

Universidade Estadual de Maringá Centro de Ciências Exatas Departamento de Física

Dissertação de mestrado

# A influência do comprimento da cadeia alquila de álcoois no comportamento reológico da fase nemática calamítica liotrópica

# Willian Alves dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath Coorientador: Prof. Dr. Anderson Reginaldo Sampaio

Maringá, 1 de abril de 2020



Universidade Estadual de Maringá Centro de Ciências Exatas Departamento de Física

Dissertação de mestrado

# A influência do comprimento da cadeia alquila de álcoois no comportamento reológico da fase nemática calamítica liotrópica

Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath e coorientação do professor Dr. Anderson Reginaldo Sampaio como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Física.

## Willian Alves dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath Coorientador: Prof. Dr. Anderson Reginaldo Sampaio

Maringá, 1 de abril de 2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) (Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

S237i	Santos, Willian Alves dos A influência do comprimento da cadeia alquila de álcoois no comportamento reológico da fase nemática calamítica liotrópica / Willian Alves dos Santos Maringá, PR, 2020. 61 f.: il. color., figs., tabs.
	Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath. Coorientador: Prof. Dr. Anderson Reginaldo Sampaio. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2020.
	<ol> <li>Cristal líquido. 2. Reologia. 3. Viscosidade. 4. Fluídos complexos. 5. Nemáticos. I. Astrath, Nelson Guilherme Castelli, orient. II. Sampaio, Anderson Reginaldo, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.</li> </ol>
	CDD 23.ed. 530.429

Ademir Henrique dos Santos - CRB-9/1065

# Sumário

Re	esum	0	ii
A	bstra	ct	iii
1	Intr	odução	1
	1.1	Cristais Líquidos (CL)	1
	1.2	Cristais Líquidos Termotrópicos (CLTs)	2
		1.2.1 Mesofases Nemáticas	2
		1.2.2 Mesofases Esméticas	3
		1.2.3 Mesofase colestérica	4
	1.3	Cristais Líquidos Liotrópicos (CLLs)	4
		1.3.1 Mesofases nemáticas liotrópicas	6
	1.4	Viscosidade do meio nemático	8
	1.5	Objetivos	11
<b>2</b>	Fun	damentos Teóricos	12
	2.1	Viscosidade dinâmica	12
	2.2	Fluido Newtoniano	12
	2.3	Fluido não-Newtoniano	14
		2.3.1 Fluido Pseudoplástico	15
		2.3.2 Fluido Plástico	17
		2.3.3 Fluido Tixotrópico	18
		2.3.4 Fluxo Reopéxico	19
	2.4	Viscosidade em ensaios rotacionais	19
	2.5	Viscoelaticidade	20
	2.6	Viscosidade em Nemáticos	25
3	Mat	teriais e Métodos	28
	3.1	Procediemento Experiemental	28
	3.2	Amostras estudadas	28
	3.3	Caracterização das amostras	30
		3.3.1 Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)	30
		3.3.2 Processamento de Imagem Digital	31
	3.4	Reologia rotacional e oscilatória	34
		3.4.1 Ensaios rotacionais	34
		3.4.2 Ensaios oscilatórios	35

<b>4</b>	Rest	ultado	os e Discussão		36			
	4.1	Micros	scopia óptica de Luz Polarizada (MOLP)		36			
	4.2	Proces	ssamento de imagem digital		39			
	4.3	Reolog	gia		41			
		4.3.1	Ensaios Rotacionais		41			
		4.3.2	Ensaios Oscilatórios	•	45			
<b>5</b>	Con	clusão			50			
Re	Referências Bibliográficas 51							

# Resumo

Em um meio liotrópico nemático o co-surfactante desempenha o papel de agende deformador de sua morfologia anisométrica. Os alcoóis de cadeia alifálica são as substâncias químicas mais utilizadas para esta finalidade. O número de átomos de carbonos presente na cadeia alquila dos alcoóis modifica a birrefringência do meio. Alcoóis de cadeia longa tem uma probabilidade maior de serem encontrados na parte curva da micela [1], favorecendo assim a formação da mesofase nemática calamítica  $(N_C)$ . Neste trabalho, será avaliado o papel do álcool no comportamento reológico da mesofase  $N_C$  em misturas liotrópicas ternárias e quaternárias. Para tal finalidade ensaios reológicos rotacionais e oscilatórios foram realizados. Os resultados mostraram que, diferentemente do que ocorre no caso termotrópico, o comportamento reológico da fase  $N_C$  de misturas liotrópicas quaternárias apresenta um comportamento de fluxo não-Newtoniano, coerente a de um fluido pseudoplástico. Também foi observado um comportamento tixotrópico nas amostras. Uma análise sistemática dos parâmetros viscoelásticos do meio demonstraram que a causa desta tixotropia é de natureza orientacional. Neste sentido a influência da tensão de cisalhamento no comportamento da viscosidade efetiva do meio também foi avaliada. Os resultados são coerentes com os resultados de Salili e colaboradores, e indicam a possibilidade da existência de uma tensão miníma de orientação do meio nemático  $(\tau_o)$  [2].

Palavras chave: reologia, cristal líquido liotrópico, nemático calamítico, viscosidade.

# Abstract

In a nematic lyotropic environment, the co-surfactant plays the role of an agent that deformes its anisometric morphology. Aliphatic chain alcohols are the most used chemical substances for this purpose. The number of carbon atoms present in the alkyl chain of the alcohols modifies the birefringence of the environment. Long chain alcohols have a higher probability of being found in the curved part of the micelle [1], which favors the formation of calamitic nematic mesophase  $(N_C)$ . In this work, the role of alcohol, with alkyl chains of different behaviors, in the rheological behavior of mesophase  $N_C$  in ternary and quaternary lyotropic mixtures will be evaluated. For this purpose, rotational and oscillatory rheological tests were performed. The results showed that, differently from what occurs in the thermotropic case, the rheological behavior of the phase  $N_C$  of quaternary liootropic mixtures shows a non-Newtonian flux behavior, coherent to that of a pseudoplastic fluid. Tixotropy was also observed. A systematic analysis of the viscoelastic parameters of the environment demonstrated that the cause of this thixotropy is of orientational nature. In this context, the influence of shear stress on the behavior of the effective viscosity of the environment was also evaluated. The results are coherent with the results of Salili and collaborators, and indicate the possibility of existence a minimal orientation tension of the nematic environment  $(\tau_0)$  [2].

Palavras chave: Rheology, lyotropic liquid crystal, calamitic nematic, viscosity.

# Capítulo 1

# Introdução

## 1.1 Cristais Líquidos (CL)

Cristal líquido é uma denominação genérica que se dá a todas as substâncias que apresentam fases intermediárias (ou mesofases) entre uma fase sólida cristalina e um líquido isotrópico. A fluidez é uma característica intrínseca de um líquido isotrópico. O ordenamento, por sua vez, é exibido pelas substâncias quando no estado sólido cristalino. Um cristal líquido exibe simultaneamente fluidez e algum tipo de ordenamento. Na natureza, algumas substâncias, ou mesmo misturas de substâncias, apresentam esses estados mesomórficos, ou seja, estados que apresentam características físicas típicas dos líquidos (como a fluidez) e simultaneamente dos sólidos (como a birrefringência). Este quadro leva ao conceito de ordenamento. Em um sólido cristalino, seus átomos e moléculas estão organizados segundo um padrão de forma repetitiva e tridimensional (simetria translacional), cuja ordem é de longo alcance. Em um cristal líquido, a unidade básica apresenta ordem orientacional.

As propriedades que caracterizam o estado de cristal líquido foram observadas pela primeira vez em 1888 pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer (1857-1927, fig.1.1), que ao estudar a composição de vegetais percebeu que o composto benzoato de colesterila  $(C_{27}H_{45}C_7H_5O_2)$  apresentava um ponto de fusão em 145,5 °C, onde a amostra apresentava uma aparência turva e, continuando a aquecer, em 178,5°C o líquido mudava, se tornado mais translúcido. Um comportamento inédito na literatura até então. Ele, então assistente de professor, concluiu que necessitava de ajuda para interpretar os resultados, então procurou o dr. Otto Lehmann (1855-1922, fig.1.1), um cristalógrafo conhecido. Eles trocaram cartas até 24 de Abril daquele ano. Logo depois, Reinitzer, em 3 de Maio publicou seu artigo pioneiro Beiträge zur Kenntnis des cholesterins (Contribuições para o estudo do colesterol), tratando do assunto de forma superficial. Foi somente no artigo do Lehmann, *über liessende Krystalle* (Sobre os cristais que fluem), que o assunto foi mais desenvolvido. Desse modo, em 1889 Reinitzer e Lehmann propuseram um novo estado da matéria, o estado líquido cristalino. Tal estado apresentaria características intermediárias de um líquido isotrópico e um sólido cristalino. A reação da comunidade científica da época foi negativa à proposta desse novo estado da matéria, e a principal alegação era de que os efeitos observados eram devido à impurezas presentes no compostos, contudo, mais tarde, o mineralogista Georges Friedel observou que esse novo estado da matéria podia apresentar diversas fases, todas separadas por temperaturas de transição bem definidas, denominadas mesófases [3-5].



Figura 1.1: À esquerda: Friedrich Reinitzer. À direita: Otto Lehmann [3].

Os cristais líquidos são classificados em termotrópicos e liotrópicos, de acordo com seus principais parâmetros físico-químicos responsáveis por suas transições de fase. Nos cristais líquidos termotrópicos a unidade básica são moléculas anisométricas e suas transições de fase são provocadas essencialmente por processos termodinâmicos, tais como variações de pressão e/ou temperatura. Os cristais líquidos liotrópicos (CLL), por sua vez, surgem da misturas de substâncias anfifílicas em meio à um solvente. As mesofases dos CLLs são dependentes da temperatura, da pressão e da concentração relativa dos constituintes da mistura. Sua unidade básica podem ser auto agregados moleculares tais como micelas anisométricas, bicamadas extensas (lamelas) ou longos cilindros agregados formando empacotamentos com geometria cúbica ou hexagonal [3].

## 1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos (CLTs)

Nos CLTs a unidade básica das substâncias são moléculas anisométricas (que possuem assimetria), e as transições de fase dependem da temperatura e da pressão. Os CLs termotrópicos exibem polimorfismo de fases (podem apresentar mais de uma fase em uma mesma temperatura e pressão). As transições de fase podem ser enantiotrópicas (as fases dependem do sentido da variação de temperatura) ou monotrópicas (as fases não dependem do sentido da variação da temperatura). As mesofases termotrópicas mais comumente estudadas são as nemáticas, esméticas e colestéricas.

#### 1.2.1 Mesofases Nemáticas

Nestas mesofases os centros de massa das moléculas estão aleatoriamente distribuídos, mas devido à sua característica anisométrica, suas moléculas tendem a se alinhar ao longo de uma direção preferencial, normalmente representada pela vetor diretor  $\vec{n}$ . Esse ordenamento das moléculas (ver fig. 1.7) decorre da morfologia das moléculas e da distribuição eletrônica dos seus constituintes [5]. Do ponto de vista óptico, fases nemáticas termotrópicas podem ser classificadas em uniaxiais (*rod-like* e a *disc-like*) e biaxial (*banana-like*). Em todos os caso, elas apresentam, em temperatura ambiente, baixa viscosidade e fluem de forma semelhante à um líquido isotrópico.



Figura 1.2: a) Termotrópico na fase *rod-like*; b) Fórmula química do 5CB, como exemplo de um CLT em forma de bastão; c) Termotrópico na fase *disc-like*; d) Fórmula química do hexaalcanoato de benzeno, como exemplo de um CLT em forma de disco; e) Termotrópico na fase *banana-like*; f) Exemplo de CLT no formato de Banana. Figura adaptada de [6].

#### 1.2.2 Mesofases Esméticas

Nessas mesofases as moléculas apresentam ordenamento em camadas, sendo possível uma grande variedade de arranjos moleculares nas mesmas. As mesofases esméticas são diferenciadas a partir da inclinação do diretor em cada camada. Por apresentarem ordem estrutural, o escoamento associado a uma fase esmética envolve coeficientes de viscosidade muito maiores que os apresentados por uma fase nemática. As fases esméticas mais comuns são as esmética-A e esmética-C.



Figura 1.3: Ilustração das fases a) esmética-A e b) esmética-C. Adaptado de [6].

#### 1.2.3 Mesofase colestérica

Esta fase apresenta uma organização da moléculas em camadas, porém, diferentemente do caso esmético, ela não possui ordem posicional, mas apenas ordem orientacional. Em cada camada suas moléculas estão orientadas como em um nemático, porém, de uma camada para a outra, a orientação espacial do diretor  $\vec{n}$  muda continua e periodicamente. Este comportamento espacial decorre da quiralidade da suas moléculas. Esse período é chamado de passo (*pitch*).



Figura 1.4: Ilustração da fase colestérica. O chamado passo (**p**) consiste da distância necessária para que o ângulo entre os vetores diretores das camadas tenham uma defasagem de  $360^{\circ}$ , no entanto, como **n** = -**n**, apenas  $180^{\circ}$  já bastam para repetir a mesma configuração do vetor diretor. Figura adaptada de [7].

## **1.3** Cristais Líquidos Liotrópicos (CLLs)

A unidade básica dos CLs são agregados moleculares obtidos da mistura de substâncias anfifílicas em meio a um solvente. As mesofases, e suas consequentes transições de fase são oriundas da mudanças de concentração relativa dos constituintes da mistura, da temperatura e da pressão. Água é o solvente mais utilizado e está presente em quase toda mistura liotrópica.

No campo de fluidos complexos, os conceitos de hidrofóbico (avesso a água) e hidrofílico (ama água) referem-se à afinidade de uma molécula com respeito à água. Alguma vezes esses efeitos são tratados como interações, mas esse não é o caso. As interações envolvidas são de natureza eletrostática, visto que moléculas de água tem um momento de dipolo permanente. Desse ponto de vista as interações eletrostáticas dipolo-dipolo fazem com que moléculas similares, ou mesmo partes de moléculas, tendam a ficar juntas. Dessa forma, moléculas polares são facilmente dissolvidas em água, e substâncias não polares (por exemplo, a parafina) possuem dificuldade de dissolução em água. O mecanismo de ordenamento de moléculas de água baseia-se em ligações de hidrogênio, desempenhando um papel essencial nesses efeitos. A temperatura ambiente ( $\sim 25^{\circ}C$ ), as moléculas de água se arranjam entre elas como em um líquido isotrópico. Uma distorção nesse arranjo estrutural, que custa energia, ocorre quando há a introdução de um soluto. Se o soluto é polar, alguma compensação de energia ocorrerá e a dissolução se tornará possível. Por outro lado, se o soluto é não polar, não ocorre compensação de energia e a dissolução é dificultada [8].

Em via de regra, moléculas anfifílicas estão sempre presentes na composição de um cristal líquido liotrópico. O nome anfifílico vem do prefixo grego *anfi*, que significa "ambos" ou "duplo", e o sufixo *filico*, que significa "afinidade". Ele é aplicado à todo composto que exibe uma "preferência dual" em relação à água do ponto de vista eletrostático. Elas são formadas por uma molécula polar ligada à uma cadeia de hidrocarbonetos não solúvel em água. Essa configuração lhe confere a importante capacidade de modificar a tensão superficial existente na superfície de separação de dois meios diferentes, tais como as interfaces sólido-líquido e líquido-gás. Nesse contexto, os anfifílicos também são denominados **tensoativos**. Dentre os diferentes tipos de tensoativos destacam-se o anfifílico aniônico laurato de potássio (KL), o detergente decil sulfato de sódio ( $C_{10}H_{19}NaH_2SO_4$ ) e o anfifílico catiônico hexadecilbrometo de trimetilamónio (TTAB). [8].

Acima de uma concentração mínima do tensoativo, conhecida como concentração micelar crítica (CMC), as moléculas do surfactante se auto agrupam em micelas. O sistema se transforma em uma suspensão de micelas com formato esférico em meio a um solvente. Do ponto de vista óptico, essa suspensão é um meio isotrópico e amorfo. Em misturas a base d'água a formação de micelas também pode ser entendida em termos da entropia de estruturação da água, visto que, para concentrações muito maiores que CMC, a agregação de moléculas anfifílicas aumenta a entropia da água.

Se a concentração de surfactante em uma mistura binária, tendo como solvente a água, é alta o suficiente ela pode dar origem à auto agregados polimórficos, tais como micelas anisométricas, lamelas e micelas longas agrupadas em estruturas hexagonais [9,10]. Uma suspensão constituída por tais estruturas é opticamente anisotrópica, ou seja, exibe birrefringência. O polimorfismo em uma mistura de moléculas anfifílicas e solventes depende de diferentes parâmetros do próprio anfifílico, como o carácter iônico da cabeça polar, o tamanho e o volume ocupado pela cabeça com respeito aos parâmetros da cadeia, a presença ou ausência de outro surfactante (usualmente chamado de co-surfactante) ou de sal na mistura, o pH, a força iônica da solução, a pureza dos compostos e a temperatura, entre outros fatores. Em alguns casos, esses parâmetros são difíceis de serem controlados experimentalmente, o que explica que a reprodutibilidade em alguns experimentos em liotrópicos não é fácil de ser alcançada, especialmente se apenas a temperatura e as concentrações dos diferentes compostos da mistura forem levados em conta. O sal, o álcool, bem como outros solventes, podem ser adicionados a mistura liotrópica binária afim de produzir a reconstrução do diagrama de fase, introduzindo novas fases e modificando a topologia. Outros surfactantes também podem ser adicionados à mistura binária ou até mesmo ternária para reproduzir o diagrama de fase [8].



Figura 1.5: Micelas anisométricas como exemplos de agregados polimórficos. Figura adaptada de [6].

#### 1.3.1 Mesofases nemáticas liotrópicas

Os cristais líquidos liotrópicos surgiram na década de 1960. Mesofases estruturadas detentoras de ordem posicional de longo alcance, tais como a lamelar e a hexagonal, foram observadas pela primeira vez por Luzzati e colaboradores [11] em misturas binárias e ternárias de anfifílicos com água.

Os cristais líquidos liotrópicos nemáticos foram identificados pela primeira vez na década de 1970 a partir de experimentos ópticos e de ressonância nuclear magnética (NMR) realizados por Lawson e Flautt [12]. Em 1976, Radley identificou a existência de duas liomesofases nemáticas distintas [13]. Suas susceptibilidades à campo magnético foram determinadas por Charvolin e Levelut [14], através da determinação da anisotropia da susceptibilidade diamagnética ( $\Delta \chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ ), calculados a partir da diferença entre a susceptibilidade diamagnéticas paralela ( $\chi_{\parallel}$ ) e perpendicular ( $\chi_{\perp}$ ). Seu comportamento óptico foi avaliado por meio da birrefringência óptica ( $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ ) obtidos a partir da diferença entre os índices de refração paralelo ( $_{\parallel}$ ) e perpendicular ( $_{\perp}$ ) ao diretor da fase nemática. Charvolin e Levelut classificaram essas liomesofases como tipo I e tipo II. As micelas do nemático do tipo I, quando na presença de um forte campo magnético (B > 1T) tem o diretor orientado paralelamente à B, apresentando  $\Delta \chi > 0$  e  $\Delta n < 0$ . Já as micelas do nemático do tipo II, nas mesmas condições, se alinham perpendicularmente a B, de tal modo que  $\Delta \chi < 0$  e  $\Delta n > 0$ . Em todos os casos, o eixo de simetria da fase nemática é definido pelo vetor diretor, definindo assim o chamado **eixo óptico** do meio.

Uma primeira interpretação a respeito da morfologia das micelas dessas fases nemáticas foi proposta por Hendrikx e Charvolin [8]. A partir de considerações de simetria os autores propuseram que as fases nemáticas dos tipos I e II são constituídas por micelas anisométricas com geometria prolatas e oblatas. Motivo pelo qual hoje recebem a denominação **calamítica**  $(N_C)$  e **discótica**  $(N_D)$ , respectivamente.



Figura 1.6: Exemploas de estruturas supermoleculares formadas por moléculas anfifilicas em meio a um solvente. a) Micelas oblatas em uma configuração de alinhamento homeotrópico. b) Micelas prolatas em uma configuração de alinhamento planar. As estruturas ilustradas aqui são responsáveis pela formação das liomesofases nemática discótica e nemática calamítica. Figura adaptada de [6].

A existência de uma terceira fase nemática liotrópica, a mesofase biaxial  $(N_B)$ , foi reportada pela primeira vez em 1980 por Yu e Saupe em misturas de laurato de potássio (KL) / decanol (DeOH) / água [15]. No trabalho foi proposto, por Saupe, um importante digrama de fases, mostrando, pela primeira vez, a existência de uma fase nemática biaxial limitada por duas mesofases nemáticas uniaxiais de sinais ópticos distintos (ver fig.1.7). Do ponto de vista óptico, uma fase biaxial difere de uma fase uniaxial por apresentar duas birrefringências distintas.



Figura 1.7: Diagrama de fases envolvendo as misturas ternárias de  $KL/DeOH/D_2O$  proposto por A. Saupe em 1980. Nele a concentração de DeOH foi conservada em 6, 24 wt%. Neste trabalho a liomesofase biaxial foi observada pela primeira vez [15].

Do ponto de vista morfológico, a forma da miscelas nemáticas liotrópicas é cercado de muitas controvérsias. Pautados em experimentos inconclusivos de espalhamento de neutrons e raios X, alguns autores tem contestado a proposta de Hendrikx e Charvolin [16]. De acordo com este autores, o elevado grau de simetria apresentado pelas prolatas e oblatas só é passível de ser observada em misturas liotrópicas formadas por apenas um único surfactante em meio ao solvente. Misturas com mais de um surfactante, como as encontradas no diagrama de Saupe, produzem micelas com simetria ortorrômbica. Neste modelo, conhecido como modelo IBM (micela intrinsecamente biaxial), as micelas nas fases  $N_D$ ,  $N_B$  e  $N_C$  são idênticas do ponto de vista morfológico e as transições entre estas mesofases decorre de flutuações nos graus de liberdade do diretor. Outrossim, a mesofase  $N_B$  poderá somente ser observada em misturas liotrópicas com mais de um surfactante em sua composição, como por exemplo as mistura formadas por um surfactante e um co-surfactante em meio ao solvente. Dentre as substâncias utilizadas como co-surfactantes em misturas liotrópicas estão alguns sais e alcoóis.

Para que possamos compreender a influência de diferentes alcoóis, com cadeias alquilas de diferentes tamanhos, no comportamento de um sistema micelar, considere uma mistura composta por um anfifílico, água e um sal. Neste sistema, três diferentes regiões podem ser identificadas [17]: a primeira é uma região aquosa (região intermicelar) que contém contraíons do surfactante, uma pequena quantidade de anfifílicos livres e íons de sal dissolvidos; a segunda região (região interfacial) [18] consiste de alguns grupamentos de surfactantes, uma certa quantidade de contra-íons e água; a terceira região (núcleo hidrofóbico) é composta de cadeia alguilas de surfactante, quando moléculas de álcool são adicionadas à mistura, dependendo de suas características, elas poderão ser alojadas à esta região. Moléculas de alcoóis de cadeia curta, assim como o etanol, são completamente miscíveis em água, sendo encontradas principalmente nas regiões intermicelar e interfacial. Entretanto, eles não podem eficientemente penetrar no núcleo da micela. Então, a fração molar do etanol incorporada na micela deve ser menor do que na região intermicelar. A fração molar das moléculas de álcool incorporada as micelas  $(X_A)$  pode ser diferente da fração molar na região intermicelar  $(X_B)$ . A razão entre estas duas quantidades é conhecida como coeficiente de partição do álcool,  $K_p = X_A / X_B$  [19]. Quanto maior o número de átomos de carbono na cadeia alquila das moléculas de álcool, maior será  $K_p$  [20]. Uma vez que alcoóis de cadeia curta possuem maior solubilidade em água que alcoóis de cadeia longa, alcoóis de cadeia curta possuem menores valores de  $K_p$  que alcoóis de cadeia longa. Em outras palavras, embora alcoóis de cadeias tendam a se acumular preferencialmente na região intermicelar, alcoóis de cadeia longa, por sua vez, tendem a ser incorporados principalmente às micelas [19]. Tal processo tem um enorme potencial de modificar a morfologia da micela, modificando sua anisometria, favorecendo a formação da fase nemática calamítica em detrimento as fases nemática biaxial e nemática discótica [1]. É de se esperar que uma mudança na morfologia da micela venha acompanhado de mudanças nas características reológicas destes sistemas.

#### 1.4 Viscosidade do meio nemático

E fato notório que um campo eletromagnético exerce uma influencia na orientação das moléculas de um líquido anisotrópico [21]. Dentro dessa perspectiva, é natural que o coeficiente de viscosidade dessas substâncias dependam da direção com que suas moléculas estejam orientadas. Os primeiros experimentos relativos a este assunto foram realizados por M. W. Neufeld [22], ao investigar a influência de um campo magnético na velocidade de fluxo de um liquido anisotrópico (p-azoxyanisol e anizaldazin) através de um tubo capilar. Mas, como também é bem conhecido, em uma camada de um liquido anisotrópico tão fino, como os capilares utilizados por Newfeld (diâmetro 0,09 mm), a ação do campo pode ser impedida pela ação diretiva das paredes. Uma vez que o experimento de de Newfeld não se mostrou conclusivo M. Miesowicz propôs um novo experimento no qual camadas mais espessas de um líquido anisotrópico são colocadas em movimento em relação a uma superfície de fricção plana, de tal modo a permitir a inserção de campo magnético perpendicular à esse plano [23]. Método similar ao usado por Quincke [24]. Os resultados de Miesowicz mostram que os coeficientes de viscosidade dependem fortemente da direção do campo magnético aplicado. Eles mostraram ainda que esse efeito depende da temperatura e desaparece completamente após a transição para a fase isotrópica. Três coeficiente distintos de viscosidade foram então determinados segundo a orientação de suas moléculas em relação ao gradiente de velocidade imposta pela placa cisalhante ( $\eta_1$ ,  $\eta_2 \in \eta_3$ ).

Desde então, o comportamento anisotrópico dos coeficientes de viscosidade de um cristal líquido nemático tem sido objeto de estudos de diversos pesquisadores, tanto do ponto de vista teórico como experimental [25–27]. Uma aproximação baseada na teoria mecânica do contínuo foi proposta por Ericksen, Leslie e Parodi, conhecida como aproximação ELP, estabelecendo que a viscosidade nemática é determinada por seis coeficientes, conectados pelas relações de Onsager-Parodi [28–38].

Agora, se considerarmos o cisalhamento do CL nemático na ausência de campos eletromagnéticos (*free-flow-conditions*), Jadzyn e colaboradores [39] demonstraram que as flutuações de orientação do diretor, impostas por fatores como o histórico do fluxo, o movimento Browniano e a interação com a parede do porta amostra, tornam a viscosidade do meio em viscosidade efetiva ( $\eta_{ef}$ ). Esses autores mostraram que as forças de cisalhamento atuam no sentido de promover uma orientação nas moléculas do CLT, reduzindo sua viscosidade aparente.

Nessa linha, encontra-se na literatura recente, um estudo à respeito da influência da tensão de cisalhamento na reologia de CLs nemáticos termotrópicos [2]. Nesse trabalho Salili e colaboradores verificaram a existência de uma tensão de cisalhamento miníma  $(\tau_0)$  a partir da qual a viscosidade do meio nemático deixa de ser efetiva, passando a se portar como  $\eta_2$ . Abaixo de  $\tau_0$  o comportamento reológico do CL nemático é Newtoniano. Acima de  $\tau_0$  as forças de cisalhamento superam o movimento Browniano no sistema, e o alinhamento do diretor é mais pronunciado. A viscosidade diminui assintoticamente, como uma consequência do aumento da tensão de cisalhamento, até que a tensão crítica  $\tau_C$  seja alcançada. A partir de  $\tau_C$  o meio nemático está uniformemente orientado numa configuração planar do diretor.

Em se tratando de CLL, pouco se sabe à respeito de sua reologia. Por ser um meio anisotrópico, do ponto de vista teórico, acredita-se que sua reologia se semelhe à de um termotrópico. Experimentalmente, quando na ausência de campos eletromagnéticos, trabalhos recentes tem demonstrado que os nemáticos liotrópicos, que levam em sua composição um surfactante, um álcool e água, são muito mais viscosos do que os termotrópicos [40]. Quando a temperatura ambiente, a viscosidade efetiva de um nemático termotrópico é bem próxima à da água (1, 0mPa.s). Nas mesmas condições, a viscosidade efetiva de um nemático liotrópico, determinada por meio de ensaios rotacionais, é bem maior (~ 70mPa.s) [41]. Em misturas liotrópicas, que levam algum tipo de sal em sua composição, este valor é ainda maior [41, 42]. Essa diferença enorme na viscosidade, combinada à sua baixa susceptibilidade dielétrica, são fatores básicos que impedem a utilização de cristal liquido liotrópico nemático na construção de um *display* de cristal líquido. Em tese, quanto maior a viscosidade, maior será seu tempo de resposta. Esses mesmos fatores tem dificultado a determinação de seus coeficientes anisotrópicos de viscosidade. A diferença de viscosidade existente entre os nemáticos termotrópicos e os liotrópicos está associada ao fato de que eles possuem estruturas diferentes. Em um nemático liotrópico temos o escoamento de micelas em meio à um solvente. O tamanho de uma micela é pelo menos 100 vezes maior do que uma molécula nemática termotrópica. Além disso, conforme discutido na seção anterior, devido as características anfifílicas do surfactante, co-surfactante e sal, presentes na composição da mistura liotrópica, modificam o potencial iônico do meio. De acordo com nosso conhecimento, não existem na literatura investigações sistemáticas da influência do número de átomos de carbono na cadeia alquil de moléculas de álcool nas características viscosas de misturas liotrópicas nemáticas.

## 1.5 Objetivos

Neste trabalho pretende-se avaliar a influência de alcoóis, com diferentes números de átomos de carbono na cadeia alquil, nas características reológicas da fase nemática calamítica de misturas liotrópicas quaternárias, que levam em sua composição Laurato de Potássio KL / Sulfato de Potássio  $(K_2SO_4)$  / álcool / água, com o álcool variando de 1-decanol (N = 10) até o 1-dodecanol (N = 12). Para tal finalidade, amostras liquido cristalinas liotrópicas foram preparadas. Suas respectivas mesofases foram caraterizadas e as temperaturas de transição de fases identificadas. Do ponto de vista reológico, ensaios reológicos rotacionais e oscilatórios foram realizados. A partir dos ensaios reológicos, a luz dos trabalho de Salili [2] e Jadzyn [39], pretende-se ainda verificar a influencia da tensão de cisalhamento no processo orientacional no comportamento da viscosidade efetiva da fase nemática calamítica.

# Capítulo 2

# Fundamentos Teóricos

#### 2.1 Viscosidade dinâmica

A viscosidade desempenha nos fluidos o mesmo papel que o atrito nos sólidos, isto é, as forças de coesão entre moléculas relativamente juntas. Este conceito é encontrado em problemas de escoamento de fluidos e é tratado como uma medida da resistência que determinado fluido oferece à uma força de cisalhamento aplicada. A causa da viscosidade pode ser encontrada no comportamento microscópico das moléculas do fluido durante o escoamento.

Em um fluido ideal as moléculas do meio são consideradas como sendo esferas rígidas e, por hipótese, não exercem forças umas nas outras exceto nas colisões elásticas. Quando em repouso, suas moléculas não estão paradas mas sim em movimento aleatório. Durante o escoamento, suas moléculas tendem a acompanhar o sentido do fluxo, com velocidade média de arraste coincidindo com a velocidade do fluído. Nesta perspectiva, é natural esperar que a ação de força transversal exercida sobre uma camada superficial do fluido, também conhecida como força de cisalhamento, não possa ser transmitida para suas camadas mais internas. No entanto, ao passar de uma camada do fluido para outra, as moléculas se chocam transferindo momento, pois saem de uma camada que tem uma certa velocidade de arraste e chegam a outra com velocidade de arraste diferente. O resultado final da passagem ao acaso das moléculas entre as camadas do fluido é diminuir a velocidade média das moléculas das camadas que se movem mais rapidamente e aumentar a das camadas que se movem mais lentamente. A dificuldade com que as moléculas do meio oferecem a esta transferência de movimento entre as camadas infinitesimais do fluido é a viscosidade.

#### 2.2 Fluido Newtoniano

O fluido newtoniano pode ser convenientemente explicado por meio de um simples modelo proposto por Isaac Newton [43]. Segundo ele, para entender a natureza da viscosidade nos líquidos, devemos supor duas placas sólidas planas, uma sobre a outra, com um fluído contínuo entre elas como mostra a figura 2.1.



Figura 2.1: Modelo utilizado para ilustrar o fluxo de Newton [44].

Aplicando uma força constante paralela à superfície de uma das placas (cisalhamento), a experiência mostra que ela é acelerada até atingir uma velocidade constante chamada velocidade terminal ou máxima. Por exemplo, se a intensidade da força aplicada for duplicada, a velocidade máxima também duplica. A velocidade máxima é proporcional à força aplicada. De acordo com Newton deve-se imaginar que, durante o cisalhamento, o líquido entre as placas se separa em lâminas paralelas de espessura infinitesimal e o efeito da força aplicada é o de produzir diferentes velocidades entre as lâminas adjacentes. A lâmina adjacente à placa móvel se move junto à ela e a lâmina adjacente à placa imóvel também permanece parada. O atrito entre as sucessivas lâminas adjacentes de espessura infinitesimal causa dissipação de energia mecânica e é o que causa a viscosidade no líquido  $(\eta)$ . A taxa de mudança de velocidade no fluxo é dada por dv/dy, onde y representa a distância entre os planos  $a \in b$ . Ela é usualmente conhecida como o gradiente de velocidade, ou ainda taxa de cisalhamento, enquanto que a força aplicada na direção perpendicular ao vetor área da placa móvel dividida pelo módulo dessa mesma área é definido como tensão de cisalhamento ( $\tau$ ). Na literatura a taxa de cisalhamento é denotada como  $\dot{\gamma}$ . O ponto sobre o gama indica que a taxa de cisalhamento é a derivada temporal da tensão causada por uma tensão de cisalhamento atuando sobre a camada laminar do líquido, ou seja,

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\frac{dl}{dy}}{\frac{dt}{dt}} = \frac{\frac{dl}{dt}}{\frac{dy}{dy}} = \frac{dv}{dy}.$$
(2.1)

A partir das observações realizadas com o experimento das placas descrito acima, por volta de 1840, Poiseuille e Stokes [45,46] propuseram que a viscosidade pode ser definida como sendo a constante de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento aplicada pela taxa de cisalhamento experimentada:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}.\tag{2.2}$$

A viscosidade, calculada a partir da relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento é conhecida como coeficiente de viscosidade, ou viscosidade dinâmica. No sistema internacional sua unidade de medida é o *Pascal segundo*  $(Pa \cdot s)$ .

Em um fluido ideal, sua resposta a uma dada tensão de cisalhamento aplicada é puramente viscosa, fazendo com que a tensão de cisalhamento seja linearmente proporcional a taxa de cisalhamento. O gráfico da tensão versus a taxa de cisalhamento será uma reta, também conhecida como *curva de fluxo*, cujo coeficiente angular é numericamente igual a viscosidade do fluido. Os fluidos com estas características são chamados de *fluídos Newtonianos*. A viscosidade de um fluido Newtoniano independe da taxa de cisalhamento experimentada e seu gráfico é conhecido como curva de viscosidade [44].



Figura 2.2: Curvas de fluxo e de viscosidade para um líquido Newtoniano [44].

#### 2.3 Fluido não-Newtoniano

Por via de regra os fluidos reais não apresentam um comportamento de fluxo ideal. Durante o escoamento parte da energia transferida por meio da tensão de cisalhamento será utilizada para promover modificações na estrutura do meio. Tais modificações podem envolver outras trocas energética, como a elástica por exemplo. Fluidos com esta característica terão uma viscosidade dependente do tempo e/ou da taxa de cisalhamento com que o fluido esta submetido, também conhecida como viscosidade aparente ( $\eta_{ap}$ ). Fluidos com essas características são chamados de não-Newtonianos. As curvas de fluxo e de viscosidade de um fluido não-Newtoniano não é mais uma reta. Para qualquer valor de  $\dot{\gamma}$  a proporcionalidade entre  $\dot{\gamma} e \tau$  pode ser representada por uma expressão que assemelha-se com a equação (2.2) [47]:

$$\tau = \eta_{ap} \dot{\gamma}, \tag{2.3}$$

Os fluidos não-Newtonianos são classificados em dependente do tempo e independentes do tempo. Os independentes do tempo por sua vez são subclassificados em *pseudoplástico* e *plástico*. Já os dependentes do tempo são subclassificados em *reopético* e *tixotrópico*.

A figura 2.3 ilustra alguns exemplos de curvas de fluxo e viscosidade exibidas por alguns fluidos não-Newtonianos [44]. Na sequência apresentamos uma sucinta descrição de cada caso.



Figura 2.3: Vários tipos de comportamento de fluxo: (1) Newtoniano, (2) Pseudoplástico, (3) Dilatante e (4) Plástico [44].

#### 2.3.1 Fluido Pseudoplástico

Os fluidos que apresentam fluxo pseudoplásticos sofrem uma diminuição da viscosidade decorrente do aumento da taxa de cisalhamento (curva 2, figura 2.3). Tecnicamente isto pode significar que para uma dada força de cisalhamento mais massa pode ser necessária para o fluxo, ou a energia pode estar sendo reduzida para sustentar uma dada taxa de fluxo. Este comportamento reológico recebe o nome de *shear thinning* (diluição de cisalhamento) [44] e é muito explorado pela indústria em geral, uma vez que este efeito está relacionado à espessura e a velocidade de revestimento das tintas em geral. Desta forma, graças à diluição de cisalhamento tintas são pulverizadas por pistolas de ar comprimido, pastas de dente são espremidas para fora de seus tubos e, ainda, maioneses são espalhadas pelo pão. É importante destacar algumas prováveis razões para o efeito de diluição de cisalhamento (figura 2.4).



Figura 2.4: Em cima: Dispersões em repouso. À baixo: fluxo produzido por uma tensão de cisalhamento [44].

Muitas substâncias líquidas consideradas homogêneas são de fato compostas de vários ingredientes: partículas de tamanho irregular, ou gotas de um líquido, são dispersas em outro líquido – como é o caso do cristal líquido liotrópico; ou ainda soluções poliméricas com longas cadeias moleculares embaraçadas e entrelaçadas. O conjunto de todos estes materiais exibe uma ordem interna irregular e, consequentemente, é caracterizada por uma resistência interna de intensidade considerável em oposição ao fluxo, isto é, pela viscosidade.

Com o aumento da taxa de cisalhamento, as partículas como palitos de fósforo em suspensão no líquido tendem a girar, alinhando-se na direção do fluxo. Vários tipos de cadeias moleculares dissolvidas em uma solução podem desembaralhar, estirando e orientandose por si só, paralelas à força direcional. O alinhamento molecular (ou das partículas) permite que as moléculas (ou partículas) deslizem mais facilmente umas sobre as outras. Partículas em forma de esfera podem se deformar adquirindo a forma de um elipsoide, isto é, diminuir o diâmetro por mais tempo. O cisalhamento pode também induzir à quebra das protuberâncias irregulares existentes em agregados de partículas, ajudando com que as partículas desagregadas fluam mais rapidamente através de uma dada tensão de cisalhamento.

Para vários materiais líquidos o efeito da diluição de cisalhamento é reversível – muitas vezes com algum tempo de retardo – isto é, os líquidos readquirem sua alta viscosidade original quando o cisalhamento é lentamente diminuído ou é igualmente cessado: os vários tipos de cadeias moleculares voltam ao seu estado natural de não-orientação, as gotas deformadas retornam à forma de bola e os agregados reformam novamente a configuração Browniana.

Devemos ainda mencionar que a diluição de cisalhamento (ou comportamento de fluxo pseudoplástico destes líquidos) não é uniforme sobre todos os domínios de taxas de cisalhamento: para baixas taxas de cisalhamento o movimento Browniano conserva as moléculas ao acaso não aceitando os efeitos iniciais de orientação, e faz com que os fluídos pseudoplásticos apresentem um comportamento similar ao Newtoniano, possuindo uma dada viscosidade  $\eta_0$  independente da taxa de cisalhamento – comumente chamada de "viscosidade de cisalhamento zero". Para altas taxas de cisalhamento a orientação molecular (ou de partícula) pelo cisalhamento excede o efeito de desorganização do movimento Browniano e a viscosidade tende a aproximar-se assintoticamente de um nível finito constante  $\eta_{\infty}$ , comumente chamada de "viscosidade de cisalhamento, não ocorrerá uma maior diluição de cisalhamento, pois o sistema adquiriu uma perfeita orientação. As regiões de baixas e altas taxas de cisalhamento são chamadas de primeiro e segundo platô Newtoniano, respectivamente (figura 2.5).



Figura 2.5: Dependência da taxa de cisalhamento dos fluídos pseudoplásticos. I  $\longrightarrow$ Primeiro platô Newtoniano: A viscosidade  $\eta_0$  não depende da taxa de cisalhamento. II  $\longrightarrow$  Nesta região a viscosidade diminui como resultado da orientação das partículas. III  $\longrightarrow$  Segundo platô Newtoniano: A viscosidade  $\eta_{\infty}$  permanece constante independente de um aumento adicional de taxa de cisalhamento [44].

Dentre os platôs-Newtonianos existe uma região cuja  $\eta$  depende de  $\dot{\gamma}$ . Nessa região, a  $\eta$  é regida pela **Lei de Potências**, ou **Lei de Oswald deWaele**, que é expressa como

$$\eta = K(\dot{\gamma})^{n-1},\tag{2.4}$$

onde K é chamado de Índice de Consistência e n de Índice de Fluidez. O número n é uma medida de "pseudoplásticidade" do fluido. Se n for igual a 1, a viscosidade fica idêntica a de um fluido Newtoniano. Se n < 1, o fluido é considerado **pseudoplástico**, se n > 1, a viscosidade aumenta com a taxa e diz-se que o fluido é um fluido dilatante.

#### 2.3.2 Fluido Plástico

O comportamento reológico de um fluido plástico pode ser descrito de forma equivalente ao de um fluido pseudoplástico, mas com uma característica especial: o *yield point* [44]. Eles são geralmente dispersões que durante o repouso podem assumir uma configuração em rede, devido às suas forças de ligação intermoleculares/interpartículas (forças polares, forças de Van Der Waals, etc.). Estas forças são capazes de restringir possíveis mudanças posicionais de seus elementos de volume dando à substância uma característica de um corpo sólido, com uma viscosidade infinita. Se as forças externas que atuarem sobre ele, devido à tensão de cisalhamento, forem menores que as forças que dão forma à rede, estas tenderão a deformar tais substâncias sólidas elasticamente. Somente quando estas forças externas forem intensas o suficiente para superar as interações intermoleculares do sistema, ou seja, ultrapassar o limite de tensão de cisalhamento (*yield point*), então a rede colapsa, e seus elementos de volume podem agora mudar de posição irreversivelmente: as substâncias sólidas transformam-se em líquidos fluentes, apresentando uma diminuição em sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, ou seja, apresentam diluição de cisalhamento (curva 4 da figura 2.3).

#### 2.3.3 Fluido Tixotrópico

Este termo descreve um fenômeno reológico de grande importância industrial. Em líquidos pseudoplásticos, a diluição produzida pela influência do aumento do cisalhamento depende principalmente de uma orientação molecular/partícula ou alinhamento na direção do fluxo que ultrapassa a desorganização das moléculas produzidas pelo efeito Browniano. Ao reduzir o cisalhamento esta orientação é perdida, rapidamente retornando à configuração inicial [44].

Plotando a **curva de fluxo** de um líquido não-Newtoniano que não possuía tensão limite, em um processo consecutivo de aumento e redução uniforme da taxa de cisalhamento (*curvas de subida e descida*), existe uma tendência de que as curvas resultantes sejam super-postas, de tal forma que no topo elas se comportem como se estivéssemos vendo uma só curva. Isto é típico para muitas dispersões em que mostram não somente este potencial para orientação, mas também uma interação molecular/partícula dependente do tempo. Esta tendência conduz as ligações criando uma estrutura em rede tri-dimensional a qual é frequentemente chamada de "gel". Em contrapartida estas ligações entre as partículas (ponte de hidrogênio ou ligações iônicas) são relativamente fracas, rompendo-se, fazendo com que a dispersão seja subjetiva ao cisalhamento sobre um período de tempo extenso. Desta forma quando a rede é desestruturada, a viscosidade cai com o tempo de cisalhamento, até que ela assintoticamente alcance o menor nível possível para uma dada taxa de cisalhamento constante.

Um líquido tixotrópico é caracterizado por possuir a capacidade de reorganização da estrutura assim como o gel (figura 2.6), quando a substância é deixada em repouso por um extenso período de tempo. A mudança do gel para o estado de mínima viscosidade para uma dada taxa de cisalhamento é reprodutível qualquer número de vezes. Neste contexto, iogurtes não são reversíveis, isto é, não são tixotrópicos, devido ao fato de sua estrutura orgânica, não se recompor com o fim do cisalhamento.



Figura 2.6: Interação de partículas em uma dispersão tixotrópica [44].

A figura 2.7 descreve a tixotropia na forma gráfica. Comparando as curvas de subida e descida, verifica-se que ambas possuem comportamentos diferentes. A histerese agora encontrada entre essas duas curvas envolve uma área "A" que define a magnitude desta propriedade chamada tixotropia. Esta área tem dimensão de "energia" e está relacionada com o volume das amostras cisalhadas, indicando que a energia é utilizada para quebrar a estrutura tixotrópica.



Figura 2.7: Comportamento reológico de um fluido que apresenta fluxo tixotrópico [44].

$$A = \tau \cdot \dot{\gamma} = \left[ Pa \cdot \frac{1}{s} \right] = \left[ \frac{N}{m^2} \cdot \frac{1}{s} \right] = \left[ \frac{N \cdot m}{s} \cdot \frac{1}{m^3} \right] = \frac{energia}{volume \times tempo}$$
(2.5)

#### 2.3.4 Fluxo Reopéxico

Líquidos com comportamento de fluxo reopéxico, (também conhecido como antitixotrópico) são caracterizados por um aumento de viscosidade relacionado com a duração do cisalhamento [44]. Quando tais líquidos retornam ao repouso, eles recuperam seu nível original de viscosidade (isto é, baixo). Líquidos reopéxicos possuem um ciclo infinito entre o tempo de cisalhamento (relacionado ao aumento de viscosidade) e o tempo de repouso (relacionado à diminuição de viscosidade). Reopexia e tixotropia são propriedades de fluxo opostas. Isto também pode ser visto no sentido da curva de histerese, isto é, quando a curva de subida é posicionada em relação à curva de descida. Líquidos reopéxicos apresentam um sentido anti-horário: A curva de descida volta acima da curva de subida. A tixotropia é um comportamento muito comum para muitos líquidos, entretanto um comportamento de fluxo realmente reopéxico é muito raro de ser encontrado.

## 2.4 Viscosidade em ensaios rotacionais

Certos ensaios reológicos demandam um longo tempo de cisalhamento. Para determinar a viscosidade a partir da translação de duas placas planas e paralelas, como proposto por Newton, as placas teriam que ser muito longas, o que, por sua vez, torna inviável sua realização. Uma variação inteligente do método de Newton é encontrado nos chamados reômetros rotacionais. Em um reômetro rotacional com a geometria cone-placa, uma certa quantidade de amostra acomodada sobre um prato fixo é cisalhada por um sensor de cisalhamento (*spindle*) rotativo com o formato de um cone, como ilustrado na figura 2.8.



Figura 2.8: Ilustração de um *spindle* cônico [44].

Nesta configuração a amostra flui continuamente, sujeita à ação de uma força de cisalhamento que é proporcional ao torque que o *spindle* estará submetido. As linhas de escoamento a que o fluido estará sujeito serão circulares e concêntricas. Por se tratar de um movimento rotacional, o angulo do cone é escolhido de tal modo que em cada ponto sobre o *spindle* a taxa de cisalhamento seja uma constante [44].

## 2.5 Viscoelaticidade

O termo viscoelasticidade é uma propriedade apresentada por fluidos reais que, uma vez impelidos a fluírem pela ação de uma força de cisalhamento, apresentam dois tipos de resposta, a viscosa e a elástica. Do ponto de vista microscópico, durante o escoamento, parte da energia transferida pela força de cisalhamento será dissipada na forma de calor, e parte da energia será armazenada elasticamente. Um polímero fundido pode ser citado como exemplo, uma vez estimulado a fluir, pela ação de uma força de cisalhamento, suas moléculas são desenoveladas e estiradas. Quando o cisalhamento é cessado parte da energia de natureza elástica é devolvida para o sistema [48]. Outro fluido que exibe viscoelasticidade é o sangue. Quando impelido a fluir pelos vasos capilares de nosso corpo tem seus glóbulos brancos estirados [44, 49].



Figura 2.9: Esquema representativo da estrutura molecular de um polímero fundido do tipo gel. Os pontos indicados na figura são nós temporários formados devido ao enovelamento de suas macromoléculas.

Em um ensaio rotacional, o estimulo é aplicado continuamente, impossibilitando que a resposta elástica do material possa ser avaliada. Em um ensaio oscilatório, por sua vez, o fluido é estimulado a fluir devido a ação de uma tensão de cisalhamento periódica do tipo:

$$\tau = \tau_0 \operatorname{sen}(\omega t), \tag{2.6}$$

onde  $\tau_0$  é a tensão máxima e  $\omega t$  é o ângulo varrido pelo *spindle*. A amostra, que está no *gap* entre o prato e o *spindle*, reage à tensão de cisalhamento, produzindo uma deformação  $(\gamma)$ , que também varia sinusoidalmente.

$$\gamma = \gamma_0 \operatorname{sen}(\omega t - \delta) \tag{2.7}$$

A relação de fase ( $\delta$ ) entre a tensão aplicada e a respectiva deformação observada descreve o tipo de resposta viscoelástica do material. Se o fluido de teste se comportar como um sólido elástico ideal, a tensão aplicada e a deformação estarão em fase e  $\delta = 0^{\circ}$ . Se o fluido de teste se comportar como um fluido viscoso ideal, a tensão aplicada e a deformação estarão defasados de  $\delta = 90^{\circ}$ . Para entender fisicamente o conceito, considere uma mola como representante de um sólido ideal. É natural supor que quanto mais a deformamos, mais ela fará uma força resposta para tentar voltar a seu estado natural, ou seja, a força de resposta depende diretamente da deformação. Agora, imagine um objeto mergulhado no seio de um fluído viscoso ideal. Ao movimentarmos este objeto percebemos que quanto mais rápido o deslocamos no fluído, mais ele tenderá a resistir ao movimento, ou seja, a força de resposta depende diretamente da velocidade. Quando consideramos uma senoide para o deslocamento, a velocidade, que é a derivada do deslocamento, passa a ser uma função cosseno, ou seja, os máximos da deformação e da velocidade estão defasados em 90°. Um fluido real não se comporta como um sólido ou um líquido ideal, logo  $0^{\circ} < \delta < 90^{\circ}$ . Desse modo, a partir da constante de fase, podemos verificar se a resposta

reológica de um fluído viscoelástico é mais viscosa ou elástica.

Para descrever o comportamento viscoelástico de um fluído, modelos construídos a partir da combinação apropriada de molas e amortecedores ideais são utilizados. O modelo que combina uma mola e um amortecedor em série é chamado de *modelo de Maxwell*, e é empregado na descrição de um líquido viscoelástico ideal. O modelo que combina uma mola e um amortecedor em paralelo recebe o nome de *modelo de Kelvin-Voigt*, e é empregado na descrição de um sólido viscoelástico ideal. Dependendo das particularidades de cada fluido, para uma descrição mais fiel da sua viscoelasticidade, a combinação destes modelos faz-se necessária. Encontramos no *modelo de Burgers* (Fig. 2.10) a combinação mista de molas e amortecedores [44, 50, 51].



Figura 2.10: Gráficos da tensão e deformação frente ao teste dinâmico segundo o modelo de Burgers [44].

Dentro desse contexto, a resistência total que um fluido real às forças de cisalhamento pode ser separada em duas partes, uma de natureza viscosa e a outra de natureza elástica. Seguindo este raciocínio, seria interessante separar as contribuições de cada uma das naturezas presentes na viscoelasticidade [44,52–55].

Desenvolvendo a equação (2.7) que descreve a deformação, se obtém:

$$\gamma = \gamma_0 \operatorname{sen}(\omega t) \cos \delta - \gamma_0 \cos(\omega t) \operatorname{sen}(\delta).$$
(2.8)

A partir da expressão da equação (2.8), pode-se analisar os casos limite de  $\delta$ , visto que ele esta delimitado no intervalo  $0^{\circ} \leq \delta \leq 90^{\circ}$ .

Se  $\delta = 0^{\circ}$ , a equação (2.8) se reduz à

$$\gamma = \gamma_0 \operatorname{sen}(\omega t). \tag{2.9}$$

Porém se  $\delta = 90^{\circ}$ , a equação (2.8) será reduzida para

$$\gamma = -\gamma_0 \cos(\omega t). \tag{2.10}$$

O que está de acordo com o exposto anteriormente. Não havendo atraso, a amostra será deformada em sincronia com a tensão aplica, como em um sólido ideal. Caso a defasagem seja máxima, o comportamento será equivalente à de um líquido ideal, isso porque em uma amostra viscosa a tensão é proporcional à derivada da deformação em relação ao tempo, resultando assim em uma função do tipo  $\cos(\omega t)$  [44,52–55].

Fundamentados na análise prévia dos limites de  $\delta$ , é possível afirmar que os componentes viscoso e elástico estão presentes na resistência total da amostra, o que leva a definição da **resistência total** como módulo de:

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*}.\tag{2.11}$$

Ao definir  $G^*$  como a razão entre a tensão e a deformação complexas, o que não é atípico, visto que sempre pode-se descrever oscilações através de uma exponencial complexa,  $G^*$  será composto por uma parte real e outra imaginária, da seguinte forma:

$$G^* = G' + iG''. (2.12)$$

 $G^*$  pode ser escrito também na forma polar, apenas trocando a fase  $\delta$  que antes estava em  $\gamma$  para  $\tau$ , já que o atraso na deformação, é equivalente ao adiantamento da tensão, logo:

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = \frac{\tau_0 e^{i\omega t} e^{i\delta}}{\gamma_0 e^{i\omega t}}.$$
(2.13)

Usando a relação de Euler obtemos:

$$G^* = \frac{\tau_0 e^{i\delta}}{\gamma_0} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta).$$
(2.14)

Ao comparar a forma polar com a forma algébrica, chega-se em:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad e \quad G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta.$$
 (2.15)

Analisando de forma qualitativa, quando  $\delta = 0$ ,  $G^* = G'$ , ou seja, quando não há defasagem a única contribuição na resistência do material se restringe à G'. Dessa forma, quando não há defasagem, o comportamento é puramente elástico. Devido à isso, é consistente associar G' à parte elástica, ou melhor, pode-se vinculá-lo ao armazenamento da energia adquirida no cisalhamento, que será recuperada posteriormente. À partir desse argumento, G' recebe o nome de **módulo de armazenamento** [44, 52–55].

Sendo G' referente ao módulo elástico, nada mais lógico que associar G'' à parte viscosa, já que a soma dos dois compõem  $G^*$ . Tal raciocínio não está errado. Quando  $\delta = \pi/2, G^* = G''$ , ou seja, quando a defasagem é máxima, apenas G'' será o responsável pelo comportamento puramente viscoso, como esperado desde o início. Dessa forma G''recebe o nome de **módulo de perda**. Tal nome se deve ao fato de que quando um fluído é puramente viscoso e escoa, a energia usada no escoamento é degradada, pois as forças presentes nesse processo são forças de atrito, que posteriormente será convertida em calor, aumentando à entropia e impossibilitando sua recuperação, logo, essa energia foi "perdida" [44,52–55].

À partir dos módulos de armazenamento e perda, pode-se obter outra relação importante atrelada a capacidade de um material recuperar a energia mecânica adquirida por ele, tal relação é obtida pela razão entre os módulos, e é expressa da seguinte forma:

$$\frac{G''}{G'} = \frac{\operatorname{sen} \delta}{\cos \delta} = \tan \delta.$$
(2.16)

À está relação da-se o nome de **fator de perda** ou *damping*. Perceba que, em um material puramente elástico, G'' é zero, e por conseguinte, a tan  $\delta$  também é zero, o que é esperado, visto que toda energia será armazenada.

De forma semelhante ao  $G^*$ , uma viscosidade complexa,  $\eta^*$ , pode ser definida como:

$$\eta * = \frac{\tau *}{\dot{\gamma *}},\tag{2.17}$$

onde a única mudança em relação a  $G^*$  é que a deformação e trocada pela taxa de cisalhamento. Para se obter  $\dot{\gamma}^*$  basta derivar  $\gamma^*$  com relação ao tempo, ou seja, como estamos discutindo movimentos oscilatórios, as equações referentes ao  $\eta^*$  serão as mesmas que as do  $G^*$  a menos de uma constante multiplicativa  $1/\omega$ . Como

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2},\tag{2.18}$$

então,  $|\eta^*|$  será

$$|\eta^*| = \sqrt{\frac{{G'}^2}{\omega^2} + \frac{{G''}^2}{\omega^2}},$$
(2.19)

onde  $\omega$  é a frequência de oscilação [51].

## 2.6 Viscosidade em Nemáticos

Após a introdução dos conceitos de viscosidade e fluídos não newtonianos, o entendimento de como as propriedades reológicas se apresentam em cristais líquidos na fase nemática pode ser abordado. Devido à anisometria das micelas de um nemático ele apresenta uma viscosidade anisotrópica, ou seja, sua viscosidade muda dependo da direção à qual as micelas estão orientadas enquanto escoam.

A descrição teórica da dinâmica no escoamento de um nemático foi apresentada por Ericksen, Leslie e Parodi, tal teoria é baseada nas equações de movimento de fluídos isotrópicos, mostrando que a energia dissipada no escoamento é caracterizada por seis coeficientes de viscosidade relacionados pelas relações de Onsager-Parodi que verifica a independência apenas de cinco deles [56]. Porém os coeficientes de Leslie-Ericksen não são determinados experimentalmente, mas sim os coeficientes de viscosidade do próprio nemático, que foram obtidos pela primeira vez por Miesowicz em 1946 [23], através de viscosímetros capilares.

No tocante ao aparato experimental utilizado por Miesowicz, é relatado que se tratava de uma placa de vidro suspensa por um braço de uma balança analítica, com um fino fio de vidro, imersa no líquido investigado, realizando oscilações pequenas e muito lentas. O líquido era mantido em um recipiente retangular, que estava posicionado entre os polos de um eletroímã, no qual o campo magnético  $\vec{H}$  formava um ângulo  $\phi$  com a normal da superfície da placa, variando entre 0 e  $\pi/2$ , como ilustrado na figura 2.11 [57].



Figura 2.11: A esquerda da imagem: um corte da visão lateral do aparato, No meio: a placa e as possíveis posições da direção de escoamento em relação ao gradiente de velocidades, A direita: a placa submersa no capilar retangular com  $\vec{H}$  oferecendo diferentes orientações as moléculas, resultando nos coeficientes de viscosidade de Miesowicz [57].

A respeito dos resultados obtidos por Miesowicz, é tido que ao fixar a direção que o nemático irá escoar, e impondo uma orientação sobre o vetor diretor  $\vec{n} = (\theta, \phi)$ , através de forças externas, é encontrado os seguintes casos limite:

- 1. Diretor paralelo ao gradiente de velocidades e perpendicular à direção de escoamento  $(\theta = 0^{\circ}, \phi = 0^{\circ})$ . O coeficiente viscosidade absoluta obtido será  $\eta_1$ .
- 2. Diretor perpendicular ao gradiente de velocidades e está paralelo à direção de escoamento ( $\theta = 0^{\circ}, \phi = 90^{\circ}$ ). O coeficiente viscosidade absoluta obtido será  $\eta_2$ .
- 3. Diretor perpendicular às direções do gradiente de velocidades e escoamento ( $\theta = 90^{\circ}, \phi = 90^{\circ}$ ). O coeficiente de viscosidade absoluta obtido será  $\eta_3$ .



Figura 2.12: Ilustração do comportamento molecular de um cristal líquido nemático com diferentes direções de orientação impostas por um campo elétrico, sendo cisalhado entre duas placas planas e paralelas Miesowicz [57].

Esses coeficientes de viscosidade distintos  $(\eta_1, \eta_2 e \eta_3)$  são denominados coeficientes de Miesowicz. Este comportamento é devido a anisotropia das moléculas do composto, que neste caso apresentavam formas de bastões.

Sobre os coeficientes pode-se dizer que  $\eta_1$  é maior que  $\eta_2$ , ou seja a configuração na qual as moléculas se encontram em  $\eta_1$  dificultam mais o escoamento, enquanto que em  $\eta_3$  a configuração das moléculas facilita o escoamento se aproximando assim da fase isotrópica  $\eta_i$ , quanto a dependência com a temperatura, é observado que na transição de fase a agitação molecular aumenta tornando a troca de momento entre as moléculas mais efetiva, fazendo com que a viscosidade diminua, este comportamento do alinhamento em relação a viscosidade pode ser observado no gráfico da figura 2.13 [5].



Figura 2.13: Gráfico da viscosidade em função da temperatura, indicando os respectivos regimes de  $\eta_1, \eta_2 e \eta_3$  e da viscosidade efetiva Miesowicz [57].

Na ausência de campos eletromagnéticos ("free-flow-conditions"), Jadzyn e colaboradores [39] demonstraram que as flutuações de orientação do diretor, impostas por fatores como o histórico do fluxo, o movimento Browniano e a interação com a parede do porta amostra, tornam a viscosidade do meio efetiva( $\eta_{ef}$ ). Estes autores mostraram ainda neste trabalho que as forças de cisalhamento atuam no sentido de fazer com que o diretor da fase nemática se alinhe paralelamente à direção do gradiente de velocidade ( $\sim \vec{u}$ ), numa configuração compatível com  $\eta_2$  de Miezowicz.

# Capítulo 3

# Materiais e Métodos

## **3.1** Procediemento Experiemental

O uso de métodos experimentais no estudo de um determinado sistema constitui uma etapa importante em qualquer processo de pesquisa científica. Para que tenham validade, os resultados experimentais devem ser precisos e reprodutíveis. A precisão está relacionada com as técnicas utilizadas nas medidas e a reprodutibilidade depende basicamente da condição em que o experimento foi realizado. Particularmente no caso dos cristais líquidos a reprodutibilidade dos experimentos pode ser afetada pela qualidade dos componentes utilizados na preparação da mistura que dá origem à mesofase. Esta parte do trabalho está relacionada com o que foi exposto acima, ou seja, com os métodos empregados para analisar as mesofases liotrópicas discutidas neste trabalho.

#### **3.2** Amostras estudadas

Neste trabalho foram estudadas amostras liotrópicas ternárias e quaternárias, todas apresentando a mesofase nemática calamítica à temperatura ambiente. No caso da amostra ternária, sua concentração (ver tabela 3.1) foi extraída de uma linha no diagrama de fases proposto por Galerne e colaboradores [58](ver figura 3.1). No caso das misturas quartenárias, as concentrações (ver tabela 3.1) foram extraídas da literatura de um trabalho apresentado por Akpinar e colaboradores (Fig. 3.2) [1].

Tabela 3.1: Concentrações molares das misturas ternária e quaternárias. Os Valores foram extraídos da literatura a partir dos trabalhos de Galerne para o sistema ternário [58] e Akpinar [1] para o sistema quaternário.

Mistura	Álcool	$X_{kl}$	$X_{K_2SO_4}$	$X_{\acute{a}lcool}$	$X_{H_2O}$	$X_{D_2O}$	Identificação
Ternária	DeOH	0,0302	-	0,0111	-	$0,\!9587$	KL
Quaternária	DeOH	0,0383	0,006	0,0114	0,9443	-	$N_{10}$
Quaternária	UnDeOH	0,0383	0,006	0,0114	0,9443	-	$N_{11}$
Quaternária	DDeOH	0,0383	$0,\!006$	0,0114	$0,\!9443$	-	$N_{12}$

O surfactante aniônico KL foi sintetizado a partir da neutralização do ácido láurico por hidróxido de potássio em etanol anidro quente, purificado em acetona e submetido à sucessivos processos de recristalização em etanol. O ácido láurico, o hidróxido de potássio, os álcoois e a água pesada  $(D_2O)$  apresentam elevado grau de pureza e foram adquiridos da Sigma Audrich. O  $H_2O$  foi gentilmente cedido pelo Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP), UEM.



Figura 3.1: Diagrama de fase publicado por Galerne e colaboradores [58]. A linha escolhida para nossa amostra ternária foi de 25,6wt%



Figura 3.2: Diagrama de fase publicado por Akpinar e colaboradores [1]. O eixo das abcissas representa o número de carbonos na composição do co-surfactante (álcool) utilizado na amostra.

Na preparação das misturas, as massas dos componentes foram determinadas utilizandose uma balança Mettler Toledo AT 201, com uma precisão de 0,01 mg. As amostras foram preparadas em tubos de ensaio (pyrex), previamente limpos e secos em estufa. Esses tubos possuem tampa de baquelita com proteção de borracha e teflon, o que proporciona uma excelente vedação. O processo de preparação das amostras foi realizado à temperatura ambiente. A partir dos cálculos estequiométricos apropriados, foi introduzida nos tubos de ensaios certa massa de KL. Na sequência, os demais constituintes foram adicionados utilizando-se seringas. Os tubos foram então fechados e selados com parafilme, a fim de evitar a perda do solvente por evaporação e consequente alteração das propriedades do cristal líquido resultante. O processo de homogeneização das amostras foi alcançado após vários ciclos de agitação e centrifugação. Em média, o tempo demandado na homogenização foi de 72 horas.

## 3.3 Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas a partir de diversas técnicas experimentais, dentre elas a microscopia ótica de luz polarizada, a identificação do sinal óptico via conoscopia de Amicy Bertrand, a identificação da birrefringência via compensador de Berek e a determinação dos índices de refração via refratômetro de Abbe. As temperaturas dos pontos de transição foram identificadas com o auxílio de um controlador térmico Instec MK1000 acoplado a platina do microscópio e da técnica de processamento de imagem digital.

#### 3.3.1 Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)

Ao contrário de um líquido isotrópico, quando uma fina camada de cristal líquido é observada entre polarizadores cruzados ela exibe imagens com padrões variados de cores e formas (defeitos). Os defeitos que aparecem na figura 3.3 são interpretados como domínios cujas moléculas encontram-se aleatoriamente orientadas. Suas cores brilhantes surgem devido à sucessivas reflexões sofridas pelas componentes ordinárias e extraordinárias da componente refratada de um determinado feixe de luz polarizada. Neste caso, as várias frentes de onda emergem em fase somando-se construtivamente em diferentes direções, onde o comprimento de onda pode variar por todo o espectro da luz visível [59].



Figura 3.3: Textura exibida por uma fina camada de um cristal líquido nemático observado entre polarizadores cruzados. Ampliação 50x.

O formato destes padrões depende de muitos parâmetros, tais como: espessura das amostras, viscosidade, temperatura, ação de campos externos, etc. Em geral, em uma transição de fase os defeitos sofrem alterações significativas, tendo sua anisotropia relacionada à distribuição de cores e forma dos defeitos. Este fato faz com que a microscopia

óptica de luz polarizada seja muito utilizada na identificação e no estudo das diferentes mesofases líquido-cristalinas, através da observação das diferentes texturas que estas fases podem exibir. [59–61]



Figura 3.4: Representação esquemática do aparato experimental utilizado: a) microscópio óptico de luz polarizada acoplado a uma câmera digital; b) termostatisador. Fig. retirada de [5].

O microscópio óptico de luz polarizada difere do microscópio comum por possuir uma platina circular (graduada e giratória) e dois polarizadores – figura 3.4. O primeiro conhecido como **polarizado**r (P), situa-se logo abaixo da platina e o outro denominado **analisador** (A), localiza-se acima do sistema de lentes da objetiva. Quando estes polarizadores estão cruzados, nenhuma luz é transmitida até a ocular, a menos que exista uma substância opticamente anisotrópica entre o polarizador e o analisador.

As amostras liotrópicas foram introduzidas por sucção em capilares planos (microslides) com  $200\mu m$  de espessura interna, adquiridos da Vitro Dynamics. Depois de preenchidos, os microslides tiveram suas extremidades seladas com parafilme e foram colocadas no interior de um termostatizador eletrônico hot stage Instec modelo MK1000 com precisão de  $\pm 0,01^{\circ}$ C.

#### 3.3.2 Processamento de Imagem Digital

Do ponto de vista microscópico, em uma transição de fases as moléculas de um cristal líquido tem seus graus de liberdade modificados, e consequentemente o padrão de cor e forma das suas texturas é alterado [62]. A técnica do processamento de imagens digitais (PDI) visa associar as modificações na anisotropia da distribuição de de cores dos pixeis que compõe uma textura liquido cristalina a transições de fase. Neste sentido, as texturas de amostras liquido cristalinas, detectadas por uma câmera CCD, é armazenada diretamente em computador na resolução de 1920x1080 pixeis. Um programa *Delphi* é utilizado para calcular os momentos estatísticos das imagens [63]. Neste sentido, considere uma

função bidimensional b(x, y), que representa a intensidade da cor de um dos canais RGB (*red, green and blue*) de um pixel da imagem, variando entre 0 a 255. No nosso caso, escolhemos o canal verde (por ser o mais sensível) para a análise da textura nemática liotrópica. O momento estatístico de ordem zero das cores de um dado canal, também conhecido como valor médio é dado por:

$$M_O(x,y) = \frac{1}{l_x} \frac{1}{l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} b(x,y) dx dy,$$
(3.1)

onde  $l_x \in l_y$  são as extensões da imagem bidimensional.

O momento estatístico de segunda ordem, cuja raiz quadrada é conhecido como desvio quadrático médio, ( $\sigma$ ) das cores de um dado canal RGB da imagem é dado por:

$$M_2(x,y) = \frac{1}{l_x} \frac{1}{l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} [b(x,y) - M_0]^2 dx dy.$$
(3.2)

A técnica foi originalmente proposta por Montruchio [64, 65] para o estudo de transições de fases nemáticas termotrópicas e na sequencia adaptada por Sampaio para sua utilização em cristais líquidos liotrópicos [63]. Desde a sua implementação, a referida técnica tem se mostrado poderosa na identificação de transições de fase de CL. Embora ela não consiga identificar uma determinada mesofase, ela tem sido utilizada como uma técnica auxiliar na caracterização de mesofases termotrópicas e liotrópicas [66]. Ela tem sido utilizada em conjunto com a técnica de calorimetria diferencial de varredura na identificação da transição entre as mesofase SmA e SmC [67]. Também tem sido utilizada na identificação dos sinais ópticos da fase biaxial negativa [68], e na na determinação do passo colestérico [69]. De acordo com Sampaio e colaboradores, uma transição de fases entre nemáticos liotrópicos está associada a valores mínimos de  $\sigma$  [63].

A fim de determinar com precisão as temperaturas de transição de fase exibidas pelas amostras estudadas diversas varreduras térmicas foram realizadas. Em cada varredura as amostras foram fotografadas a partir de uma dada temperatura, sujeitas a uma taxa constante de aquecimento/resfriamento de  $0, 1^{\circ}C/min$ , à intervalos de 60s entre uma foto e outra. A escolha do sentido do ciclo térmico decorre da ordem com que as mesofases  $N_D, N_B \in N_C$  estão dispostas em seus respectivos diagramas de fase. De acordo com a técnica de microscopia óptica de luz polarizada o craquelamento experimentado pela  $N_B$ é mais evidente quando observado na passagem da fase  $N_D$  para a fase  $N_B$ , independentemente do sentido do ciclo térmico adotado. Os processos de captura e determinação dos momentos estatísticos foram realizados por meio de *software* originais, desenvolvidos para esta finalidade em um compilador IDE Delphi.



nagen		r	. <u></u>					
							^	^
)3	70,474837	27,917936	36,442964	16,261374	10,602526	9,2850204	38,8	
04	70,370031	27,834239	36,387229	16,233097	10,586845	9,2644743	38,8	
)5	70,359023	27,841597	36,382568	16,259429	10,575674	9,2720917	38,8	
J6	70,433365	27,921604	36,426617	16,306281	10,606619	9,2999	38,8	
07	70,428565	27,918578	36,443477	16,325907	10,602729	9,3022165	38,8	
08	70,494126	27,926934	36,477086	16,350759	10,629323	9,3115288	38,5	
09	70,567772	27,943003	36,507942	16,378708	10,64948	9,3155143	38,5	
10	70,720422	27,999621	36,590264	16,417722	10,705602	9,3397931	39,0	
11	70,918511	28,118283	36,710547	16,502511	10,761369	9,3809677	39,1	
12	71,080973	28,205322	36,80776	16,553494	10,828011	9,4110424	39,2	
13	71,253655	28,253085	36,897595	16,597131	10,873763	9,4279812	39,3	
	71 482795	28,351496	37,035883	16,665977	10,955644	9,4699643	39,5	-

Figura 3.5: a) Ilustração da tela inicial do *software* de captura de imagens. b) Ilustração da tela de trabalho do software de processamento de imagem digital.

## 3.4 Reologia rotacional e oscilatória

Os ensaios foram realizados em uma plataforma modular Thermo Scientific, modelo Haake Mars II. Este aparato dispõe da tecnologia de *air bearing*, que torna possível a realização de ensaios reológicos rotacionais e oscilatórios com controle da taxa de cisalhamento (*modo CR*), da tensão de cisalhamento (*modo CS*) e da deformação de cisalhamento (*modo CD*). No caso do sistema ternário foram empregados a geometria cone-placa com o sensor de cisalhamento C60/1 Ti (gap entre o cone e a placa de 0,056mm, ângulo do cone de 1° e raio do cone de 30,0 mm). Já no caso das amostras quartenárias foi utilizado o sensor C35/2 Ti (gap de 0,106mm entre o cone e a placa, ângulo do cone de 2° e raio do cone de 17,5 mm). O controle térmico possui precisão de  $\pm 0,01^{\circ}$ C. Nesses ensaios foi utilizado uma peça de teflon sobre o sistema para garantir um ambiente suficientemente úmido nos arredores das amostras, evitando, assim, sua desidratação.



Figura 3.6: Reômetro Haake Mars II utilizado nos ensaios reológicos rotacionais e oscilatórios na configuração *cone-plate*.

#### 3.4.1 Ensaios rotacionais

Os dados da tensão versus a taxa de cisalhamento, a então chamada **curva de fluxo**, foram obtidos no modo rotacional com controle da tensão de cisalhamento no modo CDno intervalo de 0, 1 à 45Pa (curva de subida) em estado estacionário a uma temperatura na qual a respectiva amostra encontra-se na fase  $N_C$ , identificada pela técnicas, de microscopia óptica de luz polarizada e processamento de imagem digital. Nesta configuração a tensão de cisalhamento é aumentada ponto a ponto progressivamente a cada 120s a fim de garantir que o estado estacionário seja alcançado em cada ponto antes da coleta do dado. Na sequência, seguindo o mesmo protocolo da curva de subida, a tensão de cisalhamento é reduzida gradualmente (curva de descida). Neste protocolo, a taxa de cisalhamento é uma consequência da tensão de cisalhamento aplicada. Os valores da viscosidade aparente versus a tensão de cisalhamento, a então chamada **curva de viscosidade**, foram calculados por meio da equação 2.2 à partir da curva de fluxo correspondente.

#### 3.4.2 Ensaios oscilatórios

Os ensaios dinâmicos em função da amplitude de deformação (varredura de amplitude) foram realizados em temperatura e frequência fixas, no modo oscilatório CD e com um intervalo de  $0.01 \le \gamma \le 1$ . Os ensaios dinâmicos em função da frequência (varredura de frequência) foram realizados na mesma temperatura, no modo oscilatório CD a uma amplitude de deformação fixa em  $\gamma = 0.02$ . A obtenção dos módulos de recuperação elástica G' e dissipação G'' como função da temperatura foi realizada no ciclo de aquecimento e resfriamento a uma amplitude de deformação  $\gamma=0.02$  e a uma frequência de 1,0 Hz, ambos mantidos constantes.



Figura 3.7: Ilustração da funções adotadas para as varreduras de a) amplitude de oscilação e b) frequência.

# Capítulo 4

# Resultados e Discussão

## 4.1 Microscopia óptica de Luz Polarizada (MOLP)

O processo de caracterização e identificação das mesofases líquido cristalinas por meio da técnica de MOLP se dá por meio da comparação das texturas exibidas pela amostra com o padrão já descrito na literatura. Todas as amostras estudadas apresentam, em função da temperatura, uma rica sequência de mesofases. As figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 ilustram algumas das texturas exibidas pelas amostras estudadas em diferentes temperaturas. Em todos os casos, o padrão de cor e forma dos defeitos não é uniforme. Ele tem sido descrito na literatura como *schirilen*. Além disso, em cristais líquidos liotrópicos, na ausência de campos eletromagnéticos externos, esse padrão não é estável no tempo, devido a dinâmica de orientação do diretor, impostas por efeitos de superfície.

Na figura 4.1 observa-se uma textura típica da mesofase  $N_D$  liotrópica. Nela, as regiões enegrecidas são um indicativo de que o diretor vai adquirindo progressivamente uma configuração orientacional cada vez mais homeotrópica. Tal configuração do diretor é modificada na transição  $N_D - N_B$  (Fig. 4.2), evidenciado pelo craqueamento abrupto da textura, que por sua vez modifica os defeitos e a distribuição de cores da textura. Na fase  $N_C$ , os defeitos tendem novamente a desaparecer. A distribuição das cores das texturas tende novamente a ser uniformizada. Os tons monocromáticos característicos da fase  $N_D$  dão lugar a um textura colorida de tonalidades vivas a medida que o diretor evolui para uma configuração planar. As transições de fase  $N_D - N_B$  e  $N_B - N_C$  marcam esta transformação nas cores das texturas, acompanhada, inclusive, no eixo óptico do sistema [70].



Figura 4.1: Textura liquido cristalina exibida quando no domínio da fase ${\cal N}_D$ liotrópica.



Figura 4.2: Textura liquido cristalina exibida na temperatura de transição de fases  $N_D-N_B$  liotrópica.



Figura 4.3: Textura liquido cristalina exibida na temperatura de transição de fases  $N_B-N_C$ liotrópica.



Figura 4.4: Textura liquido cristalina exibida no domínio da fase ${\cal N}_C$ liotrópica.

### 4.2 Processamento de imagem digital

O comportamento do desvio quadrático médio ( $\sigma$ ), frente a temperatura, calculados à partir das diferentes tonalidades de cor do canal verde das texturas, do sistemas em estudo, é ilustrado na figura 4.5. A luz do que foi discutido na seção 3.3.2, as transições de fase  $I_{RE} - N_D$ ,  $N_D - N_B$ ,  $N_B - N_C$ ,  $N_C - I$ ,  $N_C - 2P$  e 2P - C são identificadas por meio de linhas verticais.

Na figura 4.5(a) (sistema ternário, amostra KL) percebemos que as temperaturas de transição de fases, aqui reportadas, são coerentes com as previstas no diagrama de Galerne e colaboradores para uma concentração de 25,6*wt* de KL (Fig. 3.1) [58], no qual a fase  $N_B$  encontra-se limitada pelas fases  $N_D$  e  $N_C$ . Nesta amostra, o domínio da fase  $N_C$  ficou compreendido no intervalo de temperaturas  $21^{\circ}C < T < 43^{\circ}C$ .

No caso das amostras do sistema quaternário, as temperaturas de transição de fases, aqui ilustradas por meio das figuras 4.5(b), 4.5(c) e 4.5(d), concordam com o diagrama proposto por Akpinar (fig. 3.2). Além disso é importante salientar que, embora ambos os sistemas apresentem a rica sequência de mesofases nemáticas proposta originalmente por Saupe, as amostras do sistema quaternário apresentam as mesofases  $N_D$  e  $N_C$  numa ordem inversa quando comparadas a sequencia descritas no diagrama de Galerne. No caso da amostra  $N_{10}$ , o domínio de existência da mesofase  $N_C$  ficou compreendido ao intervalo de temperaturas  $6^{\circ}C < T < 13^{\circ}C$ . A amostra  $N_{11}$  apresentou a fase  $N_C$  no intervalo de temperaturas  $12^{\circ}C < T < 27^{\circ}C$ . E por sua vez, a amostra  $N_{12}$  apresentou a fase  $N_C$  no intervalo de temperaturas  $12^{\circ}C < T < 34^{\circ}C$ .

Os resultado aqui reportados para as amostras  $N_{10}$ ,  $N_{11}$  e  $N_{12}$  também evidenciam que o aumento do número de átomos de carbono na cadeia alquila dos alcoóis diminui o domínio da fase biaxial. De acordo com Akpinar e colaboradores, nestes casos as moléculas do co-surfactante tem uma probabilidade maior de serem encontradas na parte curva da micela, favorecendo a formação da fase  $N_C$  em detrimento das fases  $N_B$  e  $N_D$  [1].

Perceba que em todos os casos, no meio do domínio da mesofase  $N_B$ , os valores de  $\sigma$  alcançam um máximo. Embora não seja o foco deste trabalho, é importante salientar que na literatura existem trabalhos importantes indicando que uma fase nemática biaxial liotrópica, limitada por duas fases uniaxiais distintas, possui em seu domínio regiões com sinais ópticos distintos [68]. No entanto, esta questão ainda está em aberto na literatura, tendo em vista que a mudança do sinal óptico da fase biaxial está intimamente ligado à questão da forma da micela.



Figura 4.5: Desvio padrão do canal verde para a) KL, b)  $N_{10}$ , c)  $N_{11}$  e d)  $N_{12}$ . É importante salientar que a taxa de variação da temperatura foi de  $0, 1^{\circ}C/\min$ , o que representa a distância entre dois pontos no gráfico. As linhas pontilhadas indicam as mudanças de fase.

## 4.3 Reologia

#### 4.3.1 Ensaios Rotacionais

A figura 4.6 ilustra as curvas de fluxo exibidas pelas amostras líquido cristalinas estudadas. Todas foram obtidas no modo rotacional com controle de tensão de cisalhamento (modo CS). A figura 4.6(a) descreve a curva de fluxo exibida amostra do sistema ternário (amostra KL), obtida a temperatura de 25,0°C. Nas figuras 4.6(b), 4.6(c) e 4.6(d), são ilustrados as curvas de fluxo apresentada pelas amostras do sistema quaternário  $N_{10}$ ,  $N_{11}$ e  $N_{12}$ , obtidas a temperatura de 13,0°C, 20,0°C e 20,0°C, respectivamente.

A escolha das temperaturas decorre da necessidade de que as amostras fossem avaliadas no domínio da fase  $N_C$ . Considerando as características particulares de cada amostra, a escolha de temperaturas diferentes fez-se necessária. É fato notório que a temperatura é um parâmetro significativo nos valores da viscosidade de qualquer fluido, inclusive um nemático liotrópico [71]. Neste sentido, uma comparação direta entre os valores de viscosidades apresentados pelas diferentes amostras não é realizada. O foco das discussões estará centrado na influencia da tensão de cisalhamento nas características reológicas da fase nemática liotrópica  $N_C$ , levando-se em conta a orientação das micelas e o tamanho da cadeia alquílica dos alcoóis empregados como co-surfactante; fatores pouco influenciados pela pouca variação de temperatura aqui reportada entre algumas das curvas de fluxo.

Percebe-se, na curva de fluxo 4.6(a), que a correlação entre a tensão e a taxa de cisalhamento é quase linear para a amostra KL do sistema ternário, revelando um comportamento reológico fracamente não-Newtoniano, em conformidade com o reportado por Risi e colaboradores [42]. Além disso, no que diz respeito a sobreposição das curvas de subida e descida, percebe-se uma fraca histerese.

Por definição, a partir da equação 2.3, a viscosidade aparente de um fluido não-Newtoniano é dada pela tangente da curva de fluxo para uma dada taxa de cisalhamento. Nesse sentido, esta fraca histerese é um indicativo de que os valores de viscosidade aparente, registrados na curva de descida, são menores do que os de subida, para taxas de cisalhamento menores que  $10s^{-1}$ . Tradicionalmente, se a amostra não está sofrendo transformações de natureza físico química, como evaporação por exemplo, esta histerese é um indicativo de que a viscosidade da amostra apresenta certo grau de dependência com o tempo de cisalhamento, ou seja, a amostra exibiu uma fraca tixotropia.

Em uma comparação direta entre a curva de fluxo exibida pela amostra KL com as curvas de fluxo exibidas pelas amostras  $N_{10}$ ,  $N_{11}$  e  $N_{12}$  (Fig. 4.6(b), 4.6(c) e 4.6(d)), percebe-se que elas são relativamente diferentes. As curvas de fluxo das amostras do sistema quaternário são menos lineares do que a apresentada pela do sistema ternário. Do ponto de vista reológico, esta não linearidade reflete um certo grau de não-Newtoneidade no comportamento de fluxo, que pode ser quantificada por meio do índice de fluidez (n)descrito na Lei de Potências de Ostwald de Waele (Eq. 2.4). De acordo com a lei de potências, o índice de fluidez (n) define o grau de não-Newtoneidade de um escoamento. Um índice de fluidez n = 1 indica um escoamento Newtoniano e n < 1 não-Newtoniano. Pode-se ver na tabela 4.1 os índices de consistência e fluidez apresentados pelas amostras em estudo. Nela percebemos que o menor valor de n foi apresentado pela amostra  $N_{12}$ .

Identificação	K (subida)	K (descida)	n (subida)	n (descida)
KL	$121,46 \pm 1,55$	$114,\!64 \pm 1,\!32$	$0,96 \pm 0,01$	$0,97\ \pm 0,01$
$N_{10}$	$303,\!36\pm7,\!596$	$135,\!28 \pm 3,\!84$	$0,\!62 \pm 0,\!02$	$0{,}89\pm0{,}01$
$N_{11}$	$207,\!41 \pm 7,\!59$	$155,\!45 \pm 2,\!24$	$0{,}82\pm0{,}01$	$0{,}89\pm0{,}01$
$N_{12}$	$323,\!76\pm10,\!03$	$114,72 \pm 3,38$	$0{,}53\pm0{,}02$	$0{,}86\pm0{,}01$

Tabela 4.1: Valores de K (índice de consistência) e n (índice de fluidez) para as curvas de subida e descida.

Nesta mesma comparação, percebe-se um comportamento tixotrópico mais acentuado nas amostras do sistema quaternário, sendo a maior tixotropia apresentada pela amostra  $N_{12}$ . A tixotropia é um parâmetro reológico que pode estar relacionada tanto a mudanças estruturais do meio, como as que ocorrem em polímeros fundidos, como a mudanças orientacionais, indicando, por exemplo, que mais energia proveniente do cisalhamento foi gasta na orientação do meio. Para uma melhor compreensão a respeito da origem desa tixotropia, uma análise sistemática a respeito dos parâmetros viscoelásticos exibidos pelo meio nemático faz-se necessária.



Figura 4.6: Curvas de fluxo das amostras a) KL, b)  $N_{10}$ , c)  $N_{11}$  e d)  $N_{12}$ .

Encontramos, na figura 4.7, o comportamento da viscosidade efetiva, das amostras liquido cristalinas estudadas, como função da tensão de cisalhamento aplicada. As então chamadas curvas de viscosidade foram calculadas a partir das curvas de fluxo por meio da equação (2.3), no intervalo  $0, 1Pa < \tau < 45Pa$ . A figura 4.7(a) ilustra a curva de

viscosidade exibida pela amostra KL do sistema ternário. Nela observa-se uma pequena variação nos valores de viscosidade no range de tensões aplicadas (115,  $7mPa.s < \eta < 91, 2mPa.s$ ). Convém lembrar que a taxa de cisalhamento, experimentada pela amostra, é uma consequência da tensão de cisalhamento aplicada. Sendo a viscosidade o coeficiente de proporcionalidade entre estas duas grandeza. Do ponto de vista reológico, a diminuição de viscosidade decorrente do aumento de cisalhamento recebe o nome de *shear thinning*, e ele é exibido principalmente por um fluido não-Newtoniano pseudoplástico. Dentro deste contexto é correto afirmar que essa amostra exibiu um fraco *shear thinning*, podendo ser classificado como um fraco-pseudoplastico [42]. As figuras 4.7(b), 4.7(c) e 4.7(d) trazem as curvas de fluxo exibidas pelas amostras  $N_{10}$ ,  $N_{11} \in N_{12}$  do sistema quaternário no mesmo range de tensões de cisalhamento. Nesse sistema todas as amostras experimentaram um forte *shear thinning*, sendo que a máxima variação de viscosidade é encontrada na amostra  $n_{12}$  (491,  $6mPa.s < \eta < 35, 9mPa.s$ ). Outro fato que chama a atenção está relacionado ao fato de que para  $\tau < 5, 0Pa$  uma forte tixotropia é observada, ou seja, no limite de baixas tensões de cisalhamento, os formatos das curvas de subida e descida são diferentes.



Figura 4.7: Curvas de viscosidade das amostras a) KL, b)  $N_{10}$ , c)  $N_{11}$  e d) $N_{12}$ .

A forma da curva de descida se assemelha a reportada por por Salili e colaboradores na descrição do comportamento reológico da nova fase nemática termotrópica *twist-bend* [2]. De acordo com estes autores, uma tensão miníma de orientação ( $\tau_o$ ) foi observada. Abaixo dessa tensão a viscosidade do nemático *twist-bend* independe da tensão aplicada, como em um fluido Newtoniano. Acima desta tensão o aumento da tensão de cisalhamento tende a superar as flutuações de orientação do diretor decorrentes do movimento Browniano, fazendo com que as moléculas do meio nemático ganhe orientação, evoluindo para uma configuração de alinhamento uniforme e planar. Em se tratando das nossas amostras, não é difícil perceber, nas curvas de descida, a existência de plato Newtoniano, para tensões menores que 1,0Pa.

Não podemos perder de vista o fato de que estamos aumentando progressivamente a tensão de cisalhamento a fim de promover o escoamento em um meio anisotrópico. Além disso, devemos lembrar de que, na ausência de campos eletromagnéticos (*free flow conditions*), a viscosidade efetiva de um cristal liquido nemático termotrópico converge para um dos coeficientes anisotrópicos de viscosidade de Miesowicz ( $\eta_2$ ) [39]. Dentro desta perspectiva, a assimetria das curvas de subida e descida é um fator revelador.

Quado no repouso, a viscosidade do nemático liotrópico é efetiva. A ausência de campos eletromagnéticos garante que o sistema não esteja numa configuração de alinhamento uniforme. O aumento da tensão de cisalhamento estimula o escoamento, uma taxa de cisalhamento é então observada. Nestas condições, algumas das micelas do meio nemático tendem ao tombamento [42]. Este fenômeno prejudica o escoamento livre das micelas em meio ao solvente. Uma grande viscosidade é observada. A medida que a tensão de cisalhamento ultrapassa a tensão de cisalhamento miníma  $\tau_o$  descrita por Salili, estes efeitos de tombamento desaparecem, e as micelas tendem a ter seu eixo maior alinhados à direção do escoamento (4.8). No caso dos ensaios rotacionais, as linhais de escoamento podem ser representadas por meio de linhas circulares e concêntricas ao spindle. A partir deste momento a viscosidade continua a cair em virtude do aumento da tensão de cisalhamento, porém com uma taxa menor, a medida que o diretor da fase nemática tende a assumir uma configuração de alinhamento uniforme e planar. Na perspectiva de Jadzyn, neste momento a viscosidade efetiva, apresentada pela amostra, agora é anisotrópica, com um comportamento que se assemelha ao segundo coeficiente de viscosidade de Miesowicz  $\eta_2$ .



Figura 4.8: Ilustração do movimento feito pelo *spindle*. As micelas, devido ao fluxo, alinham-se, formando círculos concêntricos.

A curva de descia colabora com a hipótese descrita acima. A uma tensão de cisalhamento  $\tau = 45,0Pa$  a taxa de cisalhamento experimentada pela amostra é elevada  $(\dot{\gamma} \sim 1000s^{-1})$ . Nestas condições, embora a tendencia que queda da curva seja um indicativo de que a amostra ainda não alcançou a configuração de alinhamento uniforme, a ausência de tombamentos é um indicativo de que a amostra encontra-se numa configuração de ordenamento muito superior que a observada no início do cisalhamento. Com a redução progressiva da tensão de cisalhamento percebe-se, no regime de altas tensões de cisalhamento ( $20, 0Pa < \tau < 45Pa$ ), a sobreposição da curva de descida em relação a curva de subida. Esta sobreposição é sinônimo de reversibilidade, ou seja, está se comportando como um fluido pseudoplástico. Neste domínio de tensões percebemos a influencia do movimento browniano nas flutuações de orientação do diretor. O plato Newtoniano observado no regime de pequenas tensões é um indicativo de que a redução da tensão de cisalhamento fez com que a viscosidade do meio nemático voltasse a apresentar novamente um comportamento efetivo.

A diferença nos valores de viscosidade neste regime de tensões pode estar associada a ausência de tombamentos neste novo regime de escoamento. Esta hipótese é coerente com a ideia de que um pouco do ordenamento ganho no regime de elevadas tensões foi preservado. Este comportamento foi mais evidenciado nas amostras do sistema quaternário, em especial a  $N_{12}$ , quem tem o maior número de carbonos na cadeia alquila do álcool. Considerando que alcoóis de maior comprimento molecular apresentam uma probabilidade maior de serem concentrados na parte curva das micelas, a formação da fase  $N_C$  é favorecida [1]. Entendemos que este resultado possa estar correlacionado a forma das micelas, no sentido de que micelas maiores tendem a experimentar maiores variações de viscosidade decorrentes do aumento da tensão de cisalhamento.

#### 4.3.2 Ensaios Oscilatórios

As curvas de fluxo e viscosidade, descritas nas seções anteriores, mostraram que a viscosidade do meio nemático apresenta um comportamento tixotrópico. A causa desta tixotropia pode ser de natureza estrutural ou orientacional. Modificações estruturais estão fortemente correlacionadas aos parâmetros viscoelásticos [72]. Sampaio e colaboradores demonstraram experimentalmente que uma fase lamelar liotrópica exibe forte tixotropia. A mesofase lamelar possui ordem estrutural. Ela é formada por longas bicamadas de surfactante separadas por camadas do solvente conhecidas como lamelas (Fig.4.9(a) e Fig. 4.9(b)). De acordo com os autores, a ação das forças de cisalhamento promove o estiramento e a quebra das lamelas. Neste processo, a viscosidade do meio diminui. A tixotropia apresentada estará relacionada, em parte, à energia necessária para quebrar os longos planos lamelares (Fig. 4.9(c)). As transformações estruturais experimentadas pela fase lamelar são evidenciadas por apresentarem uma resposta elástica (definida pelos módulo de recuperação elástica - G') mais acentuada do que a resposta plástica (definido pelo módulo de recuperação viscoso - G") e por apresentar um domínio viscoelástico linear (Fig. 4.9(d) e Fig. 4.9 (e)). Neste trabalho, pretende-se demonstrar que a tixotropia observadas nas curvas de fluxo da mesofase liotrópica  $N_C$  decorre de fenômenos de natureza orientacional e não estrutural.



Figura 4.9: Adaptadas da referência [72]. (a) Representação dos planos lamelares. (b) Textura característica da mesofase lamelar. (c) Curva de fluxo. (d) Varredura de amplitude, realçando um domínio viscoelástico linear. (e) Varredura de frequência, salientando G' > G" em todo espectro de analise.

A figura 4.10 ilustra os valores de  $G' \in G$ " como função da amplitude de deformação  $\gamma$ , exibidos pelas amostras estudadas neste trabalho. As então chamadas de varreduras de amplitude foram realizados no modo oscilatório CD, com frequência constante de 1,0Hz, no intervalo  $0,01 \leq \gamma \leq 1,0$ . Todas as varreduras foram realizadas na ausência de pré-cisalhamento, no domínio da fase  $N_C$  e nas mesmas temperaturas em que foram realizadas as curvas de fluxo. Percebe-se em cada caso e em todo domínio avaliado que os valores de  $G' \in G''$  são estáveis. Em nenhum momento G' ultrapassa G'', indicando completa ausência de domínio viscoelástico linear. Nessas condições é correto afirmar que o comportamento da amostra é essencialmente viscoso.

Os valores de G' e G'' foram obtidos em função da frequência de oscilação (f), no intervalo  $0,01Hz \leq f \leq 10,0Hz$ , e estão ilustrados na figura 4.11. As então chamadas varreduras de frequência foram realizadas a uma amplitude de deformação constante  $(\gamma = 0,02)$ , nas mesmas temperaturas em que foram realizadas as curvas de fluxo. Em todos os casos, para frequências menores que 3,0Hz, observa-se que tanto G' como G'' crescem linearmente com o aumento da frequência. Nesta região G' < G'', de modo que é correto afirmar que o comportamento reológico apresentado pelas amostras é essencialmente viscoso. Acima dessa frequência, percebe-se que tanto G' como G'' exibem um comportamento irregular. Em um ensaio oscilatório, o *spindle* oscila harmonicamente



Figura 4.10: Varredura de amplitude das amostras a) KL, b)  $N_{10}$ , c)  $N_{11}$  e d)  $N_{12}$ .

girando hora no sentido horário e hora no sentido anti-horário. Para baixas frequências, as micelas da suspensão nemática conseguem acompanhar esta inversão no sentido da perturbação. Para frequências mais elevadas o mesmo não ocorre e o sistema passa a se comportar essencialmente como um sólido. Esta resposta à frequência decorre da característica orientacional do meio nemático.

O comportamento dos parâmetros viscoelásticos  $G' \in G$ " frente a temperatura temperatura é ilustrado na figura 4.12. As então chamadas varreduras térmicas foram obtidas no ciclo de resfriamento de 25,0°C a 2,0°C, a uma taxa de resfriamento constante de 1,0°C/min, mantendo-se constante a amplitude de deformação ( $\gamma = 0,02$ ) e a frequência de oscilação (f = 1,0Hz). Considerando que no range de temperatura investigado as temperaturas de transição de fase, determinadas a partir da técnica de processamento de imagem digital, são aqui identificadas por meio de linhas verticais tracejadas.

No sistema ternário, figura 4.12(a), pode-se constatar que em todas as mesofases líquido cristalina G" tem valores muito maiores do que G', ou seja, a amostra é predominantemente mais viscosa do que elástica ( $\sim 10^1$  de diferença). Isso nos demonstra que a pequena tixotropia evidenciada na figura 4.6(a) não tem origem estrutural. No entanto, conforme a temperatura é diminuída entramos na fase  $I_{RE}$  e os valores de G' e G" não sofrem alterações por um intervalo de 3,0°C, em seguida é possível notar uma rápida subida das componentes G' e G", indicando que a baixa temperatura existe uma transição de fase não identificada no diagrama de Galerne. As características reológicas desta fase estão sendo objeto de estudo.



Figura 4.11: Varredura de frequência das amostras a) KL, b)  $N_{10}$ , c)  $N_{11}$  e d)  $N_{12}$ .

No sistema quaternário, figura 4.12(b), 4.12(c) e 4.12(d), semelhantemente ao ternário, a componente de dissipação de energia G" também se mantém predominante com relação a componente elástica G" durante toda as mesofases liquido cristalinas. Isso demonstra que estas amostras são de fato fluidos predominantemente viscosos e que sua tixotropia não decorre de mudanças estruturais do meio nemático.



Figura 4.12: Varredura térmica de  $G' \in G''$  das amostras a) KL, b)  $N_{10}$ , c)  $N_{11} \in d$ )  $N_{12}$ . A viscosidade complexa é representada pela curva em asterisco.

# Capítulo 5

# Conclusão

Neste trabalho foi realizado um estudo reológico em torno da influencia do comprimento da molécula do co-surfactante álcool no comportamento reológico da mesofase  $N_C$ . Para tal finalidade, ensaios reológicos rotacionais e oscilatórios foram realizados no domínio da fase  $N_C$  em misturas liotrópicas ternárias e quaternárias envolvendo KL, N - OH(com N variando de 10 até 12),  $K_2SO_4$  e  $H_2O$ . Os resultados mostraram que o comportamento reológico da fase  $N_C$  de misturas liotrópicas do sistema ternário é fracamente não-Newtoniano, com índice de fluidez n = 0,96. No caso do sistema quaternário o comportamento reológico exibido pela fase  $N_C$  é não-Newtoniano, coerente a de um fluido pseudoplástico com índice de fluidez n = 0,62, n = 0,82 e n = 0,62, exibidos pelas amostras  $N_{10}$ ,  $N_{11}$  e  $N_{12}$  respectivamente.

O comportamento tixotrópico foi observado em todas as amostras. Uma análise sistemática dos parâmetros viscoelásticos do meio demonstraram que a causa desta tixotropia é de natureza orientacional. A tixotropia apresentada pela mesofase  $N_C$  está relacionada à energia necessária para promover a orientação das micelas, superando as flutuações orientacionais do diretor nemático decorrentes do movimento browniano. Uma comparação entre as diferentes curvas de fluxo mostraram que o aumento do número de carbonos na cadeia alquila dos alcoóis utilizados tende a maximizar esta tixotropia.

Neste sentido, a influência da tensão de cisalhamento no comportamento da viscosidade efetiva do meio também foi avaliada. Os resultados são coerentes com os resultados de Salili e colaboradores, e indicam a possibilidade da existência de uma tensão miníma de orientação do meio nemático ( $\tau_o$ ) [2]. Eles concordam com os trabalhos de Akpinar [1], no sentido de que alcoóis com cadeias longas tem maior probabilidade de serem encontrados na parte curva da micela favorecendo a formação da fase  $N_C$ , e consequentemente tornando  $\tau_o$  mais evidente.

# **Referências Bibliográficas**

- E. Akpinar, D. Reis, and A. M. Figueiredo, "Effect of alkyl chain length of alcohols on nematic uniaxial-to-biaxial phase transitions in a potassium laurate/alcohol/k2so4/water lyotropic mixture," *Liquid Crystals*, vol. 39, no. 7, pp. 881– 888, 2012.
- [2] S. M. Salili, C. Kim, S. Sprunt, J. Gleeson, O. Parri, and A. Jákli, "Flow properties of a twist-bend nematic liquid crystal," *RSC Advances*, vol. 4, no. 101, pp. 57419–57423, 2014.
- [3] T. Sluckin, Fluídos Fora da Lei, A história dos cristais líquidos: de curiosidade a tecnologia, vol. 1. 2007.
- [4] L. M. Blinov, Structure and properties of liquid crystals, vol. 123. Springer Science & Business Media, 2010.
- [5] A. Sampaio, Estudos de Parâmetros Ópticos em Fases Nemáticas Liotrópicas e Reológicos nas Fases Nemática, Colestérica e 'Blue Phase'Termotrópicas. PhD thesis, Tese, Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- [6] J. L. Silva, Viscosidade em cristais líquidos: Uma aproximação geometrica para os coeficientes de Leslie. PhD thesis, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.
- [7] B. F. Oliveira, Estudo numérico da formação e dinâmica de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos. PhD thesis, Centro de Ciências exatas e da natureza-Universidade Federal da Paraiba, João Pessoa, 2012.
- [8] A. M. F. Neto, S. R. Salinas, et al., The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties, vol. 62. Oxford University Press on Demand, 2005.
- M. Alcantara, "Deuterium nmr, induced and intrinsic cholesteric lyomesophases," Master's thesis, 1982.
- [10] E. Ambrose and A. Elliott, "The structure of synthetic polypeptides. ii. investigation with polarized infra-red spectroscopy," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 205, no. 1080, pp. 47–60, 1951.
- [11] V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios, and F. Husson, "La structure des colloïdes d'association. i. les phases liquide-cristallines des systèmes amphiphile-eau," Acta Crystallographica, vol. 13, no. 8, pp. 660–667, 1960.
- [12] T. J. Lawson, K. D; Flautt Am. Chem. Soc., vol. 89, p. 5489, 1967.

- [13] L. T. A. S. Radley, K.; Reeves J. Phys. Chem., vol. 80, p. 174, 1976.
- [14] J. Charvolin and E. T. Levelut, A. M.and Samulski Phys. Lett., vol. 40, p. 587, 1979.
- [15] L. Yu and A. Saupe, "Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures," *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 12, p. 1000, 1980.
- [16] A. M. Neto, L. Liebért, and Y. Galerne, "Cholesterization of a biaxial nematic lyomesophase studied by x-ray diffraction and optical microscopy," J. Phys. Chem., vol. 89, no. 18.
- [17] R. Montecinos, H. Ahumada, R. Araya-Maturana, A. Olea, and B. E. Weiss-Lopez J. Colloid Interface Sci, vol. 316.
- [18] R. Zana Adv. Colloid Interface Sci., vol. 57.
- [19] K. Hayase and S. Hayano Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 50.
- [20] C. Treiner J. Colloid Interface Sci., vol. 93.
- [21] M. Miesowicz and M. Jezewski *Phys.*, vol. 36, p. 107, 1935.
- [22] M. W. Newfeld *Phys. Z.*, vol. 14, p. 645, 1913.
- [23] M. Miesowicz, "The three coefficients of viscosity of anisotropic liquids," Nature, vol. 158, no. 4001, p. 27, 1946.
- [24] G. Quincke Wied. Ann., vol. 1, p. 62, 1897.
- [25] S. Sarman, "Microscopic theory of liquid crystal rheology," The Journal of Chemical Physics, vol. 103, no. 1, pp. 393–416, 1995.
- [26] A. D. Rey and T. Tsuji, "Recent advances in theoretical liquid crystal rheology," Macromolecular Theory and Simulations, vol. 7, no. 6, pp. 623–639, 1998.
- [27] J. Fan, F. Liu, and Z. Wang, "Shear rheology and in-vitro release kinetic study of apigenin from lyotropic liquid crystal," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 497, no. 1–2, pp. 248–254, 2016.
- [28] M. Doi and S. F. Edwards, "The theory of polymer dynamics," Oxford University Press, 1986.
- [29] M. Doi and S. F. Edwards J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, vol. 74, p. 560, 1978.
- [30] M. Doi and S. F. Edwards J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, vol. 74, p. 918, 1978.
- [31] M. Doi and S. F. Edwards J. Phys. Soc. Jpn, vol. 52, p. 3486, 1983.
- [32] M. Doi and S. F. Edwards J. Phys. Soc. Jpn, vol. 53, p. 1031, 1984.
- [33] M. A. Osipov and Z. N. Terentjev *Phys. Sci*, vol. 44, p. 785, 1989.
- [34] M. A. Osipov and Z. N. Terentjev Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 198, p. 429, 1991.
- [35] M. A. Osipov and Z. N. Terentjev Nuovo Cimento, vol. 12, p. 1223, 1990.

- [36] R. G. Larson, "The structure and rheology of complex fluids," Oxford University Press., 1999.
- [37] D. Baalss and S. Hess Phys. Rev. Lett., vol. 57, p. 86, 1986.
- [38] D. Baalss and S. Hess Z. Naturforsch Teil A, vol. 43, p. 662, 1988.
- [39] J. Jadzyn and G. Czechowski, "The shear viscosity minimum of freely flowing nematic liquid crystals," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, no. 12, p. L261, 2001.
- [40] M. R. Alcantara and J. A. Vanin, "Rheological properties of lyotropic liquid crystal," *Colloids and Surfaces*, vol. 97, no. 2, pp. 151–156, 1994.
- [41] P. R. G. S. M. A. Sampaio, A. R.; Fernandez Mol. Cryst. and Liq. Cryst., vol. 359.
- [42] C. L. Risi, A. F. Neto, P. R. Fernandes, A. R. Sampaio, E. Akpinar, and M. B. L. Santos, "Shear viscosity and rheology of ternary and quaternary lyotropic liquid crystals in discotic and calamitic nematic phases," *Rheologica Acta*, vol. 54, no. 6, pp. 529–543, 2015.
- [43] P. Sherman *et al.*, "Industrial rheology with particular reference to foods, pharmaceuticals, and cosmetics.," *Industrial rheology with particular reference to foods, pharmaceuticals, and cosmetics.*, 1970.
- [44] G. Schramm, A practical approach to rheology and rheometry. Haake Karlsruhe, 1994.
- [45] J. Poiseuille Compt. Rend. 112,, 1841.
- [46] G. G. Stokes Trans. Cambridge Phil. Soc., 8, 287, 1849.
- [47] A. G. Fredrickson, Principles and applications of rheology. Prentice-Hall, 1964.
- [48] M. Bretas and A. D. Rosario, *Reologia de polímeros fundidos*. Edufscar, 2006.
- [49] G. Barra and A. de Processos, "4, fundamentos de reologia de materiais poliméricos," Apostila de processos, PEC-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil-nível Mestrado Acadêmico, Universidade de Pernambuco, 2004.
- [50] G. J. d. R. Pereira, *Reologia de fluidos complexos*. PhD thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2010.
- [51] H. A. Barnes, A handbook of elementary rheology. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics Aberystwyth, 2000.
- [52] S. N. Cassu, M. I. Felisberti, et al., "Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas," Química nova, 2005.
- [53] R. M. d. Oliveira *et al.*, "Compósito de poliuretano elastomérico reforçado com fibra de juta: estudo das propriedades dinâmico-mecânicas e viscoelásticas," 2013.
- [54] S. V. Canevarolo Jr et al., Técnicas de caracterização de polímeros, vol. 430. 2004.
- [55] L. Akcelrud, Fundamentos da ciência dos polímeros. Editora Manole Ltda, 2007.

- [56] J. L. C. Silva, Viscosidade em cristais líquidos : uma aproximação geométrica para os coeficientes de Leslie. PhD thesis, Universidade Estadual de Londrina, 2012.
- [57] M. Miesowicz, "Liquid crystals in my memories and now—the role of anisotropic viscosity in liquid crystals research," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 97, no. 1, pp. 1–11, 1983.
- [58] A. M. Figueredo Neto, L. Liébert, and Y. Galerne J. Phys. Chem., vol. 89, no. 3737– 3739, p. 2109, 1985.
- [59] P.-G. De Gennes and J. Prost, *The physics of liquid crystals*, vol. 83. Oxford university press, 1993.
- [60] "S. chandrasekhar, liquid crystals, cambridge university press, cambridge and new york, 1992," vol. 49, no. 7, pp. 587–588, 1994.
- [61] P. Collins and M. Hird, "Introduction to liquid crystals chemistry and physics," *Philadelphia: Taylor & Francis*, 1997.
- [62] I. Dierking, *Textures of liquid crystals*. John Wiley & Sons, 2003.
- [63] A. R. Sampaio, A. J. Palangana, and R. C. Viscovini, "Investigation of uniaxial and biaxial lyotropic nematic phase transitions by means of digital image processing," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 408, no. 1, pp. 45–51, 2004.
- [64] B. Montrucchio, A. Sparavigna, and A. Strigazzi, "A new image processing method for enhancing the detection sensitivity of smooth transitions in liquid crystals," *Liquid crystals*, vol. 24, no. 6, pp. 841–852, 1998.
- [65] B. Montrucchio, A. Sparavigna, S. Torgova, and A. Strigazzi, "A novel order transition inside the nematic phase of trans-4-hexylcyclohexane-1-carboxylic acid discovered by image processing," *Liquid crystals*, vol. 25, no. 5, pp. 613–620, 1998.
- [66] E. J., A. Sampaio, R. Viscovini, G. Conte, E. Westphal, H. Gallardo, and I. Bechtold, "Image processing as a tool for phase transitions identification," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 153, pp. 162–166, 2010.
- [67] A. Tavares, G. D. Vilela, J. Toldo, P. F. Gonçalves, J. Eccher, I. H. Bechtold, A. R. Sampaio, R. C. Viscovini, P. H. Schneider, and A. A. Merlo, "The 2:1 cycloadducts from [3 + 2] 1,3-dipolar cycloaddition of nitrile oxide and vinylacetic acid. synthesis and liquid crystal behaviour," *Liquid Crystals*, vol. 39, no. 2, pp. 175–184, 2012.
- [68] W. Braga, O. Santos, D. Luders, A. Sampaio, N. Kimura, M. Simões, and A. Palangana, "Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate-decanol-d20 mixture," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 187, pp. 20–23, 2013.
- [69] G. M. Arcolezi, D. D. Luders, A. R. Sampaio, M. Simões, W. S. Braga, O. R. Santos, A. J. Palangana, and N. M. Kimura, "Computational method to determine the pitch length in cholesteric liquid crystals," *Journal of Molecular Liquids*, p. 111752, 2019.
- [70] M. Simões, W. H. P. Bertolino, T. Davincy, W. S. Braga, O. R. Santos, D. D. Luders, A. R. Sampaio, K. N. M., and A. J. Palangana, "Optical signal and optical axes in uniaxial and biaxial nematic phases," *Phase Transitions*, pp. 1–9, 2018.

- [71] A. Sampaio, P. Fernandes, M. Simoes, and A. Palangana, "Viscosity of lyotropic nematic calamitic liquid crystals," *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science* and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 359, no. 1, pp. 269–275, 2001.
- [72] A. R. Sampaio, N. M. Kimura, B. L. Pelegrini, M. M. d. S. Lima, and M. B. L. Santos, "Decanol effect on viscoelasticity and rheology in lamellar mesophases," *Phase Transitions*, vol. 90, no. 8, pp. 790–799, 2017.