Universidade Federal de Santa Catarina Centro de Ciências Físicas e Matemáticas Curso de Pós-Graduação em Fisico-Química

## DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA INFORMATIZADO PARA MAPEAMENTO DE FIGURAS DE INTERFERENCIA CONOSCOPICA EM LIOMESOFASES.

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Jorge Alberto Lenz

Florianópolis - Santa Catarina - Brasil

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA INFORMATIZADO PARA MAPEAMENTO D FIGURAS DE INTERFERÊNCIA CONOSCÓPICA EM LIOMESOFASES.

------

JORGE ALBERTO LENZ

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do grau de Mestre em Ciéncias, especialidade em Físico-Química, e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.

Prof. Dr. Ábio Valeriano de Andrades Pinto,

(orientador)

Prof. Dr. Ademir Neves

(coordenador)

banca examinadora:

Prof. Dr. Abio Valeriano de Andrades Pinto

Teodósio Kroin

Coyman Prof. Dr. Subramania Jayaraman

**-** ·

. .

. .

.

.

· ·

### À minha esposa Andréia

#### que tanto amo.

**i i i** 

#### **AGRADECI MENTOS**

Ao professor Dr. Ábio Valeriano de Andrades Pinto, pela paciéncia, amizade, disponibilidade, apoio permanente, enfim, pela sua grande capacidade de orientação;

Ao professor Hugo Alejandro Gallardo Olmedo pela preparação dos componentes químicos e ainda mais, pelas valorosas idéias ofertadas as quais contribuíram enormemente para o sucesso de nosso trabalho;

Aos colegas dos cursos de Pos-Graduação, pela amizade recebida durante o desenvolvimento deste trabalho;

A CAPES, CNPq, FINEP, UESC pelo suporte financeiro sem os quais não seria possível a realização deste trabalho;

A familia Hinnig pela calorosa acolhida e pelo amor e carinho com que pude conviver;

Ao colega Alberto Aparecido Barbosa pela amizade e ensinamentos prestados;

Aos professores Drs. Subramania Jayaraman e Teodosio Kroin pelo aceite à banca examinadora;

Ao engenheiro Daniel Lucien Pagnon do Center National de la Recherche Scientifique, pela colaboração no desenvolvimento do software usado na aquisição de dados.

Por fim, desejo expressar minha gratidão a todos aquêles que, pela sua colaboração direta, ou que, pelo apoio dado às nossas idéias, tornaram esta obra possível.

#### RESUMO

Desenvolvemos um sistema informatizado (hard e software), para mapeamento de figuras de interferência. O sistema ora viabilizado foi utilizado para mapeamento de figuras de interferência conoscópicas em liomesofases homeotropicamente alinhadas. O sistema liotrópico estudado tem a seguinte composição:  $CH_3(Ch_2)_9NH_4C1$  [41.67%] /  $NH_4C1$  [4.17%] /  $H_2O$  [54.16%], e exibe as temperaturas de transições:  $Gel\frac{10 \cdot C}{2}$ Lamelar $\frac{28 \cdot C}{2} \cdot N_d \frac{45 \cdot C}{2} \cdot N_d$ +Isotrópico $\frac{46 \cdot C}{2}$ Isotrópico.

Mapeamos a evolução das figuras de interferências, como função da temperatura, e as parametrizamos (itensidade versus posição dos picos). Os resultados obtidos com a parametrização foram cotejados com dados existentes na literatura, para o comportamento da birrefringência como função da temperatura, mostrando excelente concordância. Assim, pensamos que o sistema ora viabilizado, possa ser usado na elucidação do comportamento do grau de ordem de sistemas liotrópicos via parametrização de figuras mapeadas.

Complementarmente é possivel calcular os volumes das figuras de interferências mapeadas, que estão associados a intesidade integrada da radiação que atravessa a amostra, e portanto contém informações sobre os fenômenos ordem/desordem nas transições. Todavia, uma exploração quantitativa destes dados não será objeto deste trabalho, e apenas comentaremos seus aspectos qualitativos mais relevantes.

Y

#### ABSTRACT

In this work a setup (hard and software), to map interference figures was developed. The mapping system was utilized in a liotropic, homogeneuos aligned system :  $CH_3(CH_2)_9NH_4Cl$  (41.67% w) /  $NH_4Cl$  (4.17% w) /  $H_2D$  (54.16% w), with transitions:

 $Gel \xrightarrow{10 \circ C} Lamelar \xrightarrow{28 \circ C} N_d \xrightarrow{45 \circ C} N_d + Isotropic \xrightarrow{46 \circ C} Isotropic.$ 

The evolution of the interference figures, with the temperature, was mapped and then parametrized ( intensity versus position). Results related to the temperature dependence of the birrefringence using this method agree well with results in the literature using other methods. We think that with the use of interference figure method, some improvement can be made in the study of order/disorder phenomenon in liquid crystaline liotropic systems.

It is also possible to calculate the volumes of the mapped interference figures which are associated with integrated light intensity of the figure and therefore can give information about order/disorder phenomenon at the phase trasition. However the quantitative use of the data of this work, to investigate these phenomena, is not an objetive here and we will only comment on the most relevant qualitative aspects.

#### INDICE GERAL

página
CAPITULO I
I.0 - Introdução1
I.1 - Cristais Líquidos1
I.1.1 - Cristais Líquidos Termotrópicos
I.1.2 - Cristais Líquidos Liotrópicos6
I.2 - Objetivos10
CAPITULO II
II.0 - Fundamentos11
II.1 - Cristalografia Óptica11
II.2 - Ortoscopia e Conoscopia20
CAPITULO III
III.0 - Experimental
III.1 - Amostras Liotrópicas
III.1.1 - Componentes
III.1.2 - Preparação da amostra
III.1.3 - Acondicionamento da amostra
III.2 - Sistema de mapeamento
III.2.1 - Composição do hardware40
III.2.2 - Composição do software45
III.2.3 - Testes, aferições e ajustes
CAPITULO IV
IV.0 - Resultados52
IV.1 - Obtenção dos resultados52
IV.1.1 - Parametrização dos resultados
CAPITULO V
V.O - Discussão dos resultados

CAPÍTULO VI	84
VI.O - Conclusão	
Anexo A	
Anexo B	
Anexo C	
Bibliografia	101

· · · · · · · · · ·

.

•

#### CAPITULO I

#### I.O - INTRODUÇÃO.

#### I.1 - CRISTAIS LÍQUIDOS.

Cristais Líquidos são substâncias que podem exibir um ou estados intermediârios (ou estados mesomórficos) na mais transição entre as fases sólida e líquida [7],[8]. No estado mesomórfico coexiste a fluidez característica dos líquidos, COM formas de anisotropías gerálmente atribuídas aos sólidos cristalinos. Os sólidos cristalinos, como é sabido, possuem ordem posicional e orientacional de longo alcance em três dimensões, enquanto que, os líquidos isotrópicos não possuem ordem de longo alcance. Logo, na fase mesomórfica deve existir pelo menos um grau de ordem de longo alcance que pode ser orientacional e/ou posicional a 1- ou 2-dimensões (cristais líquidos),ou somente posicional a três dimensões, (cristais plásticos).

A caracterização de ordem de longo alcance, somente numa classe especial de cristaís líquidos, é descrita por uma quantidade denominada parâmetro de ordem orientacional "S". Usualmente este valor, para a fase mesomórfica em particular, está compreendido entre a desordem completa (S=0) para o líquido isotrópico e a ordem completa (S=1) para um cristal líquido idealmente alinhado. Em geral, as variações do parâmetro de ordem "S", de desordem para ordem completa, são acompanhadas por reduções na entropia do sistema.

Sob o ponto de vista teórico subsistem teorias que tratam do parámetro de ordem e que são úteis para o cálculo das quantidades termodinâmicas em mesomórfos, quais sejam: Teoria de Maier-Saupe e Teoria de Landau-de Gennes [10],[11],[12],[9].

A família líquido-cristalina pode ser sub-dividida em outras duas, assim distintas, conhecidas como cristais líquidos termotrópicos (CLT) e cristais líquidos liotrópicos (CLL).

O estado mesomórfico é caracterizado por exibir fases intermediárias entre sólido e líquido, entretanto, no tratante a cristais líquidos estes possuem propriedades essenciais que а nível macroscópico são caracterizados por apresentar fluidez е anisotropia e sob nível microscópico pela anisometria de forma de suas unidades constituintese compreendendo as condições r >> 1 $e \rightarrow r$  (fig. 1).

Duas são as formas geométricas conhecidas dos elementos fundamentais que podem constituir mesofases: discótica е cilíndrica (fig. 1).





mesofases:

FIGURA 1. Formas geométricas que constituir podem a) Discótica; b) Cilíndrica.

#### I.1.1 - CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS (CLT).

A descoberta dos Cristais Líquidos Termotrópicos â geralmente atribuída ao botânico austríaco Reinitzer, que observou a existência de uma mesofase ao variar a temperatura de um ester de colesterol [7]. O composto apresentou o seguinte conjunto de fenômenos característicos: dupla fusão (145.5 °C е 178.5 °C); birrefringência e atividade ópticas; dicroísmo; е iridescência sob luz policromática. Outros compostos moleculares que apresentarem total, ou parcialmente as evidências acima descritas, ainda que em outras temperaturas, e que tiverem como parAmetro indutor da transição de sólido para a mesofase а temperatura, estarão enquadrados na família dos cristais líquidos termotrópicos.

Friedel reconheceu três classes principais de cristais líquidos termotrópicos conhecidos como mesofases esmética, nemática e colestérica [2].

Estas classes especiais de cristais líquidos apresentam ainda; polimorfismo (podem apresentar mais que uma espécie de mesofase); enantiotropismo (a transição de fase pode ser atingida tanto pelo abaixamento como pelo aumento da temperatura); e monotropismo (a transição de fase ocorre somente num sentido dado pelo abaixamento da temperatura).

Na ordem nemática os centros de massas das unidades fundamentais estão distribuídos ao acaso, isto é, não existe ordem posicional de longo alcance. Existindo somente ordem direcional - há uma tendência das molèculas alinharem seu eixo

maior numa única direção. A orientação média preferida das moléculas, em qualquer pequeno volume, é descrita por um vetor unitário chamado diretor (n).

Cristais líquidos colestéricos são, historicamente, derivados de esteres de colesterol, mas eles podem ser formados por misturas de compostos opticamente ativos com cristais líquidos nemáticos. Os CL colestéricos possuem a propriedade de girarem o plano de polarização da luz. A ordem colestérica tem, localmente, a mesma ordem orientacional dos nemáticos, mas diferem na textura e arranjamento molecular. A orientação do diretor varia, formando uma hélice. O grau de torcimento é caracterizado pelo passo da hélice que é a distância para uma volta completa de  $2\pi$  (figura 2-b). A diferença entre um colestérico e um nemático clássico é que o segundo é o primeiro com passo de hélice infinito.

A estrutura da classe esmética, é lamelar, ou seja, os esméticos estão estruturados em camadas a nível molecular. Além da ordem posicional podem exibir na camada ordem orientacional e estrutural. Atualmente é reconhecida a existência de nove a doze diferentes grupos de esméticos, sendo dois deles ditos não-estruturados ( $S_a$  e  $S_c$ ) e sete, ou até dez, chamados estruturados ( $S_b$ ,  $S_d$ ,  $S_f$ ,  $S_g$ ,  $S_h$ ,  $S_i$ ,  $S_j(g')$ ,  $S_k(h')$ ,  $S_{l(b)}$ )[1].

A figura 2 mostra, o diagrama esquemático do arranjamento molecular dos cristais líquidos: nemáticos; colestéricos e os esméticos S<sub>a</sub> e S<sub>c</sub>.



# 

a)



FIGURA 2: a) Nemático;

- b) Colestérico;
- c) S<sub>a</sub>;
- d) 5<sub>c</sub>.

#### 1.1.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS (CLL).

Cristais líquidos Liotrópicos, também chamados liomesofases, são formados a partir de dois ou mais componentes, com pelo menos um deles apresentando propriedades anfifílicas e o outro, comumente água ou um composto orgânico.

O parâmetro indutor principal de transições de fases é a concentração dos componentes do sistema, sendo que, pela alteração da temperatura transições de fases também possam ser alcançadas.

Ao se iniciar misturas de anfifílico + água observa-se que acima de uma certa concentração de anfifílico - concentração micelar crítica (CMC) - as moléculas começam a se agrupar formando micelas que são as unidades fundamentais da liomesofase. Estas podem ser classificadas como: normais (água como solvente) ou reversas (quando o solvente for um líquido orgânico ou quando a concentração de água for mínima para que as micelas não se tornem normais) - figura 3.





FIGURA 3 Esquema, em corte, de formas micelares correntes. a) normal; b) reversa.

Hoje, são conhecidas uma grande variedade de formas micelares, no entanto, somente algumas como formadoras de liomesofases são reconhecidas.

Por vezes a constituição de uma liomesofase requer apenas a adição, junto ao anfifílico, de um solvente que pode ser água ou um líquido orgânico, originando sistemas binários. Outras vezes, além de anfifílico mais solvente, pode ainda ser necessário o acréscimo de sal e/ou álcool para a formação da liomesofase desejada. Este é o caso de sistemas ternários ou quaternários – sistemas ternários ou quaternários geralmente dão origem a liomesofases nemáticas. Assim denominadas por sua sensibilidade a campos magnéticos e semelhança com a textura nemática dos CLT [3], [4], [5], [6].

Em sistemas binários (anfifílico/água), as liomesofases comumente encontradas são a lamelar ("neat soap") e a hexagonal ("middle soap"). Em sistemas ternários ou quaternários (anfifílico/água e/ou sal/álcool) as liomesofases geralmente apresentam-se em forma discótica ou cilindrica. A fígura 4 mostra a representação estrutural de quatro liomesofases comumente encontradas [6].

Explorando a sensibilidade das liomesofases nemáticas, a campos magnéticos, Reeves e colaboradores, através de ressonância magnética nuclear (RMN), classificaram as liomesofases nemáticas em dois grupos: O primeiro, denominado "tipo l", geralmente formados por micelas cilíndricas, que se alinham com o diretor n paralelo ao campo magnético – possuindo anisotropia diamagnética positiva ( $\Delta \chi > 0$ ). O segundo, denominado "tipo II", geralmente formados por micelas discóticas, dispostas com o diretor n perpendicularmente ao campo magnético – possuindo anisotropia diamagnética negativa ( $\Delta \chi$  <0) [3], [4], [14], [15], [8].

-



FIGURA 4. Formas e estruturas micelares. a) lamelar; b) hexagonal. A estrutura nemática, está representada em c) por micelas discóticas e em d) por micelas cilíndricas.

#### 1.2 - OBJETIVOS.

Com o presente trabalho esperamos alcançar os seguintes objetivos:

1) Desenvolver um sistema informatizado (hard e software) para mapeamento (intensidade versus posição) de figuras de interferência conoscópica;

2) Usar o sistema desenvolvido para registro da evolução de figuras de interferência, de sistemas liotrópicos alinhados, como função da temperatura;

 3) Estudar a possibilidade de parametrizar a evolução das figuras mapeadas e correlacionar tais parâmetros com grandezas correntes na caracterização de liomesofases;

4) Explorar alternativas de parametrização das figuras mapeadas na busca de aspectos relevantes para a descrição do comportamento de liomesofases lamelar e nemática.

#### CAPITULO II

#### II.0 - FUNDAMENTOS

#### II.1 - CRISTALOGRAFIA ÓPTICA

Uma propagação eletromagnética, no vácuo, possui um campo elétrico (E) e um campo magnético (H) vibrando em planos perpendiculares entre si, bem como perpendiculares a direção de propagação da onda. Sendo randômicas, no tempo, as direções de vibrações de E (ou H) a propagação luminosa é dita não polarizada. No caso em que a direção de vibração de E H) (ou estiver, em qualquer instante, em um plano perpendicular À direção de propapação, teremos luz plano polarizada. ou linearmente polarizada . Duas outras condições de vibração devem ser particularizadas: se a projeção de E (ou H), sobre um plano normal à direção de propagação descrever um círculo ou elípse, teremos o caso de polarização circular ou elíptica, respectivamente.

Dentro do espectro eletromagnético destacamos, para nossos propósitos, a região do visível cujos comprimentos de ondas,  $\lambda$ , estão compreendidos entre 3000 **A** e 7500 **A**. As propagações eletromagnéticas neste intervalo de  $\lambda$  chamamos luz.

Quanto a propagação da luz em meios materiais, os meios são caracterizados ditos isotrópicos, por possu1rem a propriedade de não alterar a velocidade das ondas de luz independentemente da direção de incidência nesses tipos de meios. A razão entre c (velocidade da luz no vácuo) e

(velocidade da luz no meio considerado) é definida como o índice de refração do meio (n=c/v).

Ondas de luz incidindo obliquamente sobre uma superfície meio isotrópico, podem ser refratadas plana. em um ou refletidas, sendo que o grau de desvio do raio na refração, em relação à normal a superfície de separação do dos meios, depende das densidades dos meios incidente e refrator. Essas ondas de luz podem ser polarizadas parcial ou totalmente através de reflexões sucessivas, porém não são forçadas a vibrar numa direção particular, devido a interação com o meio. O indice de refração varia inversamente com o quadrado do comprimento de onda da luz incidente e a relação geral entre estes 🤞 descrita pela equação de Cauchy.

A passagem da luz através de um meio isotrópico pode ser relacionada a uma esfera denominada indicatriz isotrópica. A superfície de velocidade de raio para uma fonte puntiforme, em um meio isotrópico, é uma esfera coincidente com a frente de onda. O índice de refração do meio n, para um comprimento de onda determinado, é igual ao raio da esfera.

Diferentemente dos meios isotrópicos, que possuem apenas um índice de refração, para cada comprimento de onda de luz incidente, existem outros, denominados meios anisotrópicos, que podem apresentar, para cada comprimento de onda, mais de um índice de refração. Este é o caso dos cristais uniaxiais (dois índices de refração principais) e de cristais biaxiais (três índices de refração principais).

Dos dois tipos de meios, ditos anisotrópicos, os

pertencentes aos sistemas cristalinos hexagonal e tetragonal, nos quais ondas de luz monocromática ao incidir sobre а superfície do referido material, a menos de uma direção particular, decompõe-se em dois trens de ondas, com cada qual possuindo direções de vibração particulares, são chamados de meios uniaxiais. A direção particular, na qual uma onda de luz monocromática ao propagar-se no interior do cristal uniaxial, e não ocorrer mudança de velocidade da onda é chamado de eixo óptico e é paralelo ao eixo cristalográfico C. Esses dois trens de ondas vibram em direções perpendiculares entre si. Denominam-se ondas ordinárias as ondas que vibram perpendicularmente ao plano definido pela direção de incidência e o eixo óptico. Descreve-se o índice refrativo do cristal para essas ondas como o índice para as ondas ordinárias, sendo designado por n\_. Chamam-se ondas extraordinárias as ondas que vibram paralelamente ao plano formado pela direção de incidência da onda de luz e o eixo óptico. Descreve-se o indice de refração do cristal, para esses tipos de ondas, como o índice para as ondas extraordinárias, sendo designado por n<sub>o</sub>.

A anisotropia óptica, ou a birrefringência, é a diferença numérica entre os índices de refração principais chamados de ordinario  $(n_0)$  e extraordinário  $(n_e)$ . Se o índice de refração extraordinário for maior que o índice de refração ordinário, ou seja,  $(n_e - n_0) > 0$  o cristal terá sinal óptico positivo. E se  $(n_e - n_0) < 0$  o cristal possuirá sinal óptico negativo.

A alteração do índice do refração em função da direção

em que a luz se propaga é convenientemente ilustrada com o uso da chamada indicatriz uniaxial. A indicatriz uniaxial é representada convenientemente por uma forma esferoidal.

Dependendo do sinal óptico do cristal a indicatriz óptica uniaxial poderá apresentar-se sob forma esferoidal alongada, nos polos na direção do eixo óptico (cristais com sinal óptico positivo), ou achatada na direção do eixo óptico (cristais com sinal óptico negativo).

A indicatriz óptica uniaxial é analisada principalmente segundo secções formadas com relação ao eixo óptico quais sejam: secção principal (que contém o eixo óptico), secção circular (que é perpendicular ao eixo óptico) e secção randômica.

A figura 5 mostra a orientação da indicatriz de um cristal uniaxial positivo. O índice de refração ordinário é proporcional ao comprimento do raio da secção circular, enquanto que o máximo valor do índice de refração extraordinário é proporcional ao comprimento do eixo de revolução coincidente com a direção do eixo óptico.

Duas ondas sinusoidais que se movem na mesma direção ao longo do mesmo caminho óptico podem estar em fase, ou com uma diferença de fase. Pode-se determinar qual situação em que as duas ondas se encontram analisando-as em dois instantes de tempos. A diferença de fase, se existir, pode ser expressa em graus ou em radianos.

A diferença de percurso (chamada algumas vezes de atraso) entre duas ondas que se movem ao longo do mesmo raio de propagação é a distância na direção do movimento entre dois



FIGURA 5 Drientação da indicatriz de um cristal ópticamente positivo, onde: E.O. é o Eixo Optico; n<sub>e</sub> é o índice de refração extraordinário; e n<sub>e</sub> é o índice de refração ordinário.

pontos semelhantes em cada onda e tem dimensões de comprimento (e é convenientemente medido em comprimentos de onda da radiação utilizada).

A relação existente entre a diferença de fase  $(\delta)$  e a diferença de percurso  $(\Delta)$  para um determinado comprimento de onda é descrito pela seguinte equação:

$$\Delta = (\delta/2\pi)\lambda \tag{01}$$

Se as duas ondas estiverem em fase, a diferença de

percurso é sempre un número inteiro de comprimentos de onda – isto é, O, 1 $\lambda$ , 2 $\lambda$ ,...,ou  $\eta\lambda$  – enquanto que se estas estiverem precisamente fora de fase a diferença de percurso será (1/2) $\lambda$ , (3/2) $\lambda$ ,...,ou ( $\eta$ +1/2) $\lambda$ . Entretanto, a distância em comprimentos de onda entre os pontos, proximamente ou não fora de fase, pode ser outro que os valores nas duas situações mencionadas anteriormente.

A diferença de percurso e assim a diferença de fase entre duas ondas de luz plano-polarizadas que transpassaram o mesmo meio, ópticamente anisotrópico, seguindo o mesmo raio de propagação podem também ser obtidas em função dos índices de refração para cada onda dentro do meio.

Considere-se que uma onda de luz passa de um meio (ar ou vácuo) para outro de índice de refração diferente. Admite-se que a amplitude de vibração da onda antes e após da sua passagem pelo meio anisotrópico, não absorvente, se conserva,isto é, onda é transmitida por este meio. Consequentemente, a velocidade de propagação da onda deve ser diferente dentro e fora do mein considerado em razão da diferença entre os índices de refração dos dois meios serem diferentes. Logo, os chamados percursos ópticos que cada onda executa é diferente e pode obtido ser multiplicando-se o índice de refração associado а onda em particular pela espessura do meio anisotrópico (que é mesma а para as duas ondas). Ao emergirem do meio em questão, haverá uma diferença de percurso óptico (ou simplesmente diferença de percurso) entre as mesmas. Essa diferença pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\Delta = h(n_e - n_o) \tag{02}$$

onde "h" é a espessura do meio anisotrópico e (n<sub>e</sub>-n<sub>o</sub>) a diferença numérica entre os índices de refração ou birrefringência. Igualando as diferenças de percurso através das duas maneiras mencionadas anteriormente, tem-se então que a diferença de fase correspondente pode ser obtida por

$$(\delta/2\pi)\lambda = h(n_e - n_o)$$
(03)

ou seja

$$\delta = 2\pi h(n_n - n_n) / \lambda \tag{04}$$

Quando uma placa de um cristal anisotrópico uniaxial for inserida entre dois polarizadores cruzados entre si e sob incidência de luz monocromática poderá ocorrer que, o plano de vibração da onda resultante, após sua saída do cristal, esteja ou não no mesmo plano de vibração da luz emergente do polarizador.

As velocidades das ondas ordinárias e extraordinárias, dentro do cristal, variam com as recíprocas dos índices de refração. A consequência disso é que as duas ondas ao atravessarem o cristal, com exceção quando da incidência na direção do eixo óptico, irão percorrer diferentes caminhos ópticos e sofrerão atrasos ou compensações na saída da placa. Dois casos que evidenciarão essa dependência serão analisadas.

Primeiro, se a onda lenta solicita dois períodos e a onda rápida somente um para atravessar o cristal, haverá uma diferença de percurso de um número inteiro de comprimentos de

onda,ηλ, e as duas ondas emergentes estarão em concordância de fase. A onda resultante estará contida em um plano de vibração que é precisamente o mesmo do da luz incidente no cristal.

Qualquer rotação que possa ser exercida sobre o estágio contendo a placa do cristal não provoca desta maneira nenhuma alteração na direção de vibração da onda resultante pós-cristal.

Se os dois polarizadores tiverem suas direções de polarização paralelas toda luz poderá passar, entretanto, se as suas direções forem perpendiculares, nenhuma luz passará.

Segundo, se a diferença de caminho entre as duas ondas for de  $(\eta+1/2)\lambda$ , a interferência dessas ondas dará origem a uma onda resultante plano-polarizada cujo plano de vibração estará girado a 90 graus do plano de vibração da luz incidente. Ao giro de um ângulo de x graus no sentido horário (ou anti-horário) do cristal em torno do eixo óptico em relação a sua posição original, a direção do plano de vibração da onda resultante, emergente do cristal, rotacionará no mesmo sentido de um ângulo de 2x graus.

Se os polarizadores estiverem cruzados, toda luz passará, e se estiverem em paralelo nenhuma luz será observada.

Na figura 6 são apresentados, respectivamente, os dois casos mencionados anteriormente - isto é, quando a diferença de percurso for de um número inteiro de comprimentos de onda  $\eta\lambda$ (fig. 6a) e quando a diferença for de ( $\eta$ +1/2) $\lambda$  (fig. 6b).

Além dos dois casos analisados anteriormente, que são situações particularizantes, há outros. Um deles denomina-se



FIGURA 6. Exame das condições de interferência de luz plano-polarizada ao atravessar um meio anisotrópico, 6a esquematiza a condição  $\eta\lambda$  e 6b a condição ( $\eta$ +1/2) $\lambda$ . Veja detalhes no texto.

polarização circular e sua existência é evidenciada quando a diferença de percurso entre as duas ondas for de  $[(2\eta+1)/4]\lambda$ . Por fim, quando a diferença de percurso for outra que 0, (1/4) $\lambda$ , (1/2) $\lambda$ , (3/4) $\lambda$ , 1 $\lambda$ ,..., $[(\eta+1)/4]\lambda$ , ocorrerá a formação de espirais para cima como na polarização circular, todavia, a superfície da espiral que conecta os vetores da luz polarizada será elíptica neste caso.

#### II.2 - ORTOSCOPIA E CONOSCOPIA.

Há duas maneiras de arranjar o microscópio petrográfico como meio de fornecer informações ópticas em materiais anisotrópicos. O arranjo pode funcionar como um ortoscópio ou como um conoscópio.

No uso do microscópio como um ortoscópio, os raios de luz que incidem sobre o objeto situado sobre a platina seguem paralelos. O ortoscópio funciona como um telescópio, no sentido em que este pode focar diversas espessuras no interior de um material, se este for transparente. E como conoscópio, há forte convergência da luz provocada por um condensador auxiliar.

Na análise de um cristal anisotrópico, no uso do instrumento como um ortoscópio, este exibirá cores iridescentes. A natureza dessas cores dependerá da espessura, da birrefringência, da orientação, e da absorção seletiva dos grãos do cristal. Um material anisotrópico ao ser examinado por luz branca apresenta uma cor de interferência cuja tonalidade depende da diferença de percurso das ondas dentro do cristal.

A transformação da aparelhagem ortoscópica para conoscópica reguer, a adição de uma lente condensadora ou auxiliar e a lente de Bertrand que recupera a figura de interferéncia ao plano focal da ocular. Dessa maneira haverá uma forte convergência da luz sobre o cristal, revelando importantes informações sobre o carater óptico do cristal. A imagem multidirecional simultânea obtida recebe a denominação de figura de interferência conoscópica. Claramente, a sua natureza depende das propriedades ópticas do cristal e da orientação da secção com a direção do eixo óptico do instrumento.

A incidência de luz conoscópica sobre um material uniaxial, pode fornecer um conjunto útil de informações tais como: ao examinarmos secções cristalinas poder inferir diretamente entre isotropismo e anisotropismo; diferenciação entre cristais uni- e biaxiais; verificar a posição do eixo óptico; obtenção do sinal óptico (positivo ou negativo); estimar a birrefringência óptica se a espessura da placa for conhecida.

Na figura de interferência conoscópica observa-se franjas circulares concêntricas alternando entre luz e não-luz em se tratando da incidência de luz monocromática, e seguindo a escala de cores de interferência com o uso de luz branca. Essas franjas circulares, chamadas isocromáticas, de igual retardo, conectam pontos de cores de interferência idênticas e estão dispostas simetricamente ao redor do eixo óptico (caso uniaxial com eixo optico paralelo ao eixo óptico do microscópio). Conjuntamente com as isocromáticas existem dois ramos negros - ou, como são chamados , isogiras - que formam uma espécie de Cruz de Malta. A

figura 7 ilustra o caso de um cristal uniaxial contendo várias isocromáticas. A cruz é concéntrica com as franjas circulares. O centro comum das isocromáticas e das isogiras na figura de interferência é um ponto negro chamado melátope.



FIGURA 7 Esquematização da figura de interferência conoscópica centrada mostrando posição de isocromáticas (concêntricas) e isogira (Cruz de Malta).

A formação da figura de interferência conoscópica pode ser entendida do seguinte modo. ondas de luz terão que percorrer espessuras diferentes ao atravessarem o mesmo cristal uniaxial, uma vez que, as ondas de luz incidem sob diversos ângulos.

Se o cristal produzir uma diferença de percurso de  $\eta\lambda$  em que  $\eta$  é um número inteiro, o afloramento dos cones de igual retardo estarão em  $0\lambda$ ,  $1\lambda$ ,  $2\lambda$ ,..., $\eta\lambda$ . Nas posições dos cones deverá haver uma completa extinção de luz. O valor aproximado dos raios dos círculos correspondentes aos retardos de  $2\lambda$ ,  $3\lambda$ ,..., $\eta\lambda$  são respectivamente proporcionais a  $\sqrt{1}$  r,  $\sqrt{2}$  r,  $\sqrt{3}$  r,...,  $\sqrt{\eta}$  r, onde "r" é o raio do círculo de retardo  $1\lambda$ .

A figura 8 mostra a formação das isocromáticas ou o afloramento dos cones de igual retardo [2].



FIGURA 8 Esquema mostrando origem das isocromáticas em figuras de interferência conoscópica centrada.

As ondas de luz que atravessaram o cristal, ordinária e extraordinária, interferem para formar uma onda resultante (fig. 6). Somente parte desta resultante, que é obtida para cada par de ondas, ordinária e extraordinária, irá ultrapassar á direção privilegiada do analisador. A posição em que há transmissão máxima de luz é de 45° em relação às direções dos polarizadorés. Através da decomposição vetorial é possível a visualização [17].

As ondas ordinárias vibram em um plano cujo traço é tangente ao círculo. E as ondas extraordinárias vibram em um plano cujo traço é paralelo a linha radial.

A figura 9 mostra os traços dos planos de vibração dos componentes ordinário e extraordinário nas figuras de interferência de eixo óptico centrado para um cristal uniaxial.



FIGURA 9. Traços dos planos dos componentes ordinário (o) e extraordinário (e) em figuras de interferência conoscópicas uniaxiais no caso de um cristal positivo.

A título de confirmação em relação ao paralelismo requerido entre os dois eixos ópticos (do microscópio e o do cristal) é necessário tão somente a rotação do estágio contendo o material para tal análise. Se a figura de interferência permanecer inalterada em sua forma, além do caráter uniaxial estará evidenciado o paralelismo dos dois eixos opticos. No entanto, se houver um desvio angular entre os dois eixos ópticos (do microscópio e o do cristal)a figura não mais possui simetria em torno da melátope - durante a rotação do estágio a melátope rotacionará na mesma direcão.

geometria de grande interesse experimental Outra é quando 0 eixo óptico cristalino estiver posicionado perpendicularmente (ou proximamente) ao eixo óptico do microscópio. A figura de interferência apresenta uma cruz difusa e quatro séries de franjas hiperbólicas - o número destas franjas é proporcional a birrefringência e/ou a espessura da secção cristalina - e isocromáticas no caso de luz branca. ou negras em se tratando de luz monocramática. Estas franjas estão dispostas simetricamente nos quadrantes do campo do instrumento 45° em óptico, se a posição do eixo óptico cristalino for de relação as direções privilegiadas do polarizador e do analisador (fig. 10-a).

Se o cristal for rotacionado para uma posição em que o eixo óptico tende a alinhar-se com as direções determinadas ou pelo polarizador ou pelo analisador, o campo de vista é quase completamente ocupado com uma cruz negra difusa (fig. 10-b), denominada "figura relâmpago" [17]. A análise de um material anisotrópico ao conoscópio, pode, não somente verificar a uni- ou biaxilidade do mesmo, mas, descobrir também o sinal óptico, positivo ou negativo, que este possua. Para tal objetivo, é necessário a inserção de um acessório complementar ao microscópio, qual seja, o compensador.



FIGURA 10. Figuras de interferência de placas cristalinas com eixo óptico (E.O.) no plano do papel. a) E.O.  $\pi/4$  em relação ao polarizador (P). b) E.O. paralelo ao analisador (A) "figura relâmpago".

Os compensadores são apresentados em forma física geralmente através de uma placa metálica, onde o meio anisotrópico está protegido.

As ondas de luz que incidem sobre as placas de cristal birrefringente, dividem-se, geralmente, em dois conjuntos de ondas vibrando em planos perpendiculares entre si. Uma delas determina a direção de vibração do raio lento; a outra, consequentemente, a direção de vibração do raio rápido. No compensador, usualmente na parte metálica, está assinalado somente, através de uma seta, a direção de vibração lenta.

Os compensadores mais comumente utilizados são: a placa de gipso ou vermelho da primeira ordem; a cunha de quartzo e a placa de mica de um quarto de onda ou  $\lambda/4$ .

O princípio fundamental na utilização do compensador está no fato de que, quando dois meios anisotrópicos forem superpostos, deverá haver um retardo ou uma compensação entre as duas ondas emergentes dos dois meios, ou seja, uma dada onda de luz que vibra paralelamente na direção lenta do compensador, ao atravessá-lo, irá viajar mais lentamente em relação a sua velocidade original provocando um retardo na mesma.

O seu emprego está sustentado na determinação do sinal óptico sobre a figura de interferência, nas localizações dos traços dos planos de vibração nas placas de cristal e ainda na determinação exata das posições de extinção.

Um tratamento formal da figura de interferência, isto é, o mapeamento das intensidades luminosas em um plano que envolva o ângulo de fase ( $\delta$ ), e o ângulo entre uma direção de vibração no cristal e o polarizador ( $\phi$ ), é apresentado na literatura [18].

No tratamento teórico do problema a seguinte situação é abordada: uma placa uniaxial de faces paralelas e espessura h é atravessada por um feixe de luz plano polarizada emergente de um polarizador. Ao entrar na placa cada raio se dividirá em dois e se propagará com diferentes velocidades e com seus respectivos vetores deslocamento elétrico,(D), vibrando em direções mutuamente ortogonais . Ao emergirem da placa apresentarão uma certa diferença de fase ( $\delta$ ). Se após a placa do cristal um analizador é colocado, as componentes das duas vibrações, numa certa direção, serão combinadas dando origem à condição de interferência após o analizador.

Na condição particular em que o polarizador e o analizador estiverem cruzados, ( $\chi = \pi/2$ , fig. 11) o mapeamento das intensidades, na figura de interferência, se pode mostrar, será dado por [18]:

$$I = I_{o} sen^{2}(2\phi) sen^{2}(\delta/2)$$
 (04)

#### sendo:

I o quadrado da amplitude da onda da luz incidente no cristal

 $\phi$  ângulo entre a componente de D e polarizador

 $\delta$  ângulo de fase

Antes de investigar a forma detalhada da figura de interferência mapeada, vamos considerar a dependência entre o
**A**ngulo de fase e o Angulo de incidência da luz sobre a l**A**mina cristalina ( $\theta_1$ ). Com este propósito vamos considerar a condição esquematizada na figura 12, onde o eixo óptico da placa é paralelo à normal da placa. Se admitirmos que a birrefringência do sistema ( $\Delta$ n) é pequena, quando comparada a qualquer dos dois indices de refração, pode ser mostrado que , neste caso, o Angulo de fase ( $\delta$ ) será dado por [18]:

$$\delta = (2\pi/\lambda) (h/\cos\theta) \Delta n \sin^2\theta$$
 (05)

onde :

 $(h/\cos\theta) - \operatorname{caminho}$  geométrico médio dos raios no cristal;  $\Delta n = (n_e - n_o) - \operatorname{birrefringencia}$  do cristal;

 $\lambda$  - comprimento de onda da luz utilizada.

Observe que os limites de  $\theta_1$  ( e por consequência  $\theta$  ) são determinados pela abertura numérica ( AN ) da lente convergente usada.

Com algumas transformações trigonométricas podemos, para nossos atuais propósitos, melhorar a forma de apresentação da equação (05):

$$(sen^2\theta)/cos\theta = (1-cos^2\theta)/cos\theta = (sec\theta - cos\theta)$$
 (06)

Assim usando este resultado em (05) temos:

$$\delta = (2\pi h \Delta n / \lambda) (\sec \theta - \cos \theta). \tag{07}$$

Finalmente tendo em conta (07) e substituindo o valor de  $(\delta)$  em (04), obtemos:

$$I = I_{0} \operatorname{sen}^{2}(2\phi) \operatorname{sen}^{2}[(\pi h \Delta n / \lambda) (\operatorname{sec}\theta - \cos\theta)]$$
(08)

Parametrizando esta equação para uma placa de quartzo que dispomos:

$$h = 0,5 \text{ mm} = 5 10^{-4} \text{ m}$$
$$\Delta n = 0,009 = 9 10^{-3}$$

e emulando nossas condições experimentais:

.

 $\lambda_{(\text{HeNe})} = 6328 \text{ A} \cong 6,33 \ 10^{-7} \text{m}$  $-(\pi/2) \leq \phi \leq (\pi/2)$  $-(\pi/4) \leq \Theta \leq (\pi/4)$ 

e usando o aplicativo SURFER, podemos mapear a figura de interferência no espaço (3D). O resultado deste mapeamento é apresentado na figura 13 e será objeto de análises posteriores.



FIGURA 11. D e D direções de vibração dos vetores de deslocamento elétricos. P e A direção do polarizador e analisador respectivamente.



FIGURA 12. Esquema simplificado para ilustração do caminho óptico de um raio em um meio uniaxial (Veja texto).



FIGURA 13. Figura de interferência 3D obtida pela equação OB com parâmetros da lâmina de quartzo que dispomos (h=5.10<sup>-4</sup> m;  $\Delta n=9.10^{-3}$ ;  $\lambda=6328$  Å; e AN=0,65).

## CAPITULO III

#### III.0 - EXPERIMENTAL.

III.1 - AMOSTRAS LIOTRÓPICAS.

## III.1.1 - COMPONENTES.

Neste trabalho investigamos amostras de mesofases liotrópicas ternária com os seguintes componentes: cloreto de n-decilamônia (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>NH<sub>4</sub>Cl), CDA, cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl); e água. O cloreto de n-decilamónia foi preparado a partir de em reação a frio com ácido clorídrico n-decilamina de procedência MERCK. O CDA é tantas vezes recristalizado quantas forem necessárias, afim de que lo mesmo, sob análise do DSC (DIFFERENTIAL SCANNER CALORIMETER), apresente temperaturas de transição de fase constante [20]. O CDA é recristalizado com mistura de metanol mais éter de petróleo. O cloreto de amônio (MERCK) foi recristalizado e secado em dessecador a vácuo, e a água foi deionizada e tridestilada.

A amostra tem os seguintes percentuais em peso: 41.67% (CDA); 4.17% (NH<sub>4</sub>Cl); 54.16% (H<sub>2</sub>O). As massas molares dos componentes são: 191.5 gramas (CDA); 18 gramas (H<sub>2</sub>O); 53.5 gramas (NH<sub>4</sub>Cl).

Este composto apresenta as seguintes transições de fases como função da temperatura:

# $GEL \xrightarrow{10 \circ C} LAMELAR \xrightarrow{28 \circ C} NEMATICO \xrightarrow{45 \circ C} NEMATICO + I SOTROPICO \xrightarrow{46 \circ C} I SOTROP.$

Os fatores que influenciaram na escolha do sistema liotrópico foram basicamente:

a) a existência de um detalhado diagrama de fase [20];

b) um estudo feito na obtenção das birrefringências e a
determinação das temperaturas de transição;

c) a existência, no diagrama de fases, da fase lamelar;

d) alinhamento relativamente rápido da fase em estudo (ordem de horas):

 e) abundância de referência bibliográfica sobre o sistema liotrópico [20];

f) estabilidade química dos componentes da fase.

#### III.1.2 - PREPARAÇÃO DA AMOSTRA.

Na pesagem da amostra, em uma balança analítica (resolução 5×10<sup>-5</sup>gramas), foi utilizado um tubo de ensaio com tampa (tubo de cultura), cuidadosamente limpo – os tubos eram lavados com detergente forte, enxaguados em água destilada e então embebidos em solução sulfocrômica; retirados e enxaguados em água destilada e então postos a secar em estufa (t=85°C).

Não se tolerou erros na pesagem dos componentes da amostra superior a 0.05%. Tanto quanto possível seja, após a pesagem do último componente o tubo de ensaio deve ser vedado com fita teflon e fechado com tampa de baquelite.

A centrifugação e a homogeneização dos componentes são processos que se enquadram na ordem de preparação da amostra em seguida a pesagem. Após um período, em torno de 12 horas, no qual a amostra fica homogeneizando, no homogeneizador rotativo, é preenchido um microslide de modo a verificar a transição de fase nemático/isotrópico por aumento de temperatura [21]. Isso é feito com o uso da platina de aquecimento (METTLER) onde há verificação de texturas ao microscópio petrográfico.

#### III.1.3 - ACONDICIONAMENTO DA AMOSTRA.

"A estabilidade química de uma amostra de cristal líquido tem, como a maioria dos compostos e/ou misturas orgânicas, sérias limitações à exposição direta ao meio ambiente. Agentes externos, aos quais estes compostos são altamente receptivos, provocariam um rápido perecimento da amostra" [19].

Não só vedação a deve ser perfeita, mas obrigatoriamente, a cela que abrígar o cristal líquido em estudo, deve ter as paredes de vidro ópticamente planas е paralelas. A tentativa do uso do microslide, como cela de acondicionamento em nossas medidas, mostrou-se ineficaz devido ao fato desse não possuir superfície ópticamente plana.

Na segunda tentativa, fez-se uso de duas lamínulas de <u>ح</u>س<sup>2</sup> vidro, ópticamente planas, com área efetiva de 2 espessura de 1 mm, separadas de 0.7 mm através de duas agulhas hipodérmicas em forma de semi-cilindros. O conjunto foi posteriormente vedado com cola araldite à vácuo (endurecedor HU 998 + Araldite AV-138). Ao decorrer um período, em torno de horas, houve decomposição da cola em contato com amostra , além de que, alguns resíduos de limalha da agulha se misturaram ao cristal líquido e houve ainda uma notável mudança na coloração do cristal líquido devido a oxidação da agulha.

Entremeio as tentativas, de construção da cela, ocorreu-nos a possibilidade de utilizar uma cela de UV (ultra violeta) de quartzo com espessura interna de 1 mm. O alinhamento da mesofase em estudo é atingido quase que exclusivamente pela ação das paredes da cela sobre a liomesofase. No entanto, devido a um acidente, a cela foi destruída, e como a disposição era de apenas um exemplar, houve inviabilidade do conhecimento do comportamento do experimento com esta ferramenta. Houve também uma tentativa com outra cela de UV, porém com espessura interna de 2mm. Com essa espessura, a figura de interferência apresenta várias isocromáticas, a qual não era o objetivo para o presente trabalho.

Assim sendo, após as tentatívas de uso das celas relatadas anteriormente, chegou-se a um modelo com certas limitações, mas adequada aos propósitos do presente trabalho. A figura 14 mostra um diagrama em explosão da cela desenvolvida e utilizada.

A cela, com referência no último parágrafo, constitui-se de: dois vidros ópticamente planos sendo um deles cortado em formato circular e o outro em formato retangular; três arroelas de teflon, sendo duas delas de modo a formar o espaçamento entre metal e vidro, afim de que não houvesse trincamento os



FIGURA 14. Diagrama em explosão da cela desenvolvida e utilizada no presente trabalho (veja descrição das letras no texto). vidros, e a outra arroela como meio separador entre os vidros; e por fim o invólucro metálico.

، بيو ، يو ، سي

Uma das vantagens oferecidas pela cela é a de que basta a construção de outra arroela de teflon de mesmos diâmetros interno e externo, porém de espessuras variáveis para se obter outra cela de espessura diferente. A espessura da arroela escolhida foi de  $(0.91 \pm 0.01)$ mm.

A montagem da cela e o preenchimento com cristal líquido, faz-se da seguinte maneira.

Sobrepõe-se primeiramente em ordem de colocação a arroela de teflon B, o vidro C e então a arroela de teflon separadora entre vidros D. Este conjunto é assim encaixado na cavidade em A. A vedação é obtida atravês de parafuseamento de A em E.

Encaixa-se o conjunto ABCD em E, ainda sem o vidro F. Só então a cela será preenchida. Preenche-se uma seringa, previamente limpa, com uma quantidade suficiente de crístal líquido de maneira que se garanta que este volume seja maior que o volume ser colocado na cela. Injeta-se o cristal líquido na cela e após insere-se o vidro F em E, de modo que o excesso de cristal líquido seja retirado. Com um instrumento, construído especialmente para o caso, o qual adapta-se a dois furos construídos em A, atarracha-se fortemente o conjunto de modo a obter uma boa vedação. Por fim retira-se o excesso de cristal líquido nas bordas da cela e faz-se a mesma descansar na estufa (Temp.≅40°C), para alinhamento.

Salienta-se aqui a importância da temperatura ambiente

do laboratório. Tanto quanto possível seja, os arredores da cela, no momento do preenchímento, deve estar numa temperatura superior a da fase lamelar, para a liomesofase em estudo,  $(t_{amb}^{>10} \circ C)$ .

### III.2 - SISTEMA DE MAPEAMENTO

presente trabalho desenvolvemos Com o um sistema automatizado (hard e software) para mapeamento de figuras de interferência. A idéia básica é mapear a figura de interferência conoscópica originada pela passagem 🚽 de radiação luminosa ao atravessar uma amostra nemática com alinhamento homeotrópico. A figura, projetada em um anteparo, será mapeada ponto a ponto por um sensor óptico e armazenada na memória de um microcomputador em uma matriz (I x d) - Intensidade versus Posição. Após o mapeamento, a amostra homeotrópicamente alinhada, será submetida a ação de นก agente externo, perturbador do alinhamento estabelecido (H T). ου Novo mapeamento será feito para que, comparando-o com o anterior, alterações possam ser medidas.

Pela análise comparativa, dos mapeamentos das figuras de interferências, antes e após a ação do agente externo, esperamos correlacionar as alterações destas com o comportamento da amostra e sua evolução para a transição de fase (sendo a temperatura T o agente externo de controle).

#### III.2.1 - COMPOSIÇÃO DO HARDWARE.

Os componentes essenciais do sistema são: uma fonte luminosa monocromática (laser HeNe estabilizado, com 15 mW); uma bancada óptica (com polarizadores cruzados, lentes e câmara com temperatura controlada); controlador de temperatura por ar circulante (compressor de ar, câmara de resfriamento/aquecimento do ar circulante e unidade eletrônica de controle, com limite de  $\frac{+}{0}$ ,1 °C); um registrador XY (em cuja posição originalmente ocupada pela caneta foi implantado um sensor óptico); e um microcomputador (Apple TK IIe com interfaces A/D, impressora e duas unidades de disco flexíveis).

Inicialmente a fonte luminosa é criteriosamente alinhada sobre a bancada óptica, com tempo necessário para estabilização em torno de duas horas. A utilização do laser como fonte luminosa deveu-se os seguintes motivos:

- Considerou-se para as finalidades do presente trabalho a luz do laser como essencialmente monocromática ( $\lambda$ =6328 Å);

- A radiação tem intensidade suficientemente alta afim de que se possa maximizar a relação sinal/ruído, assim é desprezada toda radiação luminosa com a exceção da que provém do laser;

- A ausência da radiação infravermelha indica que a amostra quando iluminada com a luz do laser não demonstrará gradiente de temperatura ao longo da mesma.

O primeiro polarizador é colocado de modo a polarizar o feixe de luz, na direção desejada. A seguír, o feixe de luz polarizado passa pela lente divergente, de maneira que esse feixe cubra exatamente a lente da objetiva (difusora) projetando, sobre um anteparo, uma figura luminosa simétrica. Se o segundo polarizador for então cruzado com o primeiro, nenhuma luz deve alcançar o anteparo.

Dentro da unidade de controle de temperatura temos: compressor de ar; refrigerador do ar circulante; recipiente para depósito de água condensada; unidade de potência do aquecedor de ar circulante; controlador eletrônico de temperatura e sensor térmico (NTC).

O compressor de ar, após algum tempo em funcionamento (horas), fornece ar com temperatura até 20 °C acima da ambiente. Dessa forma fez-se necessário a implantação de um refrigerador do ar circulante como meio de fornecimento de ar com temperatura abaixo da ambiente à unidade de potência.

A seguir, outro acessório requerido foi o um recipiente para depósito da água condensada, causado pelo resfriamento do ar proveniente do refrigerador do ar circulante.

A temperatura do ar é aumentada com o fornecimento de potência do controlador eletrônico. Um sensor térmico (NTC) monitora a temperatura do ar na saída da unidade de potência.

No ANEXO (A) são fornecidos: o esquema do circuito eletrônico do controlador de temperatura ; e também o gráfico da temperatura x posição do dial. O limite de controle obtido é melhor que ± 0,1 °C.

A figura 15 mostra o diagrama da unidade passiva de potência do aquecedor de ar circulante.



A - Sensor térmico;

B - Tubos de cerâmica com fios espirais de níquel/cromo;

- C Tubo de vidro;
- D Fluxo de ar com temperatura controlada;
- E Fluxo de ar entrando na unidade passiva de potência;
- F Suportes de baquelite;
- G Recipiente de náilon contendo o sensor térmico;
- H Pinos de entrada de potência (ddp).

FIGURA 15. Unidade passiva de potência do aquecedor de ar círculante.

A célula de controle, onde repousa a cela com amostra, é uma das peças de grande valia arquitetadas neste trabalho. Seguiu-se a sua construção de cuidadosas observações, afim de que, permitisse fidelidade nas medidas. Ela deveria englobar mais de um instrumento óptico.

A figura 16 mostra um diagrama da célula.

A célula compõe-se basicamente de: duas campânulas de acrílico, de diferentes tamanhos, com janelas de quartzo (uma em cada unidade); um suporte de sustentação vertical e outro horizontal, ambos de náilon; uma chapa de polaróide confinada entre vidros e suporte de metal; uma haste de metal como suporte para posicionamento da cela frente a incidência de luz; uma haste de metal como suporte do conjunto; um bico de metal como meio de entrada de ar para o interior da cela.

A duplicação das campânulas deveu-se ao seguinte. Nosso propósito era de isolar o ambiente da amostra, mantida à temperatura controlada. Para isso o seguinte esquema foi utilizado: o ar, que sai da unidade de potência do aquecedor de ar circulante, entra no bico de metal situado sob o suporte de sustentação horizontal passa através е deste, circula no interior da campâula e menor escapa por meio dos orifícios situados sobre a superfície superior desta. A seguir circula no espaço entre as duas campánulas e saí ao meio exterior via orifícios feitos no rodapé da campânula maior.

Destaca-se aqui a importância do náilon na confecção dos suportes vertical e horizontal, pois além de fácil manuseio na confecção das peças, este material é bom isolante térmico.

A base de sustentação vertical serve de suporte para a lente objetiva e também como um dos lados para as campânulas, as quais, encaíxam-se sob pressão garantindo a vedação.

A liberdade de movimento no ajuste da haste do suporte, onde é presa a cela com a amostra, esta condicionada aos movimentos translacionais na vertical e na horizontal e possui movimento rotacional sobre o eixo vertical.

Um suporte especial foi desenvolvido de modo que o registrador XY possa ser fixado na vertical sobre uma bancada óptica colocada na extremidade da anterior. Essa foi utilizada para fixar o laser, as lentes, os polarizadores e a célula, e é perpendicular a aquela. Tal colocação tem como finalidade servir de anteparo na projeção da figura de interferência, onde será feita a leitura das intensidades luminosas relativas. Na posição originalmente ocupada pela caneta um suporte contendo um sensor óptico foi fixado.

A movimentação do cursor, que contém o sensor óptico (fotodíodo BPX 90), é feita de modo que a área de projeção da figura possa ser mapeada e lida as intensidades luminosas relativas.



A - Bico metálico para entrada do ar circulante;

B - Suporte de sustentação horizontal;

C - Suporte de sustentação vertical;

D - Haste do suporte da cela;

E - Cela com amostra;

F - Lente objetiva;

G - Rolha de vedação do orifício de entrada do termômetro de

# calibração;

H,I - Janelas de quartzo;

J - Polarizador;

- L Feixe luminoso incidente;
- M Feixe luminoso conoscópico;

N - Suporte do conjunto.

FIGURA 16. Diagrama esquemático da célula.

#### III.2.2 - COMPOSIÇÃO DO SOFTWARE.

Ds movimentos do cursor são obtidos pela ação do microcomputador/interfaces (Apple TK IIe e conversores A/D) Controlados por um programa desenvolvido em BASIC para esta finalidade.

O programa, ao ser inicializado, oferece uma série de opções de ajuste do sistema tais como: localização, dimensões e passo de varredura da área a ser mapeada; ajuste de ganho do leitor óptico; normalização das intensidades relativas; opções de saídas de dados (tela do monitor (+) impressora, (+) discos flexíveis); etc.

No ANEXO (B) é mostrado o programa desenvolvido e utilizado neste trabalho.

As condições de mapeamento, entre uma medida e outra, permanecem constantes, afim de que as únicas alterações no sistema sejam a da temperatura na campánula. As condições de mapeamento são: ajuste de ganho do leitor óptico; os contornos da área a ser mapeada ; a escolha do passo de varredura do leitor óptico; normalização das intensidades relativas; opções da saída de dados.

Após a tomada dos dados, esses são transferidos, ponto a ponto (através de digitação), para outro microcomputador (PC XT). Nesse está instalado um aplicativo, (SURFER), o qual possui recursos que poderão nos auxiliar no tratamento dos dados obtidos. O primeiro recurso utilizado é o do tratamento dos dados para uso do modo gráfico, criando arquivos GRD. Em seguida, podemos acompanhar graficamente o desenvolvimento evolutivo, tri-dimensional, de figuras, segundo várias possibilidades de observação.

## III.2.3 - TESTES, AFERIÇÕES E AJUSTES.

A título de confirmação quanto ao tempo necessário para o equilíbrio térmico entre o interior da cela e o meio com ar circundante (no interior da campánula menor) frente a alteração da temperatura, fez-se necessário a construção de outra cela de condições idênticas a primeira com a exceção de um orifício de entrada para a sonda do termômetro, a qual permitisse a medição da temperatura no interior da cela.

Dois termômetros foram utilizados para a averiguação. Uma sonda colocada no interior e outra ao exterior da cela, porém, ambas no interior da campânula menor.

À medida que a temperatura era variada, através de ar circulante via controlador de temperatura, verificou-se que o tempo de resposta para que a temperatura medida no termômetro que fora introduzido no interior da cela, se igualasse a temperatura lida no outro termômetro era de não mais que alguns segundos. A partir desse resultado, fixou-se o tempo entre um mapeamento e o sucessivo como de 10 minutos.

Outro dos testes feitos, a cerca da confiabilidade do sistema, foi o da verificação se possíveis deformações mecânicas, provocadas pelo aumento da temperatura na célula, podiam afetar a estabilidade mecânica do sistema de aquisição de dados. A temperatura máxima necessária é a da transição de fase do cristal líquido de nemático+isotrópico para isotrópico (em torno de 46 °C) com a adição pelo menos 5 °C de segurança.

No suporte, da célula de controle de temperatura, onde deve repousar a cela com a amostra, foi posto uma placa de quartzo – com espessura de 5 10<sup>-4</sup> m e com seu eixo óptico quase paralelo à normal da placa.

A deformação mecânica sofrida pelo sistema, caso houvesse, seria verificada pela alteração na figura de interferência produzida pelo quartzo. À medida que a temperatura era aumentada, até 65 °C, não houve descaracterização da figura de interferência original (quando a temperatura era de ± 20 °C), portanto, este sistema mostrou-se eficaz para nossos propósitos.

Dentre as opções de ajuste do sistema oferecidas pelo programa (ver item III.2.2) e de importância fundamental para o mapeamento e que tiveram que ser ajustadas para um melhor desempenho dos equipamentos foram:

i) fixar o valor da máxima e/ou mínima intensidade de luz obtida. Os valores relativos de máxima e mínima intensidade luminosa que alcança o sensor são determinadas pelas sequintes condições: a máxima intensidade de luz, que é transmitida pelo sistema óptico sem a amostra, é atingida quando o polarizador е analisador estiverem paralelos. E o mínimo obter-se-á quando 05 mesmos estiverem cruzados e nenhuma intensidade de luz é detectada pelo sensor óptico.

ii) a escolha do passo de varredura do leitor óptico. Esta deveu-se ao seguinte: o objetivo principal era de que nenhuma

sombra de luz alcançasse o sensor, ou seja, a posíção de estacionamento do sensor deveria ser a de leitura real da intensidade de luz provinda do analisador para a formação da figura de interferência. Para abrigar o sensor foi escolhido o do invólucro da pena original do registrador. Essa pena possui, em uma das extremidades, uma parte de fixação, a qual se adapta ao registrador, e a outra utilizamos para fixar o sensor, COM sua superfície de leitura posicionada frontalmente à incidência da luz. Uma máscara com um cone de abertura de 1 mm de diâmetro foi feita para o sensor e posta sobre o mesmo. Em função da geometria do acessório de abrigo do leitor óptico é que escolhemos o passo de varredura do sensor. O passo escolhido foi o de aproximadamente a medida do diâmetro da máscara posta па caneta ( $\cong$  1 mm). Entretanto, o valor do passo de varredura do leitor óptico é introduzido no mapeamento através da escolha, pontos inicial e final dos do mapeamento, feita ao ser inicializado o programa. Os pontos inicial e final, no nosso caso o ponto inicial é (0,0) e o ponto final é (30, 30),delimitam a área a ser mapeada. Como o mapeamento é quantificado na forma de uma matriz quadrada com 900 pontos, a distância entre dois pontos lidos consecutivamente deve ser distância a entre (0,0) e (0,30) dividida por 30 partes iguais, fornecendo ≅ 1 mm.

ilí) a maneira de como é feita a varredura da área a ser mapeada em função da velocidade. Os dados são carregados na memória do computador em forma matricial (mxn), no nosso caso uma matriz quadrada 30x30 em que são lidos 900 pontos por mapeamento. D

leitor óptico percorre a área a ser mapeada sempre na direção vertical e no sentido de cima para baixo durante a leitura. Α escolha quanto a direção é arbitrária, porém, uma vez escolhida, esta será mantida até o final das medidas. O problema levantado foi o seguinte: o leitor óptico ao ler as intensidades relativas ponto a ponto, o fazia com uma velocidade constante, ou seja, dava um passo, lia a intensidade relativa, carregava na memória do computador, dava outro passo, lia а intensidade,...,etc., essa sequência com a mesma velocidade. Tendo em conta que o tempo de resposta do sensor, entre dois estímulos consecutivos, não pode ser desprezado, é necessário considerar este tempo. Por exemplo: na passagem de uma região fortemente iluminada para outra com menos luz, um tempo maior deve ser considerado do que para duas cóm intensidades semelhantes. Assim, decidimos implementar Ο controle da velocidade de leitura do sensor, via soft. Introduzimos no programa uma sub rotina que alimentada com o sinal da leitura precedente compara-a com a presente e com base na diferença de intensidades lidas decide qual o tempo necessário de espera antes de assumir o valor da intensidade lida. Logo, as condições estabelecidas seguiram os seguintes passos – (veja programa no anexo II): a) ler o valor da intensidade correspondente a sua posição; b) comparar o valor anterior com o presente. Esta diferença designamos C; se C for maior que 5 então B vai ser igual a 20 vezes o valor de C; c) o leitor óptico permanecerá na posição, um tempo dado pelo valor contado de 1 até B (o tempo de contar de 1 até 2 é em torno de  $16 \times 10^{-4}$  seg.); d) o leitor vai

para a próxima posição onde imediatamente irá ler o valor correspondente da intensidade luminosa, calcula C,B e permanece na posição um tempo dado por B,...,etc.. A segunda condição imposta foi a da espera no momento de passagem do leitor do fim de uma coluna lida para o início da outra. Nos arredores da figura de interferência as intensidades de luz diminuem de valor relativamente à parte central da mesma. O leitor. enquanto efetua o mapeamento, permanece continuamente acionado em relação à leitura. Ao passar de uma região de penumbra à outra de forte intensidade luminosa e depois para outra de penumbra novamente, carrega consigo, por alguns segundos, informações para um local onde não havia tal intensidade luminosa. Logo, para sanar este problema, introduzimos no programa a condição que, se o próximo valor a ser lido é o primeiro da próxima coluna, então, o sensor deveria aguardar aproximadamente cinco segundos antes de efetuar a medida.

## CAPITULO IV

- IV.O - RESULTADOS

- IV.1 - OBTENÇÃO DOS RESULTADOS.

O sistema líquido cristalino escolhido é uma liomesofase nemática tipo II cujo alinhamento é homeotrópico, ou seja, a direção de alinhamento preferencial médio das micelas, dada pelo diretor n, define a direção do eixo óptico, o qual é perpendicular às paredes da cela de acondicionamento. A figura de interferência conoscópica nas fases lamelar e nemática possuirá caráter uniaxial. A evolução do sistema, em temperatura, a partir da fase nemática, será para uma transição de fase de 1<sup>ª</sup> ordem (nemático+isotrópico/isotrópico) [19], [22].

Para começarmos a aquisição dos dados necessitam ser definidas as particularidades de cada instrumento que são: a) fonte luminosa alinhada com a bancada óptica e estabilizada; b) polarizadores cruzados;

c) lentes limpas e alinhadas com o feixe de luz;

d) temperatura estabilizada no interior da célula (já com amostra alinhada na cela) fornecida pela unidade de controle de temperatura;

e) software inicializado.

A figura de interferência conoscópica é então projetada sobre o anteparo (registrador XY) onde é mapeada, ponto a ponto, pelo movimento do sensor óptico, controlado pelo software. O

sensor óptico transforma o pulso luminoso em um pulso elétrico, que digitalizado, é introduzido como dado na memória do computador o qual guarda em um arquivo em forma. matricial (intensidade versus posição).

Cada figura mapeada, correspondente a uma temperatura, previamente determinada, fornece um conjunto de dados. A totalidade dos mapeamentos efetuados desde a fase lamelar até а fase isotrópica fornece um conjunto completo de dados. Foram tomados dois conjuntos completos de dados, correspondentes а evolução da figura de interferência (de lamelar à isotrópico) em função da temperatura, para duas amostras homeotrópicamente alinhadas. As duas amostras possuem – a – mesma concentração dos componentes e foram preparadas em condições semelhantes. Neste trabalho, entende-se por condições semelhantes as pretendidas condições idênticas, ou seja, por mais cuidado que se tenha nos momentos da preparação, do acondicionamento e de pôr a amostra para descanso para alinhamento expontâneo na estufa COM temperatura determinada, as condições pretendidas ainda não foram identicas.

Distinguiremos os dois conjuntos completos de dados denominando de A o primeiro conjunto completo de dados e de B o segundo conjunto completo de dados. Os dois conjuntos A e B foram obtidos em datas distintas.

Os registros dos dados, via opções oferecidas pelo programa, podem ser obtidos: através da saída da impressora, em forma matricial, com as coordenadas e a correspondente intensidade relativa acompanhadas de uma figura com vista

topológica do mapeamento em que mostra variações de tonalidades para diferentes valores das intensidades luminosas relativas lidas; na saída do vídeo do monitor, com acompanhamento visual do andamento da aquisição dos dados; e por fim, a gravação dos dados obtidos em disquetes - os dados podem ser reproduzidos via arquivos de dados para monitor de vídeo e/ou impressora. Para а complementação da aquisição dos dados foi necessário а implantação de outro programa, chamado "TRIPLE.DUMP", para rodar no final do primeiro e sem prejudicar a obtenção dos dados, cuja finalidade é a de copiar a figura mapeada da tela do computador na impressora após a impressão dos dados.

No ANEXD (C) mostramos um conjunto de dados, ditos "brutos" ou não-tratados, com a respectiva figura pertencente ao conjunto A. Chamamos de "brutos" ou não-tratados, os dados que foram fornecidos pelo mapeamento automatizado e que ainda não sofreram transferência para o outro microcomputador (PC-XT).

Os dados são então transferidos, para que possamos realizar o devido tratamento dos mesmos com o auxílio do aplicativo SURFER. Essa transferência é procedida manualmente através da digitação total dos dados. Vale salientar aqui que, nosso intuito no princípio, era de implantar transferência automática intercomputacional dos dados por meio de uma interface (RS 232), todavia, por motivos diversos, isso não foi possível em tempo hábil.

O aplicativo, após o recebimento dos dados, cria arquivos em modo gráfico. Um dos vários recursos que podem ser utilizados é o ajuste de dados à formação de superfícies continuas

tri-dimensionais representativas do evento mapeado.

As figuras 17 e 18 mostram as sequências de mapas sucessivos, obtidos em função dos valores das temperaturas crescentes, formados a partir do conjunto completo de dados A do conjunto completo de dados B, respectivamente.

Como pode ser notado, abaixo de cada registro gráfico, com relação as figuras 17 e 18, está assinalado a temperatura corespondente em que cada mapeamento foi efetuado. Lembramos que cada conjunto de dados é proveniente do mapeamento de uma figura de interferência a uma pré-determinada temperatura.

As temperaturas no momento da aquisição dos dados. em relação aos dois conjuntos completos, foram as mesmas apenas nos arredores das transições de fases lamelar/nemático (30°C, 31°C e 32°C) e nemático/nemático+isotrópico/isotrópico (44°C e 45°C), sendo que no restante as mesmas discordaram (ver figuras 17 ρ A escolha pela discordância, com relação as temperaturas, deveu-se principalmente a um fator, qual seja: o tempo total das medidas era excessivamente longo (em torno de aproximadamente 10 horas), logo, um conjunto completo de medidas. tomando mapeamentos com intercalação de 1ºC ou menos (precisão 0.1ºC que estava disponível) levaria o dobro de tempo ou mais, dependendo da escolha. (em torno 20 horas ou mais). Para não comprometermos o sistema liotrópico, quanto ao tempo, achamos melhor intercalar as temperaturas para acompanhar eventuais mudanças que poderiam acontecer em uma amostra que não aconteceria em outra.



FIGURA 17 Sequência de mapas sucessivos formados a partir do conjunto completo de dados A.



FIGURA 18 Sequência de mapas sucesivos formados a partir do conjunto completo de dados B.

f۱

## IV.1.1 - PARAMETRIZAÇÃO DOS RESULTADOS.

A seguir descreveremos os processos de parametrização que foram efetuados, em cada registro gráfico, utilizando apenas um dos vários obtidos. Esse pode reproduzir a essência do tratamento feito para quantificar os dados das figuras de interferência. O conjunto de dados escolhido pertence ao conjunto A e foi obtido à temperatura de 37 °C.

Para um melhor entendimento das projeções dos registros gráficos, faz-se necessário a definição dos ângulos de rotação dos planos em relação aos eixos coordenados. Definimos como  $\alpha$  o ângulo azimutal, ou seja, em torno do eixo Z. E  $\beta$  como o ângulo de inclinação que o plano XY efetuará, em torno do eixo Y, após a rotação.

A figura 19 mostra o registro gráfico referente ao conjunto de dados escolhido, posicionado com  $\alpha$ =-30° e  $\beta$ =30°.

A figura 20 mostra o registro gráfico para  $\alpha$ =60° e  $\beta$ =0°. Esta posição tem por finalidade a medicão das alturas (intensidades) máximas dos quatro picos. É então calculada média aritmética das quatro alturas máximas, denominamos esta média por <z>. A determinação da altura de um pico isolado carente de sentido, uma vez que o que interessa é a totalidade dos picos que compõem a figura de interferência, daí а necessidade de utilização de valores médios. Uma razão а levar-nos a este pensamento é a resolução no passo de varredura do leitor óptico. O mais alto valor da intensidade luminosa pode





FIOURA 20. Vista lateral (a=60°, β=0°) do registro



não ser o exatamente sobre o pico, mas sim outro imediatamente ao redor deste. Outra razão é a provocação de algum distúrbio no sistema no momento da medida, tais como: queda de tensão, aumento instantâneo do "background",...,etc..

A figura 21 mostra uma projeção topológica sobre o plano XY em que o eixo Z é representado por curvas de mesma intensidades ( $\alpha$ =45° e  $\beta$ =90°). Essa figura com relação a sua posição, é a desejada, porém algumas modificações nas cotas devem ser ajustadas. Entende-se por cotas as curvas de nível medidas na direção do eixo Z - cada plano em Z corresponde a uma cota.

Outra medida utilizada é a semi-altura, necessária para efetuarmos o cálculo das grandezas desejadas. A relação utilizada para o cálculo da semi-altura (s.a.) foi:

onde:

<z> - média das alturas dos quatro picos;

Estas medidas tiveram por objetivo a obtenção de medidas estatísticas que correspondam a evolução média das alterações na figura de interferência através das mudanças nos registros gráficos consecutivos em função das temperaruras crescentes. Vale lembrar que a medida que a temperatura é aumentada as alterações na figura de interferência são notadas a partir da diminuição dos picos e o alargamento da parte central da figura, objetos desta parametrização.

A figura 22 mostra a vista lateral do registro gráfico, com  $\alpha=60\circ$  e  $\beta=20\circ$ , após a remoção de algumas cotas. Cada



FIGURA 21 Vista topológica ( $\alpha$ =45°,  $\beta$ =90°) do registro gráfico da figura 19.



FIGURA 22. Vista lateral ( $\alpha$ =60°,  $\beta$ =20°) onde  $\langle z \rangle/2-5 \leq z \leq \langle z \rangle/2$ registro gráfico possui como característica a sua semi-altura, do registro gráfico da figura 19. que é calculada com a equação (09). Somente a partir da semi-altura que são obtidas as cotas desejadas (fig. 22). A transformação é assim efetuada: as cotas situadas acima da semi-altura e as situadas a partir da quinta cota para baixo até a base "são removidas, restando apenas a "fatia" de cotas desejadas.

A extração efetuada na parte inferior à semi-altura deveu-se ao propósito da não manifestação, com relação à análise topológica, de cotas que não sejam as pertencentes à demarcação da semi-altura em razão dos cálculos das grandezas desejáveis serem efetuados interiormente à demarcação da semi-altura.

A figura 23 mostra um registro topológico parcial desejado. A ordem de procedimento com relação as medidas a serem efetuadas foi:

 (i) obtenção dos centros geométricos de cada um dos quatro picos;

(ii) medição das distâncias diagonais entre os centros dos picos posicionados frontalmente.

A obtenção dos centros geométricos deu-se através da seguinte maneira. O aplicativo possui นต cursor que tem liberdade de movimentos vertical e horizontal. A resolução do passo desse cursor pode ser tão fina quão necessário a nossos propósitos. A medíção é feita sempre na direção das diagonais que cortam o quadrado em dois triângulos semelhantes. 0 centro de cada pico é obtido medindo a largura da semi-altura do pico e dividindo este resultado por dois. A nossa suposição para tais medidas, era de que a figura de interferência. vista


FIGURA 23. Vista topológica parcial ( $\alpha$ =45°,  $\beta$ =90°,  $\langle z \rangle/2-5 \leq z \leq \langle z \rangle/2$ ) do registro gráfico da figura 19.

topológicamente, estivesse aproximadamente centrada em relação ao quadrado de inscrição. A partir de uma geometria fixa podemos notar a alteração sistemática da figura de interferência conoscópica através das alterações nas medidas efetuadas.

As tabelas 1 e 2 mostram, os valores obtidos e calculados, para o conjunto  $\mathbf{A}$  e para o conjunto  $\mathbf{B}$ , respectivamente, onde:

 $C_d$  - é a localização do centro do pico situado à direita;  $C_e$  - é a localização do centro do pico situado à esquerda;  $\Delta H=C_d-C_e$  - distância diagonal entre os centros dos picos dispostos horizontalmente;

H<sub>a</sub> - é a localização do centro do pico situado superiormente; H<sub>b</sub> - é a localização do centro do pico situado inferiormente; ΔV=H<sub>a</sub>-H<sub>b</sub> - distância diagonal entre os centros dos picos dispostos verticalmente;

Méd=(ΔH+ΔV)/2 – média aritmética das distâncias diagonais entre centro dos picos;

K=<z>/Méd - razão da intensidade máxima média pela largura de semi-altura.

A evolução dos valores normalizados das razões de intensidades máximas pela larguras de semi-alturas obtidas pela análise do mapeamento como função da temperatura reduzida, para os dois conjuntos completos de dados **A** e **B**, é mostrada no gráfico da figura 24. A normalização dos valores é feita dividindo cada valor sempre pelo maior.

A temperatura reduzida T\_ é dada por:

 $T_r = T - T_{NI}$ (10)

T(∘C)	<z></z>	С <sub>р</sub>	с <sub>Е</sub>	ΔН	HA	н <sub>в</sub>	۵V	MĒD	к	Erro
24	530	545	292	253	565	304	261	257	2.06	± 0.03
26	528	549	283	266	564	300	264	265	1.99	± 0.01
28	516	552	278	274	567	2 <b>9</b> 9	268	271	1.90	± 0.02
30	509	554	270	284	574	297	277	280	1.82	± 0.03
31	490	557	272	285	583	295	288	286	1.71	± 0.01
32	494	559	272	287	581	297	284	286	1.73	± 0.01
33	485	562	268	294	583	297	286	290	1.67	± 0.03
35	459	570	265	305	588	<b>29</b> 2	296	300	1.53	± 0.03
37	451	572	258	314	594	288	306	310	1.45	± 0.02
39	422	579	256	323	596	277	319	321	1.31	± 0.01
41	402	587	247	340	612	270	342	341	1.18	± 0.01
42	388	589	234	355	617	265	352	354	1.10	± 0.01
43	371	591	225	366	626	260	366	366	1.01	0.00
44	342	574	204	370	640	270	370	370	0.92	0.00
45	278	584	192	392	653	274	379	386	0.72	± 0.01
						·				

Tabela 1. Valores medidos diretamente do refistro gráfico referente ao conjunto A para obtermos os valores de K.

T(∘C)	<z></z>	С <sub>D</sub>	с <sub>Е</sub>	ΔН	н <sub>А</sub>	н <sub>в</sub>	Δ٧	MÉD	к	Erro
25	561	557	286	271	572	311	261	266	2.11	± 0.04
27	551	558	286	272	574	306	268	270	2.04	± 0.02
29	528	562	281	281	583	304	279	280	1.88	± 0.01
30	526	562	284	278	581	302	279	278	1.89	± 0.01
31	523	567	281	286	580	301	279	282	1.87	± 0.04
32	521	569	277	292	585	299	286	289	1.80	± 0.02
34	514	575	268	307	587	296	291	299	1.72	± 0.05
36	498	578	268	310	594	292	302	306	1.63	± 0.02
38	486	588	259	329	601	286	315	322	1.51	± 0.05
40	475	594	248	346	608	276	332	339	1.40	± 0.03
42	451	608	240	368	613	265	348	358	1.26	± 0.04
43	431	612	238	374	619	259	363	368	1.17	± 0.02
44	402	615	230	385	623	242	381	383	1.05	± 0.01
45	375	627	228	399	626	140	486	442	0.85	± 0.08

Tabela 2. Valores medidos diretamente do registro gráfico referente ao conjunto B para obtermos os valores de K.



FIGURA 24: Gráfico da evolução dos valores normalizados das razões de intensidades máximas pela largura de semi-alturas em função da temperatura reduzida para os dois conjuntos completos A e B.

onde:

T - é a temperatura vinculada à cada mapeamento. T\_\_\_\_\_\_ NI\_\_\_\_\_é a temperatura de transição da fase nemática + \_\_\_\_\_\_\_isotrópica para a fase isotrópica da amostra;

Outra das análises gráficas efetuadas neste trabalho foi a do cálculo dos volumes sob as figuras de interferência nos registros gráficos. O volume de uma figura de interferência representa a intensidade total de luz que atravessa a amostra durante o mapeamento. Como houve alterações na figura de interferência, à medida que a temperatura foi aumentada, o volume sob a mesma deverá ter sido também alterado.

O cálculo dos volumes sob as figuras correspondentes é feito pelo mésmo aplicativo de uso corrente, SURFER, usando o método de Simpson.

Os gráficos dos volumes reduzidos (V-V(45)) e normalizados (cada valor de V-V(45) é dividido pelo mais alto volume calculado) em função da temperatura reduzida  $(T-T_{NI})$ , para os dois conjuntos completos de dados A e B, são mostrados nas figuras 25 e 26, respectivamente, onde V(45) representa o volume calculado, através de integração pelo aplicativo, sob a figura de interferência gerada pelo mapeamento quando a temperatura era de 45°C, e V representa o volume corrente.











Vol 1907 & CU-V(45) INGYNAL X T(F)

normalizados FIGURA 26. Gráfico dos volumes reduzidos V-V(45) e

### CAPITULO V

#### V.O - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Uma maneira de discutir os resultados obtidos, seria correlacioná-los ao método analítico, através da equação (OB), descrito no capítulo II.

A dificuldade existente para estabelecer confronto entre os resultados obtidos com a utilização da equação (08) e 05 resultados obtidos com o nosso sistema, ora desenvolvido, para descrever a evolução da figura de interferência, está no fato de que aquela equação foi desenvolvida para cristais 3D desconsiderando efeitos de absorção ou espalhamentos anômalos. Esta limitação impede que ela possa descrever corretamente, a atual situação de evolução da figura de interferência de um cristal líquido como função da temperatura, onde variação da birrefringência se deve ao aumento da desordem das unidades básicas geradoras da mesofase. Os parâmetros que definem а passagem contínua de um estado de alinhamento para outro, perturbação controlada causada pela do agente externo (temperatura), não são particularmente de fácil controle.

No caso dos Cristais Líquidos a birrefringência óptica pode ser medida versus temperatura, ou seja, Δn=f(T) [13]. Para uma aproximação de primeira ordem, a birrefringência óptica é proporcional a S, o parâmetro de ordem orientacional da fase nemática [13]. Entretanto, modificações na temperatura provocam diretamente alterações na figura de interferência conoscópica, como foi demonstrado experimentalmente. Logo, às alterações na figura de interferência estaria correspondentemente ligada à modificações na birrefringência da amostra líquido cristalina e assim no parâmetro de ordem orientacional S.

Nosso propósito, no início do trabalho, era de comparar os dados obtidos com o mapeamento da placa de quartzo COM os dados obtidos através do mapeamento da liomesofase, podendo a partir da birrefringência conhecida do quartzo, estimar a ordem de alinhamento que se classificava o sistema líquido cristalino aqui investigado. Porém, em razão da placa de quartzo apresentar atividade óptica e do corte da mesma não ter sido feito perpendicularmente ao seu eixo óptico, o pretendido não nos foi possível.

A equação (08) pode reproduzir, a partir do fornecimento dos parâmetros da placa anisotrópica (espessura) da placa e Ο birrefringência óptica) e também valor da das condições experimentais, no espaço 3D, o mapeamento de uma figura de interferência conoscópica obtida de um sólido cristalino desde que este seja ideal, isto é, não possua atividade óptica, espalhamento de luz, imperfeições, etc..

0 mapeamento de um sólido cristalino (quartzo), fornecedor dos parâmetros citados no parágrafo anterior, pode através do sistema de aquisição também ser efetuado aqui desenvolvído. Porém, devido as mesmas razões expostas no quarto parágrafo deste capítulo, o objetivo de compararmos dois os métodos, analítico e experimental, não foi alcançado.

Após a variação controlada do agente externo, nosso caso é a temperatura, houve, entre um mapeamento e outro consecutivo, alargamento da parte central da isogira e acompanhado a este, crescimento do raio da isocromática devido ao diminuição contínua da birrefringência.

Uma das limitações mais sérias, ao nosso ver, em relação à montagem do experimento, foi a impossibilidade de verificação do paralelismo entre o eixo óptico da amostra com o eixo óptico do sistema - o suporte de sustentação da cela. como foi citado no cap III, não proporcionou à mesma o poder de giro em torno do eixo horizontal. Por que à medida que a amostra fosse girada, em torno do eixo horizontal, e a figura não modificasse seu estado original, estaria então, caracterizada a condição de que a amostra estivesse posicionada de forma que seu eixo óptico estaria alinhado paralelamente à direção do eixo óptico do sistema óptico (caso nemático uniaxial discótico).

O sistema de aquisição automática de dados, ora desenvolvido, está viabilizado para a coleta de dados somente para cristais em que a birrefrinência óptica seja pequena (nos cristais líquidos liotrópicos  $\Delta n \cong 10^{-3}$  e para cristais líquidos termotrópicos  $\Delta n \cong 10^{-1}$ ), ou que a placa do material anisotrópico seja de pequena espessura.

No caso de birrefringências altas (Cristais Líquidos Termotrópicos ou placas de cristais espessas) na figura de interferência aparecem um grande número de isocromáticas. Para tal análise, o nosso sistema não possui resolução suficiente para efetuar o mapeamento, a menos que a projeção da figura

fosse enormemente ampliada. Esse caso seria inviável, pois a radiação utilizada deveria ser muito mais potente para que a relação sinal/ruído não fosse comprometida. A alternativa seria justapor uma quantidade de sensores ópticos esses tão próximos um do outro quanto possível, de modo que este conjunto possa tomar um mapeamento de alta resolução da figura.

Outra dificuldade verificada, quanto a escolha de mesofases, é a do não-alinhamento de cristais líquidos encapsulados em celas de grande espessura (h grande). Uma das causas é a vida relativamente curta dos CL de modo que para obtermos o alinhamento desejado, com celas de grande espessura, é necessário a colocação destas em presença de campos magnéticos com tempo relativamente longo (em torno de dias).

Portanto, a solução encontrada foi a da escolha da espessura da cela, onde é feito o acondicionamento do CLL, possuir relativamente pequena espessura [(h = 0.9 ± 0.01)mm]. As vantagens percebidas foram: o alinhamento é obtido exclusivamente pela ação das paredes sobre a liomesofase; o tempo do alinhamento é satisfatório (em torno de horas).

Com relação ao estudo dos registros gráficos, observamos que existem diferenças, quanto ao alinhamento, entre as duas amostras, como relatadas a seguir.

Comparando os registros gráficos, relativos as temperaturas de 25°C e 26°C pertencentes aos conjuntos A e в. respectivamente, podemos notar que há aparecimento da segunda ordem em ambas as figuras de interferência. Este fraco aparecimento da segunda ordem evidencia baixa birrefringência

óptica. No entanto a aparecimento da segunda ordem 🗳 um pouco mais acentuada no segundo registro gráfico citado do que no primeiro. Como a birrefringência óptica pode ser medida versus temperatura e em uma aproximação de primeira ordem a birrefringência óptica é proporcional ao parâmetro de ordem orientacional da fase nemática discótica, podemos deduzir antecipadamente que existe diferença no alinhamento das amostras.

Dados obtidos na literatura, das birrefringências em função da temperatura, para o mesmo sistema aqui estudado, se forem: normalizadas as birrefringências em razão da birrefringéncia medida para a mais baixa temperatura pertencente a fase nemática e a temperatura reduzida  $(T_r = T - T_{NT})$ , podém ser comparadas aos dados na figura 24 [18]. No gráfico da figura 27 são comparadas os dados obtidos neste trabalho das razões das intensidades máximas pela larguras de semi-alturas normalizada em funcão da temperatura reduzida COM medidas de birrefringéncias normalizadas em função da temperatura reduzida.

Como pode ser notado, a tendência dos dados da ref [17] é aproximadamente a mesma dos dados do conjunto B. ou seja. concordam-se na maioria. Entretanto a tendência nos dados do conjunto A é de estar deslocada em relação as duas outras. Nos gráficos das figuras 24 e 27 não foi posto barras de erro. em função destas serem desprezíveis (veja Erro nas tabelas 1 e 2). Os valores de K foram normalizados, diminuindo aínda mais o erro.



FIGURA 27 Gráfico de comparação entre os valores normalizados das razões de intensidades máximas pela largura de semi-alturas com dados de birrefringências (normalizadas) em função da temperatura reduzida para os dois conjuntos completos de dados A e B e da literatura [17].

Uma explicação plausível para este comportamento pode novamente estar na condição do alinhamento das amostras. A amostra da referência citada, como mostra a figura, parece que estava nas mesmas condições (ou proximamente) de alinhamento que a amostra do conjunto B. Já a amostra representada pelos dados do conjunto A, por a tendência dos pontos estar deslocada para baixo (menor birrefringências) em relação as outras duas, parece exibir uma condição de menor alinhamento.

As causas da possível diferença, inferida graficamente, quanto ao alinhamento das amostras podem ser assim relacionadas: a) a preparação das amostras não ter sido efetuada em condições idênticas;

b) o tratamento de paredes efetuado não ter sido exatamente o mesmo;

c) quanto ao acondicionamento do cristal líquido na cela, pode ter havido diferença na pressão exercida dos elementos entre si (veja III.1.3), afim de garantir uma boa vedação;

d) pela desigualdade nos tempos em que as amostras tiveram para alinhar-se expontaneamente, sem o auxílio de campo magnético externo;

d) a temperatura no momento do alinhamento expontâneo de cada amostra não ter sido exatamente a mesma .

A condição de alinhamento "ideal" foi determinada por meio de visualização entre polarizadores cruzados.

Uma das características marcantes da liomesofase em estudo, foi a da orientação expontânea relativamente rápida obtida exclusivamente pela ação das paredes sobre a amostra. A

verificação das temperaturas de transições de fases, por exame de texturas ao microscópio petrográfico, deve ser rápido o bastante, visto que, imediatamente após a vedação à fogo do microslide, para acondicionamento da amostra com uso específico para análise de texturas ao microscópio, a amostra manifesta rapidamente seu poder de orientação expontânea. Ortoscopicamente, a figura no campo de visão do instrumento começa a escurecer, contudo podendo ainda oferecer por alguns instantes informações sobre as transições de fases ocorrentes, via exame de texturas características.

A observação microscópica de texturas, com base em seus defeitos característicos, constitui-se no método mais rápido de identificação e classificação de fases mesomórficas. Sob o ponto de vista estritamente óptico, os defeitos são vistos como descontinuidades do eixo óptico na mesofase, em posições mais ou menos localizadas. Quando a textura ao ser analisada tende à uniformidade monocromática, quer dizer, na amostra os defeitos passam a ocupar áreas decrescentes, ou seja, as descontinuidades do eixo óptico tendem a colapsar obtemos a condição de homeotropismo na amostra.

Após o desaparecimento das texturas multicoloridas, restando o campo enegrecido, visto ortoscopicamente, resta uma maneira de obtermos informações quanto ao grau do alinhamento expontâneo conseguido pela amostra. É a análise visual desta sob a rotação do estágio do instrumento óptico. Desta maneíra, podemos ter um indicativo do grau de alinhamento através da verificação visual de possíveis alterações nas tonalidades

frente ao giro do estágio do instrumento contendo a amostra - se não hover alteração na tonalidade da figura estará caracterizado a ausência de defeitos e assim a amostra será considerada alinhada para nossos propósitos. Porém, a análise ortoscópica somente, de uma amostra, não define univocamente se esta está homeotropicamente alinhada ou se esta amostra for um material isotrópico. Logo é necessário partir para a análise conoscópica, for visto que, se o material anisotrópico estiver е homeotrópicamente alinhado deverá aparecer no campo de vista do instrumento uma figura de interferência, e em se tratando de um material isotrópico o campo deve parecer escuro.

A última alternativa que possivelmente poderia auxiliarnos no alinhamento requerido é o da exposição da cela com amostra em um campo magnético uniforme.

As condições experimentais para tal finalidade estiveram disponíveis, porém, como as condições de alinhamento verificadas, através do citado no penúltimo parágrafo e levando em conta a rápida orientação expontânea, a qual nos pareceu satisfatória nas duas amostras preparadas, o corrente método, ou seja, alinhamento das amostras com auxílio de campo magnético, não foi utilizado. Sugerimos para futuros trabalhos a serem realizados nesta linha de pesquisa, com respeito a possível melhoria do alinhamento de amostras, coloca-las em campo magnético uniforme, segundo a geometria conveniente.

Quanto aos resultados obtidos com o segundo método de análise gráfica, qual seja, a do cálculo de volumes sob as curvas de interferência, podemos antecipar o que se segue.

Antecedendo às transições de fases (N-I) podemos notar graficamente que há um forte espalhamento da luz registrada pelo leitor óptico. Nos gráficos das figuras 25 e 26, este fenômeno está representado, em cada gráfico, através da formação de dois picos. Nota-se também que as formas da tendência de cada conjunto de pontos รลัด semelhantes. embora diferenças localizadas sejam significantes.

Uma das razões que poderia estar lígada à existência destes picos seria a da ocorrência de efeitos pré-transicionais nas amostras. Outra razão, com relação ao aumento do volume denotado pelo primeiro pico em cada gráfico das figuras 25 e 26, seria devido a existência do aparecimento da segunda ordem na figura de interferência aumentando assim o volume total; е Ο aumento novamente do volume, denotado pelo segundo pico, seria devido ao alargamento central e um levantamento lateral provocado pelo afastamento dos picos nas extremidades demarcadas pelo plano XY.

Quanto a possível diferença no alinhamento das duas amostras levantada na análise gráfica anterior, em que medimos as razões de intensidades máximas pela larguras de semi-alturas como função da temperatura reduzida, pode agora ter um ancoramento. Podemos aviar que: o espalhamento maior de luz, comparando os dois segundos picos nas figuras 25 e 26, evidencia a ocorrência de efeitos pré-transicionais mais significativos nos dados do conjunto B do que nos dados do conjunto Α. visto que a passagem de uma mais alta ordem, onde há pouco espalhamento para desordem indica de luz, um mais forte

espalhamento de luz.

Esta análise gráfica, feita acerca do cálculo de integração dos volumes correspondentes a intensidade total de luz que passa pela amostra durante um mapeamento da figura de interferência, no momento é ainda sub-utilizado.

O motivo é a carência sentida na resolução do passo de varredura do leitor óptico. Esta deficiência poderia ser sanada se reduzíssimos a área efetiva de leitura do sensor óptico, de modo a diminuir o passo de varredura, dessa maneira aumentaria em muito o tempo de aquisição dos dados. Ou, se pudéssemos tomar um mapeamento instantâneo da figura de interferência conoscópica através do uso de uma placa com sensores ópticos posicionados muito proximamente um dos outros, assim o tempo da aquisição total dos dados seria enormemente reduzido a resolução no passo de varredura melhoraria e a tomada consecutiva dos mapeamentos nos traria mais informações.

Outra carência foi sentida па transferência intercomputacional dos dados. Esta foi realizada via digitação ponto a ponto, tal metodo nos toma muito tempo e paciência. Talvez para futuros trabalhos a serem realizados nesta linha de pesquisa, seja necessário a implantação de um microcomputador com vários recursos adicionais. O programa, ora desenvolvido, pode, além de ser convertido para linguagem de máquina, possuir também mais opções, como por exemplo: variar via software 6 unidade controladora de temperatura, a automaticamente no interior da cela com amostra e em seguida efetuar o mapeamento e assim consecutivamente.

# CAPITULO VI

## VI . 0 - CONCLUSÃO.

Com o presente trabalho desenvolvemos ստ sistema informatizado para propósitos gerais de mapeamento. Em princípio o sistema está habilitado a mapear e quardar em arquivos de dados, sob forma matricial [Intensidade versus Posição (I) (X,Y)], qualquer figura projetável sobre ստ anteparo . Com é possível auxílio do soft que desenvolvemos acessar aos arquivos originados dos mapeamentos via: impressora e tela (valores numéricos e vista topológica do evento mapeado) e ainda em disquete. Além do uso restito que fizemos do sistema, para estudo de figuras de interferência conoscópicas em liomesofases, podemos divisar para a mesma área de Cristais Líquidos, uitlização do mesmo para: mapeamento de defeitos em texturas; determinação de passo em colestéricos e ferroelétricos; estudos de figuras de interferência em geral; e possibilidade de uso em modelamento, via mapeamento de modelos fotográficos reduzidos, de estruturas bidimensionais representativas de fases líquido cristalinas.

Esquema do circuito eletrônico (Figura C-1) e o gráfico da temperatura versus posição do dial (figura C-2) do controlador de temperatura.



C-1



C - 2

### ANEXO B

Pragrama em BASIC para aquisição dos dados.

5 LOMEM: 24576 10 X1 = 256 \* PEEK (774) + PEEK (773) 20 Y1 = 256 \* PEEK (776) + PEEK (775)30 ZERO = 256 \* PEEK (770) + PEEK (769) 40 MAX = 256 \* PEEK (772) + PEEK (771) 50 CL = PEEK (768) 110 XI = 30:YI = 30115 DIM I(100), J(100) 120 DIM A(30,30) 250 GA(1) = 1: GA(2) = 2: GA(3) =5:GA(4) = 10255 GAIN = 5: CL = 3257 X1 = 600258 Y1 = 650262 ZERO = 0: MAX = 350263 GOTO 505 HOME : INPUT "X1 = ";X1 264 INPUT "Y1 = ";Y1 265 INPUT "ZERO = "; ZERO 266 INPUT "MAX = "; MAX 267 INPUT "GANHO = ";GAIN 268 269 GOTO 648 270 HOME 280 HTAB 5: VTAB 10 294 PRINT "A - AQUISICAO" HTAB 5: VTAB 16 300 310 PRINT "T - CALIBRACAD DA TA BELA X/Y" 320 HTAB 5: VTAB 12 PRINT "C - CALIBRACAD DA IN 330 TERFACE A/D" 340 HTAB 5: VTAB 14 350 PRINT "S - ESCOLHA DE SAIDA S DISC/IMP" HTAB 5: VTAB 18 360 370 PRINT "L - LEITURA DO FICHA RIO" 380 HTAB 5: VTAB 20 390 PRINT "F - FIM DE TRABALHO" 400 HTAB 15: VTAB 23 410 INPUT "VOSSA ESCOLHA = ";Q\$ IF Q# = "C" THEN 5500 420 IF Q\$ = "T" THEN 2000 430

```
440
    IF 0$ = "S" THEN 500
    IF Q = "F" THEN END
450
     IF 05 = "L" THEN 3000
455
     IF Q$ = "A" THEN 1000
460
    IF Q$ = "R" THEN 2620
465
470
    GOTO 400
490 REM
500 REM
           *** ESCOLHA DE SAIDA
    S ***
505
   HOME
507 D$ = CHR$ (4): REM CTRL-D
510 \text{ ST} = 1:\text{TS} = 0
642 HTAB 5: VTAB 20
644 INPUT "DATA = "; T$
645 HTAB 5: VTAB 22
    INPUT "COMENTARIOS ";C$
647
648 HOME
649
    HTAB 5: VTAB 10
850 PRINT D$; "PR#1"
900 PRINT C$
905 PRINT "DATA = "; T$
910 PRINT "NUMERO DE PONTOS EM
    X = "; XI
   PRINT "NUMERO DE PONTOS EM
920
   Y = "; YI
   PRINT "X1 = ";X1
930
940 PRINT "Y1 = ":Y1
   PRINT "INTENSIDADE MINIMA (
ZERO) = ";ZERO
950
960 PRINT "INTENSIDADE MAXIMA (
   MAX) = ";MAX
963 \text{ YP} = (Y1 - Y0) / YI
964 \text{ XP} = (X1 - X0) / XI
   PRINT "RESOLUCAD EM X (XP)
970
   = ":XP
   PRINT "RESOLUCAD EM Y (YP)
980
   = ";YP
   PRINT D#;"PR#0"
982
    INVERSE
985
   PRINT "-----
986
    987
   PRINT "VOCE QUER MUDAR ESTE
   S VALORES ? S/N "
988 PRINT "-----
    NORMAL : INPUT A*
989
    IF A$ = "S" GOTO 264
990
991
    GOTO 270
```

88

\_ ·

```
AQUISICAO
1000 REM
            ***
                              **
    ÷
1006
      IF TS > 0 THEN 1013
     IF TS = 0 THEN 1010
1008
1010 X = X0; Y = Y1; GOSUB 5010
1013 HGR : HCOLOR= 2
1014
     HPLOT 90,0 TO 180,0 TO 180
    ,90 TO 90,90 TO 90,0
1015 IF (ST = 1) OR (TS > 0) THEN
    1020
1016
      REM
1020
      FOR I = 1 TO YI
1030
     FOR J = 1 TO XI
1033 X = XP + (I - 1)
1034 Y = Y1 - YP + (J - 1)
     IF TS = 0 THEN
1035
                      GOSUB 5010
1036
     IF J < > 1 THEN 1040
     FOR M = 1 TO 3000: NEXT M
1037
1040 \text{ K} = \text{CL}; \text{ REM}
                   GANHO
1045 IF TS = 0 THEN GOSUE 6500
    :A(I,J) = D
1050 IF (TS > 0) OR (J = 1) THEN
    1054
1051 C = A(I,J - 1) - A(I,J)
1053 IF C > 5 THEN GOSUE 9000
1054 D = A(I,J)
1055
     IF (ST = 1) AND (TS < 3) THEN
    1055
     IF KK = 0 THEN
1056
                      PRINT D$:"
    PR#1"
1057 IF KK < = 5 THEN
                         GOSUB 1
    346
1065 IF TS = 2 THEN 1300
1078 D = D - ZERO
10B0 G = INT (D / MAX + 20)
1090 XX = 90 + 3 * (I - 1)
1100 YY = 1 + 3 * (J - 1)
1102 HCOLOR= 1
     IF G \ge 10 THEN G = G' -
1104
    9: HCOLOR= 7
1110 IF G > = 9 THEN
                         GOSUE 12
    30: GOSUB 1200
1120 IF G \rightarrow = B THEN
                         GOSUE 12
   30
1130
     IF G \rightarrow = 7 THEN
                         GOSUB 12
   20: GOSUB 1210: GOSUB 1200
1140 IF G > = 6 THEN GOSUB 12
   20: GOSUB 1210
```

1150 IF G > = 5 THEN GOSUB 12 20: GOSUB 1200 1160 IF G > = 4 THENGOSUB 12 20 1170 IF G > = 3 THEN GOSUB 12 10: GOSUB 1200 1180 IF G > = 2 THEN GOSUB 12 10 1190 IF G > = 1 THEN GOSUB 12 00 1195 IF  $G \rightarrow = 0$  THEN 1300 1196 GOTO 1300 1200 HPLOT XX, YY: RETURN 1210 HPLOT XX, YY + 1: HPLOT XX, YY - 1: RETURN 1220 HPLOT XX - 1, YY - 1: HPLOT XX - 1, YY + 1: HPLOT XX + 1, YY - 1: HPLOT XX + 1, YY + 1: RETURN 1230 HPLOT XX - 1, YY - 1: HPLOT XX - 1, YY: HPLOT XX - 1, YY +1: HPLOT XX, YY - 1 1240 HPLOT XX.YY + 1: HPLOT XX + 1, YY - 1: HPLOT XX + 1, YY: HPLOT XX + 1, YY + 1: RETURN IF J = 1 THEN 1300 1280 1300 NEXT J NEXT I 1320 IF TS > 0 THEN 1322 END 1330 GOTO 7005 1335 REM 1340 REM \*\*\*\* SAIDA PARA IMP RESSORA \*\*\*\* 1345 REM 1346 IF TS = 2 THEN ZERO = 01348 IF KK = 5 GOTO 1365 1350 H = D - ZEROIF H < O THEN H = O1355 1360 PRINT "(":J:",":I:")=":H:" "; 1362 KK = KK + 11364 RETURN 1365 H = D - ZEROIF H < O THEN H = O1366 PRINT "(";J;",";I;")=";H 1367 1368 KK = 01370 PRINT D#; "PR#O" 1380 RETURN 1385 REM

•••••••

```
1420 PRINT A(I,J)
     PRINT D#: "CLOSE"
1430
1440
      RETURN
1500
      REM
                   FORMATACAD DA
2000
      REM
            *****
     TABELA- *****
2010
     HOME
2020
      HTAB 1: VTAB 3
     PRINT "** POSICAD EM BAIXO
2030
     E A ESUERDA **"
2060 X0 = 0:Y0 = 0:PAS = 16
2045 X = X0:Y = Y0: GOSUB 5010
     HTAB 1: VTAB 7
2080
2090
     PRINT "REGULAR ESTA POSICA
    O COM OS ZEROS"
     HTAB 10: VTAB B
2100
2110
      PRINT "X E Y DA TABELA"
2120
     HTAB 11: VTAB 9
     PRINT "APOS ISTO SER FEITO
2130
     PRESSIONE RETURN"
2140 XL = PEEK ( - 16384): IF X
    L <
         > 141 THEN 2140
2145 POKE - 16368.0
2150 HTAB 1: VTAB 15
     PRINT "*** POSICAO NO ALTO
2160
     E A DIREITA ***"
2170
    HTAE 2: VTAE 19
2180
     PRINT "UTILIZAR AS FLECHAS
     G, D, H \in B''
2190 X1 = 100 Y1 = 100
2195 X = X1:Y = Y1: GOSUE 5010
2200 XL = PEEK ( - 16384): IF X
    L < 128 THEN 2200
2205 POKE - 16368,0
2210 IF XL = 136 THEN X1 = X1 -
   PAS
2220 IF XL = 149 THEN X1 = X1 +
   PAS
     IF XL = 138 THEN Y1 = Y1 -
2230
    PAS
2240 IF XL = 139 THEN Y1 = Y1 +
    PAS
     IF XL = 210 THEN PAS = PAS
2250
     * 2
     IF XL = 204 THEN PAS = PAS
2260
     1.2
2270
      IF XL = 141 THEN 2315
     IF PAS < 1 THEN PAS = 1
2280
```

2290 IF PAS > 100 THEN PAS = 10 Ô 2300 X = X1:Y = Y1: GOSUB 50102310 GOTO 2200 2315 HTAB 10: VTAB 21 PRINT "RESOLUCAD EM X= ":X 2320 1 / 50 \* .097 2325 HTAB 10: VTAB 23 2330 PRINT "RESOLUCAD EM Y= ":Y 1 / 50 \* .097 2340 XL = PEEK ( - 16384): IF X L < 128 THEN 2340 2350 POKE - 16368,0 2360 POKE 774, INT (X1 / 256) 2365 POKE 773,X1 - 256 \* INT ( X1 / 256) 2370 POKE 776, INT (Y1 / 256) 2375 POKE 775, Y1 - 256 \* INT ( Y1 / 256) GOTO 270 2380 2460 REM 3000 REM \*\*\*\* LEITURA DO FIC HARIO \*\*\*\* 3010 HOME 3030 HTAB 5: VTAB 5 3040 PRINT "G - GRAFICO PARA TE LA " 3050 HTAB 5: VTAB 8 PRINT "I - SAIDA PARA IMPR 3060 ESSORA" HTAB 5: VTAB 11 3070 3080 PRINT "S - SAIDA PARA RS-2 32" 3090 HTAB 5: VTAB 14 3100 PRINT "M - SAIDA PARA IMP + TELA" 3110 HTAB 5: VTAB 17 3120 PRINT "R - RETORNO AD MENU PRINCIPAL" HTAB 20: VTAB 20 3122 INPUT "VOSSA ESCOLHA";0\$ 3125 3130 IF Q = "M" THEN TS = 1:ST = 1: GOTO 32303140 IF Q = "I" THEN TS = 2:ST = 1: GOTO 3230IF Q = "G" THEN TS = 3:ST 3150 = 0: GOTO 32303180 IF OF # "R" THEN GOTO 270 3230 D# = CHR# (4): REM CTRL-D

```
3232
      HTAB 15: VTAB 23
3234
       INPUT "LEITURA 1 OU 2 -";55
3237
      HTAB 15: VTAB 23
       INPUT "NOME DO FICHARIO ";
3238
    F$
3239
       IF SS = 2 THEN 3246
      PRINT D$; "OPEN "; F$; ", D1"
3240
      GOTO 3250
3242
      PRINT D$;"OPEN ";F$;",D2"
PRINT D$;"READ ";F$
3246
3250
       INPUT C$
3260
       INPUT XI
3265
3270
      INPUT YI
       INPUT X1
3273
      INPUT Y1
INPUT ZERO
3274
3275
3290
      INPUT MAX
3300
      INPUT XP
3310
      INPUT YP
3315
      FOR J = 1 TO YI
      FOR I = 1 TO XI
3320
      INPUT A(I,J)
3330
3350
      NEXT I
3360
      NEXT J
3370
      PRINT D$; "CLOSE"
3372
      HGR2
      GOTO 1005
3375
3380
      END
5010 \text{ TY} = 4095 - \text{Y}; \text{TX} = 4095 - \text{X}
                    INT (TY / 256
5020 \text{ YH} = 49680 +
    >
5030 YL = TY - ( INT (TY / 256) *
    256)
5040 XH = 49664 + INT (TX / 256
    )
5050 XL = TX - ( INT (TX / 256) *
    256)
5040
      POKE YH, YL: POKE XH, XL
5070
      FOR K = 1 TO 20
5080
      NEXT K
5090
      RETURN
5490
      REM
             ****
                     TESTE DA INTE
    RFACE A/D **********
5500
      HOME
5510
      HTAB 5: VTAB 5
5520
      PRINT "T - TESTE DO GANHO"
```

```
5530
     HTAB 5: VTAB B
5540
     PRINT "Z - MEDIDA DA INTEN
    SIDADE MINIMA"
     HTAB 5: VTAB 11
5550
5560 PRINT "M - MEDIDA DA INTEN
    SIDADE MAXIMA"
5570 HTAB 5: VTAB 14
5580 PRINT "R - RETORNO AO MENU
     PRINCIPAL"
5590 HTAB 15: VTAB 18
5600 INPUT "VOSSA ESCOLHA = ":0
   5
5610 IF Q# = "T" THEN GOSUB 60
    00
5620
     IF Q$ = "Z" THEN 5700
5630 IF Q# = "M" THEN 5800
     IF Q = "R" THEN 270
5640
5700 IF GAIN = 0 THEN GAIN = 1:
    CL = 1
5710 HTAB 5: VTAB 20: PRINT "GA
   NHO = ";GAIN
5720 HTAB 20: VTAB 20: PRINT "Z
   ERO = "
5730 K = CL: 605UB 6500
5740 HTAB 27: VTAB 20: PRINT D;
   ....
        ,,,
5750 CJ = PEEK ( - 16384)
5760 IF CJ < 128 THEN 5730
     HTAB 20: VTAB 23
5762
     PRINT "ZERO = ": ZERO
5763
     FOR J = 0 TO 3000: NEXT J
5764
5765
    POKE - 16368,0
5770 \text{ ZERO} = \text{D}
5780 POKE 770, INT (ZERO / 256)
5785 POKE 769, ZERO - 256 * INT
    (ZERO / 256)
5790 GOTO 5500
5800 IF GAIN = 0 THEN GAIN = 1:
   CL = 1
5810 HTAB 5: VTAB 20: PRINT "GA
   NHO = ";GAIN
5820 HTAB 20: VTAB 20: PRINT "M
   AX = "
5830 \text{ K} = \text{CL}: GOSUB 6500
5840 HTAB 27: VTAB 20: PRINT D:
        ....
5850 CJ = PEEK ( - 16384)
5860 IF CJ < 128 THEN 5830
5861 HTAB 20: VTAB 23
```

5862 PRINT "MAX = "; MAX FOR Y = 0 TO 3000: NEXT Y 5863 POKE - 16368.0 5865 5870 MAX = DPOKE 772, INT (MAX / 256) 5875 POKE 771, MAX - 256 \* 5880 INT (MAX / 256) 5890 GOTO 5500 6000 HOME HTAB 5: VTAB 3: PRINT "0 -6010 1 =" GANHO HTAB 5: VTAB 5: PRINT "1 -6020 2 =" GANHO 6030 HTAB 5: VTAB 7: PRINT "2 -5 =" GANHO HTAB 5: VTAB 9: PRINT "3 -6040 GANHO 10 =" 6050 HTAB 5: VTAB 11: PRINT "4 - GANHO 20 =" 6060 HTAB 5: VTAB 13: PRINT "5 - GANHO 50 =" 6070 HTAB 5: VTAB 15: PRINT "6 - GANHO 100 =" 6080 HTAB 5: VTAB 17: PRINT "7 - GANHO 200 =" 6100 HTAB 20: VTAB 20 6110 PRINT "VOSSA ESCOLHA = "; 6120 CL = PEEK ( - 16384) 6130 IF CL < 128 THEN 6200 6140 CL = CL - 175: GAIN = GA(CL) POKE - 16368,0 6145 6148 POKE 768,CL GOTO 5500 6150 FOR K = 1 TO B 6200 6210 GAIN = GA(K): GOSUB 6500 6215 IF D > 3900 THEN GOTO 623 Ö 6220 HTAB 20: VTAB (2 \* K + 1): PRINT D;" \*\* 6230 NEXT K 6240 GOTO 6120 6500 POKE 49363,16 \* (K - 1): POKE 49362,0 6510 D = PEEK (49361) \* 256 + PEEK (49360)6520 RETURN 7005 INPUT "QUAL O NOME DO FICH ARIO?";F\$ 7020 D = CHR(4)

95

```
PRINT D$; "OPEN"; F$
7030
      PRINT D$; "WRITE"; F$
7040
      PRINT C$
7050
      PRINT XI
7060
7070
      PRINT YI
7080
      PRINT X1
7090
      PRINT Y1
8000
      PRINT ZERO
      PRINT MAX
8010
      PRINT XP
8020
8030
      PRINT YP
8040
      FOR J = 1 TO YI
8050
      FOR I = 1 TO XI
8060
      PRINT A(I,J)
8070
      NEXT I: NEXT J
     PRINT D$;"CLOSE"
INPUT "VOCE QUER RODAR TRI
8080
8082
    PLE. DUMP? S/N "; A*
     IF AS = "N" THEN END
8084
8086 PRINT CHR$ (4); "RUN TRIPL
    E.DUMP,D2"
5000 B = 20 * C
     FOR N = 1 TO B: NEXT N
9010
9020
      RETURN
```

96

، مو . - مو ANEXO C

Conjunto de dados com a respectiva figura bi-dimensional pertencente ao conjunto A.

(2,1)=0(1,1)=0(3,1)=0(4,1)=0(5,1)=0(7,1)=0 (8,1)=0 (9,1)=0 (6,1)=0(10,1)=0(13,1)=0 (11,1)=0(12,1)=0(14,1)=0 (15,1)=0(15,1)=0(17,1)=0 (18,1)=0 (19,1)=0 (20,1)=0(21, 1) = 0(22,1)=0(23,1)=0(24,1)=0(25, 1) = 0(27,1)=0(27,1)=0(29,1)=0(30,1)=0(26,1)=0(1,2)=0(2,2)=0 (3,2)=0 (4,2)=0(5,2)=0(6,2)=0(7,2)=0 (8,2)=0 (9,2)=0 (10,2)=0 (13,2)=0 (11,2)=0(12,2)=0(14,2)=0(15,2)=0(16, 2) = 0(18,2)=0(17, 2) = 0(19,2)=0(20,2)=0(21, 2) = 0(22, 2) = 0(23,2)=0(24, 2) = 0(25,2)=0(24,2)=0(27, 2) = 0(28,2)=0(29,2)=0 (30,2)=0(2,3)=0 (3,3)=0 (4,3)=0 (1,3)=0 (5,3)=0(7,3)=0 (8,3)=0 (9,3)=0 (10,3)=0(6,3)=0 (12,3)=0 (13,3)=0 (14,3)=0 (15,3)=0(11,3)=0(16, 3) = 0(18,3)=22 (19,3)=48 (20,3)=64 (17,3)=6 (21,3)=62 (22,3)=54 (23,3)=42 (24,3)=7 (25,3)=0 (28,3)=0 (29,3)=0 (26,3)=0(27,3)=0(30,3)=0 (4,4)=Ŭ (1, 4) = 0(2,4)=0 (3,4)=0(5,4)=0 (7,4)=0 (8,4)=0 (9,4)=0 (10,4)=52 (6,4)=0(11, 4) = 75(12,4)=115 (13,4)=96 (14,4)=82 (15, 4) = 74(16, 4) = 67(17, 4) = 118(18,4)=134 (19,4)=161 (20, 4) = 132(21,4)=111 (22,4)=87 (23,4)=66 (24,4)=58 (25, 4) = 34(26,4)=26 (27,4)=12 (28,4)=0 (29,4)=0(30, 4) = 0(3,5)=0 (4,5)=0 (1, 5) = 0(2,5)=0(5,5)=0 (6,5)=0 (7,5)=3 (8,5)=52 (9,5)=134 (10,5)=190 (13,5)=142 (11,5)=194(12,5)=166 (14, 5) = 114(15, 5) = 92(17, 5) = 164(19,5)=195 (16, 5) = 107(18, 5) = 204(20, 5) = 205(21,5)=190(22,5)=162(23,5)=130 (24, 5) = 98(25,5)=68 (26, 5) = 14(27,5)=6 (28,5)=0 (29,5)=0 (30,5)=0(1,6)=0(2,6)=0 (3,6)=0 (4,6)=0 (5,6)=0 (7,5)=115 (8,6)=210 (9,6)=225 (6, 6) = 2(10, 6) = 212(11, 6) = 206(12, 6) = 188(13,6)=160 (14,6)=138 (15,6)=90 (16,6)=135 (17,6)=191 (18, 6) = 234(19,6)=248 (20, 6) = 230(21, 6) = 204(22, 6) = 190(23, 6) = 160(24, 6) = 116(25,6)=70 (27,6)=38 (28,6)=23 (29,6)=10 (26,6)=71 (30,6)=3 (2,7)=0 (3,7)=0 (4,7)=0 (5,7)=0 (1,7)=0(6,7)=90 (7,7)=226 (8,7)=236 (9,7)=243 (10,7)=238 (12,7)=210(11,7) = 229(13,7)=178 (14,7)=130 (15,7)=92 (16,7)=156 (17,7)=242(18,7)=270(19,7)=255 (20,7)=263 (21,7) = 255(22,7) = 238(23,7)=209 (24,7)=154 (25,7)=103 (26,7)=54 (27,7)=26 (28,7)=2 (29,7)=0 (30,7)=0

(1,8)=0(2,8)=0 (3,8)=0(4,8)=7 (5,8) = 54(8,8)=255 (9,8)=262 (6,8)=202 (7,8) = 247(10,8)=267 (11.8) = 239(12,8)=222 (13,8) = 207(14,8) = 142(15.8) = 115(16, 8) = 174(17,8)=242(18, 8) = 272(19,8)=291 (20,8)=267 (21,8) = 254(22,8) = 248(23,8)=203 (24,8)=176 (25, 8) = 132(29,8)=7 (30,8)=0 (26, 8) = 78(27,8) = 50(28,8)=7 (5,9)=119(4,9)=26 (1, 9) = 0(3,9)=1 (2,9)=0(7,9)=278 (8,9)=266 (9,9)=295 (6,9)=246 (10, 9) = 281(12,9)=239 (11, 9) = 263(13,9)=208 (14,9)=162 (15, 9) = 119(17, 9) = 259(16, 9) = 185(18, 9) = 290(19,9)=294 (20, 9) = 279(21, 9) = 262(22, 9) = 244(23, 9) = 234(24, 9) = 210(25, 9) = 162(27,9)=75 (28,9)=36 (29,9)=2 (26, 9) = 130(30, 9) = 4(3,10)=0 (4,10)=67 (5,10) = 168(2,10)=2(1,10)=0(9,10)=289 (7,10) = 262(8,10) = 280(10, 10) = 285(6, 10) = 246(12, 10) = 224(11, 10) = 275(13,10)=191 (14, 10) = 166(15, 10) = 130(16, 10) = 183(17, 10) = 238(18, 10) = 268(19, 10) = 295(20, 10) = 273(21, 10) = 270(22, 10) = 271(23, 10) = 231(24, 10) = 199(25, 10) = 190(26, 10) = 140(27, 10) = 75(28,10)=40 (29,10)=15 (30,10)=0 (3,11)=19 (4,11)=70 (5,11)=195 (2, 11) = 0(1, 11) = 1(6.11) = 243(7, 11) = 268(8,11)=278 (9,11)=292 (10,11)=279 (11, 11) = 263(12, 11) = 243(13, 11) = 214(14,11)=169 (15, 11) = 116(20, 11) = 285(16, 11) = 184(17, 11) = 224(18, 11) = 254(19, 11) = 264(22, 11) = 243(21,11)=276 (23, 11) = 246(24, 11) = 221(25, 11) = 185(27, 11) = 90(28, 11) = 32(29,11)=12(26, 11) = 131(30, 11) = 4(1, 12) = 0(2,12)=0 (3,12)=20 (4,12)=66(5,12)=151 (10,12)=243 (6, 12) = 238(7,12)=263 (8,12)=248 (9,12)=259 (11, 12) = 246(12, 12) = 230(13,12)=183 (14, 12) = 152(15, 12) = 111(16, 12) = 160(17, 12) = 218(18, 12) = 255(19, 12) = 266(20, 12) = 248(21, 12) = 260(22,12)=239 (23, 12) = 230(24, 12) = 204(25, 12) = 176(26, 12) = 138(27,12)=76 (28, 12) = 42(29,12)=6 (30, 12) = 6(1,13)=0 (2,13)=2 (3,13)=0 (4,13)=46(5, 13) = 91(6, 13) = 189(7,13)=219 (8,13)=232 (9,13)=235 (10, 13) = 231(11, 13) = 211(12, 13) = 206(13, 13) = 163(14,13)=142 (15, 13) = 132(16, 13) = 128(17, 13) = 182(18, 13) = 194(19, 13) = 208(20, 13) = 234(21, 13) = 230(22, 13) = 219(23,13)=182 (24, 13) = 182(25, 13) = 140(29,13)=0 (26, 13) = 118(27,13)=56 (28,13)=30 (30, 13) = 0(2, 14) = 0(3, 14) = 0 (4, 14) = 0(1, 14) = 0(5, 14) = 27(6, 14) = 70(7,14)=135 (8,14)=152 (9,14)=182 (10, 14) = 172(11, 14) = 185(13, 14) = 162(15, 14) = 132(12, 14) = 162(14, 14) = 139(16, 14) = 117(17, 14) = 135(18, 14) = 144(19, 14) = 151(20, 14) = 158(21, 14) = 155(22, 14) = 164(23, 14) = 150(24, 14) = 122(25, 14) = 84(26, 14) = 59(27, 14) = 39(28,14)=34 (29,14)=23 (30, 14) = 14(1, 15) = 0(2, 15) = 0(3,15)=0 (4,15)=0 (5,15)=0 (6,15)=10 (7,15)=3 (8,15)=35 (9,15)=59 (10,15)=54 (11, 15) = 84(12, 15) = 90(13, 15) = 134(14, 15) = 122(15, 15) = 125(16, 15) = 135(17, 15) = 99(18, 15) = 79(19,15)=97 (20, 15) = 74(21, 15) = 83(22,15)=60 (23, 15) = 54(24, 15) = 58(25, 15) = 42(26, 15) = 46(27, 15) = 21(28,15)=2 (29,15)=0 (30,15)=7 (1, 16) = 0(2, 16) = 0(3,16)=0 (4,16)=0(5,16)=7 (6,16)=23 (7, 16) = 66(8,16)=103 (9,16)=118 (10, 16) = 157(14,16)=151 (11, 16) = 142(12,16)=135 (13,16)=150 (15, 16) = 130(16, 16) = 114(17,16)=131 (18,16)=115 (19,16)=130 (20, 16) = 122(23, 16) = 110(21, 16) = 142(22, 16) = 140(24, 16) = 110(25, 16) = 78(27, 16) = 34 (28, 16) = 32 (29, 16) = 26 (30, 16) = 2(26, 16) = 55

(2,17)=19 (3,17)=29 (4,17)=52 (5,17)=86 (7,17)=202 (8,17)=199 (9,17)=206 (10,17)=224 (1, 17) = 0(6,17)=170 (13,17)=179 (11, 17) = 215(14, 17) = 151(15, 17) = 114(12, 17) = 178(19, 17) = 198(20, 17) = 207(16,17)=123 (17, 17) = 166(18, 17) = 193(23, 17) = 172(24, 17) = 170(25, 17) = 140(22, 17) = 184(21, 17) = 211(29,17)=27 (27, 17) = 54(28, 17) = 42(30,17)=18 (26, 17) = 103(3,18)=39 (4,18)=76 (5,18)=183 (1, 18) = 18(2, 18) = 22(8,18)=260 (9,18)=254 (10,18)=235 (6, 18) = 215(7, 18) = 235(13,18)=178 (14, 18) = 150(15,18)=128 (11, 18) = 238(12, 18) = 224(17, 18) = 198(18, 18) = 227(19,18)=222 (20, 18) = 245(16, 18) = 138(25, 18) = 146(21,18)=246 (24,18)=190 (22, 18) = 218(23, 18) = 170(25, 18) = 118(28,18)=50 (29,18)=15 (30, 18) = 0(27,18)=67 (1, 19) = 26(2, 19) = 31(3,19)=56 (4,19)=120 (5,19)=210 (6, 19) = 250(8,19)=275 (9,19)=290 (10,19)=275 (7,19)=256 (13,19)=188 (11, 19) = 254(14,19)=154 (15,19)=102 (12, 19) = 239(17, 19) = 220(18, 19) = 222(19, 19) = 258(20,19)=268 (16, 19) = 174(21,19)=247 (25,19)=163 (22,19)=243 (23, 19) = 215(24, 19) = 210(28,19)=40 (29,19)=22 (30,19)=20 (26, 17) = 130(27, 19) = 70(3,20)=42 (4,20)=140 (5,20)=238 (1, 20) = 22(2, 20) = 22(7,20) = 294(8,20)=280 (9,20)=279 (10,20)=276 (6,20)=270 (12,20)=247 (13, 20) = 215(14, 20) = 170(15,20)=118 (11, 20) = 274(20,20)=255 (16,20)=167 (17, 20) = 215(19,20)=269 (18, 20) = 258(22, 20) = 255(23, 20) = 230(24, 20) = 210(25,20)=166 (21,20)=267 (29,20)=14 (30, 20) = 0(25, 20) = 119(27, 20) = 64(28, 20) = 38(3,21)=50 (4,21)=103 (5,21)=234 (1, 21) = 6(2,21)=6(7,21)=292 (5,21)=266 (8,21)=295 (9,21)=294 (10,21)=282 (11, 21) = 255(12,21)=249 (13, 21) = 214(14,21)=167 (15,21)=103 (18, 21) = 258(19, 21) = 254(20, 21) = 270(16,21)=176 (17, 21) = 210(23,21)=214 (24,21)=190 (25, 21) = 154(21, 21) = 266(22,21)=235 (28, 21) = 44(29,21)=18 (30, 21) = 17(25, 21) = 124(27, 21) = 68(1, 22) = 0(2,22)=0(3,22)=19 (4,22)=74 (5,22)=211 (6,22)=246 (7, 22) = 278(8,22)=287 (9,22)=286 (10, 22) = 286(14,22)=147 (15, 22) = 100(11, 22) = 259(12, 22) = 227(13,22)=211 (19,22)=251 (20, 22) = 264(16, 22) = 182(17, 22) = 211(18,22)=255 (21,22)=256 (22,22)=250 (23,22)=206 (24,22)=196 (25, 22) = 142(26, 22) = 104(27,22)=75 (28,22)=56 (29,22)=38 (30, 22) = 22(3,23)=2 (4,23)=35 (2, 23) = 0(1, 23) = 0(5,23)=118 (7,23)=265 (8,23)=258 (9,23)=274 (6,23) = 239(10, 23) = 260(13,23)=190 (14, 23) = 151(11,23)=262 (12, 23) = 246(15; 23) = 119(16,23)=160 (17,23)=208 (18, 23) = 222(19, 23) = 250(20, 23) = 254(21, 23) = 246(22,23)=231 (23,23)=210 (24,23)=182 (25, 23) = 110(26, 23) = 96(27,23)=66 (28,23)=42 (29,23)=25 (30, 23) = 10(1, 24) = 0(2, 24) = 0(3,24)=0 (4,24)=0 (5,24)=58 (6,24)=144 (7,24)=228 (8,24)=235 (9,24) = 246(10,24)=245 (15, 24) = 92(11, 24) = 246(12,24)=236 (13, 24) = 203(14, 24) = 128(16,24)=135 (17,24)=196 (18,24)=226 (19, 24) = 214(20, 24) = 219(21,24)=199 (22,24)=207 (23,24)=183 (24,24)=146 (25, 24) = 110(26,24)=79 (27,24)=55 (28, 24) = 28(29, 24) = 0(30, 24) = 0(2,25)=0 (3,25)=0 (4,25)=0 (5,25)=0(1, 25) = 0(7,25)=135 (8,25)=218 (9,25)=227 (6,25)=37 (10;25)=214(12, 25) = 194(13,25)=164 (14,25)=115 (15, 25) = 94(11, 25) = 208(20, 25) = 188(18, 25) = 198(16, 25) = 140(17,25)=156 (19, 25) = 168(25, 25) = 81(21, 25) = 186(22, 25) = 170(23, 25) = 143(24, 25) = 114(26, 25) = 71(27,25)=53 (28,25)=22 (29,25)=10 (30,25)=7

(2,26)=0 (3,26)=0 (4,26)=0 (5,26)=0 (1, 26) = 0(6, 26) = 0(8,26)=68 (9,26)=156 (10,26)=193 (7, 26) = 12(13,26)=154 (11, 26) = 198(12,26)=165 (14, 26) = 111(15, 26) = 96(16, 26) = 90(17, 26) = 122(10, 26) = 150(19, 26) = 174(20, 26) = 151(22,26)=140 (21, 26) = 151(23,26)=94 (24,26)=91 (25,26)=86 (27,26)=28 (28,26)=14 (29,26)=0 (26,26)=63 (30,26)=0 (1, 27) = 0(2,27)=0(3,27)=0 (4,27)=0 (5,27)=0 (6, 27) = 0(7, 27) = 0(8,27)=0(9,27)=16 (10, 27) = 55(12,27)=102 (14,27)=95 (11, 27) = 66(13,27)=92 (15, 27) = 74(16, 27) = 90(19,27)=124 (17,27)=87 (18, 27) = 102(20,27)=105 (21,27)=98 (23,27)=88 (24, 27) = 70(22,27)=99 (25, 27) = 28(26, 27) = 0(27, 27) = 0(28, 27) = 0(29,27)=0 (30,27)=0 (2,28) = 0(3,28)=0 (1, 28) = 0(4,28)=0(5,28)=0(6, 28) = 0(9,28)=0(10, 28) = 0(7,28)=0(8, 28) = 0(11, 28) = 0(14,28)=14 (12, 28) = 0(13, 20) = 0(15, 28) = 0(20, 28) = 55(16,28)=30 (17, 28) = 22(18, 28) = 42(19, 28) = 71(22,28)=50 (21, 28) = 71(23,28)=46 (24,28)=55 (25,28)=32 (26, 28) = 18(27,28)=6 (28,28)=0 (29,28)=0 (30,28)=0 (5,29)=0 (1, 29) = 0(2, 29) = 0(3, 27) = 0(4, 27) = 0(6, 29) = 0(7, 29) = 0(8, 29) = 0(9,29)=0(10, 29) = 0(11, 29) = 0(12, 27) = 0(13, 29) = 0(14,29)=0 (15, 29) = 0(16, 29) = 0(17, 29) = 0(18, 29) = 0(19, 29) = 0(20, 29) = 0(22, 29) = 0(21,29)=6 (23, 29) = 0(24, 29) = 0(25, 29) = 0(26, 29) = 0(27,29)=0 (28,29)=0 (30,29)=0 (29, 29) = 0(1,30)=0 (2, 30) = 0(3, 30) = 0(4,30)=0 (5, 30) = 0(6,30)=0 (7,30) = 0(8,30)=0 (9,30)=0(10, 30) = 0(11, 30) = 0(12, 30) = 0(13,30)=0 (14, 30) = 0(15, 30) = 0(17,30)=0 (16, 30) = 0(18, 30) = 0(19,30)=0 (20,30)=0 (21, 30) = 0(22, 30) = 0(23,30)=0 (24, 30) = 0(25, 30) = 0(26, 30) = 0(27, 30) = 0(28, 30) = 0(29, 30) = 0(30, 30) = 0


## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Gray, G. W. and Goodby, V. W. Goodby <u>Smetic Liquid</u> <u>Crystals</u>. Ed. Leonard Hill - London (1984).
- [2] Gay, M. A. P. <u>An introduction to crystal optics</u>. Longmans -London (1967).
- [3] Friedel, G. Ann. Physique, <u>18</u>, 273 (1922).
- [3] Radley, K., Reeves, L. W. and Tracey, A. S. J. Phys. Chem., <u>80</u>, 174 (1976).
- [4] Forrest, B. and Reeves, L. W. Am. Chem. Soc., <u>81</u>, 1 (1981).
- [5] Fujiwara, F., Reeves, L. W., Suzuki, M. and Vanin, J. A. -<u>In: Solution Chemistry of Surfactants</u> - Ed. K. L. Mittal vol I, Plenum (1979).
- [6] Lawson, K. D. and Flautt, T. J. J. Am. Chem. Soc., <u>89</u>, 5489 (1967).
- [7] Reinitzer, F., Monaths, <u>9</u>, 421 (1**8**88).
- [8] Lehmann, O. Zs. Phys. Chem., V(5), 427 (1890).
- [9] De Gennes, P. G. and Landau R. Mol. Liq. Crys., <u>12</u>, 193 (1971).
- [10] Maier, W. and Saupe, A. Z. Naturforsh., <u>14A</u>, 882-9 (1959).
- [11] Maier, W. and Saupe, A. Z. Naturforsh., <u>15A</u>, 287-92 (1960).
- [12] Maier, W. and Saupe, A. Z. Naturforsh., <u>13A</u>, 564-6 (1958).

[13] Galerne, Y. and Marcerou, J. P. - Phys. Rev. Lett. 51, 2109

(1983).

[14] Galerne, Y. and Marcerou, J. P. - J. Phys. 46,589 (1985).

- [15] Amaral, L. Q., Pimentel, C. A., Tavares, M. R. and Vanin J. A. - Study of a magnetically oriented lyotropic mesophase . J. Chem. Phys., <u>71</u>(7): 2940-45 (1979).
- [16] Fujiwara, F. et alli. In: <u>Solution chemistry of surfactants</u> - V.1, p. 63-79, Pergamon Press, New York (1979).
- [17] Wahlstrom, E. E. <u>Optical Crystallography</u>- John Wiley Sons. Inc., N. York (1969).
- [18] Born, M. and Wolf, E. <u>Principles</u> of <u>Optics</u> Pergamon Press Ltda, Oxford (1970).
- [19] Pinto, A. V. A. "Desenvolvimento de um sistema para medidas de índices de refração em liomesofases nemáticas N<sub>d</sub> e N<sub>2</sub> como função da temperatura" Monog. UFSC (1989).
- [20] Rizzatti, M. R. <u>Diagramas de fases na região micelar</u> <u>nemática do sistema liotrópico cloreto de decilamónio</u> <u>(CDA), e brometo de decilamônio (BDA).</u> Tese (M. Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química - UFSC, Florianópolis, (1986).
- [21] Barbosa, A. A. <u>Estudo da influência de solventes (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O)</u> <u>em sistemas liotrópicos ternários: Anfifílico (LK) /</u> <u>Sal (KCl) / Solvente.</u> Tese (M. Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química - UFSC, Florianópolis, (1987).
- [22] Haven, T., Radley, K. and Saupe, A. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 75, 87, (1981).