranes,Microemulsions and Monolayers,Ed. Springer, London,1994.
- [18] Junior S. D., Kuhnen C. A. and Ouriques G. R.; Theoretical and Experimental Studies of the Aggregation number in the Ammonium Perfluorooctanoato/ Water Binary Mixture,Journal of Molecular Structure 123,110-117,2005.
- [19] Ouriques G.R., Sander R.B. and Dmitriev V.;Micelle Shape Trnaformation in the Isotropic Phase of the Ammonium Perfluorooctanoate / Heavy Water Binary Mixture, Langmuir,16,7900-7904,2000.
- [20] A. Saupe and P. J. Photionos; J. Chem. Phys.; N 84,517,1986.
- [21] J.M. Yeomans; Statical Mechanics of Phase Transitions; Oxford Science Publications,1992.
- [22] Larson R.G., Ben-Shaul A. and Roux D.;The Strunctrure and Rheology of Complex Fluids, University Press Oxford, N.Y.,1999.
- [23] Demus D. and Richter L. ,Textures of Liquids Crystals, Verlag Chemie Weinheim, New York,1978.
- [24] Dimitriev V.P. and Ouriques G.R. ; Phys.Rev. E. 60,1840,1999.
- [25] N.Boden, P.Jackson, K.McMullen, M.C.Holmes; Chem. Phys. Lett.; 65,1979.

- [26] K. Fontell and B. Lindman; J. Phys. Chem.; 87,1983.
- [27] S.S.Berr and R.R.M.Jones; J. Phys. Chem.; 93,1989.
- [28] Silva M.H. ; Estudo da Influência dos Sais Cloreto de Potássio e Cloreto de Césio na Formação de Fases Líquido-Cristalinas Micelares da Mistura Binária Amônio Pentadecafluorooctanoato / Água. , Tese de Mestrado, UFSC,2001.
- [29] Dierking I.,Textures of Liquid Crystals, Weinheim, Wiley-VCH,2003.
- [30] Junior Clark F. M.; Experimental Organic Chemistry,Wiley,New York,1988.
- [31] Baldwin J.; Experimental Organic Chemistry, Wiley, McGraw-Hill,Tokyo,1970.
- [32] Porchert C. J.; The Aldrich Library of Infrared Spectra, Third Edition, Ed. Aldrich, 1981.
- [33] Lima F.R.R.; Medidas das Temperaturas de Transição de Fases em Fases Homogêneas Micelares Presentes nos Sistemas Binário Amônio Pentadecafluorooctanoato / Água e ternário Pentadecafluorooctanoato / Água / Sal (  $Nh_4Cl$  e Cs Cl ) por Técnicas de Transmissão com luz laser, Birrefringência Óptica e Análise Direta com Polarizadores, Tese de Mestrado, UFSC,2005.
- [34] International Organization for Standardization; ISO 7027: Water quality Determination of turbidity; Geneva, Switzerland;1999.
- [35] Zhang K.C.; Briggs M.E.; Gammon R.W.; Levelt Sengers J.M.H.; J. Chem. Phys 97, 8692,1992.
- [36] Schröer W.; Wagner M.; Stange O.; Apparent Mean-Field Criticality Of Liquid-Liquid Phase Transitions In Ionic Solutions, Journal of Molecular Liquids,127,2-9,2006.
- [37] Figueredo Neto A.M. and Toledano P.; Phase Transitions in Complex Fluids, World Scientific, Singapore,1998.
- [38] Morwerys A.C. and Jacobs D.T.; Am.J. Phys., 51,6,542,1983.
- [39] Rehage H. and Hoffmann H ; Mol. Phys.,74,933,1991.
- [40] Braga W. S., Kimura N.M., Luders D.D., Sampaio A.R., Santoro P.A. and Palangana A.J.; Reentrant isotropic-calamitic nematic phase transition in potassiu laurate-decanol-  $D_2O$  mixtures, Eur. Phys. J. E,24,247-250,2007.

- [41] Santoro P.A., Sampaio A.R., da Luz H.L.F., Palangana A.J., Phys. Lett. A 353,512,2006.
- [42] Beica T., Moldovan R., Tintaru M., Enache I. and Frunza S. ; Measurements on Optical anisotropy of calamitic Lyotropic Liquid Crystal; Cryst. Res. Technol.,39, N°2,151-156,2004.
- [43] Vuks M.F., Opt. Spectrosc.,20,36(1966).
- [44] Li J., Gauzia S. and Wu S.T.;High Temperature Gradient Refractive Index; Liquid Crystals,Vol.12,N°9,2002-2010,2004.
- [45] Toumi A. and Bouanz M.; Effect of the ( $K^+$ ,  $Cl^-$ )Ions on the Order parameters and on the Lorentz -Lorentz in the Isobutilic acid-Water Critical Mixture ; Journal of Molecular Liquids,123,5-10,2005.
- [46] Weber R. and Hoffmann H.; Order Parameters of Dye Molecules in Lyotropic Nematic Mesophases; Liquid Crystals, Vol. 3, N°2, 203-216,1987.
- [47] Haller I.;Thermodynamic and Static Properties of Liquid Crystals, Progress in Solid-State Chemistry,Vol.10,Part.2, 103-118,1975.
- [48] Holmes M.C., Leaver M.S. and Smith A.M.; Nematic and Disrupted Lamellar Phases in Cesium Pentadecafluorooctanoate/ $H_2O$ : A Small Angle Scattering Study, Langmuir 11,356-365,1994.
- [49] H.Kawasaki,R.Inhayashi,S.Tanaka,M.Almgren,G.Karlsson,H.Maeda,J.Phys.Chem.107 (2003)8661.
- [50] A.K.Murthy,E.W.Kaler,J.A.N.Zasadzinski, J.Colloid Interface Sci.145(1991)598.
- [51] E.F.Marques, Langmuir 16(2000)4798.
- [52] T.Tanaka,Y.Tamba,S.M.Yamashita,M.Yamasaki, Biochim.Biophys.173(2002)4798.
- [53] P.W.Atkins,Physical Chemistry, Third Edition, Oxford University Press, 1978.
- [54] Movahed H. B. , Raul Cruz Hidalgo and D. E. Sullivan . The phase transitions of semiflexible hard sphere chains liquid. Phys. Rev. E 73, 032701,(2006).
- [55] F.R.R.de Lima,G.R.Ouriques, M.H da Silva,Studies of vesicles formed spontaneously in the ammonium perfluorooctanoate/water/ammonium chloride ternary system, sobre processo de submissão (2008).