

**Estudo do Efeito da Adição do Sal Cloreto de Césio (CsCl) na
Formação de Novas Estruturas no Sistema Binário, Amônio
Pentadecafluorooctanoato/Água Deuterada (APFO/D₂O) em Amostra
com Baixa concentração de APFO.**

Eduardo de Almeida Isoppo

Florianópolis

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS – CFM
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Estudo do Efeito da Adição do Sal Cloreto de Césio (CsCl) na Formação de Novas Estruturas no Sistema Binário, Amônio Pentadecafluorooctanoato/Água Deuterada (APFO/D₂O) em Amostra com Baixa concentração de APFO.

Eduardo de Almeida Isoppo

Dissertação apresentada a Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física

Área de Concentração: Fluidos Complexos
Orientador: Prof. Dr. Gerson Renzetti Ouriques

Florianópolis
Dezembro de 2008

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de uma forma ou de outra possibilitaram este trabalho, em especial:

Ao Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina e ao CNPq pela oportunidade de fazer este curso;

Aos amigos do Grupo de Cristais Líquidos e Micelas, em especial o Professor Ivan Bechtold e a Alessandra Pereira pelo apoio e incentivo.

Ao professor Carlos Alberto Kuhnen, pela ajuda e incentivo na minha formação.

Ao professor Gerson R. Ouriques, pela sua paciência, dedicação e atenção, sem os quais este trabalho nem teria começado.

A todos os meus amigos e familiares, em especial, minha mãe pelo apoio durante todos estes anos de vida acadêmica.

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| LISTA DE FIGURAS..... | V |
| LISTA DE ABREVIATURAS..... | VII |
| RESUMO..... | VIII |
| ABSTRACT..... | IX |
| INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 Introdução..... | 2 |
| TÉCNICAS EXPERIMENTAIS | 6 |
| 2.1 Introdução..... | 7 |
| 2.2 Equipamento Utilizado..... | 7 |
| 2.3 Preparação para as medidas..... | 7 |
| 2.4 Preparação das Amostras..... | 9 |
| 2.5 Preparação dos Capilares Retangulares..... | 9 |
| 2.6 Os Métodos de Medidas..... | 10 |
| 2.6.1 Observação Visual Direta..... | 10 |
| 2.6.2 O refratômetro de Abbe | 12 |
| 2.6.3 Medidas de Intensidade Luminosas Relativas ou Transmitância Óptica . | 14 |
| 2.6.4 Microscopia de Luz Polarizada | 16 |
| RESULTADOS E DISCUSSÕES | 17 |
| 3.1 Introdução..... | 18 |
| 3.2 Observação Direta de Amostras em Tubos de Testes..... | 18 |
| 3.3 Medidas de Índices de Refração e Anisotropia Óptica..... | 22 |
| 3.4 Medidas de Intensidade Relativas – Transmitâncias Ópticas | 29 |
| 3.5 Microscopia Óptica de Luz Polarizada..... | 35 |
| CONCLUSÕES | 40 |
| 4. Conclusões | 41 |
| 5. Referências..... | 42 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 – Diagrama de fases do sistema binário APFO/D ₂ O..... | 5 |
| Figura 2.1 – Fotografia de uma amostra birrefringente e um líquido isotrópico..... | 11 |
| Figura 2.2 – (a) Refratômetro de Abbe e monocromador; (b) escala de leitura do refratômetro; (c) escala de ajuste; (d) polarizador..... | 13 |
| Figura 2.3 – (a) Diagrama mostrando o sistema utilizado para fazer medidas de transmitância óptica; (b) detalhe do trilho óptico..... | 15 |
| Figura 3.1 – Gráfico da temperatura em função da concentração de sal (CsCl)..... | 20 |
| Figura 3.2 – (a) Gráfico mostrando os valores dos índices de refração n_{iso} , $n_{//}$ e n_{\perp} em função da temperatura; (b) Gráfico da anisotropia óptica em função da temperatura da mesma amostra..... | 25 |
| Figura 3.3 - (a) Gráfico mostrando os valores dos índices de refração n_{iso} , $n_{//}$ e n_{\perp} em função da temperatura; (b) Gráfico da anisotropia óptica em função da temperatura da mesma amostra..... | 26 |
| Figura 3.4 - (a) Gráfico mostrando os valores dos índices de refração n_{iso} , $n_{//}$ e n_{\perp} em função da temperatura; (b) Gráfico da anisotropia óptica em função da temperatura da mesma amostra..... | 27 |
| Figura 3.5 - (a) Gráfico mostrando os valores dos índices de refração n_{iso} , $n_{//}$ e n_{\perp} em função da temperatura; (b) Gráfico da anisotropia óptica em função da temperatura da mesma amostra..... | 28 |
| Figura 3.6 – (a) Gráfico da transmitância óptica em função da temperatura, (b) gráfico da transmitância óptica de amostra em função da tempera..... | 33 |
| Figura 3.7 – (a) Gráfico da transmitância óptica de amostra em função da temperatura, (b) gráfico da transmitância óptica de amostra em função da temperatura..... | 34 |

Figura 3.8 – Micrografia de luz polarizada da amostra $W_{APFO} = 8,0\%$ e $W_{CaCl_2} = 3,0\%$39

Figura 3.9 – Micrografia de luz polarizada da amostra $W_{APFO} = 5,0\%$ e $W_{NH_4Cl} = 7,0\%$39

LISTA DE ABREVIATURAS

APFO: amônio pentadecafluorooctanoato

a₀: área mínima da cabeça polar (do surfactante)

cmc: concentração micelar crítica

tmc: temperatura micelar crítica

N: fase nemática micelar

N_D: fase nemática micelar tipo disco

I: fase isotrópica micelar

T_F(I,N,L): temperatura de ponto triplo: isotrópico, nemático e lamelar

T_F(I,N,K): temperatura de ponto triplo: isotrópico, nemático e cristal (K)

T_F^{*}(N,L,K): temperatura de ponto crítico: nemático, lamelar e cristal(K)

T_{CF}: temperatura de ponto tri-crítico

T_F(H,I,L,K): temperatura de ponto triplo gelo pesado (heavy ice), isotrópico, cristal(K)

K_F: ponto Krafft (Krafft point)

n: índice de refração (genérico)

Δn: anisotropia óptica ou birrefringência

n_e: índice de refração extraordinário

n_o: índice de refração ordinário

n_{||}: índice de refração paralelo

n_⊥: índice de refração perpendicular

n_{iso}: índice de refração na fase isotrópica

\vec{E} : campo elétrico

d: espessura da amostra

λ: comprimento de onda

δ: retardo, deslocamento máximo de fase entre diferentes polarizações

α: ângulo de extinção

I_T: intensidade de luz transmitida

I₀: intensidade de luz inicial (medida com polarizadores em paralelo)

I_T: transmitância óptica (intensidade relativa de luz transmitida I_T/I_0)

T: temperatura

D: diâmetro vesicular crítico

l: comprimento da cadeia fluorocarbônica

W_{APFO}: concentração de APFO por peso total

W_{CsCl}: concentração de CsCl por peso total

Resumo.

O objetivo deste trabalho é estudar, basicamente, os efeitos da adição de um sal eletrolítico monovalente forte, como o cloreto de céσιο (CsCl), na formação de novas estruturas na fase isotrópica micelar da mistura binária amônio pentadecafluorooctanoato e água deuterada (APFO/D₂O) em baixas concentrações de APFO. Investigamos, também, a influência que o sal CsCl produz na forma e tamanho dos agregados micelares bem como sua dependência com a temperatura.

Diversas técnicas experimentais ópticas foram usadas e dos resultados destas medidas, temperaturas de transições de fases foram determinadas com grande precisão e uma estrutura, formada por vesículas, foi identificada. Estas vesículas são induzidas espontaneamente na solução simplesmente pelo efeito do sal adicionado, isto é, sem a necessidade de qualquer método específico para obtê-las.

Abstract.

The aim of this work is to investigate, basically, the effects of the addition of a strong monovalent electrolyte salt, as de cesium chloride (CsCl), in the formation of new structures in the isotropic micellar phase of the binary mixture ammonium pentadecafluorooctanoate and heavy water (APFO/D₂O) for low APFO surfactant concentrations.

We also investigated the influence that the CsCl salt had on the size and shape of the micellar aggregates as well as their dependency on temperature. Several experimental optical techniques were used and from the results of this measurements, phase transitions temperatures were determined with accuracy and, a new structure, formed by vesicles, was identified. These vesicles are formed spontaneously in the solution simply by the effect of the added salt, that is, without the use of any specific method.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

1.1 Introdução.

O estudo de fenômenos físicos, físico-químicos, químicos, biológicos, etc, envolvendo fenômenos de agregação molecular são de grande interesse e despertam a atenção de pesquisadores em todo o mundo, tanto de experimentais quanto de teóricos e, mais recentemente, de cientistas computacionais. Este grande interesse, é facilmente comprovado pela enorme quantidade de artigos científicos publicados em revistas especializadas. Particularmente, líquidos com algumas propriedades características de sólidos, como ordem orientacional (molecular), anisotropias ópticas, dielétricas, diamagnéticas, etc, são conhecidas como cristais líquidos, pois, mesmo sendo líquidos, possuem propriedades dos sólidos, daí vem a denominação.

Dentro da classe dos cristais líquidos existem várias substâncias, que podem ser moléculas puras ou misturas destas, moléculas poliméricas, moléculas anfifílicas, enfim, outros tipos de moléculas.

Os sistemas moleculares líquido-cristalinos constituídos por moléculas puras e anfifílicas, formam dois grandes conjuntos que possuem características muito similares entre si quanto a aparência das fases homogêneas (textura) quando são observadas com microscopia óptica polarizante, porém diferem muito na maneira como as fases são obtidas. São chamados de termotrópicos (moléculas puras) e liotrópicos (moléculas anfifílicas em solução): termotrópicos, quando o fator principal responsável pela mudança de fase (transição de fase) é a temperatura e, liotrópicos, quando o fator principal, responsável pela mudança de fase, é a concentração da molécula anfifílica na solução, embora a temperatura também tenha grande importância.

O amônio pentadecafluorooctanoato (APFO) é um surfactante (pesticida) que quando em solução aquosa forma fases líquido cristalinas, pertencendo então, a classe dos cristais líquidos liotrópicos. Estas moléculas anfifílicas quando em solução e acima da concentração micelar crítica, cmc, (e temperatura micelar crítica, tmc), se auto-organizam formando agregados micelares devido ao caráter hidrofílico (afinidade com a água) e hidrofóbico (aversão a água) da molécula. A forma destes agregados é a mais variada possível. Dependendo dos fatores físicos e físico-químicos, estes agregados podem se combinar formando grupos tais como: micelas, cristais líquidos, vesículas, membranas e micro-emulsões. Todos tem uma importante participação na ciência conhecida como fluidos complexos, em ambos os aspectos, teórico e experimental.

As fases líquido-cristalinas micelares homogêneas, fase isotrópica, I, nemática, N_D e lamelar, L_D , presentes em misturas do surfactante APFO (amônio pentadecafluorooctanoato) com água tri-distilada (H_2O) (ou água deuterada, D_2O), são de grande interesse em ciências básicas e tecnológicas, principalmente em tecnologias de dispositivos eletrônicos de boa eficiência e baixa potência, como em mostradores digitais de cristal líquido, nanotecnologia, filmes finos, definições de padrões da natureza, hidrodinâmica, medicina, etc.[1-5]. Foram desenvolvidos modelos termodinâmicos estatísticos no qual a origem física das contribuições atrativa e repulsiva da energia livre de agregação molecular é agora melhor compreendida, bem como a interação entre micelas, as transições de fase e o tamanho e forma dos agregados micelares[6-8]. Técnicas computacionais de simulação tem sido empregada na tentativa de melhor compreender o mecanismo de ordenamento líquido cristalino em sistemas micelares[9-11]. Apesar do grande esforço dedicado neste estudo, nenhuma teoria ou modelo experimental tem conseguido explicar, de maneira satisfatória, todos os fenômenos observados[12]. Um dos vários problemas que permanecem sem explicação reside no fato de, quando um sal eletrolítico monovalente forte, como o cloreto de céσιο, é adicionado aos sistemas binário APFO/ D_2O , ocorrem mudanças drásticas nas estruturas dos agregados micelares quando a concentração de surfactante (APFO) na solução é baixa e novos fenômenos físicos e/ou físico-químicos são também observados. A

figura 1.1 mostra o diagrama de fases detalhado da mistura binária do surfactante amônio pentadecafluorooctanoato e água deuterada (APFO/D₂O) elaborado usando ressonância magnética nuclear de alta resolução[6].

Em trabalhos anteriores [6], mostrou-se que em concentrações baixas de surfactante (APFO) mas em altas concentrações de Sal (NH₄Cl) ($4\% < W_{APFO} < 10\%$, e $NH_4Cl > 2\%$, por peso total de amostra), estruturas esferoidais são claramente observadas. Nos estudos realizados por nós e cujos resultados e discussões são apresentados nesta dissertação, pretendia-se verificar se outro sal eletrolítico forte (monovalente), como o cloreto de cério, CsCl, produziria as mesmas modificações estruturais que àquelas produzidas pelo sal cloreto de amônio, NH₄Cl, quando adicionado na mistura contendo surfactante (APFO) e água deuterada (D₂O): Os resultados poderão ser comparados tanto qualitativamente como quantitativamente. A proposta desta dissertação visa investigações experimentais que possam resultar nas medidas fundamentais necessárias para que os problemas narrados acima sejam elucidados. Técnicas de preparação de amostras, microscopia óptica de luz polarizada, medidas de índices de refração, de birrefringência óptica e medidas das temperaturas de transições de fases com técnica de transmissão óptica por luz laser, foram utilizadas. Além destas medidas, exaustivos testes objetivando o aperfeiçoamento/automatização das técnicas de medida das intensidades ópticas transmitidas foram realizados.

Esperamos que os estudos realizados e apresentados nesta dissertação possam contribuir, na compreensão de fenômenos físicos e/ou físico-químicos encontrados em sistemas complexos e influencie, também novas investigações na área de micelas, especialmente naquelas que envolvem cristais líquidos micelares.

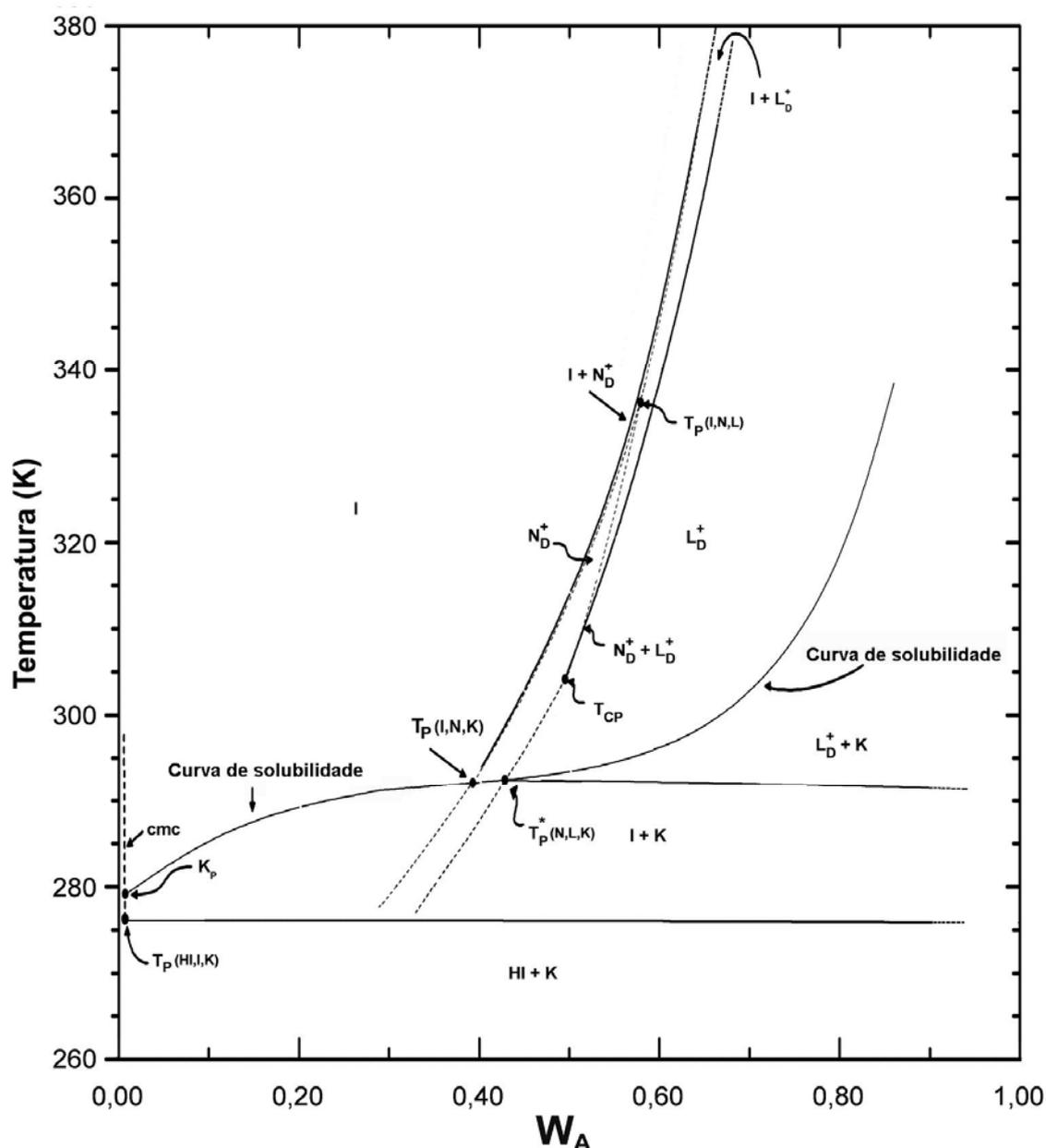


Figura 1.1 – Diagrama de fases do sistema binário APFO/D₂O. I: fase isotrópica micelar; N_D^+ : fase nemática micelar com sinal óptico positivo; L_D^+ : fase lamelar micelar com sinal óptico positivo; $T_p(I, N, L)$: temperatura de ponto triplo isotrópico, nemático e lamelar; $T_p(I, N, K)$: temperatura de ponto triplo isotrópico, nemático e cristal (K); $T_p^*(N, L, K)$: temperatura de ponto crítico nemático, lamelar e cristal; T_{CP} : ponto tri-crítico; $T_p(HI, I, K)$: temperatura de ponto triplo gelo pesado (heavy ice), isotrópico e cristal; K_p : ponto Krafft; cmc : concentração micelar crítica, ref.[6].

CAPÍTULO 2
TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2. Técnicas Experimentais

2.1 Introdução.

Este capítulo tem por objetivo descrever detalhadamente os métodos utilizados na preparação das amostras, tais como: pesagens, processos de homogeneização das misturas (manual e centrifugação), preenchimento de capilares retangulares planos e preparação de lâminas para microscopia de luz polarizada. Descrevemos também a instrumentação sistematicamente empregada na coleta dos dados experimentais das intensidades de luz transmitidas (transmitância óptica com luz laser) e das medidas dos índices de refração e anisotropias ópticas (birrefringência).

2.2 Equipamento Utilizado.

Foi usado um Laser Metrologic ML 869 ($\lambda=632,8$ nm), uma Interface aquisidora de dados PASCO (Science Workshop 700) com sensor de intensidade luminosa e sensor de temperatura, acoplada a um microcomputador, um refratômetro de Abbe (Analytic Jena), dois circuladores de água termcontrolados (Micro-Química MQBTC 99-20), um monocromador de alta resolução (Bausch & Lomb com lâmpada de tungstênio, $\Delta\lambda = \pm 2$ nm), um termômetro eletrônico (Minipa APPA Mt 520), polarizadores, lentes convergentes, balança analítica de precisão (Mettler H51), centrífuga (Panem), maçarico e outros equipamentos de suporte aos experimentos.

2.3 Preparação para as medidas.

Primeiramente foi feita a calibração do termômetro (Minipa APPA-Mt 520), medindo-se simultaneamente a pressão ambiente com um barômetro (Wilh.

Lambrecht KG Göttingen Type 604), e a temperatura de uma mistura de gelo (água destilada) e água destilada, aquecendo então a mistura até seu ponto de ebulição para enfim medir novamente. As duas temperaturas anteriormente medidas foram comparadas com os valores conhecidos da literatura e, através destes dois pontos, foi feita uma curva de aferição assumindo curva linear, o que para um par termoelétrico Ni-Cr é bastante razoável.

Para se obter melhor controle das temperaturas durante as medidas, foi feita uma monitoração contínua da fluidez do líquido refrigerante que passava através da serpentina do porta amostra e do refratômetro afim de manter sempre uma vazão constante e, com isso, menor gradiente de temperatura e menor tempo para a estabilização da temperatura, que foi previamente determinada. Três minutos (3 mim) foram suficientes para todas as amostras usadas.

A água deuterada (D_2O) foi obtida da Aldrich Chemical Company Inc. tendo pureza nominal de 99,9%. Esta pureza foi constatada medindo sua massa específica usando um picnômetro da Brand Duran aferido manualmente ($49,461 \text{ cm}^3$ a $21,6 \text{ }^\circ\text{C}$). Os resultados obtidos nos levaram a desconsiderar preocupações anteriores já que não havia problemas com a água deuterada, apenas alguns cuidados foram tomados no seu armazenamento e manipulação pois, por ser higroscópica, a água deuterada deve entrar em contato com a atmosfera o mínimo de tempo possível.

O ajuste de perpendicularidade e paralelismo dos polarizadores foi feito manualmente, medindo-se a intensidade do sinal do laser ao atravessar os dois polarizadores, girando-os até obter a condição de máximo e mínimo. A estabilidade do laser é obtida após meia hora a partir de seu acionamento, portanto foi tomado o cuidado de efetuar as medidas somente após ter decorrido este período de estabilização.

Para termos completa segurança nas medidas de massa, utilizamos uma balança (Mettler H51, precisão $\pm 0,00001 \text{ g}$) que foi primeiramente aferida utilizando pesos padronizados e comparados com outras balanças de precisão semelhante. Por segurança, adotamos uma precisão prática de $\pm 0,001 \text{ g}$, que representa uma precisão na concentração das soluções de 0,05% em peso total de amostra preparada, estando dentro da tolerância adequada para este tipo de estudo.

2.4 Preparação das Amostras.

Um tubo de testes que passava previamente por três processos de limpeza: com acetona, álcool isopropílico e água tri-destilada, era posto na balança que era logo zerada. Em seguida, colocou-se uma quantidade estipulada de sal (CsCl), e adicionando a quantidade desejada de D₂O (água deuterada), obteve-se assim uma solução salina de concentração conhecida. A seguir adicionando uma quantidade desejada de amônio-pentadecafluorooctanoato (a partir de agora abreviado APFO), obtém-se agora uma mistura ternária cujas concentrações foram previamente estipuladas. Em algumas amostras foi necessário reajustar as medidas, às vezes acrescentando mais APFO, sal ou D₂O, sempre recalculando os percentuais.

A amostra era agitada, centrifugada várias vezes (para homogeneizar) e, então deixada em repouso aproximadamente 72 horas para uma completa homogeneização da mistura.

2.5 Preparação dos Capilares Retangulares.

Foram usados microslides da Vitro Dynamics Inc. com espessura interna 0,3 mm, largura 6,0 mm e comprimento 50,0 mm.

Os capilares ainda vazios foram colocados sob a chama de um maçarico movimentando-se de tal maneira que a chama percorria o capilar da extremidade inferior para a superior. Havia duas razões principais para que isso fosse feito:

- 1° eliminar qualquer resquício de água (umidade);
- 2° tratar termicamente a superfície do vidro, facilitando a orientação moléculas dentro do capilar.

Para encher os capilares colocava-se a extremidade do capilar dentro do tubo de teste contendo a amostra, e inclinando levemente o tubo, a amostra entrava no capilar pelo próprio efeito de capilaridade. Usando um maçarico em chama brilhante

clara e fina (alta temperatura), lacrava-se a extremidade livre do capilar. Aguardava-se alguns instantes para que a solda esfriasse. O capilar era então centrifugado com a extremidade soldada virada para baixo para, entre outras coisas, eliminar bolhas de ar. Soldava-se então a outra extremidade. Esta é uma etapa de extrema importância e, apesar de ser aparentemente simples, requer várias semanas de prática no preenchimento dos capilares para obter-se confiabilidade na preparação das amostras a serem estudadas.

A água deuterada foi usada conforme recebida do fornecedor. Salientamos, entretanto, que havia recomendação de que o produto deveria ser armazenado em atmosfera de nitrogênio por ser higroscópico. Como não dispúnhamos de nitrogênio, esta recomendação não foi respeitada, porém conforme citado anteriormente, a água deuterada não apresentou diferença significativa na massa específica. Com os cuidados tomados para manter o mínimo de tempo possível o frasco contendo água deuterada exposto à atmosfera, garantimos a pureza apresentada pelo fabricante.

O surfactante amônio pentadecafluorooctanoato foi obtido diretamente da Fluka Chemika, pureza > 98%, e também utilizado conforme recebido do fabricante.

O sal utilizado era o cloreto de cézio ultra puro P.A. fornecido pela Vetec Química Fina Ltda.

2.6 Os Métodos de Medidas.

2.6.1 Observação Visual Direta.

As amostras foram armazenadas dentro de tubos de testes hermeticamente fechados com tampas especiais de Teflon e estes, colocados em um porta-amostras com temperatura controlada por um banho térmico (MQBTC 99-20), sendo sua temperatura medida com um termômetro digital (Minipa APPA MT 520). O porta-amostras era colocado entre dois polarizadores cruzados que tinham, atrás dos mesmos, uma lâmpada fria que emitia luz branca (tipo PL). Observa-se a amostra enquanto a temperatura é variada. Para um líquido isotrópico não deve haver transmissão de luz, pois os polarizadores estão cruzados. Na experiência foi usado

um outro tubo de teste com água. A intenção era que este servisse de referência nas medidas das temperaturas das amostras e de controle de luminosidade. Quando a luz plano polarizada incide sobre uma substância birrefringente, o raio emergente é dividido em dois, sendo que um dos raios mantém o plano original de polarização enquanto que o segundo raio sofre uma torção de noventa graus no plano de polarização. No caso da amostra isotrópica não existe esta divisão/giro do plano de polarização e o único raio que emerge da amostra (no plano de polarização original) é barrado pelo segundo polarizador (analisador/ arbitrado vertical). Torna-se então muito fácil identificar quando uma amostra está ou não birrefringente. A fotografia da figura 2.1 mostra dois tubos de testes sendo examinados simultaneamente, um na fase birrefringente (amostra com grande iluminação) e outro na fase isotrópica (amostra de baixíssima iluminação ou nenhuma).

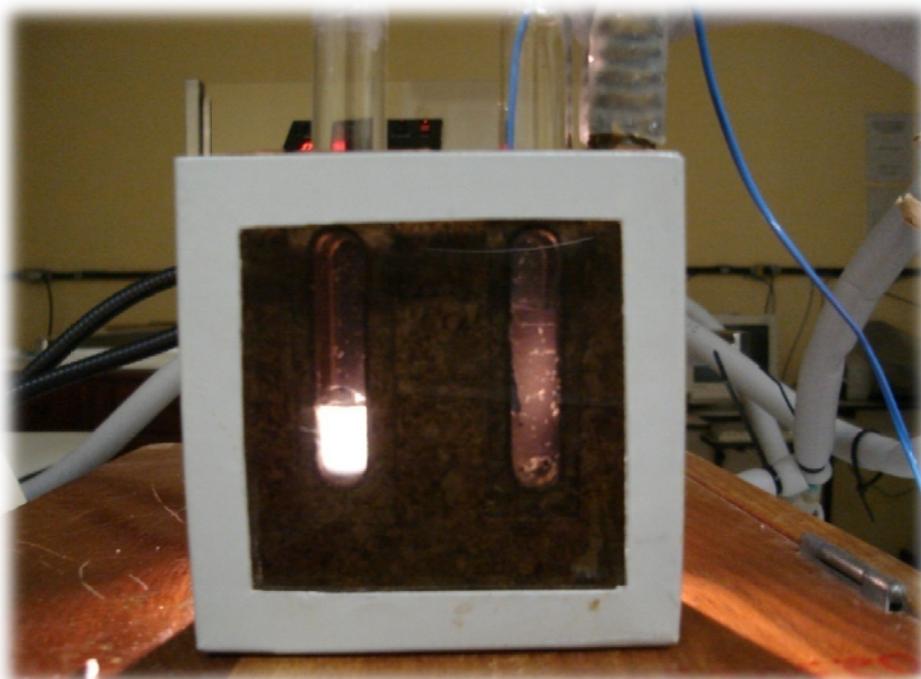


Figura 2.1 – Diferença entre um líquido birrefringente (a esquerda) e um líquido isotrópico (a direita).

2.6.2 O refratômetro de Abbe

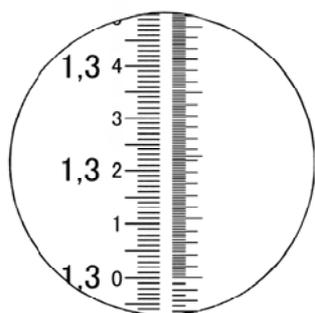
A figura 2.2 (a) mostra o refratômetro de Abbe (Analytic Jena), que foi utilizado nas medidas dos índices de refração e tinha acoplado a ele um circulador de água termostatizado (MQBTC 99-20) e um termômetro digital Minipa APPA Mt 520. Foram usadas ainda, para iluminar a amostra, uma lâmpada de tungstênio acoplada a um monocromador cujo comprimento de onda foi selecionado em 589 nm (equivalente à linha espectral do sódio) e uma lâmpada auxiliar com saída de fibra óptica que permitia a iluminação da escala de leitura do instrumento.

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 evitar o escoamento do líquido. Seleciona-se a temperatura desejada e ajusta-se o contraste de maneira a ficar 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 (figura 2.2 (b) e (c)). 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) (figura 2.2 (d)). 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).

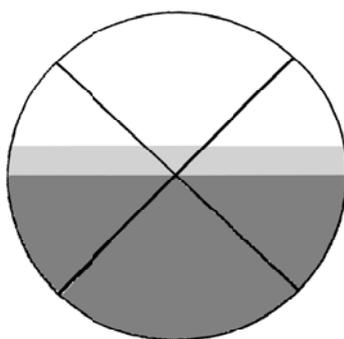
Faz-se novo ajuste de temperatura e refaz-se todo o procedimento anterior, obtendo-se um novo conjunto de pontos (n_e , n_o , T). Este procedimento foi feito para as diversas amostras.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.2 – (a) Refratômetro de Abbe com detalhe da fonte de luz com monocromador; (b) escala de leitura do instrumento; (c) escala de ajuste; (d) polarizador usado para determinar o raio paralelo ou perpendicular.

2.6.3 Medidas de Intensidade Luminosas Relativas ou Transmitância Óptica

Para realizar a aquisição dos dados de transmitância óptica e temperatura foi utilizada uma interface da Pasco (Science Workshop 700), computador e um sistema de resfriamento.

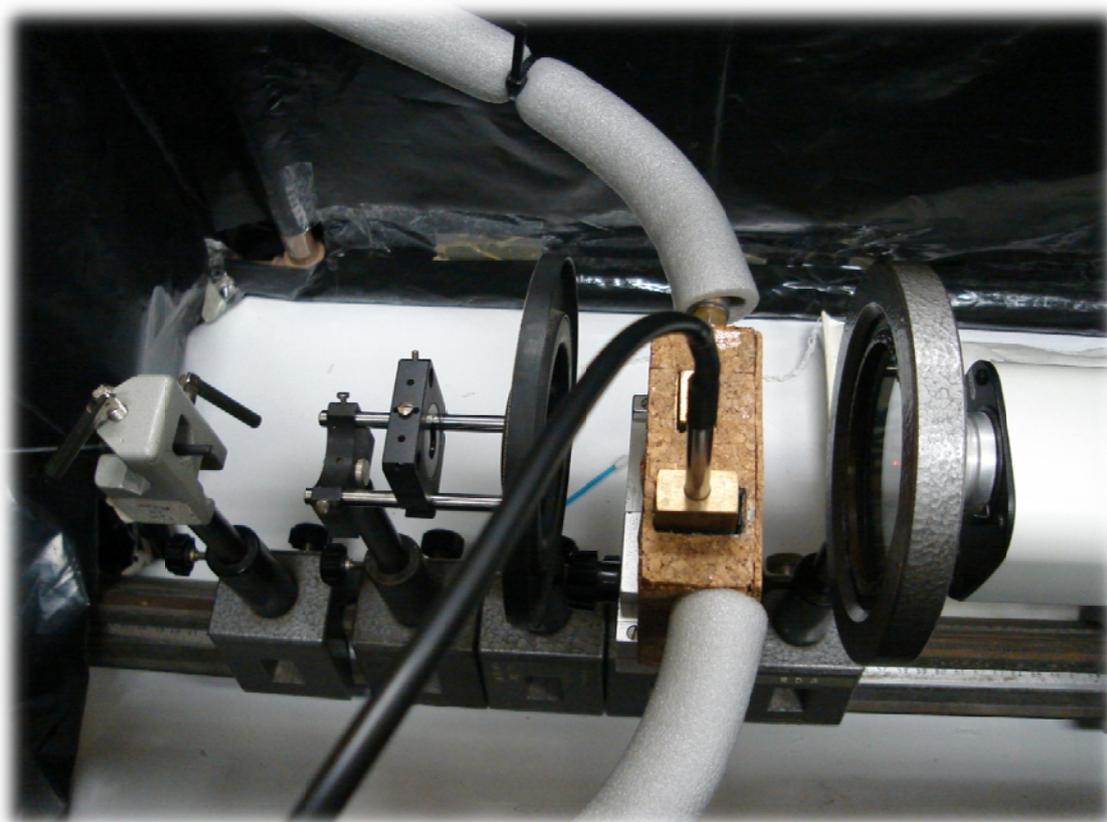
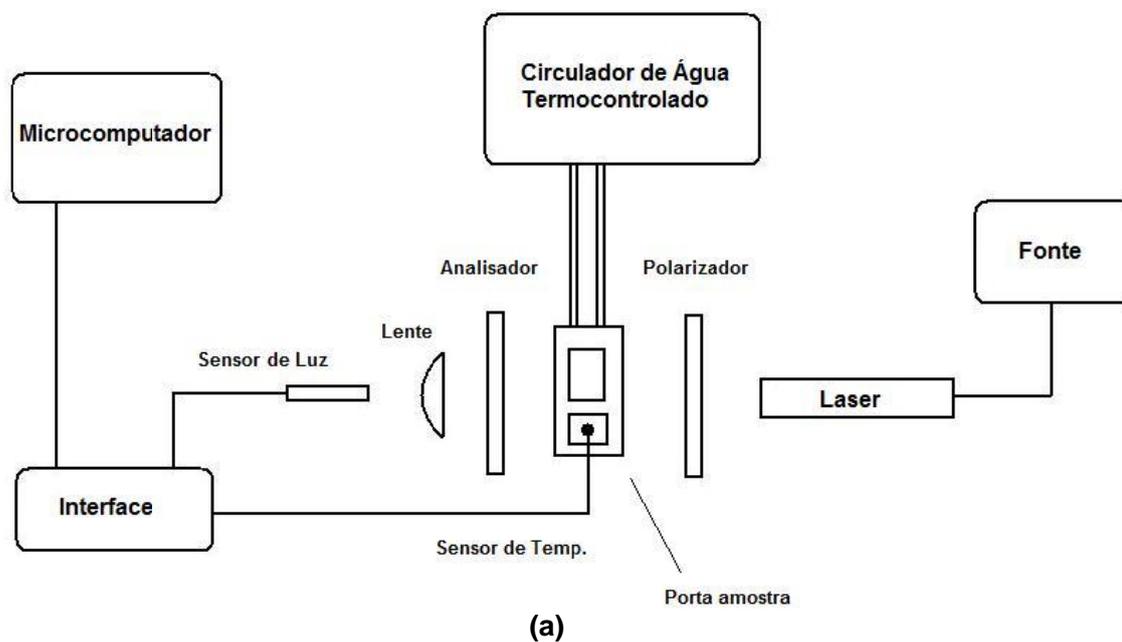
Foram montados alinhados em um banco óptico um laser, dois polarizadores (cruzados), um porta-amostra e um sensor de temperatura tipo RTD de 10 mV/°C que ficava posicionado dentro do sistema de refrigeração. Na extremidade oposta ao laser, um cabo de fibra óptica, que levava o sinal a um detector ligado à interface da Pasco. O sistema completo está mostrado no diagrama da figura 2.3 (a) enquanto os detalhes estão mostrados na fotografia (b) da mesma figura.

O sistema de aquecimento e refrigeração era constituído de um bloco de latão percorrido por uma serpentina interna que permitia o fluxo do líquido refrigerante (água + glicerina) para controle da temperatura da amostra e estava ligado a um banho térmico com temperatura controlável e cuja medida era feita por um sensor inserido em uma cavidade no bloco de latão, tendo uma precisão de 0,1 °C.

As amostras, previamente preparadas em capilares retangulares, eram colocadas no porta-amostras quando então ajustava-se a temperatura e media-se a intensidade luminosa relativa. Foram feitas inúmeras medidas de temperatura e intensidade luminosa com a temperatura crescente e decrescente.

O sensor de intensidade luminosa possuía três possíveis ajustes de ganho (1X, 10X, 100X). Porém foi constatado que devido à baixa transmitância das amostras analisadas, apenas o modo 100X foi utilizado afim de se obter maior sensibilidade (e conseqüentemente maior flutuação dos valores medidos).

O nível do sinal era sensivelmente diferente quando a amostra apresentava-se birrefringente ou isotrópica. Mesmo com possíveis oscilações das medidas por motivos diversos, as diferenças de intensidade eram grandes e não havia dúvida alguma quando a amostra estava em uma fase isotrópica ou em uma fase birrefringente. Os detalhes são mostrados no próximo capítulo.



(b)
Figura 2.3 – (a) Diagrama mostrando o sistema utilizado para fazer medidas de transmitância óptica. (b) Detalhe do trilho óptico contendo o porta-amostras e os acessórios.

2.6.4 Microscopia de Luz Polarizada

Para realizar a microscopia de luz polarizada foi utilizado um microscópio petrográfico com luz branca (Leitz Wetzlar), que permitia a análise de amostras birrefringentes pois continha polarizadores internos que podiam ser cruzados e cuja amostra ficava entres eles. Para esta análise foi preparada uma lâmina colocando-se uma gota de amostra a ser estudada entre duas lamínulas de vidro com apenas alguns microns de espessura. Esta lâmina era então introduzida em um porta-amostras que continha um sistema de aquecimento/resfriamento baseado no efeito Peltier ligado a uma fonte estabilizada que foi mantida no modo de corrente constante e igual a 3 A. O reservatório térmico utilizado neste tipo de sistema consistia em uma serpentina interna que era conectada à torneira com água corrente. Com este arranjo e procedimento, obteve-se temperaturas baixas o suficiente para assegurar que as amostras analisadas estavam em uma fase birrefringente.

A imagem obtida pelo microscópio era capturada por uma câmera CCD (Fujitsu General Limited) acoplada à lente ocular e digitalizada utilizando uma placa de captura de vídeo (TvnPC da Kaiomy Technology), que por sua vez transmitia os dados diretamente para um microcomputador.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3. Resultados e Discussões

3.1 Introdução.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com as principais técnicas experimentais utilizadas, como observação visual direta de amostras em tubos de testes, refratometria de Abbe, transmitância óptica com luz laser e microscopia de luz polarizada, todos com temperatura controlada, conforme descritas no capítulo 2.

Várias amostras da mistura ternária de surfactante (APFO), água deuterada (D_2O) e cloreto de cério ($CsCl$) foram preparadas, todas com baixa concentração de APFO e alta concentração de sal. $[(W_{APFO} = 6,0\%$ e $W_{CsCl} = 1,0\%);(W_{APFO} = 6,0\%$ e $W_{CsCl} = 1,5\%);(W_{APFO} = 6,0\%$ e $W_{CsCl} = 2,0\%);(W_{APFO} = 6,0\%$ e $W_{CsCl} = 2,5\%); (W_{APFO} = 6,0\%$ e $W_{CsCl} = 3,0\%);(W_{APFO} = 8,0\%$ e $W_{CsCl} = 2,0\%); (W_{APFO} = 8,0\%$ e $W_{CsCl} = 3,0\%)]$. Ambas por peso total de amostra.

A definição de baixa concentração de surfactante se refere à região de concentração de APFO no diagrama de fases binário mostrado na figura 1.1 onde não há a formação de fases líquido-cristalinas micelares homogêneas, correspondendo a aproximadamente $W_{APFO} \leq 20\%$. A definição de alta salinidade corresponde à quantidade de sal que pode ser adicionado ao sistema binário (nas CNTP) próximo do limite de solubilização do mesmo.

3.2 Observação Direta de Amostras em Tubos de Testes.

Preliminarmente foi realizada a observação direta de amostras em tubos de testes. Este é um método que possibilita a imediata análise das texturas ópticas, temperaturas de transição e homogeneização das amostras. A identificação destas fases é possível pois os tubos de teste contendo as amostras são inseridos em um

sistema de resfriamento/aquecimento com temperatura controlada e todo este conjunto é colocado entre polarizadores cruzados, conforme já descrito no capítulo 2.

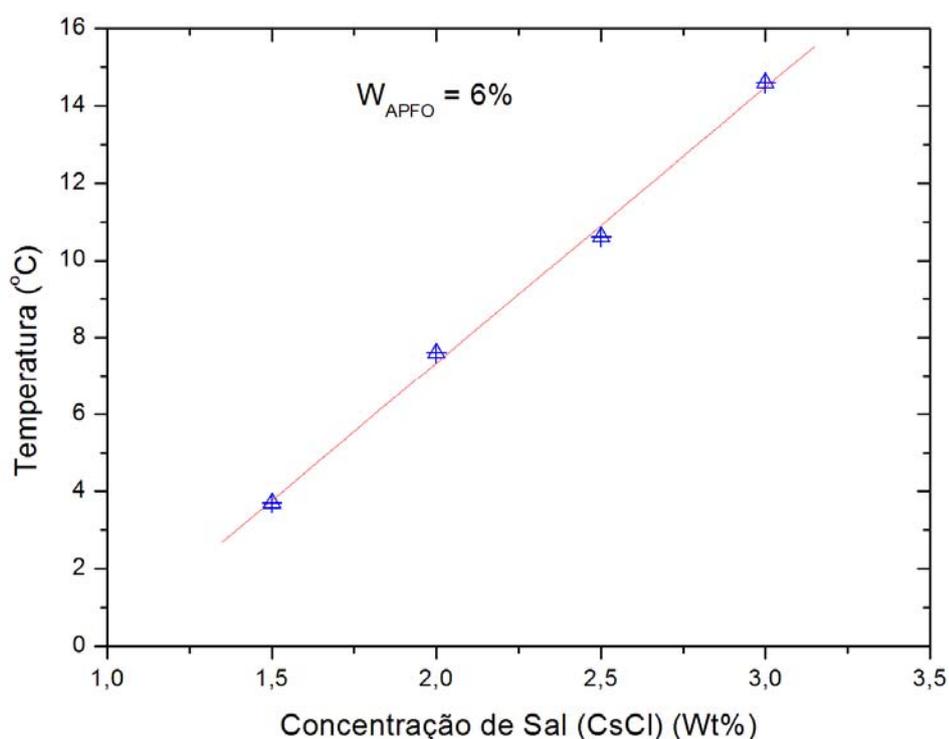
Devido ao poder que uma amostra birrefringente possui de modificar o vetor campo elétrico do plano original de polarização, sua identificação quando colocada entre polarizadores cruzados se torna fácil. Uma amostra birrefringente quando inserida neste sistema aparenta ser brilhante em maior ou menor grau de acordo com o grau de anisotropia óptica, espessura da amostra, comprimento de onda utilizado, etc, enquanto que um líquido isotrópico aparenta ser completamente escuro, (Figura 2.1).

O porta-amostras é composto por dois compartimentos no qual em um deles é inserido um tubo de testes contendo a amostra a ser estudada e no outro um tubo de teste contendo água. Neste último é inserido um sensor tipo termopar para controle da temperatura. Neste arranjo experimental, a temperatura registrada no tubo de teste contendo água é a mesma do tubo contendo a amostra. Isto porque a geometria simétrica do porta amostras e das serpentinas internas garantem boa uniformidade da temperatura.

Este método é muito útil portanto para realizar a identificação de fases nemáticas presentes na amostra a ser estudada e medidas de temperaturas de transição de fases.

Primeiramente foram analisadas as texturas ópticas das amostras preparadas. Em um estudo sistemático foram analisadas amostras com concentrações de surfactante primeiramente fixados em $W_{APFO} = 6,0\%$ e as concentrações de cloreto de cézio foram variadas respectivamente em $W_{CsCl} = 1,0\%$; $1,5\%$; $2,0\%$; $2,5\%$ e $3,0\%$. Todas elas apresentaram uma textura homogênea com coloração amarelo claro muito fraco (amarelo pálido), inicialmente sem padrões coloridos. Durante a transição foi observado que não houve separação de fases isto é, durante o processo de resfriamento, a amostra passou de uma fase micelar isotrópica a uma fase birrefringente de forma uniforme, revelando apenas um pequeno gradiente de temperatura no sistema de resfriamento/aquecimento que começava nas bordas do tubo de teste. Gradiente este tido como normal e aceitável. Após pequena agitação da amostra pôde-se observar padrões coloridos.

Se observarmos atentamente o diagrama de fase mostrado na figura 1.1 veremos que o sistema binário APFO/D₂O não prevê a formação de fases nemáticas para as concentrações utilizadas, indicando que a presença do sal no sistema está de alguma forma induzindo o aparecimento destas fases. Para registrar o efeito do sal cloreto de céσιο (CsCl) nas temperaturas de transição de fase, manteve-se a concentração de APFO constante e igual a $W_{APFO} = 6,0\%$ e variou-se a concentração de sal, obtendo-se como resultado para as temperaturas de transição, o gráfico mostrado na figura 3.1.



De acordo com a figura 3.1, vemos claramente que a temperatura de transição (dentro dos limites estudados) aumenta linearmente com a concentração de sal. De certo modo o sal, além de induzir a formação dessas novas estruturas, dá estabilidade termodinâmica ao sistema de modo que quanto mais sal adicionado,

maior a estabilidade e maior é a temperatura de transição. Podemos claramente observar no gráfico que a adição do cloreto de cézio (CsCl) afeta enormemente as temperaturas de transição, variando de $T_{bi} = 3,7 \text{ }^\circ\text{C}$ a $T_{bi} = 14,8 \text{ }^\circ\text{C}$ para concentrações de CsCl de $W_{CsCl} = 1,5\%$ e $W_{CsCl} = 3,0\%$ respectivamente. A aproximação linear para a curva é útil como referência para a preparação de novas amostras, afim de verificar se estas foram feitas de forma correta, já que não é esperado que em uma determinada solução salina contendo surfactante, a adição de sal à solução produzirá grandes flutuações nas medidas das temperaturas de transição de fase.

Também foram analisadas amostras com concentração de APFO um pouco maior ($W_{APFO} = 8,0\%$) e com concentrações de cloreto de cézio de 2,0% e 3,0% ($W_{CsCl} = 2,0\%$ e 3,0%), mostrando a mesma textura amarelo claro, mas um pouco mais intensa (brilhante), porém as temperaturas de transições de fase, comparadas com as outras amostras contendo 6% de APFO e mesmas concentrações de CsCl, variaram muito pouco, indicando que o fator predominante nas diferenças das temperaturas de transição é o CsCl e não o surfactante APFO.

Devido ao fato das temperaturas de transição estarem todas abaixo da temperatura ambiente, todas as medidas foram feitas com a temperatura decrescente por conveniência, entretanto, alguns testes com a temperatura crescente também foram feitas. Os resultados foram praticamente os mesmos, diferindo apenas por um pequeno desvio nas temperaturas de transição já previstos nas teorias de campo médio vigentes[13,14].

Estudos anteriores feitos com a mistura ternária APFO/D₂O/NH₄Cl[6] mostraram comportamento geral semelhante a este atualmente estudado. Entretanto, naquele sistema, além de observado uma textura óptica bem mais brilhante, foi constatado que durante a transição de fase houve separação de fases, neste caso atribuída ao efeito gravitacional atuando sobre estruturas aproximadamente esféricas denominadas “vesículas”, fazendo-as “flocularem” na solução. O fato do sistema APFO/D₂O/CsCl, não apresentar separação de fases, não descarta a possibilidade deste sistema também ser formado por vesículas dispersas em uma solução isotrópica. A birrefringência neste (e no outro) caso

poderia ser explicada como sendo resultado da deformação que a vesícula sofre nas paredes do tubo de testes (efeito de superfície), já que estruturas vesiculares são bem maiores que as unidades micelares encontradas quando o sistema está em uma fase isotrópica. Isto se dá porque a energia livre de agregação molecular do sistema vesicular é inversamente proporcional ao raio da vesícula, ou seja: estruturas maiores são mais fáceis de se deformarem mecanicamente.

3.3 Medidas de Índices de Refração e Anisotropia Óptica.

Para realizar as medidas de índice de refração foi utilizado um refratômetro de Abbe, um sistema de resfriamento/aquecimento e um termômetro digital conforme detalhado no capítulo (2). O valor das respectivas anisotropias ópticas é obtido diretamente das medidas dos índices de refração utilizando-se a equação:

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} \quad (3.1)$$

onde Δn é a anisotropia óptica, $n_{//}$ o índice de refração paralelo (raio extraordinário n_e) e n_{\perp} o índice de refração perpendicular (raio ordinário n_o). Os índices de refração $n_{//}$ e n_{\perp} representam, respectivamente, a direção de vibração do vetor campo elétrico \vec{E} paralelo e perpendicular à direção de propagação da frente de onda luminosa incidente quando sofre dupla refração no material (solução) birrefringente.

Calcular o valor da anisotropia óptica nos fornece uma medida quantitativa de um dos parâmetros ópticos do meio e informações sobre o comportamento deste com a temperatura, estando diretamente relacionada com o parâmetro de ordem orientacional.

Afim de estudar o efeito da adição do cloreto de cézio (CsCl) e os efeitos da concentração de APFO nestas estruturas birrefringentes, foram preparadas várias amostras nas seguintes concentrações de surfactante e sal: $W_{APFO} = 6,0\%$ e $W_{CsCl} = 2,0\%$ e $3,0\%$; $W_{APFO} = 8,0\%$ e $W_{CsCl} = 2,0\%$ e $3,0\%$. Os resultados destas medidas

estão mostrados nas figuras 3.2 a 3.5, nas coordenadas (n , T), índice de refração e temperaturas

Observando atentamente os gráficos das medidas de índices de refração das amostras podemos ver que seus valores absolutos estão muito próximos do índice de refração da água pura, resultado da baixa concentração de APFO empregada, variando de $n = 1,3305$ para a amostra de menor concentração no seu estado isotrópico até $n = 1,3321$ para a amostra de maior concentração no seu estado birrefringente. A dependência do índice de refração como função da temperatura está de acordo com o esperado, sendo uma função monotonicamente decrescente com a temperatura. Basicamente temos o sistema mais organizado à medida que a temperatura é menor.

Como análise complementar dos gráficos de índice de refração, também podemos verificar claramente as linhas de transição de fase e, assim, estimar as temperaturas de transição. Fazendo isto, verificamos que os resultados estão compatíveis com as temperaturas de transição medidas com o método da observação visual direta. Entretanto, vale salientar que estas linhas de transição são dúbias, representando não linhas e sim, intervalos nos quais a transição está compreendida, que dependendo das concentrações, varia de $\Delta T = 0,4$ °C para as amostras com menores concentrações a $\Delta T = 0,9$ °C para àquelas com concentrações altas.

O que chama mais atenção é o gráfico das respectivas anisotropias ópticas das amostras, que foi obtido por meio da equação 3.1 e utilizado os pontos da melhor reta para os valores de $n_{//}$ e n_{\perp} . Os valores extremamente baixos da anisotropia óptica (cerca de 2×10^{-4} para $W_{APFO} = 6,0\%$ e de 4×10^{-4} para $W_{APFO} = 8,0\%$), indicam que possivelmente pequenas deformações originadas por meios mecânicos (como pressão) ou elétricas (interação com as paredes) devem estar causando o efeito da birrefringência. O que não seria compatível com nenhuma fase tipicamente lamelar (por exemplo) que possuem anisotropias da ordem de $\Delta n \approx 0,12$.

A hipótese mais geral é que as estruturas formadas neste sistema, apesar de serem vesiculares (simetria esférica), tem sua birrefringência evidenciada ao encerrarmos uma gota de amostra nos prismas do refratômetro, que por possuírem

um formato de cunha de alguns microns, deformam mecanicamente a vesícula. Esta deformação tem o efeito de achatamento das membranas que estão em contato com o prisma (parte superior e inferior), tornando-as semelhantes a uma estrutura lamelar formada por camadas infinitas e orientadas. O achatamento da bicamada vesicular e a orientação induzida é que permitem as medidas dos índices de refração paralelo e perpendicular, $n_{//}$ e n_{\perp} .

Ao realizar estes estudos, algumas dificuldades de ordem instrumental foram observadas. Além de estarmos trabalhando com variações de birrefringências quase da ordem da precisão do equipamento utilizado, as baixas temperaturas médias de trabalho ocasionaram o fenômeno de condensação de água nos prismas do refratômetro. Este problema foi resolvido fazendo-se uma secagem do equipamento em cada intervalo de medida. Porém acontecimentos deste tipo tendem a fazer com que as flutuações se tornem grandes e, assim, as medidas devem ser realizadas com o máximo cuidado para que haja confiabilidade nos dados.

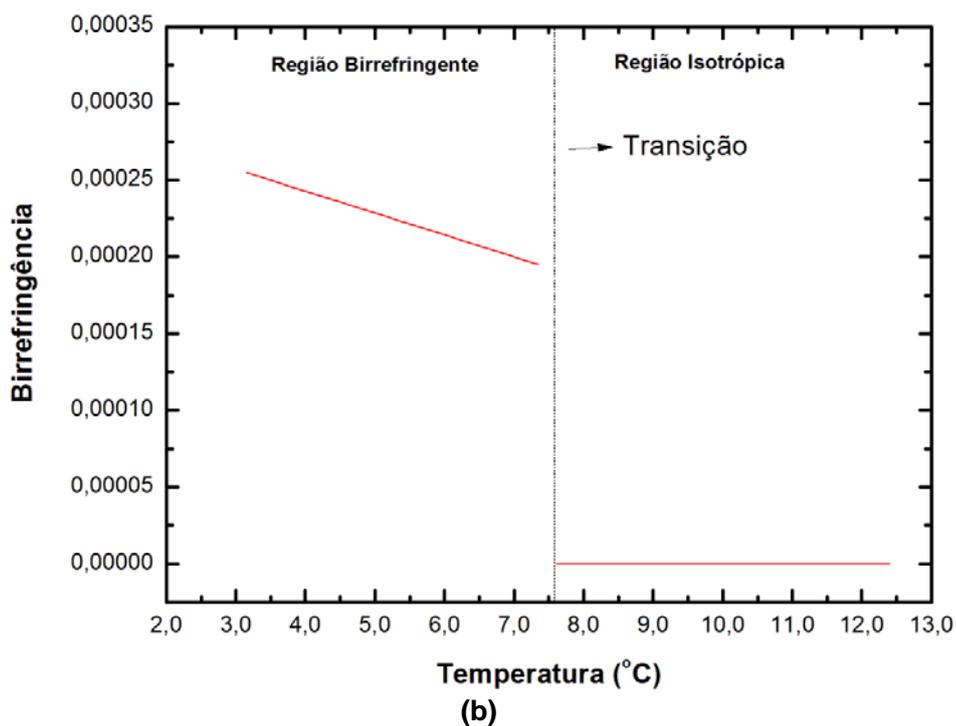
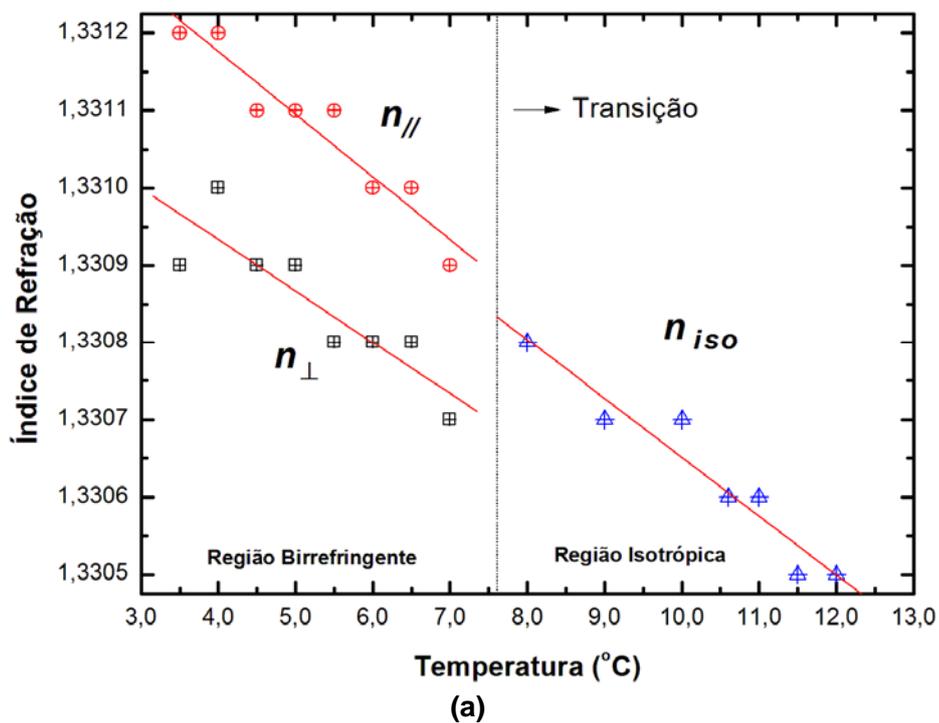


Figura 3.2 – (a) Gráfico do índice de refração em função da temperatura de uma amostra com $W_{APFO} = 6,0\%$ e $W_{CsCl} = 2,0\%$. (b) Gráfico da anisotropia óptica da mesma amostra.

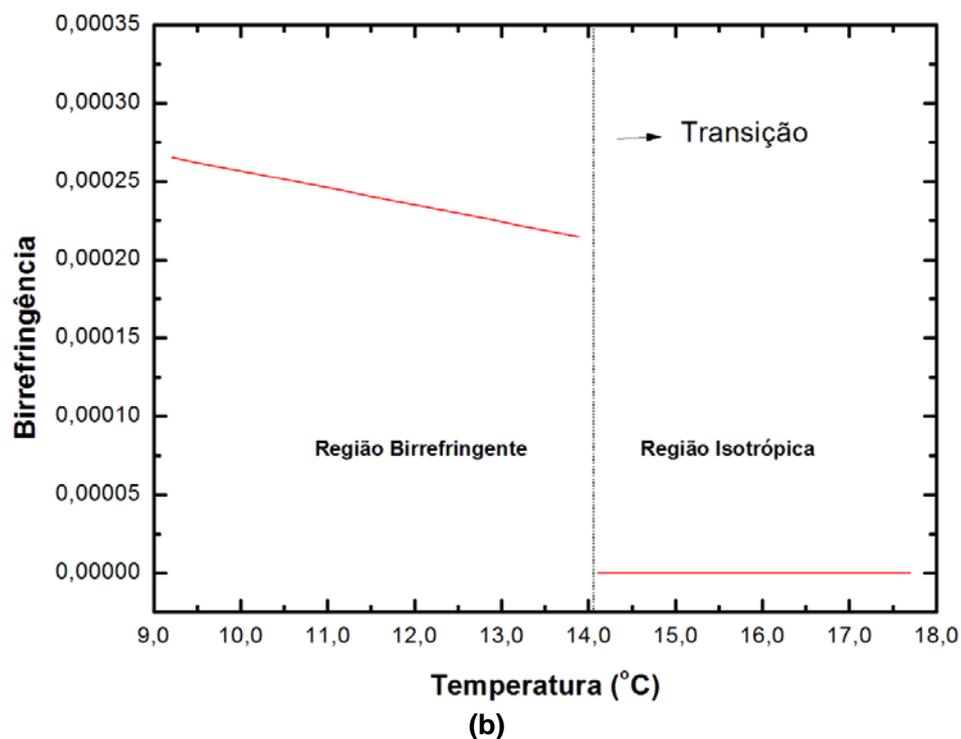
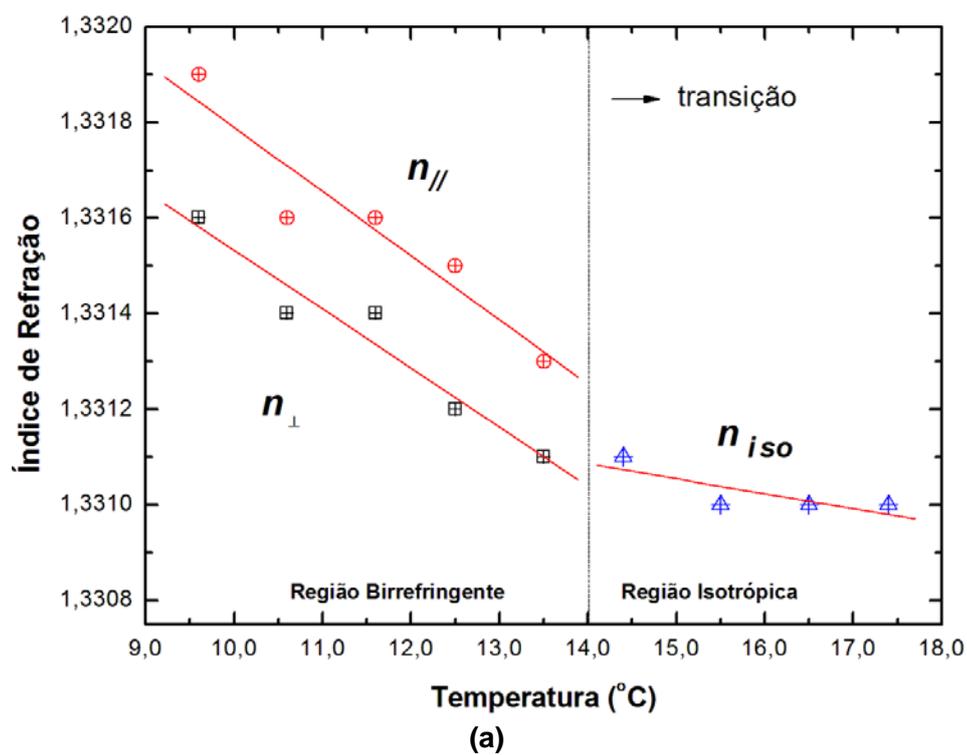
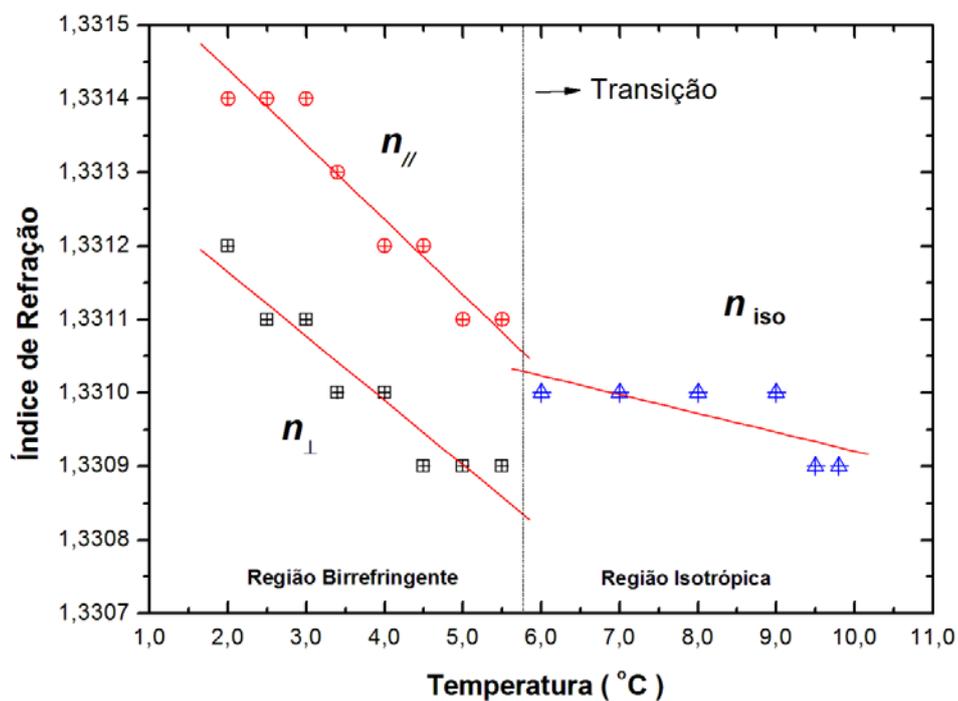
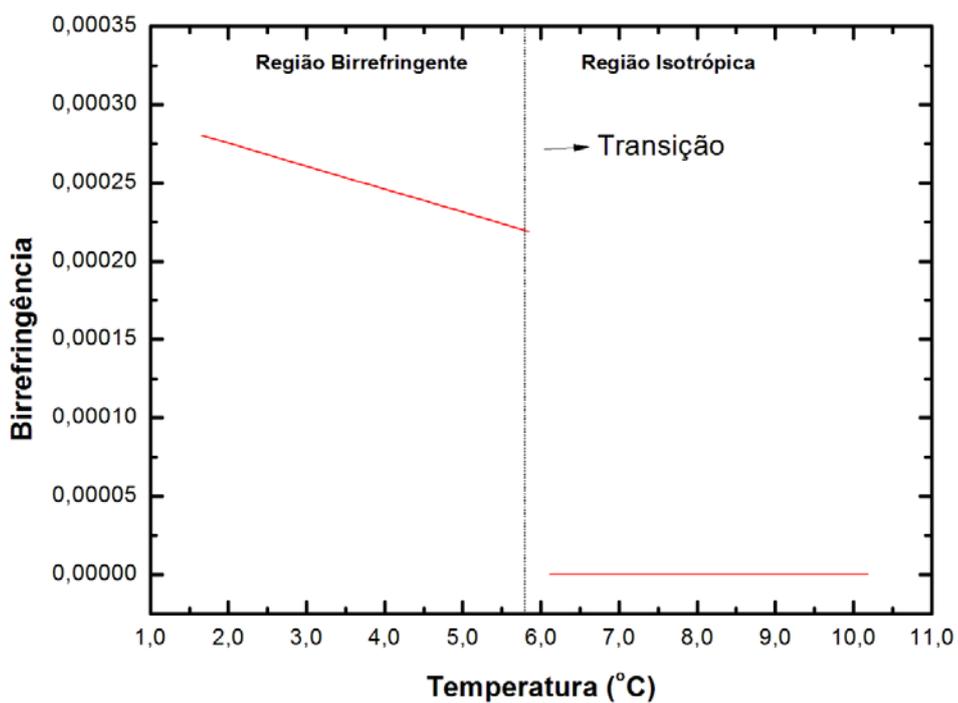


Figura 3.3 – (a) Gráfico do índice de refração em função da temperatura de uma amostra com $W_{\text{APFO}} = 6,0\%$ e $W_{\text{CsCl}} = 3,0\%$. (b) Gráfico da anisotropia óptica da mesma amostra.



(a)



(b)

Figura 3.4 – (a) Gráfico do índice de refração em função da temperatura de uma amostra com $W_{APFO} = 8,0\%$ e $W_{CSCI} = 2,0\%$. (b) Gráfico da anisotropia óptica da mesma amostra.

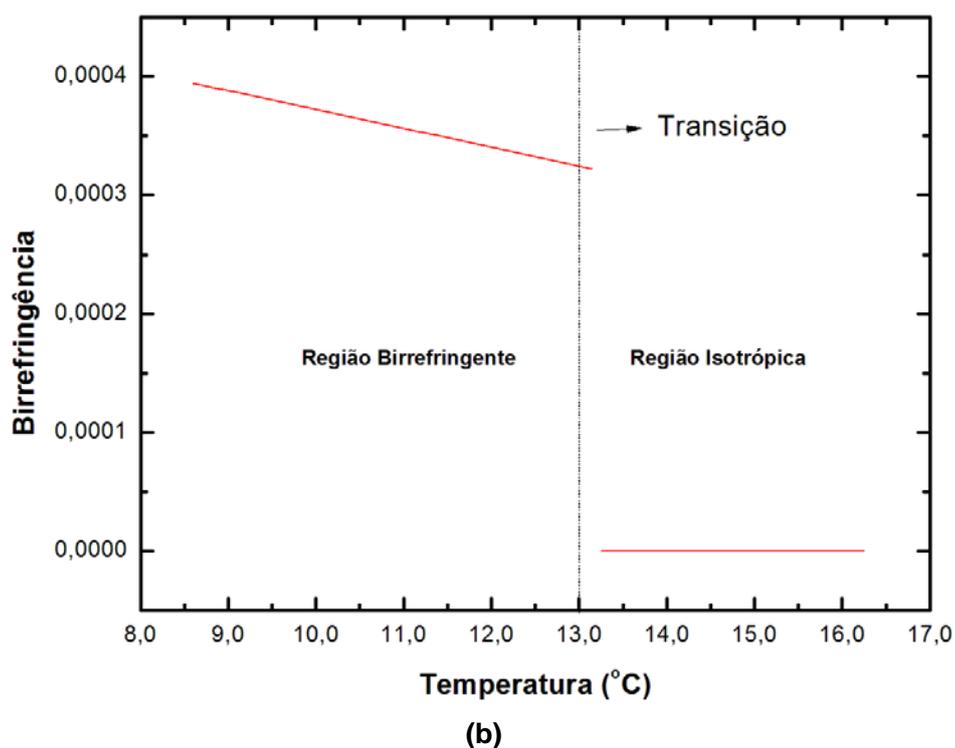
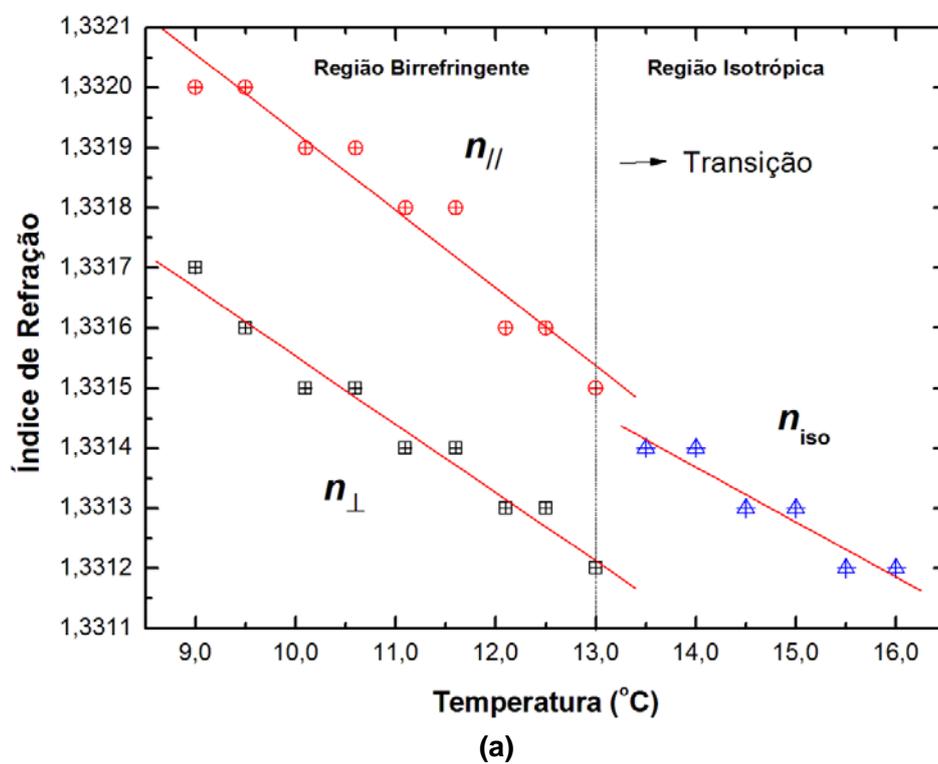


Figura 3.5 – (a) Gráfico do índice de refração em função da temperatura de uma amostra com $W_{\text{APFO}} = 8,0\%$ e $W_{\text{CsCl}} = 3,0\%$. (b) Gráfico da anisotropia óptica da mesma amostra.

3.4 Medidas de Intensidade Relativas – Transmitâncias Ópticas

Um método preciso e confiável de medidas das temperaturas de transição de fase é o método de transmitância de luz laser. Devido ao sistema computadorizado de aquisição de dados, a mínima variação de intensidade luminosa é detectada pelo sensor que automaticamente registra a temperatura, garantindo assim a precisão.

Nos experimentos envolvendo transmitância óptica, a intensidade de luz transmitida pela amostra pode ser descrita matematicamente pela equação 3.2[15];

$$I_T/I_0 = \text{sen}^2[2(\theta - \alpha)] \cdot \text{sen}^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \quad (3.2)$$

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 θ à medida que os dois polarizadores cruzados são girados, α é ângulo de extinção, δ o “retardo” ou seja, o deslocamento de fase máximo da luz entre diferentes polarizações, 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[15].

O retardo δ é uma quantidade que depende da espessura da amostra d , e está relacionado com a anisotropia óptica Δn , através da relação $\delta = 2\pi d \Delta n / \lambda$, sendo λ 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 $\text{sen}^2\left(\frac{\delta}{2}\right)$.

O valor absoluto de I_T , neste caso não é o importante e sim a razão I_T/I_0 denominada de transmitância relativa. Seu valor varia de 0% até 100% representando a porcentagem de luz que foi transmitida após passar pela amostra e pelo analisador.

Segundo a equação 3.2, a transmitância é função da anisotropia, então espera-se que amostras mais birrefringentes tenham seus respectivos valores de intensidade transmitida maiores. Fazendo-se um breve cálculo utilizando o valor $\Delta n = 2 \times 10^{-4}$, chega-se ao resultado: $I_T/I_0 \approx 0,3\%$, para a amostra de menor concentração. Os resultados para a transmitância óptica estão mostrados nas figuras 3.6 e 3.7.

Os dados de todos os gráficos de transmissão de luz foram obtidos com a temperatura decrescente por praticidade e porque nenhuma das amostras apresentou separação de fases, sendo de 3 minutos o intervalo de cada medida para garantir o equilíbrio térmico. A transmitância óptica apresenta um comportamento decrescente com a temperatura, sendo que a descontinuidade representa a transição de fase e as linhas pontilhadas as temperaturas de transição medidas com o método de observação visual direta. Pode-se verificar a coincidência entre a descontinuidade e a temperatura medida.

Os gráficos (a) e (b) mostrados na figura 3.6 representam o comportamento da intensidade óptica transmitida ou, transmitância óptica relativa, em função da temperatura de amostras com a mesma concentração de surfactante ($W_{APFO} = 8,0\%$) mas concentração de cloreto de césio de 3,0% ($W_{CsCl} = 3,0\%$) e 2,0% ($W_{CsCl} = 2,0\%$). Como pode ser observado diretamente dos gráficos, a intensidade de luz transmitida, à medida que a temperatura é diminuída, sofre uma mudança repentina de continuidade quando a temperatura atinge a transição, representada pela linha vertical pontilhada separando a região isotrópica da região birrefringente. Ao cruzar a linha de transição a intensidade varia gradativamente, aumentando com o decréscimo da temperatura. Estes comportamentos são gerais, tendo sido observados em todas as amostras estudadas.

A intensidade transmitida média medida na região isotrópica para a amostra com 8,0% de APFO e 2,0% de CsCl (gráfico (a)) é aproximadamente zero ($I_T \approx 0$ u.a.) como esperado, mas na região birrefringente imediatamente após a linha de transição ($T = 5,7$ °C) é de aproximadamente $I_T = 2,3$ u.a. aumentando de intensidade até atingir $I_T = 7,8$ u.a., correspondendo à temperatura $T = 0,5$ °C. No

gráfico (b), amostra com 8% de APFO e 3,0% de CsCl, a intensidade transmitida média, medida imediatamente após a linha de transição de fase, é aproximadamente $I_T = 8,0$ u.a. um valor quase quatro vezes maior que o valor encontrado para a amostra com 2,0% de CsCl. Na temperatura de $1,7$ °C, temperatura mínima usada nos experimentos com amostras contendo concentração de CsCl de 3,0%, a intensidade transmitida é de $I_T = 28$ u.a. Extrapolando para a temperatura de $0,5$ °C, conforme a amostra com 2,0% de CsCl, a intensidade transmitida atinge o valor $I_T = 30,0$ u.a. ou seja, a variação de I_T na amostra com 3,0% de CsCl é maior que a amostra com 2,0% CsCl pelo mesmo fator de multiplicação (\approx quatro) ao longo do intervalo de temperatura considerado. Os dois pontos experimentais vistos no gráfico (b) (figura 3.6), com coordenadas $(I_T, T) = (12,7$ °C ; $3,0$ u.a.) e $(I_T, T) = (12,7$ °C ; $0,0$ u.a.), localizados exatamente na linha vertical pontilhada representando o contorno onde a temperatura de transição de fase ocorre, não tem qualquer significado físico pois estão localizados na região de coexistência de fases, isto é, de duas fases, a isotrópica e a birrefringente.

Os gráficos (a) e (b) mostrados na figura 3.7 representam o comportamento da intensidade óptica transmitida em função da temperatura de amostras com a mesma concentração de surfactante ($W_{APFO} = 6,0\%$), mas com concentrações de cloreto de cézio de 2,0% ($W_{CsCl} = 2,0\%$) e 3,0% ($W_{CsCl} = 3,0\%$). Como pode ser observado diretamente dos gráficos, a intensidade de luz transmitida, à medida que a temperatura é diminuída, sofre uma mudança repentina de continuidade quando a temperatura atinge a transição, representada pela linha vertical pontilhada separando a região isotrópica da região birrefringente.

A intensidade transmitida média medida na região isotrópica para a amostra com 6,0% de APFO e 2,0% de CsCl (gráfico (a)) é aproximadamente zero ($I_T \approx 0$ u.a.), como esperado, mas imediatamente após a linha de transição ($T = 7,6$ °C), é de aproximadamente $I_T = 0,5$ u.a.. A baixa temperatura de transição de fases e a pequena intensidade óptica relativa medidas nesta amostra é resultado das baixas concentrações utilizadas. Os valores dos pontos experimentais, apesar de estarem próximos do limite de precisão do equipamento, não apresentaram desvios aparentes igual aos demais gráficos porque seus valores, quando expressos dentro

da precisão de 0,5 u.a., são truncados seguindo os critérios de arredondamento, fazendo com que pontos abaixo de 0,25 u.a. sejam marcados como 0 u.a. e pontos entre $0,25 \leq I_T < 0,75$ u.a. sejam marcados como 0,5 u.a. No gráfico (b), amostra com 6,0% de APFO e 3,0% de CsCl, a intensidade transmitida média, medida imediatamente após a linha de transição de fases, é aproximadamente $I_T = 2,0$ u.a., um valor novamente quatro vezes maior que o valor encontrado para a amostra com 2,0% de CsCl. Os valores das intensidades ópticas das amostras contendo 6,0% de APFO são menores que as das amostras contendo 8,0% de APFO e mesmas concentrações de Cloreto de cério, indicando que o fator predominante para a birrefringência é a concentração de surfactante, e não a concentração de CsCl. O CsCl é o responsável direto pela formação dos agregados vesiculares, pois estes agregados não existem no sistema binário APFO/D₂O para qualquer concentração do surfactante APFO. Entretanto uma vez formadas, as vesículas mostrarão uma grande variação de intensidade nos experimentos com transmitância de luz à medida que a concentração de APFO é aumentada na solução, porque quanto mais moléculas anfifílicas houver, mais agregados vesiculares serão formados e, conseqüentemente, maior será a birrefringência óptica. Efetivamente é exatamente isto que mostra os experimentos com transmitância óptica.

Semelhante ao caso das medidas do índice de refração, também houve problemas com condensação de água nas paredes do porta amostras. Este problema foi resolvido enxugando-se as paredes do porta amostras a cada intervalo de medida e verificando se a transmissão do laser antes de chegar ao analisador não apresentava espalhamento devido às gotículas de água.

Também havia espalhamento de luz pela própria amostra, que fazia com que a luz emergente do analisador abrangesse uma área maior que a área útil do sensor de fibra óptica. Este problema foi sanado intercalando uma lente convergente entre o analisador e o sensor óptico, garantindo assim que os raios espalhados pela amostra convergissem todos para o sensor de luminosidade.

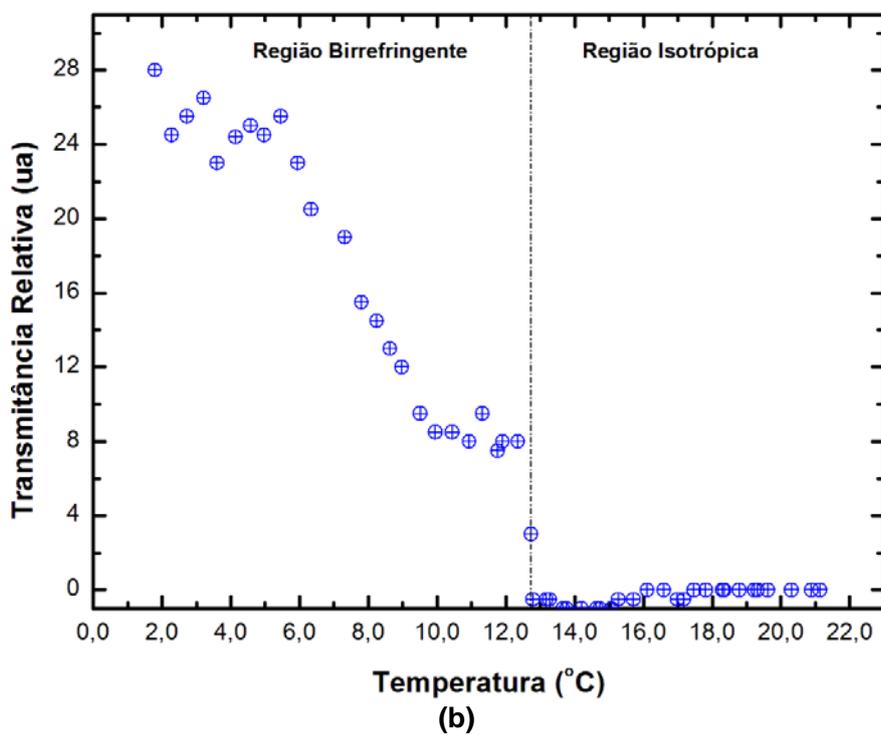
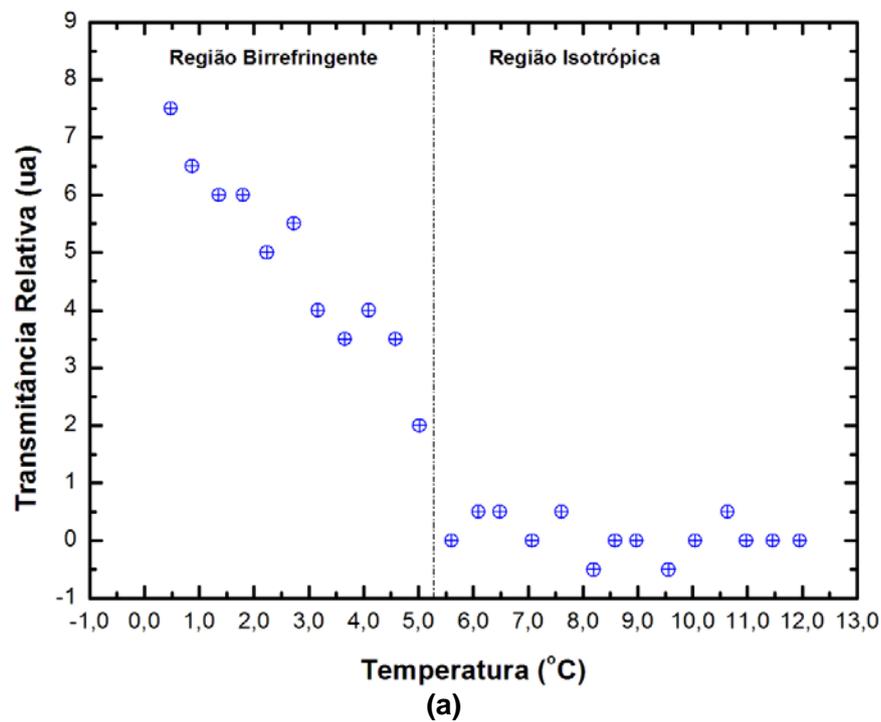
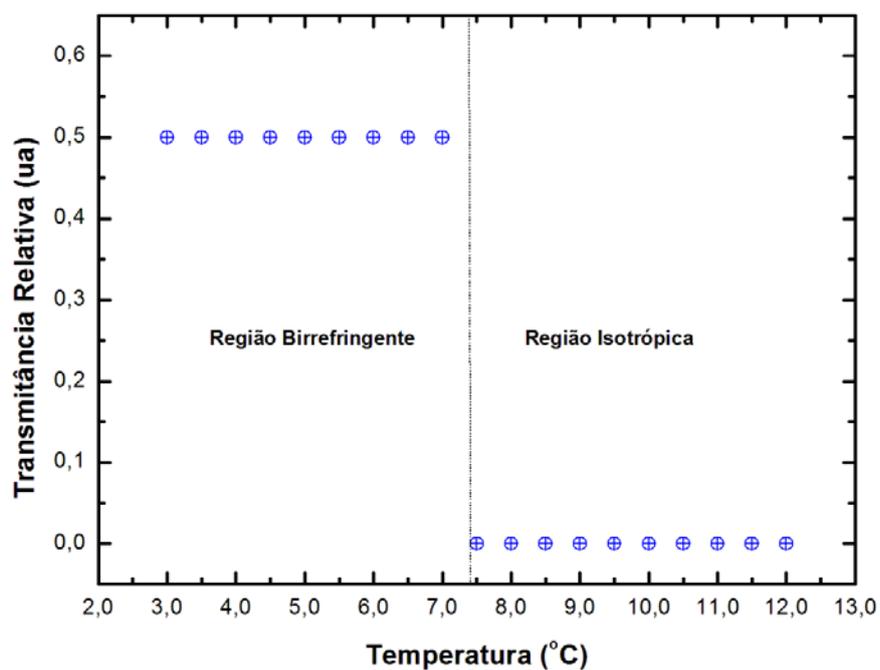
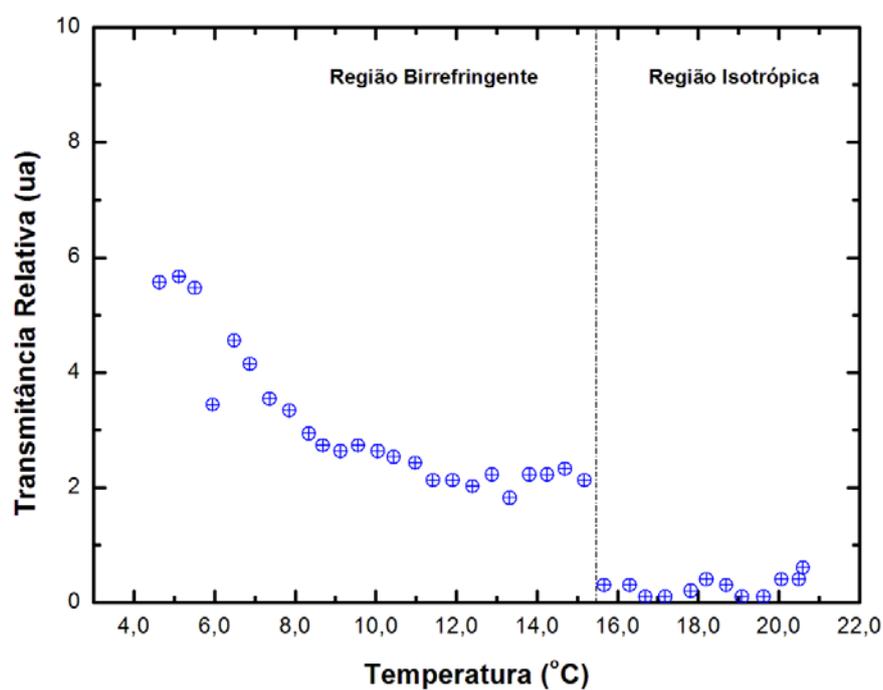


Figura 3.6 – (a) Transmissão óptica de amostra com $W_{APFO} = 8,0\%$ e $W_{CsCl} = 2,0\%$, em função da temperatura, (b) transmissão óptica de amostra com $W_{APFO} = 8,0\%$ e $W_{CsCl} = 3,0\%$, em função da temperatura.



(a)



(b)

Figura 3.7 – (a) Transmissão óptica de amostra com $W_{APFO} = 6,0\%$ e $W_{CsCl} = 2,0\%$, em função da temperatura, (b) transmissão óptica de amostra com $W_{APFO} = 6,0\%$ e $W_{CsCl} = 3,0\%$, em função da temperatura.

3.5 Microscopia Óptica de Luz Polarizada

Objetivando verificar se a textura óptica das amostras na observação direta é constituída de uma fase homogênea contínua ou se é formada por estruturas polidispersas esferoidais birrefringentes, e também comparar parâmetros obtidos com outro sistema ternário (APFO/D₂O/NH₄Cl), foram feitos estudos com microscopia de luz polarizada.

Os resultados das observações ópticas realizadas com microscopia óptica estão mostrados nas fotografias das figuras 3.8 e 3.9. A fotografia 3.8 foi obtida com aumento de 200X, sendo que a amostra tinha composição de 8,0% APFO e 3,0% CsCl e a temperatura estava fixada em 10 °C. A fotografia 3.9 tem uma ampliação menor que a anterior, de 80X, entretanto a textura mostra estruturas birrefringentes esferoidais (textura esferulítica ou droplets comentada no início do texto) bem maiores. Esta fotografia está sendo mostrada apenas como comparação, facilitando mais os estudos e interpretações que estamos fazendo no nosso sistema, pois é a amostra do sistema APFO/D₂O/NH₄Cl que comprovadamente contém estruturas vesiculares nas concentrações de 5,0% APFO e 7,0% NH₄Cl. Neste caso em particular, estas vesículas são muito grandes, atingindo tamanhos (diâmetros) de até 35.000 Å, medidas com microscopia eletrônica através da técnica de congelamento rápido [6]. A comparação direta destas duas fotografias (figura 3.8 e 3.9) mostra claramente que as texturas são idênticas, porém, existe uma grande diferença no tamanho dos esferulitos.

Podemos ver na figura 3.8 que a textura consiste de pequenos domínios birrefringentes polidispersos em um líquido isotrópico. Estes domínios apresentam um padrão de interferência do tipo “Cruz de Malta” e são característicos de sistemas com agregados moleculares formando estruturas esferoidais. No caso do sistema aqui estudado, esta forma de textura, conhecida como textura esferulítica ou drops (droplets), é uma indicação de que os agregados são formados por estruturas vesiculares devido às características de mobilidade dos esferulitos (flutuabilidade) quando as lâminas são submetidas a pequenas pressões e das figuras de interferência, na forma de Cruz de Malta; observados no centro dos esferóides. Este

sistema apresenta ainda uma distribuição de tamanhos muito variados. Seu tamanho médio pôde ser medido utilizando partículas de tamanho padrão, obtendo-se um diâmetro médio de 10.000 Å.

Utilizando este diâmetro, pode-se calcular o número médio de agregação das moléculas de APFO nas camadas externas e internas das vesículas, usando-se para isto as equações,

$$\tilde{n}_{ext} = \frac{\pi D^2}{a_0} \quad (3.3)$$

$$\tilde{n}_{int} = \frac{\pi(D-4l)^2}{a_0} \quad (3.4)$$

onde \tilde{n}_{ext} é o número de agregação da monocamada externa da vesícula, \tilde{n}_{int} é o número de agregação da monocamada interna, D é o diâmetro externo da vesícula e l é o comprimento da cadeia carbônica, assumido como sendo de 11 Å. Fazendo-se este cálculo chega-se ao resultado: $\tilde{n}_{ext} \cong 1,1 \times 10^6$ e $\tilde{n}_{int} \cong 1,0 \times 10^6$. Nota-se que o número de moléculas na camada interna é aproximadamente igual ao número de moléculas na camada externa. Isto se dá devido ao fato da razão $\pi D^2 / \pi(D - 4l)^2$ ser aproximadamente igual à unidade, indicando que a curvatura da superfície não é tão acentuada, ou seja, trata-se de estruturas muito grandes comparadas as micelas existentes no sistema binário ou ternário (APFO/D₂O ou APFO/D₂O/NH₄Cl).[6]

O tamanho médio das vesículas no sistema contendo o sal CsCl (nosso sistema), embora menor do que o encontrado no sistema contendo cloreto de amônio, (NH₄Cl), é maior do que as vesículas de muitos outros sistemas de maneira que podem também ser consideradas estruturas unusually grandes. Vesículas de grandes dimensões geralmente precipitam na solução devido a ação do campo gravitacional e, ao precipitarem, as fases são separadas, ficando a solução com duas fases: uma isotrópica, menos densa, localizada na parte superior do tubo de testes contendo a amostra e a outra, na parte inferior do tubo, mais densa e altamente birrefringente, mostrando tratar-se de estruturas vesiculares que estão dispersas na solução. Assim, nestas amostras, ao serem resfriadas da fase micelar

isotrópica para a região vesicular, haverá necessariamente separação de fases quando a temperatura da transição for atingida.

No sistema contendo CsCl verificamos que não ocorreram separação de fases em todas as amostras estudadas, independentemente da concentração de sal ou de surfactante e uma explicação plausível para este comportamento está no fato das vesículas formadas com o CsCl serem de menor tamanho, não sofrendo a ação do campo gravitacional. Na transição da fase isotrópica para a região de vesículas, durante resfriamento da amostra, não há separação de fases quando a temperatura de transição é atingida. O mesmo acontece no processo inverso, isto é, durante o aquecimento.

A fraca birrefringência quando comparada com a amostra contendo NH_4Cl (figura 3.9) deve-se exatamente ao tamanho das vesículas que, por serem menores, são também mais difíceis de serem deformadas por efeitos mecânicos de superfície (interação com as paredes do recipiente).

Deformações causadas por efeitos de campos elétricos ou magnéticos são possíveis em sistemas vesiculares e alguns estudos com vesículas biológicas tem sido publicados, merecendo especial atenção, os trabalhos de Kisselov et al.[16,17]. A molécula estudada por este grupo é fosfolipídica (cadeia carbônica dupla) que tem baixa anisotropia da susceptibilidade diamagnética, $\Delta\chi$, mas que, sob ação de campos magnéticos maiores que 1 T, são facilmente orientados. Em seus estudos, usando um espectrômetro a baixos ângulos V_4 , Kissilov mostra a dependência do parâmetro de ordem com o campo magnético aplicado.

Baseados no experimento feito por Kissilov e como a molécula de APFO é facilmente orientada por campos magnéticos, imaginamos que poderíamos tirar proveito com este tipo de experimento e obter informações extras, verificando se as vesículas estudadas por nós são passíveis de sofrerem deformações (de superfície) quando submetidas a campo magnético e, caso afirmativo, então poderíamos relacionar o parâmetro de ordem (β) com a deformação medida. O parâmetro β está relacionado com as medidas das intensidades e é dado por [18,19].

$$\beta = 2 \ln(I/I_0) \quad 3.5$$

onde I é a intensidade medida perpendicularmente ao campo magnético quando este é ligado e I_0 é a intensidade sem campo aplicado. Desta forma a deformabilidade vesicular pode ser rapidamente verificada qualitativamente (estatisticamente), bastando para isto aplicar o campo magnético \Rightarrow medir a intensidade (I) \Rightarrow desligar o campo \Rightarrow medir a intensidade (I_0), e assim sucessivamente, até verificar se o campo aplicado deformou ou não as vesículas simplesmente observando os dados coletados. O inconveniente neste experimento foi a necessidade que tivemos em montar outro arranjo e de acoplar um pequeno eletroímã (campo de 0,5 T para separação entre pólos de 1 cm) à saída do laser, ficando o porta-amostras (especialmente construído para esta finalidade) entre os pólos do eletroímã.

Os resultados obtidos da intensidade com o campo ligado não produziram, estatisticamente, nenhuma diferença quando comparados às intensidades obtidas sem a aplicação do campo, indicando com isto que as vesículas do sistema APFO/D₂O/CsCl não são deformáveis por ação de campo magnético ou, que a intensidade deste campo não é suficiente para produzir deformações que possam ser detectadas, ou ainda, que os campos são suficientes para deformá-las porém o sistema não funciona adequadamente neste tipo de experimento. Há necessidade de mais estudos mas que serão deixados para trabalhos futuros.

As regiões escuras das duas figuras representam o excesso de água na qual as vesículas estão dispersas e não uma região com alinhamento homeotrópico como pode parecer à primeira vista. Muitas vesículas com padrões de Cruz de Malta podem ser vistas, mas uma inspeção cuidadosa nas figuras mostram que outros tipos de padrões também ocorrem (cruzes distorcidas e grandes regiões birrefringentes e não uniformes). Uma possível explicação para este tipo de textura reside no fato destas vesículas estarem em constante transformação, ocorrendo inclusive o fenômeno conhecido como fusão. Vale salientar que estruturas de formatos diferentes como esferóides oblatos e prolatos, elipsóides, toróides, e dispersão lamelar (partes finitas de estruturas lamelares de pequeno tamanho) podem produzir o mesmo tipo de padrões birrefringentes e sua identificação exata não pode ser facilmente identificada utilizando-se apenas microscopia óptica.



Figura 3.8 – Microscopia de luz polarizada (aumento de 200X) da amostra $W_{APFO} = 8,0\%$ e $W_{CsCl} = 3,0\%$; fotografada a uma temperatura de 10°C . A amostra foi preparada colocando-se uma pequena gota da solução entre duas lâminas de vidro com aproximadamente $20\ \mu\text{m}$ de separação.

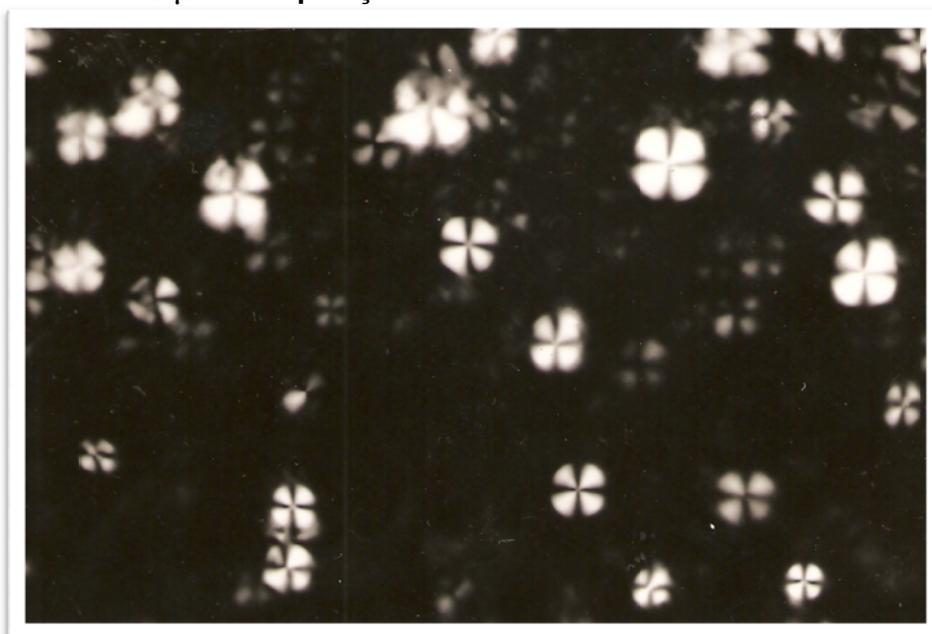


Figura 3.9 – Micrografia de luz polarizada (aumento de 80X) da amostra $W_{APFO} = 5,0\%$ e $W_{NH_4Cl} = 7,0\%$; fotografada a uma temperatura de 32°C . A amostra foi preparada em capilar retangular de $0,2\ \text{mm}$ de espessura.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

4. Conclusões

As pesquisas desenvolvidas, discutidas e apresentadas neste trabalho são consequências de estudos preliminares divulgados em revistas científicas de conteúdo teórico, experimental e computacional, sobre uma área bastante atual, abrangente e fascinante, conhecida como fluidos complexos. Particularmente interessante o caso dos cristais líquidos micelares de misturas binárias do surfactante amônio pentadecafluorooctanoato (APFO) e água (ou água deuterada (D_2O)) (APFO/ D_2O) e ternárias do mesmo surfactante (APFO), água e sal monovalente (APFO/ D_2O /Sal = CsCl), objeto desta dissertação. As investigações experimentais proporcionaram uma melhor compreensão dos fenômenos físicos envolvidos, permitindo, após minuciosa análise dos resultados obtidos, interpretações conclusivas.

Essencialmente, os estudos permitiram concluir:

- A adição do sal cloreto de cézio (CsCl) ao sistema binário APFO/ D_2O induz a formação de fases birrefringentes homogêneas onde originalmente não existia.

- O sal cloreto de cézio (CsCl) é o principal elemento responsável pela variação das temperaturas de transições de fase medidas quando comparados com a adição do surfactante APFO.

- O surfactante APFO é o principal elemento responsável pela variação da birrefringência, aumentando com a adição deste surfactante.

- A solução aquosa ternária de APFO/ D_2O /CsCl em baixas concentrações de amônio pentadecafluorooctanoato ($6,0\% < W_{APFO} < 8,0\%$) e altas concentrações de Sal ($W_{CsCl} > 2\%$), mostram a existência de estruturas simetricamente esféricas ou vesículas, dispersas na solução. As vesículas são formadas espontaneamente, isto é, não há a necessidade de qualquer técnica especial para produzi-las.

- Os experimentos com transmitâncias ópticas permitem medidas precisas das temperaturas de transições de fases, de primeira ordem de sistemas micelares mesmo com baixas energias de transição.

- Os resultados obtidos com medidas de transmitância óptica na presença de campo magnético não produziram, estatisticamente, nenhuma diferença quando comparadas às intensidades obtidas sem a aplicação do campo, indicando com isto que as vesículas do sistema APFO/D₂O/CsCl não são deformáveis por ação de campo magnético por serem pequenas ou, que a intensidade deste campo não é suficiente para produzir deformações que possam ser detectadas, ou ainda, que o sistema não funciona adequadamente neste tipo de experimento, havendo a necessidade de mais estudos que serão deixados para trabalhos futuros.

- O sistema utilizado para as medidas com transmitâncias ópticas pode ainda ser aperfeiçoado objetivando medidas das temperaturas de transições de fases de segunda ordem.

- O aperfeiçoamento feito no sistema de aquisição de dados com transmitâncias ópticas permite a coleta de dados automatizada.

5. Referências

- [1] Intermolecular and surface Forces. J. Israelachvili, Acad. Press, (1982).
- [2] Statistical Mechanics of Phase Transitions. J. M. Yeomans, Oxford Science Publications, (1992).
- [3] Physics of Amphiphilic Layers. Springer-Verlag, edited by J. Meunier, D. Langevin and N. Boccardo, Springer Proceedings in Physics 21, (1987).
- [4] The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. C. Tanford, J. Wiley, (1980).
- [5] Micelles, Microemulsions, Membranes and Monolayers. W. Gelbart, D. Roux, A. Ben-Shaul, Springer, (1994).
- [6] G. R. Ouriques, PhD, Thesis, Leeds University, U. K., (1993).
- [7] M. P. Taylor, J. Herzfeld, Phys. Rev. A, 43, 1892, (1991).
- [8] J. Israelachvili, Langmuir, 10, 3774, (1994).
- [9] E. F. Marques, Langmuir, 16, 4798, (1994).
- [10] H. Kawasaki, R. Inhayashi, S. Tanaka, M. Almgren, G. Karlsson, H. Maeda, Phys. Chem., 107, 8661, (2003).
- [11] T. Tanaka, Y. Tamba, S. M. Yamashita, M. Yamazaki, Biochim. Biophys, 173, 1564, (2002).
- [12] S. Duvoisin, C. A. Kuhn, G. R. Ouriques, Theochem, v: 617, (2002).
- [13] L. M. Blinov, Eletro-Optical and Magneto-Optical Properties of Liquid Crystals, John Wiley & Sons Ltd, (1983).
- [14] S. Chandrasekhar, Liquid Crystals, Cambridge Press, (1980).
- [15] R. Larson, The Structure and Rheology of Complex Fluids, Oxford University Press, (1999).
- [16] M. A. Kiselev, P. Lesieur, A. M. Kisselev, S. A. Kutuzov, L. I. Barsukov, T. N. Simonova, T. Gutberlet, G. Klösch: Yinnr Publication E3, 14-98-168, 52, (1998).
- [17] M. A. Kiselev, M. Janich, P. Lesieur, A. Hoell, Y. Oberdisse, G. Pepy, A. M. Kisselev, I. V. Gapienko, T. Gutberlet, V. L. Aksenov: Applied Phys. A, 1239, 74, (2002).

- [18] M. A. Kiselev, P. Lesieur, A. M. Kisselev, D. Lombardo, V. L. Aksenov: *Applied Phys. A*, 1239, 74, (2002).
- [19] B. Y. Hare, Y. H. Prestegard, D. M. Engelman: *Biophys. J.* 69, 1891 (1995).