UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

"DISPERSÕES COLOIDAIS EM CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS"

Viviane Moraes Alves

SBI-IFUSP
305M810T4187

Tese submetida
para a obtenção de título
de Doutora em Ciências

Banca examinadora:

Prof[a]. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira (Orientadora) – IFUSP

Prof[a]. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini – IFUSP

Prof. Dr. Carlos Eugênio Imbassahy Carneiro – IFUSP

Prof. Dr. Manuel Simões Filho – UEL

Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff – FFCLRP/USP

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e Informação
Tombo: 4187

São Paulo
2004

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

def. 14/12/04

530.429
A474d
D
Ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Alves, Viviane Moraes

Dispersões Coloidais em Cristais Líquidos Liotrópicos.
São Paulo - 2004

Tese (Doutoramento) – Universidade de São Paulo
Instituto de Física - Depto. de Física Experimental

Orientador: Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira
Área de Concentração: Física

Unitermos
1. Cristais líquidos ;
2. Látex;
3. Interface.

USP/IF/SBI-071/2004

Aos meus Pimentas,
com amor.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer às inúmeras pessoas que me apoiaram nessa empreitada. Primeiramente à minha orientadora, que me mostra cotidianamente os caminhos para que eu possa evoluir como cientista e como pessoa. Beth, quando eu crescer, quero ser igual a você.

Aos funcionários do Grupo de Fluidos Complexos por todos os socorros prestados. Ao Odair, à Lourdes, à Renata, ao Daniel, à Rita, muito obrigada. A todos os meus colegas de grupo, quero agradecer pelas enriquecedoras discussões e pela prazerosa companhia em tantos (e necessários) cafés.

Este trabalho não poderia ter sido desenvolvido sem a colaboração, direta ou indireta, das seguintes pessoas: Prof. Philippe Richetti e Dr. Bruno Zappone, *do Centre de Recherche Paul Pascal*, Pessac-França; Dr. Älvaro Teixeira, da *Universidade Federal de Minas Gerais*, Sr. Keneth Wong, do *Centro de Pesquisas da Rhodia, Paulínea*; Prof. Fernando Galembeck, do *Instituto de Química da Unicamp*.

Existe ainda uma extensa lista de pessoas que me deram suporte logístico para que eu pudesse conciliar duas funções que exigem tempo e dedicação: doutoranda e mãe. Agradeço à minha mãe Claudete, minha sogra Graça, minha irmã Fernanda, à Nana, à Adriana, à Ana, à Malu. Aos amigos Gildo, Carla e D. Erika, cujo apoio foi esencial no período de escritura da tese.

Agradeço ao Má, por tudo.

À Fapesp e ao Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos, agradeço pelo suporte financeiro.

Resumo

Neste trabalho é investigado o comportamento de partículas coloidais em cristais líquidos liotrópicos nas diferentes fases nemáticas. Nessas fases, existe uma ordem orientacional de longo alcance das micelas no volume. O regime de ancoramento das micelas na superfície das partículas, que pode ser forte ou fraco, depende diretamente da energia de ancoramento W, do raio R das partículas coloidais, e da constante elástica K do cristal líquido [8]. Em casos de ancoramento fraco, a simetria da ordem orientacional das micelas próxima às superfícies das partículas, bem como no volume, é a mesma nas fases nemáticas calamítica (N_c) e discótica (N_d). Utilizando-se partículas de sílica nanométricas, observa-se por técnicas de microscopia óptica, que, para amostras mais concentradas (fração volumétrica $\phi \sim 10^{-3}$), ocorre uma separação de fases, enquanto que, em sistemas mais diluídos ($\phi \sim 10^{-5}$), existe uma organização das partículas no meio líquido cristalino em temperaturas próximas à N_d. Quando partículas de látex de diâmetro 90nm são dispersadas no cristal líquido liotrópico na fase N_c, agregados anisométricos tridimensionais são observados. Apesar de esse tipo de agregado não ter sido anteriormente observado, esse comportamento era previsto teoricamente dentro de certas condições que são satisfeitas pelo sistema nemático liotrópico liotrópico + látex. No entanto, esses agregados desaparecem na fase N_d. Os diferentes comportamentos em N_c e N_d estão ligados à organização do meio líquido-cristalino, assim como às interações entre as partículas e entre as partículas e o meio. Foram feitas também medidas diretas de força por meio de um SFA (surface Force Apparatus) em um cristal líquido liotrópico puro confinado entre duas superfícies. Tais medidas mostram que o perfil da força em função da distância entre as superfícies é diferente em N_d e N_c.

Abstract

In this work, the behavior of colloidal particles dispersed into a nematic lyotropic liquid crystal matrix is investigated. In such systems, there is a long range orientational order of the micelles in the volume. The micelles anchoring on the particles surfaces can be strong or weak, depending of the anchoring strength W, the particles radius R and the liquid crystal elastic constant K. For weak anchoring, the symmetry of the orientational order in the surroundings of the particles surfaces, and also in the volume, remains the same for both calamitic (N_c) and discotic (N_d) nematic phases. It was observed that high concentrated solution of nanometric silica particles in a lyotropic medium leads to phase segregation. In more diluted systems, the silica particles tend to organize themselves in the nematic medium for temperatures close to N_d. For 90nm latex particles in the lyotropic matrix, 3D anisotropic aggregates was observed in N_c phases. Although it was never observed before, this behavior was theoretically previewed. On the other hand, there are no aggregates in N_d phase. The different behaviors observed on N_c and N_d phases are related to the liquid crystalline medium organization, as well as to the interparticles and medium with particles interactions. It is also shown in this work, by direct measurements in a pure lyotropic liquid crystal confined between two surfaces, that the force profiles in function of the distance between surfaces are different for N_c and N_d phases.

Índice

Prefácio.....1

Capítulo 1-Cristais Líquidos.....7

1.1-Introdução.....7

1.2-Cristais Líquidos Liotrópicos.....8

1.3-Teoria Elástica Contínua.....11

Capítulo 2- Dispersões Coloidais.....15

2.1-Introdução.....15

2.2- Forças de van der Waals entre partículas coloidais.....16

2.3- Forças eletrostáticas entre partículas coloidais.....17

2.4- A teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO).....19

2.5-Outras interações.....21

Capítulo 3- Dispersões Coloidais em Cristais Líquidos.....25

3.1-Introdução.....25

3.2-Diferentes Configurações de Orientação.....26

3.3- Dinâmica de Dispersões Coloidais em Meios Anisotrópicos.....30

Capítulo 4- Técnicas Experimentais.....37

4.1- Microscopia Óptica de Luz Polarizada.....37

4.2- Medidas de Força por meio de um SFA.....39

Capítulo5- Medidas de Força em Cristais Líquidos Liotrópicos.....43
5.1-Introdução.....43
5.2- Amostra utilizada.....43
5.3- Modelo de de Gennes.....45
5.4- Fase Nemática Calamítica.....48
5.5- Fase Nemática Discótica.....51
5.6- Conclusão.....54

Capítulo 6- Partículas de Sílica em Cristais Líquidos Liotrópicos.....56
6.1- Introdução.....56
6.2- Amostras Utilizadas.....57
6.3- Resultados Obtidos e Discussões.....58
6.4- Conclusão.....68

Capitulo 7- Partículas de Látex em Cristais Líquidos Liotrópicos.....69
7.1-Introdução.....69
7.2- Preparação das Amostras.....69
7.3- Resultados e Discussões.....72
7.4- Conclusão.....86

Capítulo 8- Conclusões e Perspectivas.....88

Referências.....91

Apêndice.....93

PREFÁCIO

"No fim dá certo, se não deu
é porque não chegou ao fim"
Fernando Sabino

A disseminação de uma substância (sólida ou líquida) em outra na forma de pequenas partículas de diâmetros entre 10nm e 10μm, é chamada de dispersão coloidal. Na natureza, podemos citar o leite como um exemplo de dispersão de gotículas de gordura em água, constituindo uma emulsão (dispersão líquido-líquido) homogênea. Também podemos encontrar dispersões coloidais ordenadas, ditos cristais coloidais, como, por exemplo, a *opala*, constituída de esferas de sílica ordenadas em um substrato mineral [1]. Dispersões coloidais, cotidianamente chamadas de colóides, são largamente exploradas na indústria química de alimentos, tintas, cosméticos, medicamentos, etc [2-3].

As interações entre as partículas num colóide são muitas, podendo muitas vezes levar o sistema a uma separação de fases. Dessa forma, do ponto de vista científico, as atenções voltam-se para o problema da estabilidade. Pesquisas nessa área foram amplamente financiadas pelo setor industrial após a Segunda Guerra Mundial. A Philips, por exemplo, desenvolveu nesse período, em consórcio com outras indústrias, colóides para aplicação em *displays*. Hoje em dia tal tecnologia está estabelecida no mercado mundial.

A primeira teoria proposta para estudar interações em um colóide, chamada DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek), data justamente do período pós-guerra. Nessa abordagem é considerada uma ordem local (molecular ou iônica) muito próxima à superfície das partículas (camada de Stern). Uma partícula coloidal é, então, tratada não em escala molecular, mas em escala mesoscópica [4], como na tão atualmente aclamada nanociência. As forças geradas, embora de pouca intensidade, podem ser de natureza atrativa ou repulsiva, de curto ou longo alcance... O delicado balanço dessas interações pode resultar em sistemas meta-estáveis do ponto de vista termodinâmico [1-4], porém cineticamente estáveis.

Na DLVO, são consideradas principalmente forças atrativas de dispersão e forças eletrostáticas repulsivas. Atualmente, outras interações fazem parte do aprimoramento da DLVO [4]: forças repulsivas de "hidratação", necessárias para remover ou adicionar moléculas de solvente (freqüentemente água) na camada de Stern e forças de origem

topológica, como forças de depleção (atrativas). Ainda pode haver outras interações, que são mais (ou menos) relevantes para um dado colóide. A Figura 1 [4] sintetiza este parágrafo.

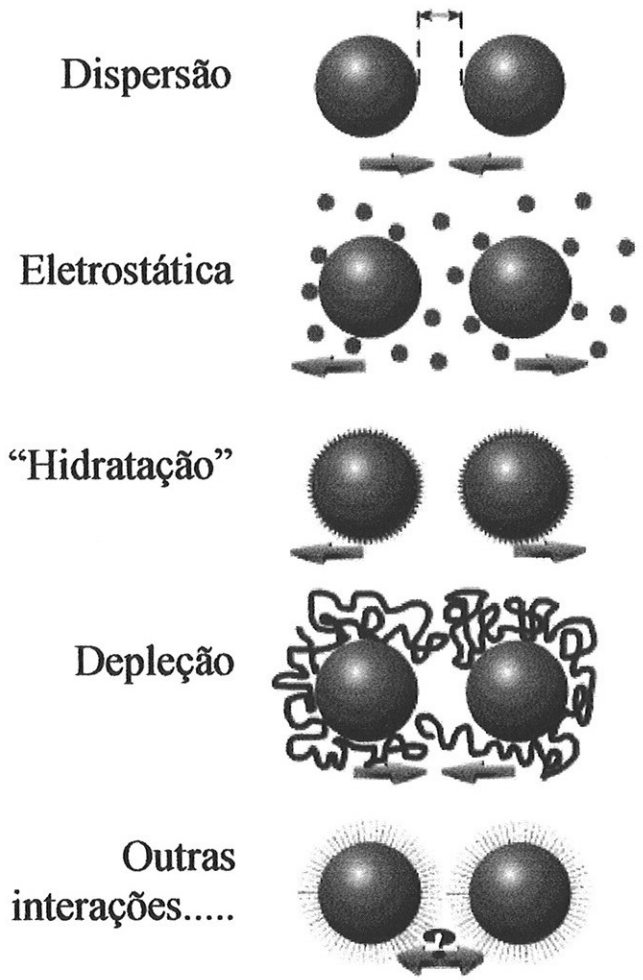


Figura 1: Cinco diferentes interações fracas que podem ocorrer em escala coloidal: força de dispersão, atrativas devido a propriedades eletromagnéticas de colóides; força eletrostática devido à distribuição de cargas na superfície das partículas; forças de "hidratação" relacionadas a adição ou remoção de solvente na superfície das partículas; forças de depleção e outras interações específicas para cada dispersão coloidal.

As teorias desenvolvidas geralmente consideram partículas com simetria (esférica ou cilíndrica) em meios isotrópicos [4]. Mas nos colóides nem sempre é assim. Partículas diatômicas, por exemplo, podem não ter simetria, e o saldo das interações nesse sistema

pode ser muito diferente do previsto teoricamente. Quando o meio hospedeiro é anisotrópico, interações elásticas do volume e interações entre partículas e volume devem ser levadas em conta. Novas interações interpartículas também podem surgir, mediadas pelo ordenamento do meio.

Um cristal líquido (CL) constitui um meio hospedeiro anisotrópico que possui ordem orientacional de longo alcance na direção do diretor $\vec{n}$ (vetor unitário que representa a direção média de orientação das moléculas num cristal líquido). Pequenas partículas dispersas em tal meio dão origem a um tipo peculiar de dispersão coloidal, muito atraente do ponto de vista tecnológico e científico. Aqui, as moléculas (ou agregados delas) do CL devem tentar se ordenar na superfície das partículas, impondo uma ordem local que é elasticamente propagada ao meio. A ordem orientacional no volume pode ser, então, distorcida, criando-se uma espécie de gradiente de orientação (campo diretor). Quando há intersecção de regiões de distorção da orientação entre duas partículas, uma nova interação entre tal par de partículas deve ser considerada [5]. Além dessa interação, o ancoramento das moléculas na superfície das partículas, a dimensão da superfície quando comparada às moléculas (ou agregados delas) de CL, a geometria global (fase) líquido-cristalina (dependente da temperatura) devem ser considerados juntamente com as interações já descritas para uma dispersão coloidal em meio isotrópico [5,6]. Um sistema de tamanha complexidade pode levar à formação de defeitos topológicos e de agregados iso ou anisométricos, que podem ainda apresentar alguma orientação preferencial no meio líquido-cristalino [6, 7]. A Figura 2 mostra algumas configurações interessantes. Na Figura 2(a) tem-se uma gota de água em um cristal líquido bem orientado (emulsão) [6]. Em torno da gota, as moléculas de cristal líquido posicionam-se radialmente, formando um anel de disclinação. A Figura 2(b) mostra que partículas de látex (1,4μm) podem formar cadeias na matriz líquido-cristalina em um ângulo preferencial de $\pm 30^{\circ}$ com relação à direção de orientação das moléculas de cristal líquido no volume [6]. É possível que haja outras configurações surpreendentes com alterações (talvez sutis) nas grandezas das muitas interações envolvidas. O acesso experimental a tais situações de interesse científico é ainda muito empírico.

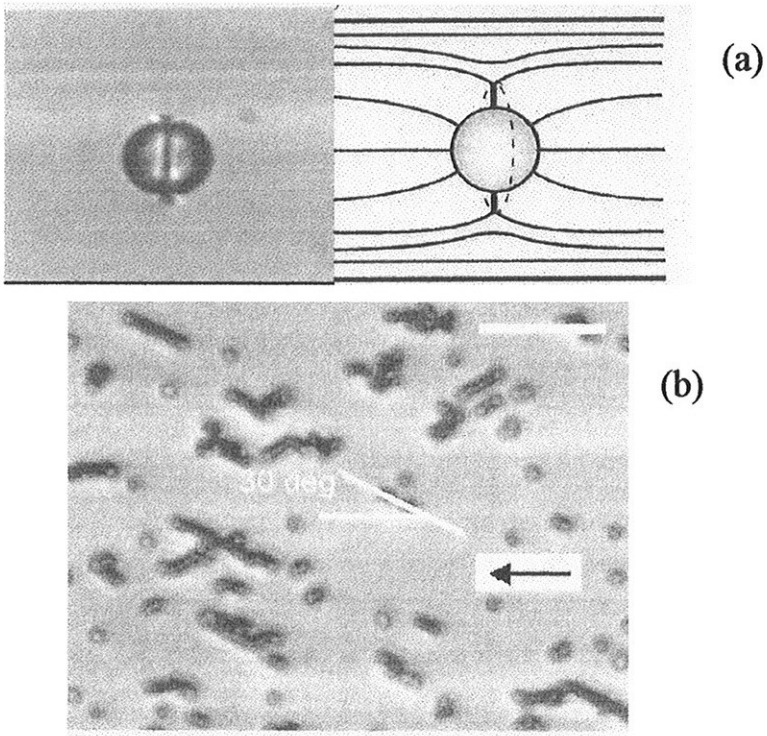


Figura 2: Microscopia óptica de algumas configurações interessantes em dispersões coloidais. (a) À esquerda, gota de água em um cristal líquido bem orientado (emulsão). Em torno da gota, as moléculas de cristal líquido posicionam-se radialmente, formando um anel de disclinação (esquema representado acima, à direita); as linhas representam a configuração espacial do diretor (campo diretor). (b) Partículas de látex (1,4μm) em um cristal líquido nemático bem orientado. As partículas formam cadeias na matriz líquido-cristalina em um ângulo preferencial de ±30° com relação a direção de orientação das moléculas de cristal líquido no volume. Tarja branca=15μm.

Objetivos: Neste trabalho são estudadas experimentalmente as interações entre duas superfícies infinitas, bem como entre duas partículas coloidais, em um meio líquido cristalino. O cristal líquido utilizado pertence à classe dos liotrópicos, e é composto por moléculas anfifílicas dispersas em água. Acima de uma certa concentração de moléculas anfifílicas, estas se agregam de maneira a formar micelas, dando origem a fases nemáticas, em que as micelas tendem a orientar-se paralelamente entre si sob a ação de interação elástica. Pode haver ainda ordem posicional próximo às superfícies, caracterizando uma organização em camadas dita lamelar. Nas fases nemáticas, tal ordem posicional não é observada no volume.

A interação entre duas superfícies planas e infinitas imersas em um cristal líquido liotrópico é estudada por meio de um *SFA* (*Surface Force Apparatus)* nas diferentes fases

nemáticas, que são caracterizadas por flutuações de orientação em torno de diferentes eixos de simetria das micelas. Trabalhos anteriores concentraram-se na transição de fase nemático-lamelar [45]. Dessa maneira, essas medidas são importantes, uma vez que as interações entre duas superfícies imersas em um cristal líquido nemático liotrópico podem ser distintas de uma fase nemática à outra, pois há uma mudança na configuração espacial do diretor $\vec{n}$. Essas medidas também ajudam a entender qualitativamente as interações entre duas partículas coloidais num meio nemático liotrópico.

Os efeitos da adição de nanopartículas em um cristal líquido liotrópico nas diferentes fases nemáticas são investigados por meio de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP). Dois tipos diferentes de partículas são utilizados: partículas de sílica de 14nm de diâmetro e partículas de látex de 90nm de diâmetro. As partículas de sílicas, além de muito pequenas, apresentam cargas em suas superfícies, enquanto que as partículas de látex, cerca de uma ordem de grandeza maiores, possuem uma camada superfial com surfactantes. A interação do cristal líquido com as partículas coloidais somada à interação interpartículas pode levar a diferentes configurações: separação de fases, microsegregação de fases ou dispersão de partículas no meio líquido cristalino. Há um interesse particular nas situações onde são observadas microsegregação de fases, por constituírem-se de sistemas de interesse tecnológico.

No **Capítulo 1** será discutida a física dos cristais líquidos, com devida ênfase aos liotrópicos. O **Capítulo 2** discorre sobre dispersões coloidais, discutindo-se as possíveis interações interpartículas. O **Capítulo 3** trata de uma revisão bibliográfica sobre dispersões coloidais em meios anisotrópicos (cristais líquidos).

As principais técnicas experimentais utilizadas são discutidas no **Capítulo 4**: medidas de força utilizando um *SFA (Surface Force Apparatus)* e microscopia de luz polarizada.

Os resultados obtidos e respectivas discussões serão abordados segundo o sistema estudado. No **Capítulo 5** serão apresentados os resultados obtidos por meio da técnica de *SFA* para o cristal líquido puro. As observação feitas acerca dos CLL dopados com partículas de sílica serão discutidas no capítulo seguinte (**Capítulo 6**). As dispersões

coloidais de CLL e partículas de látex são o principal alvo de estudo desta tese e os resultados obtidos são explorados no **Capítulo 7**.

Finalmente, o **Capítulo 8 -Conclusões e Perspectivas-** retoma os pontos interessantes abordados neste trabalho inserindo-o no contexto atual da grande área de ciências de colóides, além de indicar pontos a serem explorados experimental e teoricamente.

CAPÍTULO 1- CRISTAIS LÍQUIDOS

1.1-Introdução

Os cristais líquidos (CL) possuem características intermediárias entre os sólidos cristalinos ,que apresentam ordem molecular posicional em três dimensões, e os líquidos isotrópicos, onde as moléculas encontram-se desorganizadas. Tais mesofases são compostas por moléculas (ou agregados de moléculas) anisométricas que se organizam em um meio líquido de maneira que uma ordem orientacional de longo alcance e uma ordem posicional de curto alcance são observadas. Em algumas situações, pode haver também ordem posicional de longo alcance, em uma (fases esméticas ou lamelares) ou duas dimensões (fases colunares), mas nunca em três dimensões como num sólido cristalino.

Chama-se fase nemática aquela em que há ordem orientacional de longo alcance, e ordem posicional de curto alcance. Os objetos anisométricos (que serão definidos mais tarde como moléculas ou micelas, dependendo do tipo de CL) tendem a se orientar paralelamente entre si. O vetor unitário $\vec{n}$ que caracteriza a direção média de orientação dos objetos anisométricos é chamado de diretor. A Figura 1.1 representa uma fase nemática calamítica (N_c), onde os eixos maiores ($\mathbf{e}^+$) dos objetos anisométricos possuem em média a mesma direção. Quando os eixos **b** dos objetos posicionam-se paralelamente entre si (em média), tal fase é dita nemática discótica (N_d). Ambas fases nemáticas descritas são uniaxiais.

Existem duas grandes classes de cristais líquidos: termotrópicos e liotrópicos. Os cristais líquidos termotrópicos (CLT) são compostos por moléculas orgânicas e apresentam mesofases líquido cristalinas em certos intervalos de temperatura. As moléculas são constituídas por anéis aromáticos ligados a grupos funcionais, podendo apresentar-se com forma alongada, como um cilindro, ou em forma discóide. As transições de fase se dão por variações de temperatura e pressão [10]. Esses compostos, quimicamente estáveis, são largamente utilizados na indústria. Dentre as aplicações, pode-se citar a utilização em LCDs (Liquid Crystal Display) e em sensores de temperatura. Os cristais líquidos liotrópicos serão detalhadamente descritos a seguir.

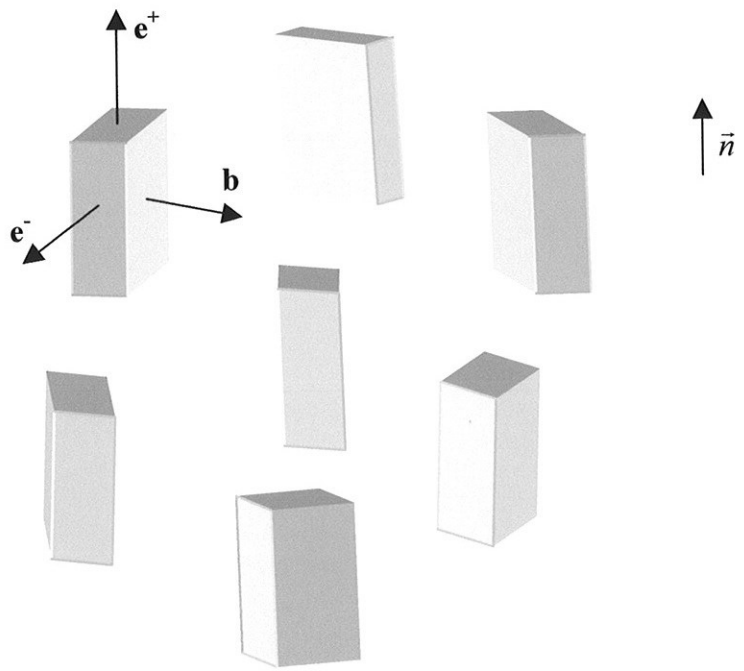


Figura 1.1: Fase nemática calamítica: os objetos anisométricos tendem a se alinhar paralelamente entre si em relação ao eixo $\mathbf{e}^+$. O versor $\vec{n}$ representa a direção média de orientação do eixo maior $\mathbf{e}^+$ dos objetos.

1.2- Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos (CLL) são formados por moléculas anfifílicas em um solvente, geralmente água. Tais moléculas possuem dois grupos que diferem enormemente em sua propriedades de solubilidade: um grupo hidrofílico altamente solúvel em água ou outros solventes polares, outro grupo hidrofóbico, solúvel em hidrocarbonetos ou solventes apolares. Normalmente, o grupo hidrofóbico é composto por uma cadeia carbônica (cauda) e o grupo hidrofílico por um radical (cabeça) polar. Sabões, detergentes, álcoois são exemplos de moléculas anfifílicas. Existe uma concentração mínima de moléculas anfifílicas em água para que estas se agreguem formando micelas. Tal concentração, chamada CMC (concentração micelar crítica), depende da natureza das moléculas anfifílicas (podendo haver combinação de mais de um tipo de moléculas anfifílicas) e é da ordem de 10^{-4} a 10^{-1} M/dm^3 [11]. As micelas são formadas de maneira que o grupo polar

fica em contato com a água, e as cadeias carbônicas (apolares) ficam no interior da micela, como ilustra a Figura 1.2. Quando as micelas, que são anisométricas, interagem entre si, de maneira a orientar-se paralelamente, tem-se uma fase nemática. Essa fase, possui ordem orientacional de longo alcance, e posicional de curto alcance.

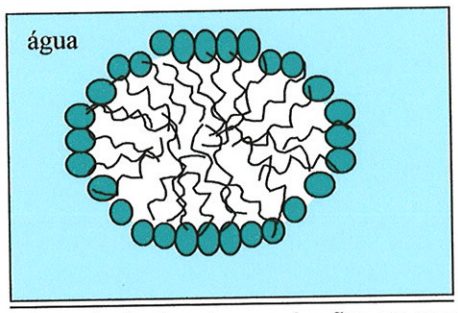


Figura 1.2: Corte longitudinal de uma micela. A cabeça polar fica em contato com a água, enquanto que as cadeia carbônicas (apolares) localizam-se no interior.

As transições de fase podem ocorrer por variações de temperatura ou de concentração de moléculas anfifílicas. Num CLL formado, por exemplo, por dois tipos diferentes de moléculas anfifílicas em água, é possível mudar a anisometria das micelas variando-se a concentração relativa dos dois tipos diferentes moléculas anfifílicas. Considerando-se as micelas como os objetos tridimensionais descritos na Figura 1.1 (na verdade o formato característico aproxima-se de um elipsóide), as dimensões típicas para um sistema composto por Laurato de Potássio, Decanol e água são de 28x55x85Å [13]. As moléculas anfifílicas de uma micela estão em constante movimento devido à energia térmica, podendo migrar de uma micela à outra. Dessa forma, o tempo médio de permanência de uma molécula anfifílica numa micela é da ordem de 10^{-4}s [12].

Uma peculiaridade da fase nemática em CLL é que, além das fases nemáticas uniaxias calamítica e discótica (onde os eixos $\mathbf{e}^+$ e **b** respectivamente apresentam-se paralelos em média), existe uma fase nemática biaxial entre as duas fases uniaxiais. Na fase biaxial, apenas pequenas flutuações em torno dos eixos de simetria são permitidas. Dessa maneira, as micelas apresentam-se ordenadas paralelamente entre si, em média, com relação aos três eixos de simetria, isto é, existe uma ordem orientacional tridimensional.

Nessa mesofase, o sistema apresenta propriedades macroscópicas semelhantes às de um cristal biaxial.

É importante mencionar que a micela praticamente não muda de forma com variações de temperatura [13]. Nas fases nemáticas, a mudança de fase por variação de temperatura caracteriza-se pela mudança de eixo em torno do qual a micela pode flutuar [13,14]. A Figura 1.3 ilustra esse comportamento.

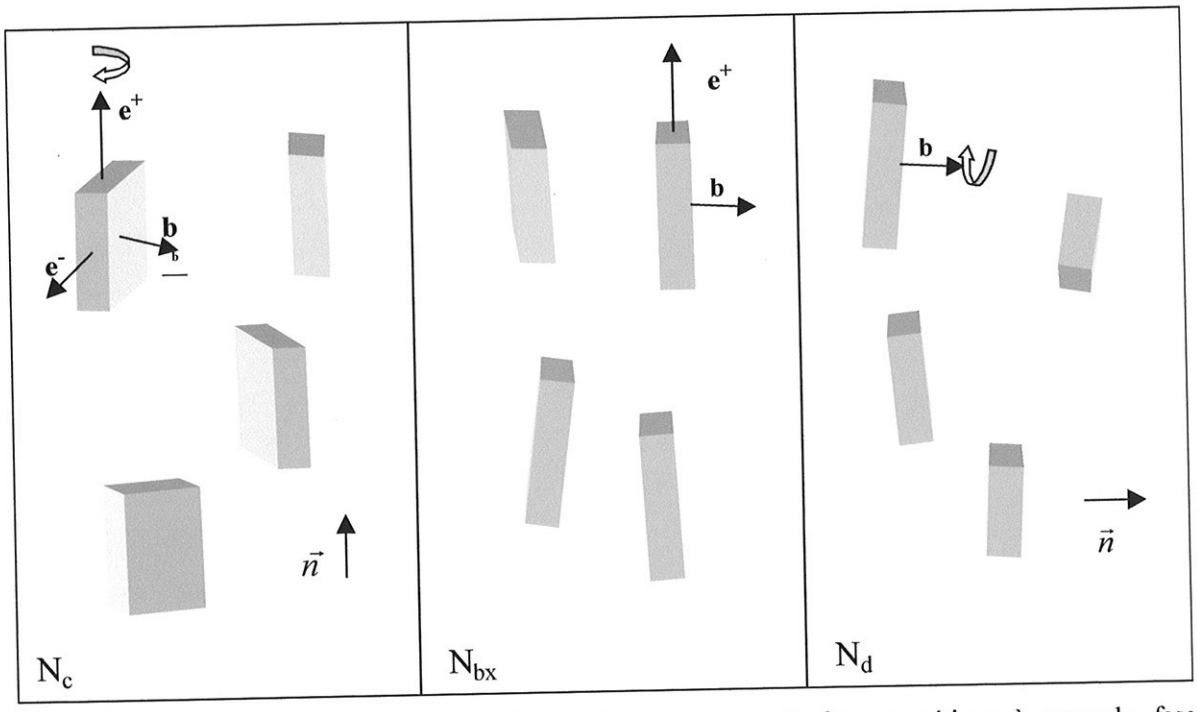


Figura 1.3: Comportamento de um cristal líquido liotrópico nas três fases nemáticas: à esquerda, fase nemática calamítica (N_c), onde as micelas flutuam em torno do eixo $\mathbf{e}^+$; no centro fase nemática biaxial (N_{bx}), em que há pequenas flutuações em torno dos 3 eixos de simetria; à direita, fase nemática discótica (Nd) onde as micelas flutuam em torno do eixo **b**. Tais mudanças ocorrem por variação de temperatura. O diretor $\vec{n}$ é em média paralelo ao eixo $\mathbf{e}^+$ na fase N_c e ao eixo **b** na fase N_d.

Embora não sejam utilizados industrialmente, os CLL são muito úteis em pesquisa científica. Apesar de apresentarem baixas birrefrigência óptica e anisotropia dielétrica e diamagnética, e de não serem quimicamente tão estáveis quanto os CLT (o que torna os CLL impróprios para aplicações tecnológicas), fenomenologicamente, apresentam as mesmas características dos CLT. Além disso, os CLL podem servir de sistema modelo para estudos em diversas áreas da ciência, pois podem, por exemplo, organizar-se em lamelas,

estruturas análogas a de membranas celulares, como ilustra a Figura1.4. Nessas fases lamelares, existe ordem orientacional e posicional unidimensional, caracterizada por uma estrutura em bicamadas com uma distância de repetição bem definida. Nas fases nemáticas e isotrópica há uma ordem lamelar local próximo a superfícies de contorno.

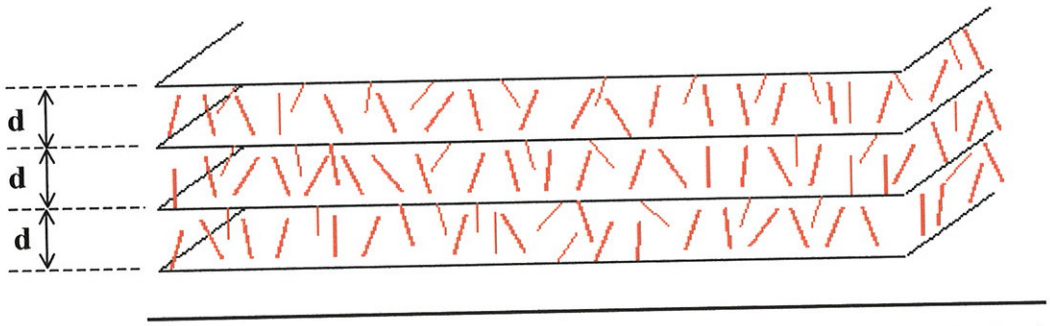


Figura 1.4: Representação esquemática de uma fase lamelar em que há uma organização das moléculas anfifílicas em camadas com distância de repetição **d** bem definida.

1.3-Teoria Elástica Contínua

Para cristais líquidos nemáticos as moléculas ou micelas encontram-se orientadas, em média, ao longo de uma direção preferencial. Define-se um vetor unitário $\vec{n}$ que representação a direção média de orientação, em que, devido a simetria da estrutura líquido cristalina, $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ são indistingüíveis. O estado de equilíbrio é obtido a partir da minimização da energia, que corresponde a um alinhamento uniforme do cristal líquido [10]. Quando a orientação do CL é perturbada por campos externos (elétricos ou magnéticos) ou por efeitos de superfície, há uma deformação no alinhamento do diretor, introduzindo variações no parâmetro de ordem relacionado à anisotropia de susceptibilidade elétrica (magnética). Essas variações resultam em uma energia de distorção por molécula, que é muito pequena quando comparada à energia de interação molecular. Dessa maneira o cristal líquido pode ser tratado como um meio contínuo e as deformações introduzidas podem ser descritas por uma teoria contínua, que não considera os detalhes da estrutura molecular.

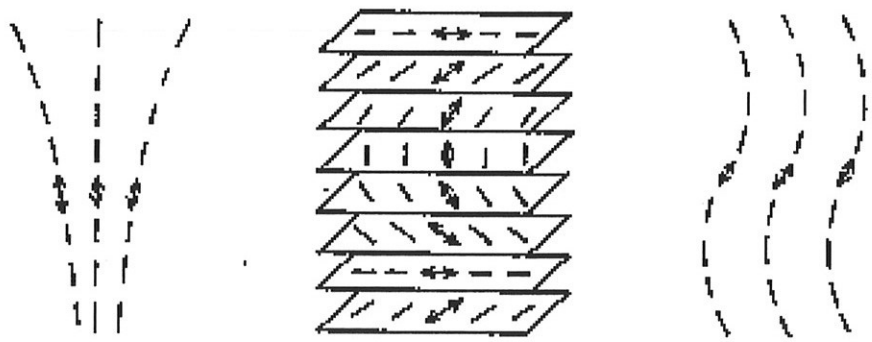
A teoria elástica contínua propõe que, quando o estado de equilíbrio (mínima energia) do cristal líquido nemático é perturbado, a densidade de energia F acumulada será proporcional às derivadas espaciais do diretor $\vec{n}$:

$$F = \frac{1}{2}\int\left[K_{11}\left(\vec{\nabla}.\vec{n}\right)^2 + K_{22}(\vec{n}.\vec{\nabla}\times\vec{n})^2 + K_{33}(\vec{n}\times\vec{\nabla}\times\vec{n})^2\right]dV \qquad (1.1)$$

onde K_{11}, K_{22} e K_{33} são as constantes elásticas correspondentes a deformações do tipo "splay", "twist" e "bend" respectivamente, tipicamente da ordem de 10^{-12} a 10^{-11} N, ilustradas na Figura 1.5 [10]. A forma funcional de $\vec{n}$ é complexa quando o alinhamento não é uniforme, o que resulta em equações diferenciais de difícil resolução. Uma simplificação possível que apresenta uma boa descrição qualitativa do problema é considerar $K_{11}=K_{22}=K_{33}=K$, onde K é a constante elástica única. Desse modo, a eq. 1.1 reduz-se a:

$$F = \frac{1}{2}\int K\left[\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{n}\right)^2 + \left(\vec{\nabla}\times\vec{n}\right)^2\right]dV \qquad (1.2)$$

A equação acima é conhecida como densidade de energia elástica de constante única de Frank [9].



(a) (b) (c)

Figura 1.5: Deformações do tipo (a) "splay", (b) "twist" e (c) "bend".

Além da energia elástica, outras contribuições podem ser adicionadas à Eq. 1.2. Pode-se considerar, por exemplo, um campo elétrico externo. Uma outra contribuição importante é a interação do cristal líquido com uma superfície de contorno. Essa interação é chamada de ancoramento, e resulta em uma organização diferenciada das moléculas ou micelas do cristal líquido próximo às superfícies, como ilustra a Figura 1.6. A orientação imposta pela superfície de contorno pode ser elasticamente propagada, concorrendo com a orientação preferencial no volume. Considerando-se então as contribuições devido a um campo elétrico externo e ao ancoramento das moléculas (ou micelas) na superfície de contorno, a Eq. 1.2 pode ser rescrita como:

$$F = \frac{1}{2}\int K\left[\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{n}\right)^2 + \left(\vec{\nabla}\times\vec{n}\right)^2\right]dV - \frac{1}{2}\int \varepsilon_0(\Delta\varepsilon)(\vec{E}.\vec{n})^2 dV + \frac{1}{2}\int W \operatorname{sen}^2(\theta-\theta_0)dS. \tag{1.3}$$

O segundo termo da equação acima é a densidade de energia de interação do cristal líquido com o campo elétrico externo $\vec{E}$, onde $\Delta\varepsilon$ é a anisotropia da susceptibilidade elétrica. O termo $\frac{1}{2}\int W \operatorname{sen}^2(\theta-\theta_0)dS$ representa a densidade de energia de ancoramento proposta por Rapini-Papoular, onde W é a intensidade de ancoramento, θ é o ângulo de orientação do diretor na superfície e θ_0 é o ângulo preferencial de orientação na superfície. Outras contribuições, como por exemplo a contribuição da energia elástica do tipo "splay-bend", associada a constante elástica K_{13}, podem ser reduzidas a termos de superfície e consideradas embutidas no último termo da equação 1.3.

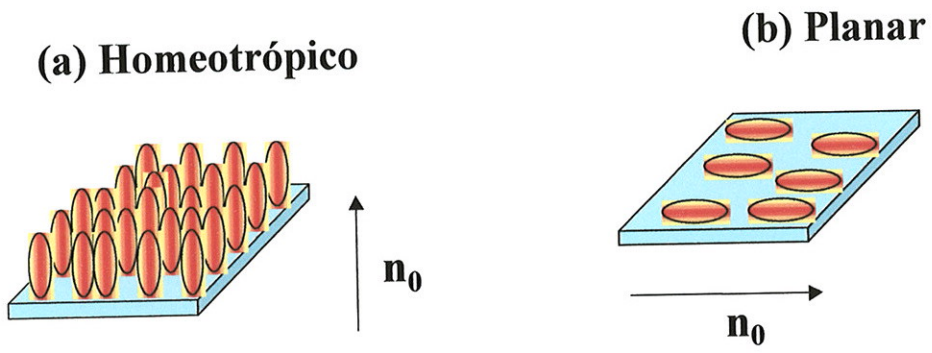


Figura 1.6: (a) ancoramento homeotrópico do cristal líquido, em que $\mathbf{n_0}$, direção prefencial de orientação na superfície, é perpendicular a mesma. (b) Ancoramento planar, com $\mathbf{n_0}$ paralelo à superfície.

CAPÍTULO 2- DISPERSÕES COLOIDAIS

2.1- Introdução

Fluido complexo, "soft matter" (matéria mole) ou simplesmente colóide são termos freqüentemente usados como sinônimos de dispersão coloidal. Todos esses termos descrevem uma ampla classe de materiais que são compostos por partículas mesoscópicas, isto é, com tamanhos típicos entre 1nm e 1μm, dispersas em um solvente cujas moléculas são muito menores. Nesses sistemas ainda pode haver pequenas cadeias poliméricas ou sais dissociados em íons [1]. Pode-se facilmente citar alguns exemplos de dispersões coloidais que fazem parte do nosso cotidiano: a maionese, o sangue, as tintas e a fumaça. O significado original da palavra colóide, "coisa que cola", do grego κδλλα(cola) e ειδος(tipo), é perfeitamente atual, pois, a grande maioria das colas comercialmente disponíveis são colóides. Também fazem parte da classe dos colóides muitos medicamentos e alimentos desenvolvidos industrialmente. Segundo a definição apresentada, micelas (agregados de moléculas anfifílicas) em solução aquosa, ou seja, o cristal líquido liotrópico nemático descrito no Capítulo 1, também faz parte dessa classe de materiais e pode ser chamado de colóide de associação.

Numa dispersão coloidal, as macromoléculas formam a fase dispersa e o solvente o meio dispersante. Tanto a fase dispersa quanto o meio dispersante podem estar em qualquer estado da matéria - sólido, líquido ou gasoso - dando origem a novas classes de materiais que não se enquadram em nenhum desses estados. A tabela apresentada na Figura 2.1 apresenta uma grande variedade de dispersões coloidais.

Este capítulo foca sua atenção numa classe particular de dispersão coloidal: soluções de partículas mesoscópicas esféricas em solventes líquidos. A fase dispersa pode ser constituída de partículas esféricas de látex (poliestireno), PMMA (poli-metil-metacrilato) ou sílica, por exemplo. O fato de serem partículas esféricas simplifica o problema de interações entre partículas, pois nessa simetria, tais interações devem depender somente da distância entre as partículas [15]. A teoria DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek), que será apresentada na seção 2.4, trata do problema da estabilidade em colóides. Essa teoria leva em consideração basicamente dois tipos de interação entre as partículas: forças de van der Waals (seção 2.2) de caráter atrativo e forças eletrostáticas

(seção 2.3) de caráter repulsivo. Existem ainda outras interações que, dependendo do sistema, devem ser levadas em conta. Duas dessas interações serão brevemente descritas na seção 2.4: forças de hidratação e forças de depleção.

FASE DISPERSA	MEIO DISPERSANTE	NOTAÇÃO	NOME TÉCNICO	EXEMPLO
Sólido	Gás	S/G	Aerossol	Fumaça
Líquido	Gás	L/G	Aerossol	Spray para cabelos, neblina
Sólido	Líquido	S/L	Dispersão ou solução	Tintas, cola escolar
Líquido	Líquido	L/L	Emulsão	Leite, maionese
Gás	Líquido	G/L	Espuma	Espuma do extintor de incêndio
Sólido	Sólido	S/S	Cristal coloidal ou dispersão sólida	Opala
Líquido	Sólido	L/S	Emulsão sólida	Piche, sorvete
Gás	Sólido	G/L	Espuma sólida	Espuma isolante

Figura 2.1: Vários tipos de dispersões coloidais e respectivos exemplos [15,16].

2.2-Forças de van der Waals (ou de dispersão) entre partículas coloidais

Partículas coloidais apresentam movimento browniano constante no meio dispersante devido às colisões com as moléculas do solvente, e possuem energia térmica (cinética) da ordem de k_BT, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Nesse processo de movimentação, duas partículas podem se aproximar de tal maneira que estejam sujeitas a uma força atrativa. Essa força, sempre presente, chamada de força de van der Waals ou força de dispersão, provém de um dipolo elétrico, que pode ser espontaneamente formado na superfície de uma partícula, e que induz um outro dipolo na partícula vizinha, que tentará alinhar-se à primeira [17].

A atração de van der Waals entre dois dipolos microcópicos, separados por uma grande distância r pode gerar um de efeito de retardamento. Nessa situação, a energia de dispersão entre duas partículas decai rapidamente com a distância ($-r^{-6}$). Desconsiderando-

se o efeito de retardamento, a energia de interação de van der Waals, para duas esferas de raio R, separadas por uma distância r (entre os centros das esferas), pode ser escrita como:

$$V_{vdW}(r) = -\frac{1}{6}A\left[\frac{2R^2}{r^2-4R^2}+\frac{2R^2}{r^2}+\ln\left(\frac{r^2-4R^2}{r^2}\right)\right], \tag{2.1}$$

onde A é a constante de Hamaker, que depende das polarizabilidades das partículas e do solvente [15]. Valores típicos da constante A para substâncias imersas em água são da ordem de 10^{-20}J. O cálculo da constante de Hamaker ainda é uma questão aberta. Na aproximação proposta por Israelachvili [18], ela é escrita como:

$$A = \frac{3h\nu(n_1+n_2)^2(n_1-n_2)^2}{16\sqrt{2}\left(n_1^2+n_2^2\right)^{3/2}} \tag{2.2}$$

onde h é a constante de Plank, ν é a freqüência característica e $n_{1(2)}$ é o índice de refração das partículas (do solvente). Se $n_1=n_2$, a força de van der Waals será nula. Se duas partículas estiverem em contato, ou seja, quando $r=2R$, a interação de van der Waals diverge negativamente com $-(r-2R)^{-1}$, e as partículas devem coagular inevitavelmente nessa situação.

2.3- Forças eletrostáticas entre partículas coloidais

Em uma dispersão coloidal supostamente estável, deve haver algum mecanismo capaz de impedir que as partículas se coagulem quando estiverem muito próximas. Para isso é necessário que haja forças repulsivas que se oponham às forças de van der Waals. Se as partículas coloidais possuírem cargas na sua superfície, forças coulombianas (repulsivas) surgirão entre as partículas, prevenindo um processo de coagulação. Existe uma "teoria da dupla camada elétrica", que foi desenvolvida justamente para o problema de estabilização de cargas em colóides [15,17] na década de 40, e vem sendo até hoje aprimorada [19]. Nela, assume-se que cada partícula esta carregada com carga $Z|e|$, onde e é a carga do

elétron. Nessa condição, interações coulombianas entre os poli-íons (das partículas) formam uma barreira repulsiva contra a dispersão atrativa. As moléculas de solvente, por sua vez, podem dissociar-se na superfície das partículas, de maneira que contra-íons se espalharão pelo solvente carregando cargas $q|e|$. Tipicamente, $|Z|$ varia entre 100 e 10.000 e $|q|=1$ ou 2 [17]. A Figura 2.2 representa partículas coloidais de raio R estabilizadas em um solvente onde contra-íons movimentam-se livremente. Normalmente, o solvente é tratado como um meio contínuo, não granular. Quando a granularidade é considerada, forças de depleção e de "hidratação" também são levadas em conta [20]. Tais forças serão descritas posteriormente.

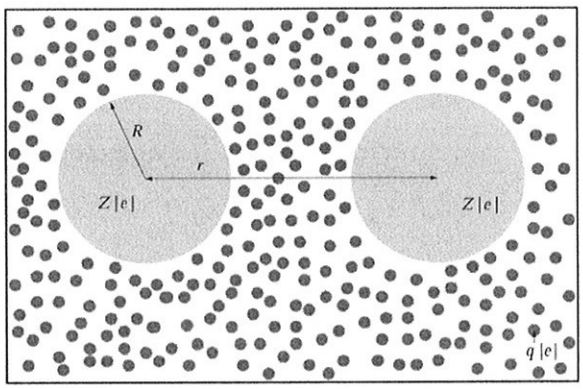


Figura 2.2: Representação esquemática de duas partículas coloidais de carga $Z|e|$ estabilizadas em um solvente onde contra-íons de carga $q|e|$ movimentam-se livremente.

As cargas na superfície das partículas atraem os contra-íons livres. Uma parte deles fica adsorvida ou fortemente ligada à superfície das partículas, formando a chamada camada de Stern ,camada de contra-íons condensados, de espessura típica de 0,2nm. Uma parte da carga superficial da partícula é, dessa forma, neutralizada. O valor de Z passa a ser Z^*, com $Z^*<Z$. Normalmente Z^* é obtido experimentalmente por espalhamento de luz [17]. As abordagens teóricas existentes consideram um único poli-íon, e a expressão para a repulsão coulombiana é freqüentemente escrita como [21]:

$$V_C(r) = \frac{(\tilde{Z}e)^2 \exp(-\kappa r)}{\varepsilon r}, \tag{2.3}$$

$\tilde{Z}$ é o efeito devido à incorporação de contra-íons definido por,

$$\tilde{Z} = Z * \frac{\exp(\kappa R)}{1 + \kappa R}, \tag{2.4}$$

κ é o inverso do comprimento de Debye:

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi\rho_c (qe)^2}{\varepsilon k_B T}}, \tag{2.5}$$

onde ρ_c é a densidade de contra-íons livres e q suas valência; ε é a constante dielétrica.

2.4- A teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)

Segunda a teoria proposta por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek (DLVO) para estudar a estabilidade em dispersões coloidais, a interação total entre partículas coloidais é a soma da atração de van der Waals, dada pela Eq. (2.1), e da repulsão eletrostática, dada pela Eq. 2.3:

$$V_{DLVO}(r) = V_{vdW}(r) + V_C(r), \tag{2.6}$$

para $r \geq 2R$ [15,17]. Nessa abordagem microscópica, a quantidade de cargas na superfície das partículas é fator determinante na estabilidade da dispersão coloidal.

A Figura 2.3 mostra alguns perfis (teóricos) do potencial $V_{DLVO}(r)$ [15], onde foram usados valores típicos para os parâmetros envolvidos. Em (a), o potencial eletrostático é muito maior que a atração de van der Waals, resultando em um potencial DLVO repulsivo, que impede que as partículas coalesçam, resultando em colóides estáveis. Na Figura 2.3(b), é apresentado um caso limite, onde há uma barreira de potencial menor que $2k_BT$. Nessa situação pode haver um processo lento de agregação das partículas.

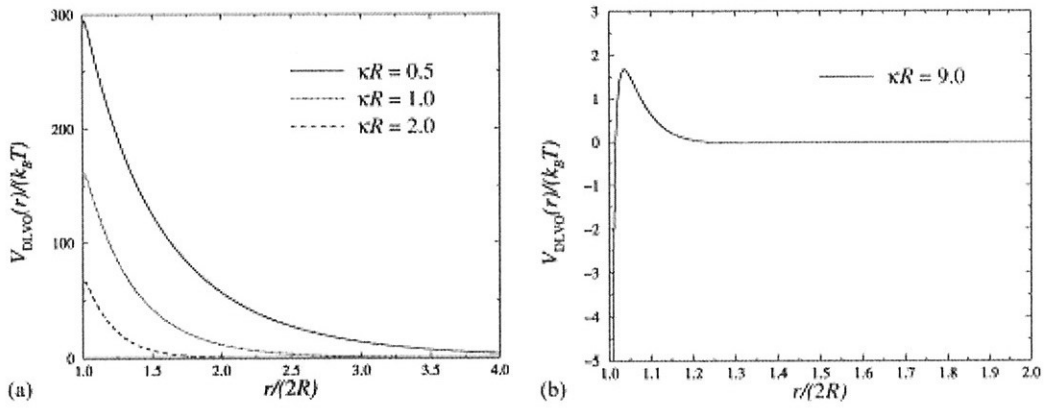


Figura2.3: Perfis da soma dos potenciais de van der Waals (Eq. 2.1) e eletrostático (Eq. 2.3) (em função de unidades de diâmetro das partículas) previstos teoricamente pela DLVO. Alguns valores típicos para dispersões coloidais foram utilizados: $A=10^{-20}J$; $\varepsilon=80$; $R=1\mu m$; $Z^{*}=1000$; $T=300K$. Em (a), as partículas coloidais encontram-se dispersas (solução estável), pois a repulsão eletrostática é dominante sobre o potencial atrativo de van der Waals. Em (b) um processo de agregação de partículas coloidais pode ocorrer , uma vez que a energia da barreira de potencial é comparável à energia térmica k_BT. Nota-se ainda um mínimo secundário bastante raso para $r/2R$ entre 1.2 e 1.3.

As interações DLVO em dispersões coloidais estabilizadas podem ser modificadas externamente quando:

(i) A constante dielétrica da solução é alterada por influência do solvente, o que resulta em uma mudança na constante de Hamaker e no potencial eletrostático. Dessa maneira a intensidade da força de dispersão (atrativa) pode ser ajustada.

(ii) Aumentando-se a concentração de sal, diminui-se o alcance da força eletrostática, além de torná-la menos repulsiva (Figura 2.3(a)). Na verdade, a barreira de potencial responsável pela estabilização da solução pode ser totalmente suprimida pela adição de sal, levando a um processo irreversível de agregação de partículas. O mesmo efeito é alcançado aumentando-se a valência dos contra-íons.

(iii) A densidade da dispersão coloidal e a temperatura, que dependem da termodinâmica do sistema, também podem mudar o perfil da interação DLVO através de alterações no comprimento de Debye.

2.5- Outras interações

Outras interações podem ser levadas em conta dependendo do sistema estudado. Nesta seção, as forças de "hidratação" e de depleção são abordadas qualitativamente. No próximo capítulo, onde são descritos os métodos experimentais, ficará mais claro o interesse especial nessas duas interações. Aqui, cabe apenas dizer que ambas podem ser de caráter oscilatório a curto alcance.

2.5.1- **Forças de depleção**

As forças de depleção podem ocorrer, dentre outras situações, quando "grandes" partículas coloidais estão dispersas em um meio com infinitas partículas de tamanho muito menor, isto é, cerca de 2 ordens de grandeza menor. Como exemplo podemos citar a introdução de partículas micrométricas em um colóide de associação, como o cristal líquido liotrópico descrito no Capítulo 1.

Convenciona-se chamar as partículas maiores (raio σ), de espécie 1, e as menores, (raio τ) de espécie 2 [15,17]. A situação mais comum é aquela onde as partículas da espécie 1 não interagem entre si, no entanto, interagem com partículas da espécie 2. As partículas da espécie 2 sempre interagem entre si (interações do tipo "hard core"). O mecanismo de depleção consiste basicamente na exclusão de partículas de espécie 1 de uma região esférica de raio $\sigma+\tau$ em torno da partícula maior, como mostra a Figura 2.4 [15]. A casca esférica de espessura $\tau/2$, em cinza na Figura 2.4, é a chamada camada de depleção. Quando há uma intersecção entre duas camadas de depleção, surge uma força atrativa entre as esferas. Essa força de depleção é de origem entrópica, pois o volume de solução disponível por partícula da espécie 1 aumenta na situação de intersecção de camadas de depleção.

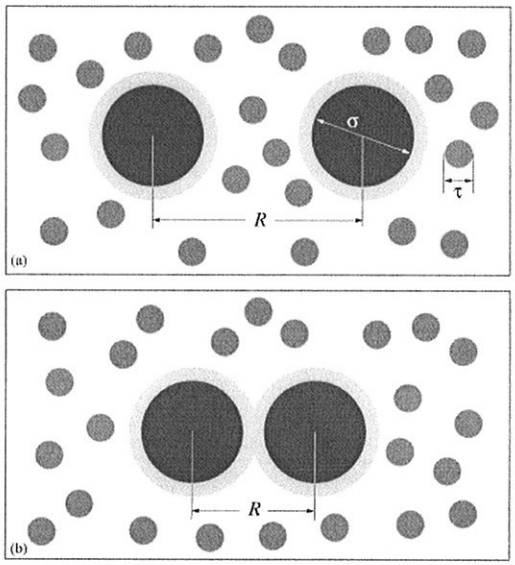


Figura 2.4: Mecanismo de depleção. Em (a), as camadas de depleção (em cinza, em torno das esferas maiores), não se sobrepõem. No entanto, em (b), há uma região de intersecção entre as duas camadas de depleção. Nessa situação, o volume de solução disponível para as partículas menores aumenta, e as esferas maiores são mutuamente atraídas.

A interação pode se tornar mais complexa quando as partículas de espécie 1 também interagem entre si. Tem-se aí uma força de perfil oscilatório de curto alcance. A Figura 2.5 apresenta alguns perfis obtidos teoricamente por Roth et al [22] para tal situação. Tanto o alcance, quanto a intensidade da força de depleção, são fortemente dependentes da proporção entre o tamanho das partículas de espécie 1 e 2 ($\sigma_2/\ \sigma_1$), bem como da fração volumétrica de partículas pequenas. Para frações volumétricas de η_2=0,1, a força de depleção não apresenta perfil oscilatório. Dobrando-se a proporção entre os tamanhos das partículas de espécie 2 e de espécie 1, a intensidade da força cai pela metade .

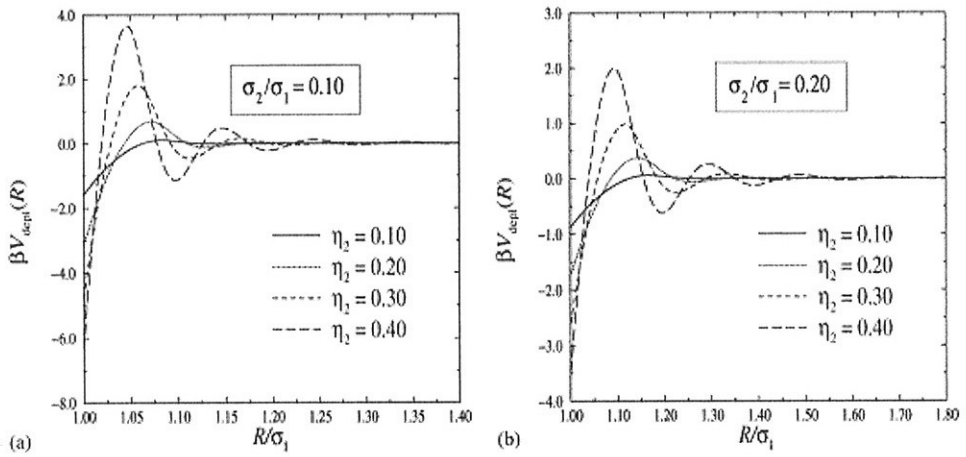


Figura 2.5: Potencial de depleção $V_{depl}(R)$ (cálculo teórico) entre duas esferas grandes de raios σ_1 em função da distância R (entre os centros das esferas) devido à presença de infinitas esferas menores, de raios σ_2, para diferentes valores de η_2 [22]. A proporção entre os tamanhos das esferas menores e maiores (σ_2/σ_1), e a fração volumétrica η_2 interferem no alcance e na intensidade da força de depleção.

2.5.2- Forças de "hidratação"

Normalmente, a força entre duas superfícies imersas numa solução, obedece à teoria DLVO. No entanto, o aumento da concentração de sal na solução pode gerar forças repulsivas, chamadas forças de hidratação ou forças estruturais. Numa dispersão de partículas coloidais em meio aquoso, quando duas partículas de superfícies hidrofílicas aproximam-se, formam-se pontes de hidrogênio entre as moléculas de água que circundam as partículas. A força de hidratação é a força necessária para romper as pontes de hidrogênio, ou para (des)hidratar ambas as superfícies quando as partículas aproximarem-se. Para distâncias quase infinitesimais entre as superfícies, o perfil da força é oscilatório, como mostra os dados experimentais obtidos por meio de técnica de *SFA (Surface Force Apparatus)* para solução aquosa contendo sais entre superfícies de mica [17]. O período das oscilações é comparável ao diâmetro de uma molécula de água, o que comprova que moléculas de água são adsorvidas ou retiradas de uma camada de espessura muitas vezes maior que a da camada de Stern (espessura típica da camada de Stern é de ~0,2nm [17]).

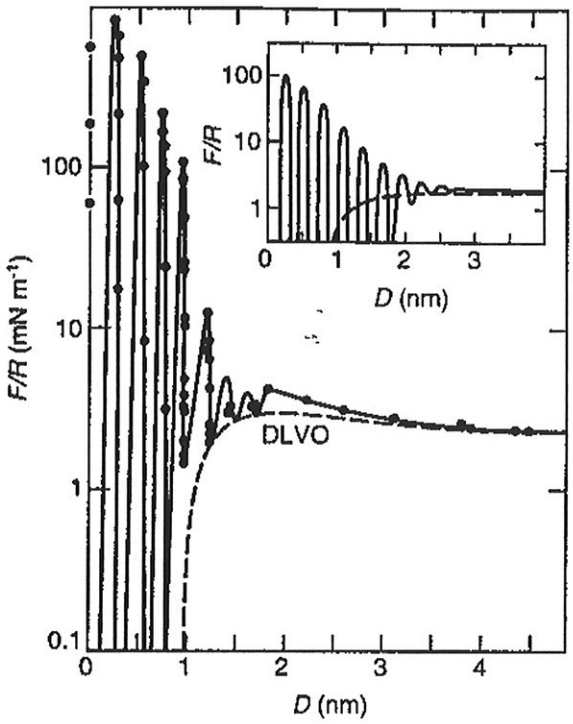


Figura 2.6: Perfil de força para duas superfícies de mica muito próximas em solução aquosa com adição de sal. Para distâncias D entre as superfícies de até 10 camadas de Stern, o perfil da força de hidratação (repulsiva) é oscilatório. A freqüência de oscilação é compatível com a espessura de uma molécula de água.

CAPÍTULO 3- DISPERSÕES COLOIDAIS EM CRISTAIS LÍQUIDOS

3.1-Introdução

A introdução de partículas coloidais em um fluido anisotrópico (i.e., moléculas orgânicas ou micelas anisométricas alinhadas, em média, na direção do diretor), pode gerar interações elásticas de longo alcance, causadas pela distorção da configuração espacial do diretor $\vec{n}$, ou simplesmente campo diretor. Tais interações variam de acordo com o campo diretor na superfície das partículas, podendo haver simetria dipolar ou quadrupolar [5, 26, 27, 30]. Por outro lado, defeitos topológicos induzidos pela distorção de $\vec{n}$, podem levar à repulsões de curto alcance [27].

Essa classe de materiais tem sido largamente utilizada para pesquisa científica em estática e dinâmica de defeitos topológicos [1]. Esse é um assunto de interesse em muitas áreas da ciência e da indústria (cristalografia, geologia, indústria de materiais poliméricos), e, os estudos sobre defeitos topológicos para sistemas do tipo cristal líquido + partículas coloidais, podem ser, em algumas situações, extensivos a outras áreas. Aplicações tecnológicas também são possíveis. Já existem alguns dispositivos que utilizam materiais dessa nova classe. Como exemplo, pode-se citar *displays* de cristal líquido bi-estáveis, como os de nemáticos preenchidos, onde partículas nanométricas de sílica formam uma rede tridimensional numa matriz líquido cristalina [34]. Foi observado experimentalmente por P. Poulin e O. Mondain-Monval [6] que, em certas condições, as partículas podem formar agregados anisométricos, tais como cadeias bidimensionais em forma de V [6,31]. Esses agregados podem ainda apresentar uma direção de orientação preferencial no meio líquido-cristalino. Vislumbram-se aí novas aplicações tecnológicas para essa classe de materiais.

Na seção 3.2 serão descritos as possíveis configurações espaciais do diretor $\vec{n}$ ao introduzir-se partículas coloidais numa matriz líquido-cristalina. Na seção 3.3, serão analisadas as teorias que prevêem o comportamento dinâmico desses sistemas para os casos de ancoramento forte e de ancoramento fraco das moléculas (ou micelas) de cristal líquido na superfície das partículas.

3.2- Diferentes configurações de orientação em cristais líquidos devido à presença de partículas coloidais

Chama-se defeito topológico a região do espaço onde não se pode definir uma direção média de orientação, embora tal região faça parte de um meio (volume) que possui ordem orientacional. É comum a representação do campo diretor em torno de uma partícula coloidal através de linhas de campo (exatamente com na representação usual de linhas de campo elétrico ou magnético), onde a direção de orientação local média é tangente às linhas. Nesta seção, serão mostradas algumas configurações espaciais do diretor que podem ocorrer pela introdução de partículas coloidais em cristais líquidos nemáticos. O tipo de configuração depende:

(a) das condições de contorno na superfície das partículas e da energia de ancoramento W na superfície das partículas,

(b) do raio R das partículas coloidais,

(c) da fase líquido cristalina,

(d) da intensidade e direção de campos magnéticos $\vec{H}$ externos.

As mudanças na configuração espacial do diretor, que podem não ser significativas em alguns casos, levam à formação de anéis de disclinação ou, até mesmo, defeitos topológicos, em outros.

Quando a energia de ancoramento W é pequena, isto é, $W \leq 5.10^{-6} J$ [36,37], e/ou quando a partícula coloidal é muito pequena (da ordem de nm), mudanças muito suaves no campo diretor podem ser introduzidas, mas não há formação de defeitos topológicos [26, 27,29]. A Figura 3.1 ilustra o campo diretor para uma partícula no caso de ancoramento fraco homeotrópico [27,8]. Nessas situações, para amostras suficientemente espessas, a simetria do campo diretor é a mesma para as fases nemáticas calamítica (N_c) e discótica (N_d) [8]. A Figura 3.2 mostra em detalhes a posição das moléculas ou micelas do cristal líquido na situação descrita acima e ilustrada na Figura 3.1.

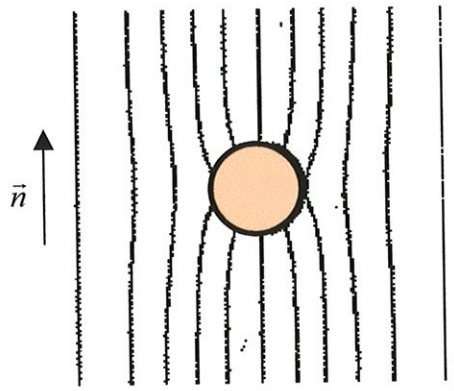


Figura 3.1: Campo diretor em torno de uma partícula em caso de ancoramento fraco para condições de contorno que favorecem ancoramento homeotrópico.

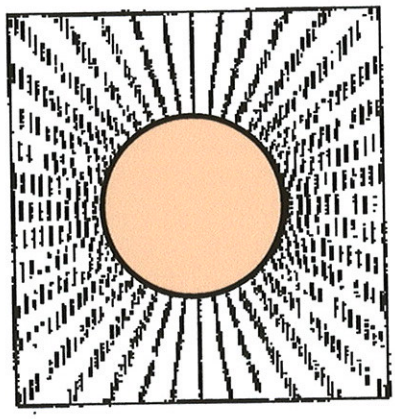


Figura 3.2: Configuração do diretor próximo à superfície da partícula (detalhe da Fig. 3.1).

Aumentando-se a energia de ancoramento W e/ou o tamanho da partícula coloidal, o regime passa a ser de ancoramento forte. A Figura 3.3 mostra possíveis configurações do diretor em torno da partícula no caso de ancoramento homeotrópico, que, em superfícies de partículas esféricas, leva a uma configuração radial do diretor em torno da partícula. Na Fig. 3.3(a), é observado um anel de disclinação freqüentemente chamado de anel de Saturno. Essa configuração tem simetria quadrupolar. Em (b), a anel de disclinação não é equatorial, e a simetria no plano horizontal é quebrada. Tem-se aí uma configuração de simetria dipolar, com um "momento de dipolo" $\vec{p}$ pequeno. A configuração de menor custo energético [9,38] é ilustrada na Fig. 3.3(c). Tal configuração, que é também dipolar, porém com um "momento de dipolo" $\vec{p}$ maior [5], é acompanhada por um defeito topológico

satélite (ponto escuro), chamado *hyperbolic hedgehog* (neste texto será usado o termo em inglês, pois a tradução para o português –ouriço hiperbólico- não soa muito bem). A Figura 3.4 mostra em detalhes as configurações quadrupolar com anel de Saturno e dipolar com defeito *hyperbolic hedgehog*. Uma transição da configuração dipolar com defeito *hyperbolic hedgehog* para uma configuração quadrupolar com anel de Saturno pode ser induzida por campos magnéticos externos aplicados na direção de orientação no volume [27]. A configuração do diretor pode, ao mesmo tempo, favorecer o alinhamento de partículas na direção do diretor $\vec{n}$ no volume e prevenir um processo de coagulação (Figura 3.5) [29,39].

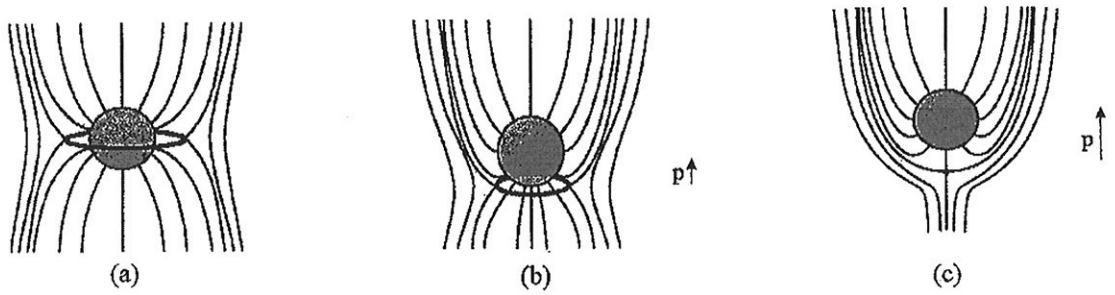


Figura 3.3: Possíveis configurações espaciais do diretor $\vec{n}$ para o caso de ancoramento forte e homeotrópico. (a) Configuração quadrupolar: o anel de disclinação equatorial é chamado anel de Saturno. (b) Um plano de simetria é perdido e a configuração passa a ter simetria dipolar, com um "momento de dipolo" $\vec{p}$ pequeno. (c) Configuração de menor custo energético, com maior "momento de dipolo" $\vec{p}$; um defeito satélite do tipo *hyperbolic hedgehog* acompanha essa configuração de simetria dipolar.

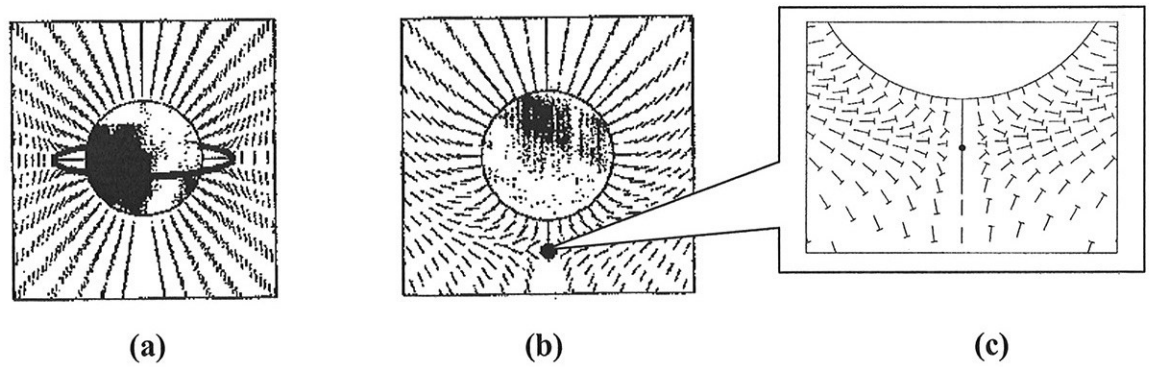


Figura 3.4: Detalhes da configuração espacial do diretor próximo à superfície da partícula. (a) Configuração quadrupolar com anel de disclinação equatorial (anel de Saturno). (b) Configuração dipolar com defeito do tipo *hyperbolic hedgehog*. (c) Configuração do diretor em torno do ponto de defeito *hyperbolic hedgehog*. O

tilt do diretor no plano da figura é proporcional ao tamanho da "cauda" do mesmo (representação esquemática).

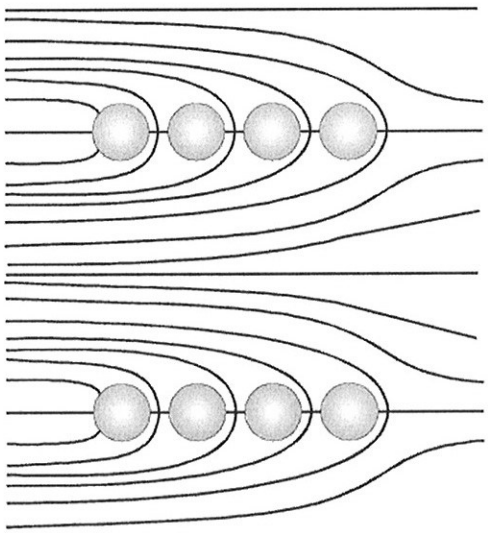


Figura 3.5: A configuração dipolar com defeito do tipo *hyperbolic hedgehog* pode favorecer o alinhamento de partículas na direção do diretor $\vec{n}$ no volume, bem como a formação de cadeias paralelas de partículas. A presença do defeito topológico previne um processo de coagulação.

No caso de ancoramento forte e planar , a configuração mais comum é quadrupolar, e dois defeitos topológicos conhecidos como *boojums*[*] aparecem na superfície da partícula, como ilustra a Figura 3.6 (a). Nesse caso, a aproximação de duas partículas em direções a $\pm 30^{o}$ em relação ao diretor $\vec{n}$ no volume pode ser favorecida pela simetria do sistema cristal líquido + partículas [31], como mostra a Figura 3.6 (b). Apesar de muito próximas, tal simetria também previne a coagulação [29,39].

[*] Lewis Carroll, autor de 'Alice no País das Maravilhas', chamou de Boojum um de seus personagens. A pedido do autor, não há ilustrações do monstro Boojum, justamente para que cada leitor o imaginasse de um jeito. Alguns tipos de cactus também são chamados boojums, no entanto, o cientista que os nomeou, fez aí uma referência ao personagem de Carroll.

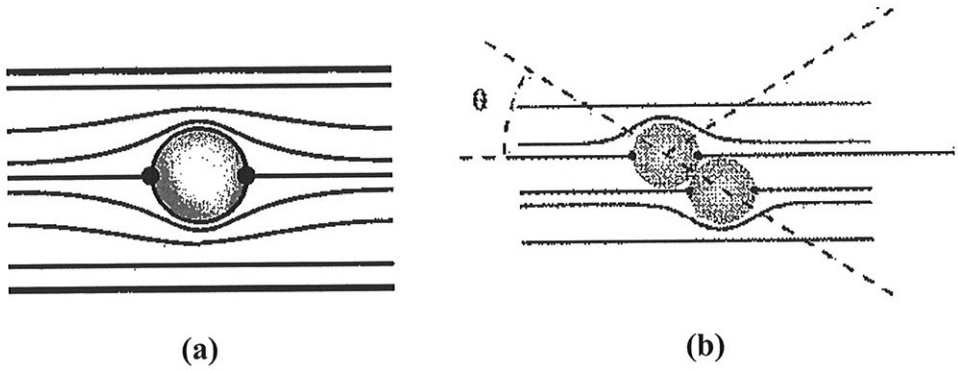


Figura 3.6: (a) Configuração de simetria quadrupolar do diretor em torno de uma partícula para o caso de ancoramento planar forte. Existem dois defeitos do tipo *boojum* na superfície da partícula. (b) A configuração descrita em (a) favorece a aproximação de duas partículas em direções $\theta \sim \pm 30^{\circ}$ em relação ao diretor $\vec{n}$.

3.2- Dinâmica de dispersões coloidais em meios anisotrópicos

Pode-se olhar o problema da dinâmica em dispersões coloidais de dois ângulos diferentes. No primeiro deles, as interações entre as partículas são mais importantes que interações entre partículas e o meio. Aplica-se aqui a DLVO, podendo-se ainda serem consideradas outras interações microscópicas, como as forças de depleção e hidratação. Existem trabalhos em que somente as forças de depleção são consideradas (mesmo a interação DLVO é desprezada) [23,39,40]. Neste caso, a variação de entropia do sistema é suficiente para que transições entre sistemas organizados e desorganizados ocorram. Em sistemas como cristais líquidos liotrópicos e biopolímeros (como o DNA), a força de depleção é anisotrópica [23], podendo induzir ordem orientacional.

Por outro lado, o problema pode ser tratado do ponto de vista macroscópico, onde o meio (partículas coloidais + cristal líquido) é tratado como sendo contínuo. Existem basicamente duas abordagens teóricas distintas para a dinâmica de partículas coloidais em meios anisotrópico segundo o regime de ancoramento, que pode ser forte ou fraco. A seguir, as interações previstas em regime de ancoramento forte serão brevemente discutidas (seção 3.2.1). A abordagem para ancoramento fraco será vista mais detalhadamente na seção 3.2.2, uma vez que partículas coloidais em cristais líquidos liotrópicos (sistemas estudados nesta tese), devem obedecer a esse regime de ancoramento. (Em ambas as seções 3.2.1 e 3.2.2 o meio é considerado contínuo).

3.2.1-Regimes de ancoramento forte

Lubensky *et al* .[38,35,32] propuseram um modelo onde interações de longo alcance entre duas partículas coloidais em meio anisotrópico são calculadas por meio de analogia com a teoria eletrostática. Considera-se que cada partícula possui uma carga topológica Q=+1, que é contrabalanceada por um defeito topológico de carga Q=-1, como ilustra a Figura 3.7. O potencial de Lubensky possui contribuições de caráter dipolar e/ou quadrupolar, com a condição de que $\nabla^2 \vec{n} = 0$, em analogia a uma esfera condutora imersa num campo elétrico uniforme. A interação do tipo dipolo-dipolo explica a formação de cadeias de partículas alinhadas na direção de $\vec{n}$ no volume. Lev *et al.* consideraram também uma interação elástica [5]. Essa interação acontece sempre que as distorções do diretor em torno de um par de partículas se sobrepõem. As interações do tipo dipolo-dipolo, quadrupolo-quadrupolo e dipolo-quadrupolo são escritas a partir da equação de energia livre de constante elástica única de Frank adicionada do termo de energia de superfície de Rapini Papoular (ver Capítulo 2). O diretor $\vec{n}=(n_x, n_y, 1)$, que satisfaz a minimização de tal equação, é expandido em multipolos, analogamente à teoria eletrostática [5,38]. As configurações ilustradas na Figura 3.3 foram teoricamente previstas por Lev *et al.* por meio da abordagem descrita acima[5].

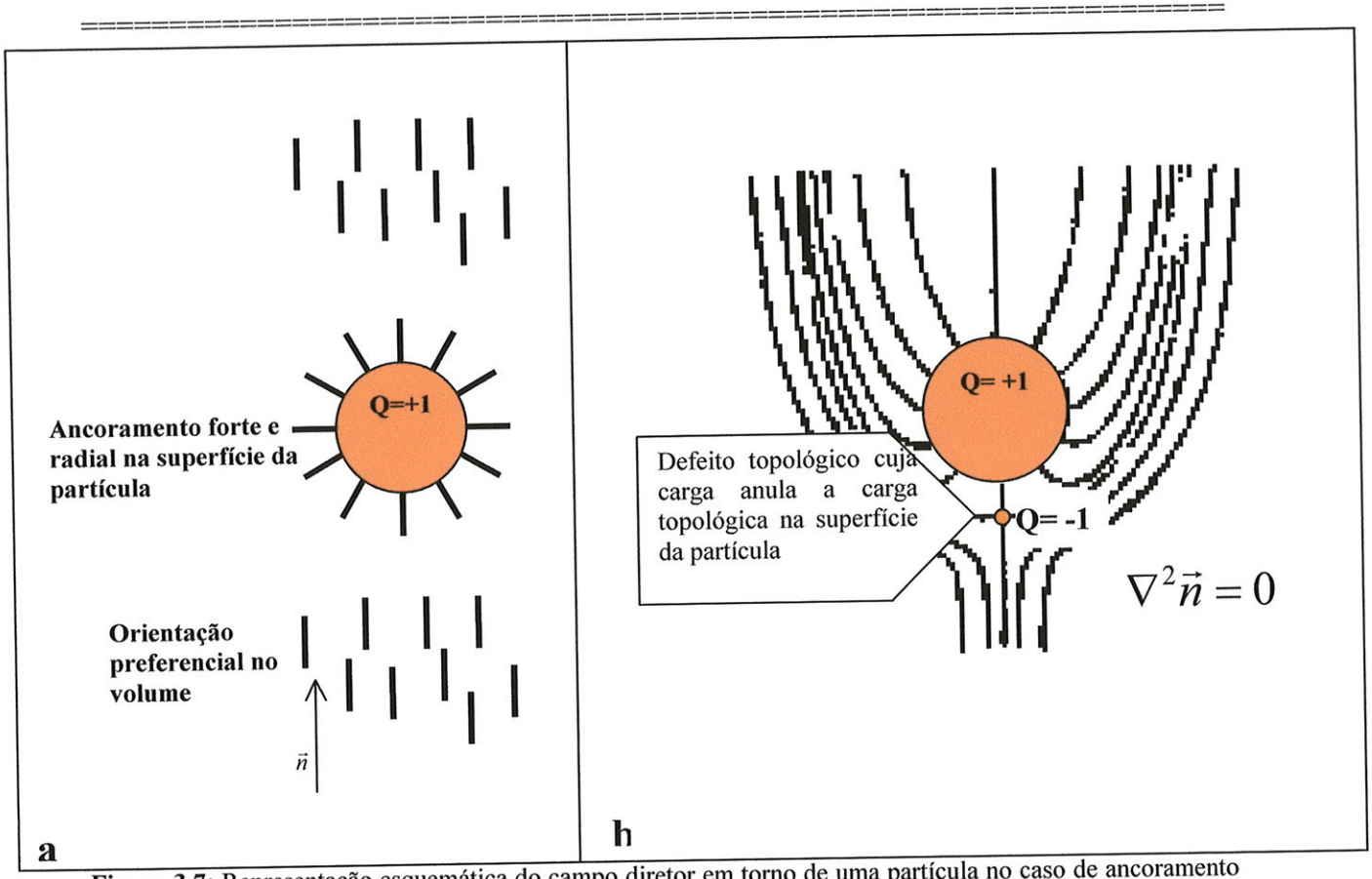


Figura 3.7: Representação esquemática do campo diretor em torno de uma partícula no caso de ancoramento forte e radial. (a) Configuração do diretor em torno da partícula e no volume, independentemente. (b) Configuração de equilíbrio com a formação de defeito do tipo *hyperbolic hedgehog*.

3.2.2- Regimes de ancoramento fraco

As interações em sistemas de partículas coloidais em nemáticos no regime de ancoramente fraco foram detalhadamente estudadas por Ruhwandl e Terentjev [8, 9, 26]. O ponto de partida é o mesmo das abordagens de Lubensky e Lev [5,38]: a equação de energia livre considerando-se a interação elástica de Frank e um termo de superfície de Rapini-Papoular:

$$F = \frac{1}{2}\int K\left[\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{n}\right)^2 + \left(\vec{\nabla}\times\vec{n}\right)^2\right]dV \pm \frac{1}{2}\oint W(\vec{n}.\hat{\nu})^2\, dS \qquad (3.1)$$

onde $\pm W$ é a energia de ancoramento (negativa para ancoramento homeotrópico e positiva para ancoramento planar), $\hat{v}$ é o versor que representa a direção preferencial de orientação no volume e K é a constante única de Frank.

Considera-se que um dado sistema segue um regime de ancoramento fraco quando [9]:

$$\frac{WR}{K} << 1, \tag{3.2}$$

sendo R o raio da partícula.

Dessa maneira, para partículas suficientemente pequenas, o regime de ancoramento será fraco, mesmo que a energia de ancoramento seja grande (maior que 5.10^{-6}J). O campo diretor para a configuração quadrupolar ilustrada nas Figuras 3.1 e 3.2 é escrito em coordenadas esféricas:

$$\vec{n} = (\text{sen}\,\beta(\vec{r})\cos\phi, \text{sen}\,\beta(\vec{r})\text{sen}\,\phi, \cos\beta(\vec{r})) \tag{3.3}$$

onde ϕ é o ângulo azimutal , β é o ângulo entre as direções de orientação local e no volume e $\vec{r}$ é a distância a partir do centro da partícula. Para ancoramento fraco, β é pequeno próximo à superfície de uma partícula, e nulo no volume.

Substituindo-se a Eq. 3.3 na Eq. 3.1, o problema pode ser linearizado impondo-se a condição de contorno $r=R$ na superfície:

$$\nabla^2\beta - \frac{\beta}{r^2\,\text{sen}^2\,\theta} = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial\beta}{\partial r} + \frac{\beta}{r}\right)_{r=R} = -\frac{W}{2K}\text{sen}\,2\theta\,. \tag{3.4}$$

A solução geral de Eq. (3.4) é dada por:

$$\beta = \pm\frac{WR}{4K}\left(\frac{R}{r}\right)^3 \text{sen}\,2\theta \tag{3.5}$$

A equação acima representa o ângulo que o diretor faz com a direção de orientação no volume (eixo z) na superfície da partícula, e é válida para regimes de ancoramento fraco (que satisfazem a Eq. 3.2), tanto para ancoramento planar (β negativo) quanto para

ancoramento homeotrópico (β positivo). Uma boa interpolação da Eq. 3.5 para uma região muito próxima à superfície indica que [8]:

$$\beta_a = \theta - \frac{1}{2}\arctan\frac{sin2\theta}{\frac{W^2R^4}{4Kr^3} + 2\cos 2\theta}, \tag{3.6}$$

A interação entre duas partículas é levada em conta quando há intersecção de regiões de distorção do diretor entre essas partículas (princípio da superposição). O campo diretor de duas partículas 1 e 2 no volume, podem ser escritos respectivamente como: $\vec{n}_1 \approx \left(\beta_1 \cos\phi_1, \beta_1 \operatorname{sen}\phi_1, 1 - \frac{1}{2}\beta_1^2\right)$ e $\vec{n}_2 \approx \left(\beta_2 \cos\phi_2, \beta_2 \operatorname{sen}\phi_2, 1 - \frac{1}{2}\beta_2^2\right)$, onde é considerado que cada partícula tem seu eixo de coordenadas no próprio centro. Considerando-se agora o centro da partícula 1 como a origem do sistema de coordenadas para ambas partículas, β_2 pode ser escrito como:

$$\beta_2 = \left(\frac{WR^4}{4Kr_2}\right)^3 \operatorname{sen} 2\theta_2, \qquad \text{com} \quad r_2^2 = (x - d\cos\psi)^2 + y^2 + (z - d\operatorname{sen}\psi)^2, \tag{3.7}$$

onde d é a distância do centra da partícula 1 ao centro da partícula 2, ψ é o angulo entre o eixo x e a linha que une o centro das duas partículas, como ilustra a Figura 3.8.

O potencial pode ser calculado analiticamente utilizando-se métodos computacionais. Para $WR/K<<1$ (ancoramento fraco), o potencial de superfície é dado por [9]:

$$U(d,\psi) \approx \frac{W^2R^8}{Kd^5}\left[1 - 2.2\cos 2\psi + 3.9\cos 4\psi\right]. \tag{3.8}$$

O potencial pode ser escrito como $U(d,\psi) = \frac{A}{d^5} f(\psi)$, onde $A = W^2R^8/K$. Fica evidente que esse um potencial é de curto alcance ($\sim d^{-5}$) e que tem uma dependência angular $f(\psi)$ que pode levar a configurações interessantes. A Figura 3.9 mostra a

representação gráfica da função angular de $f(\psi)$, que fornece o perfil da $U(d,\psi)$ para uma dada distância d fixa. O potencial será repulsivo nas direções de z e x (embora a repulsão em x seja aproximadamente 3 vezes mais fraca) e apresentará posições angulares de equilíbrio estável nas direções a $\pm 40^{o}$ e $180^{o} \pm 40^{o}$ com o eixo x.

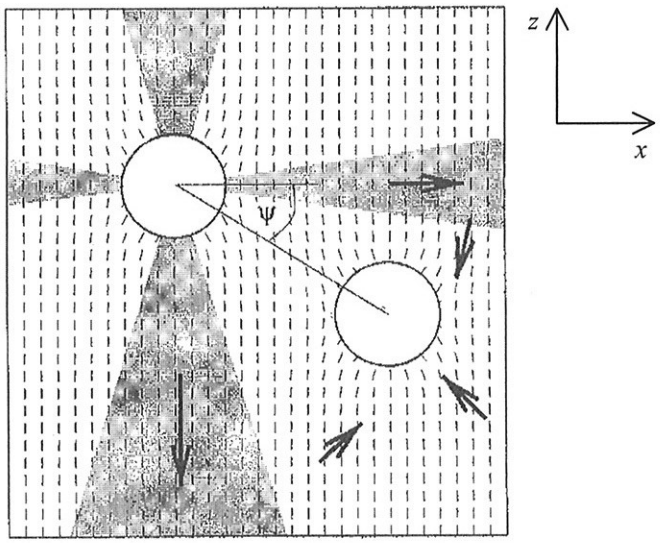


Figura 3.8: Configuração do diretor em torno de duas partículas que interagem entre si por meio da distorção do diretor na matriz líquido-cristalina. As flechas representam a direção das forças, e a área sombreada indica interação repulsiva.

Esse resultado prevê que, em sistemas coloidais, onde as partículas interagem entre si em diferentes direções, além de possuírem movimento browniano, as partículas devem agregar-se sob a ação da atração em direções oblíquas, que coincide com o estado de mínima energia [9]. Essa agregação não ocorrerá somente se houver uma barreira de potencial repulsivo (não previsto nessa abordagem) maior que a energia térmica $k_B T$ e de alcance mais longo que o do potencial $U(d,\psi)$. Uma representação esquemática das forças entre uma partícula e partículas vizinhas é mostrada na Figura 3.10, supondo que $U(d,\psi) \sim k_B T / f(\psi) /$.

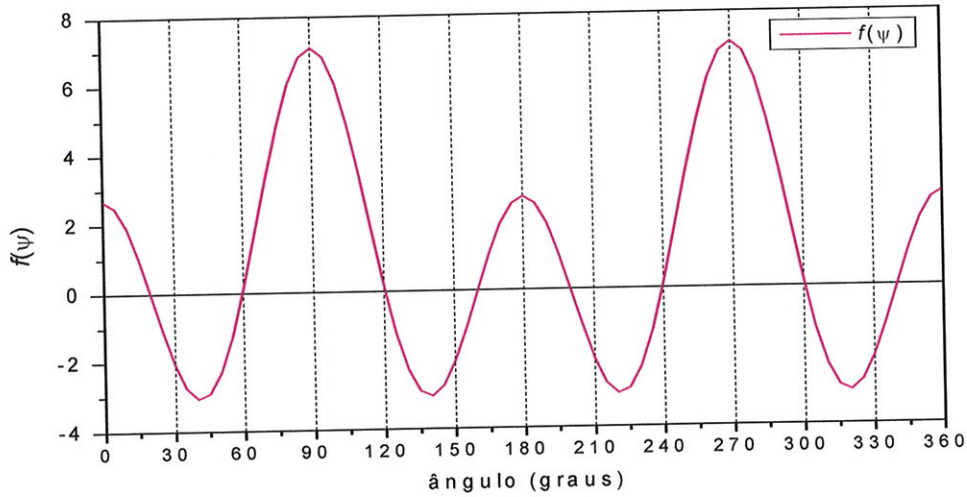


Figura 3.9: Parte angular do potencial $U(d, \psi)$. Em 40, 140, 220 e 320°, têm-se posições angulares de equilíbrio estável.

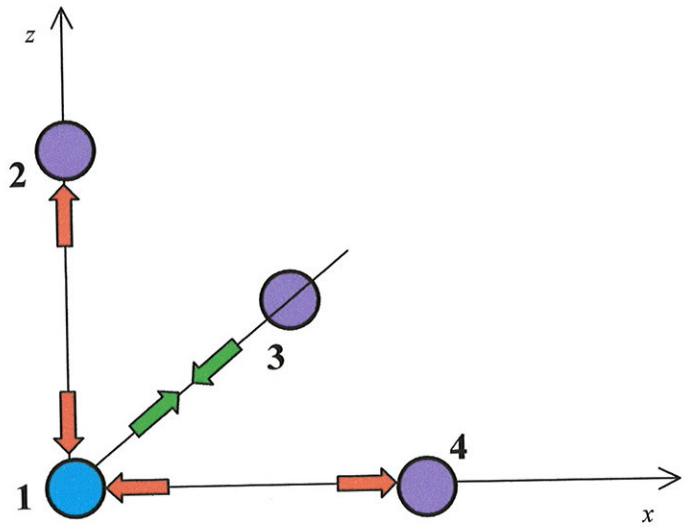


Figura 3.10: Representação esquemática da interação da partícula 1 com suas vizinhas sob ação do potencial de Terentjev $U(d, \psi) \sim k_B T / f(\psi) /$ em diferentes ângulos ψ. As setas vermelhas indicam repulsão e as setas verdes atração.

CAPÍTULO 4- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste Capítulo serão descritas as duas principais técnicas experimentais que foram utilizadas neste trabalho: microscopia óptica de luz polarizada e medidas de força por meio de um *SFA (Surface Force Apparatus).*

4.1- Microscopia óptica de luz polarizada

A microscopia de luz polarizada é amplamente utilizada na caracterização de fases líquido-cristalinas [42]. Nessa técnica a amostra é colocada entre dois polarizadores lineares cruzados entre si. A luz branca, circularmente polarizada, torna-se linearmente polarizada ao passar pelo polarizador. Ao atravessar a amostra, a luz decompõem-se em duas direções, ordinária e extraordinária, devido à anisotropia do meio líquido-cristalino, se a direção de orientação do cristal líquido for diferente da direção do polarizador. Chegando ao segundo polarizador, freqüentemente chamado de analisador, a luz será transmitida somente se houver uma componente paralela a ele. Dessa forma, se a direção de orientação do cristal líquido for perpendicular à direção do polarizador ou do analisador, a textura observada será escura, pois a luz incidente, após a passagem pelo polarizador, é em algum momento "barrada" pela amostra ou pelo analisador. Se a direção de orientação do cristal líquido for oblíqua aos polarizadores, então sempre haverá uma componente da luz refratada na amostra que coincidirá com a direção do analisador e será portanto transmitida.

O procedimento para observação de amostras é descrito a seguir. As amostras de cristal líquido são encapsuladas em capilares de seção transversal retangular regular, chamados *microslides*. Existem diferentes espessuras comercialmente disponíveis, mas neste trabalho utilizou-se freqüentemente 50, 100 ou 200μm. As extremidades dos *microslides* são vedadas com resina de uso odontológico, e este é posicionado dentro de um acondicionador que por sua vez é fixado sobre uma platina giratória do microscópio entre polarizadores cruzados. O *microslide* fica em contato com uma placa de cobre (bom condutor térmico), e existe ainda um invólucro de teflon para minimizar a perda de calor para o meio. O controle de temperatura é feito em parte por um sistema de circulação de

água no acondicionador, e em parte por um sistema de controle automatizado integrado ao microscópio. Nesse sistema, um resistor tem sua potência controlada de modo a manter a temperatura com precisão de décimos de grau.

Para um cristal líquido na fase nemática discótica (N_d) perfeitamente orientada, o ancoramento das moléculas ou micelas nas paredes do microslide é homeotrópico, e portanto, em quase todas as regiões do microslide, a direção de orientação é em média perpendicular ao polarizador e ao analisador, e pouquíssima luz será transmitida. No entanto, nas bordas do microslide, haverá transmitância de luz em direções oblíquas aos polarizadores, permitindo a distinção entre a fase N_d e uma fase isotrópica (em que não há divisão em raios ordinários e extraordinários). Na fase nemática calamítica (N_c), o ancoramento das moléculas ou micelas é preferencialmente planar. Dessa forma, quando uma amostra perfeitamente orientada é colocada na platina com o eixo de orientação paralelo ao polarizador ou ao analisador, nenhuma ou pouquíssima luz será transmitida. Girando-se a platina, a direção de orientação passa a ser oblíqua em relação aos polarizadores, e a luz é parcial ou totalmente transmitida.

Utilizando-se o microscópio óptico, também é possível medir a birrefringência de uma amostra. Num cristal líquido na fase nemática calamítica, devido ao atraso causado pela diferença de fase δ entre os raios ordinário e extraordinário, têm-se uma diferença de caminho óptico entre as ondas dada por [43]:

$$\delta = k_0 \Lambda \tag{4.1}$$

onde Λ é a diferença de caminho óptico e $k_0 = 2\pi/\lambda_0$, onde λ_0 é o comprimento de onda da luz utilizada.

Para um cristal de espessura d, a birrefringência Δn se relaciona com a diferença de caminho óptico Λ através da relação:

$$\Lambda = \int_{-d/2}^{+d/2} \Delta n(z) dz \tag{4.2}$$

que integra os valores de birrefrigência em função da espessura da amostra. Considerando que a birrefringência seja constante em toda a espessura da amostra, o que é verdade para um cristal líquido nemático bem homogêneo, tem-se que:

$$\Delta n = \frac{\Lambda}{d} \tag{4.3}$$

que exprime a birrefringência em função da diferença de caminho óptico Λ e da espessura d do cristal líquido. A diferença de caminho óptico pode ser medida experimentalmente utilizando-se um acessório do microscópio, chamado compensador de Berek. O compensador é colocado entre a amostra e o analisador, e introduz uma diferença de caminho óptico conhecida Λ_{comp} entre os raios ordinário e extraordinário de modo que a diferença de cominho óptico total resultante seja $\lambda/2$, e produzindo uma interferência destrutiva que é identificada com uma franja escura [44]. Dessa forma, $\Lambda=\lambda/2-\Lambda_{comp}$,

4.2- Medidas de força por meio de um SFA (*Surface Force Apparatus*)

O aparelho para medidas de forças de superfície, SFA (*Surface Force Apparatus*), foi inventado na década de 70 por Israelachvili e Tabor [47]. Esse aparato permite a medida de forças exercidas entre duas superfícies separadas por um espaçador líquido ou gasoso de espessura entre 10^{-6} e10^{-10}m. As primeiras evidências experimentais diretas da teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) foram obtidas por meio dessa técnica. Uma representação esquemática da montagem experimental é mostrada na Figura 4.1.

O líquido (ou gás) é confinado entre duas superfícies de sílica cilíndricas e cruzadas, de raios da ordem de 2cm, recobertas por uma camada de prata e outra de mica. Essas superfícies, que são parcialmente refletoras, funcionam como lentes. Para pequenas separações, no ponto de maior aproximação entre as superfícies tem-se uma simetria análoga a de duas superfícies esféricas muito próximas, como mostra a Figura 4.1(a) [17,54]. A distância entre as superfícies é medida por meio de uma técnica óptica que utiliza franjas de interferência, chamada *Fringes of Equal Chromatic Order (FECO)* [48,49]. Nessa técnica, uma luz branca passa verticalmente pelas duas superfícies semi-refletoras e o feixe resultante é então focado em uma fenda do espectrômetro (Figura 2). A

distância entre as duas superfícies é então determinada a partir das posições e cores das franjas vistas no espectrômetro, com precisão melhor que 0.1nm [50].

Para se levantar um perfil de forças em função da distância, o procedimento é análogo ao de medidas de força num sistema massa-mola. A superfície inferior é presa na extremidade de uma haste metálica flexível (análoga a um trampolim) de constante elástica conhecida.. A distância entre as superfícies é controlada por um pequeno motor capaz de deslocar verticalmente a superfície inferior com precisão da ordem de μm. O motor faz o ajuste "grosso" da distância entre as superfícies, enquanto o ajuste "fino" é feito por meio de um tubo pizoelétrico, que pode expandir-se ou contrair-se verticalmente a uma taxa de 1nm por volt [17]. As forças são então medidas expandindo-se ou contraindo-se o cristal piezoelétrico a uma taxa controlada, e medindo-se opticamente o quanto as duas superfícies foram realmente deslocadas. A diferença entre os dois valores multiplicada por uma constante que depende do suporte (trampolim) utilizado, resulta na diferença de força entre as posições inicial e final. Dessa maneira, tanto forças atrativas quanto repulsivas podem ser medidas. A energia de adesão ou a energia interfacial também pode ser determinada a partir da força medida. A sensibilidade da montagem é de 10^{-8}N para a força e 10^{-3}mJm^{-2} para as energias de adesão e interfacial.

Nos últimos anos, essa técnica foi muito utilizada no estudos de lipídios e soluções coloidais. Vários tipos de interações podem ser indentificados através dessa técnica, como, por exemplo, forças atrativas de van der Walls, forças repulsivas devidas a dupla camadas eletrostáticas e interações estéricas envolvendo sistemas poliméricos. Essa mesma técnica permite determinar também o índice de refração do material, bem como a quantidade desse material depositada ou adsorvida nas superfícies.

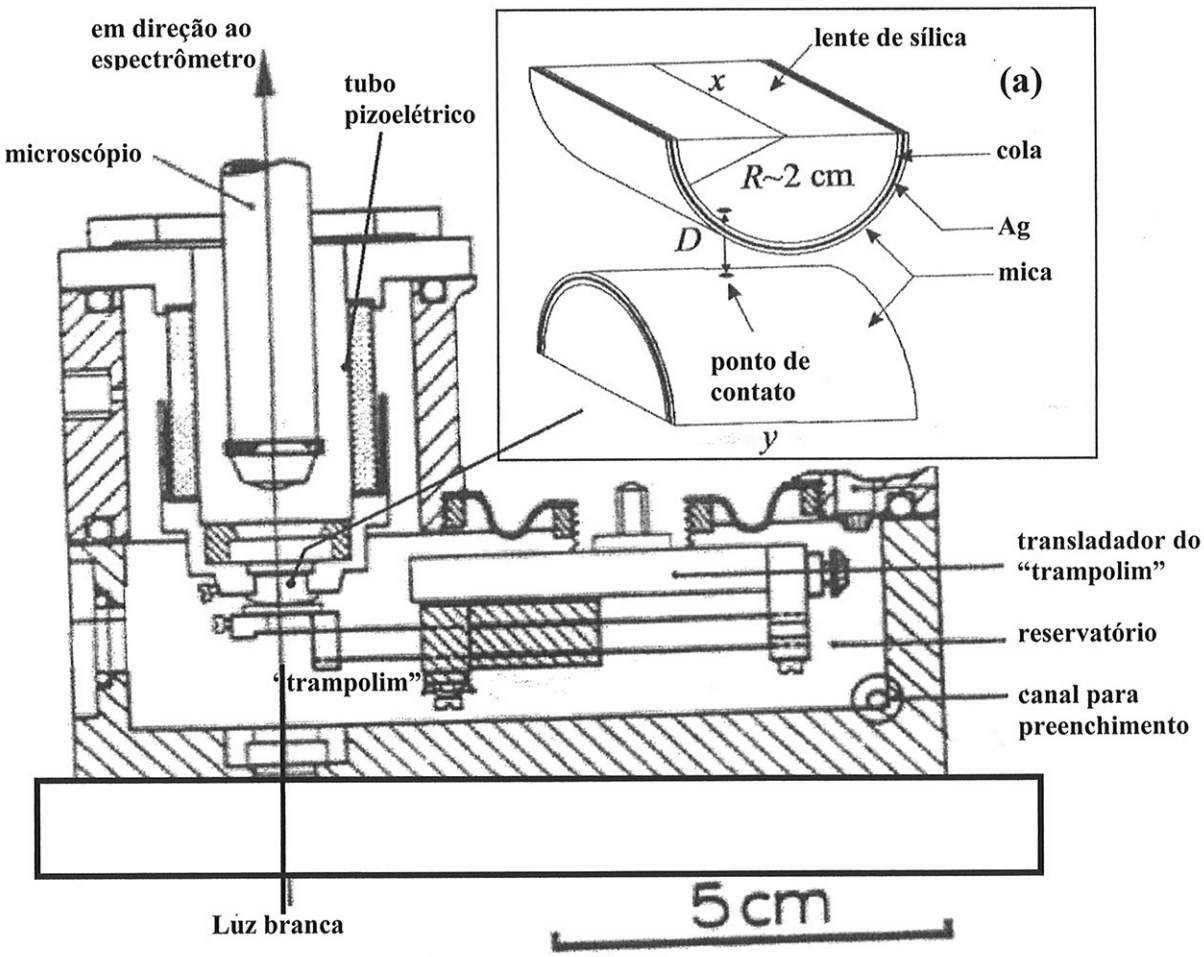


Figura 4.1: Montagem do SFA. (a) Geometria de confinamento.

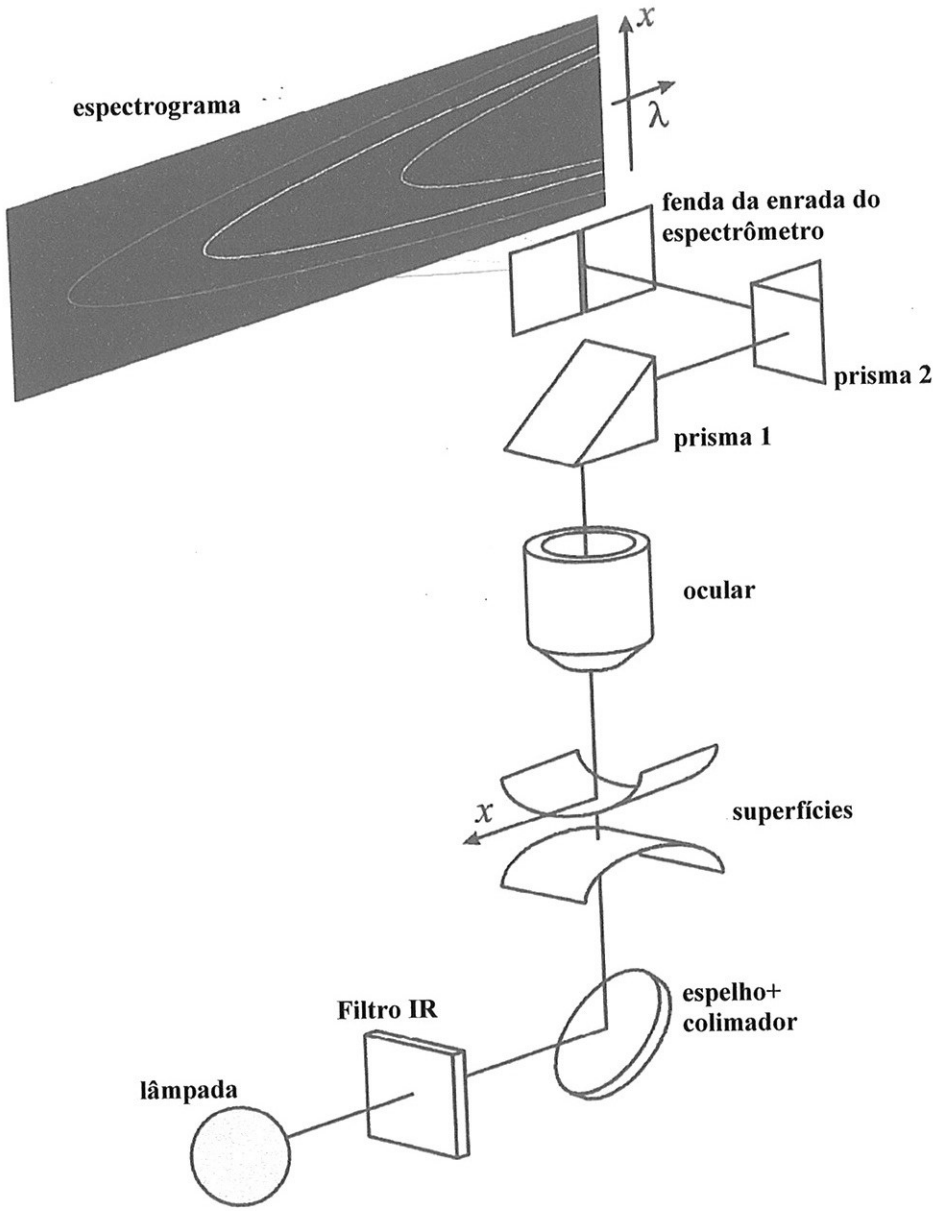


Figura 4.2: Montagem interferométrica e espectrograma típico.

CAPÍTULO 5- MEDIDAS DE FORÇA EM CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

5.1-Introdução

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados de medidas de força para o cristal líquido liotrópico por meio de um *SFA (Surface Force Apparatus)*. Esse trabalho foi desenvolvido durante estágio no *Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP)- Centre Nacional de la Recherche Scientifique (CNRS), Pessac- França*, em colaboração com os doutores Bruno Zappone e Philippe Richetti. Esses resultados são importantes pois permitem que seja feito um levantamento do perfil da força entre duassuperfícies em função da distância de separação entre elas. A amostra utilizada será descrita na próxima seção. Em seguida, na seção 5.3, será apresentado o modelo de de Gennes que considera a formação de camadas junto à uma superfície. Os resultados obtidos para a fase nemática calamítica serão apresentados na seção 5.4, e para a fase discótica, na 5.5.

5.2- Amostra utilizada

O cristal líquido liotrópico utilizado era composto de laurato de potássio (LK), cloreto de decilamônia (DaCl) e água. A câmera do *SFA* que continha a amostra possuia um volume de aproximadamente 40ml. Esse fato dificultou a preparação da amostra, uma vez que a homogeinização se deu de modo mais lento. A temperatura no equipamento *(SFA)* podia ser controlada entre 16 e 35°C. De acordo com o diagrama de fases apresentado na Figura 5.1 [51], para que houvesse uma transição N_{bx}-N_d, utilizou-se uma amostra de modo que $\frac{[DaCl]+[LK]}{[H_2O]} = 0{,}05$, e $\frac{[DaCl]}{[LK]} = 0{,}15$ ([X] indica a concentração molar da substância X). As proporções em massa utilizadas estão listadas na Tabela 5.1.

A temperatura de transição N_d-N_{bx} inicialmente era de ~28°C. Apesar da câmera do *SFA* ser hermeticamente fechada, a amostra não se apresentou estável, de maneira que após 2 semanas, a temperatura de transição havia baixado alguns graus, provavelmente devido à adsorção de água nas paredes do reservatório.

componente	% wt
LK	38,2%
DaCl	4,0%
Água	57,8%

Tabela 5.1: Porcentagens em massa das substâncias LK, DaCl e água utilizadas de maneira a se obter as três fases nemáticas em temperaturas entre 16 e 35°C.

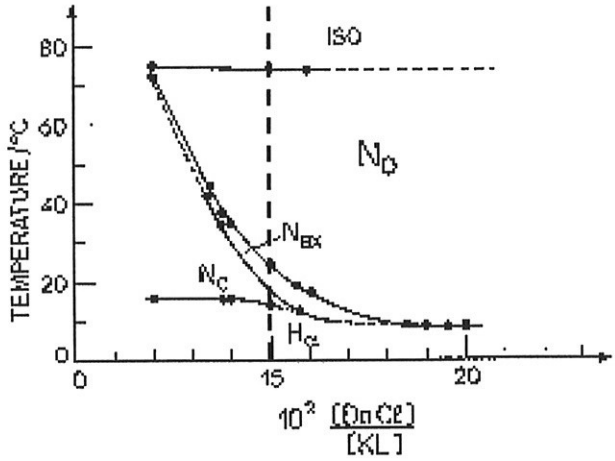


Figura 5.1: Diagrama de fases para o cristal líquido liotrópico composto por DaCl, LK e H_2O. A razão $\frac{[DaCl]+[LK]}{[H_2O]} = 0{,}05$ foi mantida fixa. A linha tracejada indica a composição e temperatuiras de transição para a amostra estudada.

Os CLL compostos por DaCl/LK/ H_2, por não possuírem álcool, são ideais para o *SFA*, pois a presença de álcool poderia rapidamente dissolver a cola que adere as superfícies de mica ao aparato. Por outro lado, a anisotropia de forma é pequena. As dimensões de uma micela são de aproximadamente 6x4x5,6nm [51]. A birrefringência óptica, para a fase N_c é da ordem de 10^{-3} e a energia de ancoramento W é da ordem de 10^{-6} J/m^2 [36].

5.3.- Modelo de de Gennes

Medidas em sistemas liotrópicos feitas utilizando o *SFA* [52] mostram que há uma ordem lamelar (bi-camadas de moléculas anfifílicas) próximo à superfície, mesmo na fase isotrópica. As curvas de *força x distância* mostram oscilações periódicas, evidenciando uma estrutura em camadas, uma vez que a distância apresenta-se sempre em valores múltiplos da espessura de uma lamela.

Segundo o modelo de de Gennes [53], define-se como D_{ext} a distância relativa aos extremos (máximos e mínimos) das oscilações. A relação com sua ordem n (1ª oscilação, 2ª oscilação, etc...) é dada por :

1) $D_{min}=nd+d_0$ para os mínimos;
2) $D_{max}=(n+1/2)d+d_0$ para os máximos;

onde d_o é a mínima distância atingida, relacionada à(s) camada(s) que pode(m) estar adsorvida(s) nas superfícies, e d é a espessura média das camadas no volume.

À partir de todas as medidas *in* (diminuindo-se a distância) e *out* (aumentando-se a distância), constrói-se a curva completa da força para uma dada temperatura. Nas medidas *in* é possível delimitar vários máximos em uma mesma série de medidas. A amostra vai sendo comprimida, e cada vez que uma bi-camada é "expulsa", passa-se a uma nova oscilação. A delimitação dos mínimos é feita nas medidas *out*. No entanto, é necessária uma série de medidas para cada um dos mínimos. Com uma regressão linear a partir dos valores de D_{min} e D_{max} e respectivos n, é possível determinar os valores de d e d_o. A escolha da medida n_o do primeiro mínimo, aquele cuja distância D é a menor, é arbitrária.

No modelo de de Gennes, o envelope dos extremos das oscilações é diferente nos casos de ancoramentos forte ou fraco nas superfícies. Em ambos os casos, esse envelope é assimétrico com relação ao zero da força e obedece a uma lei exponencial com uma fator de decaimento $D/\xi \rightarrow +\infty$, onde ξ é o comprimento de correlação. Para ancoramento forte, há predominância de forças repulsivas, enquanto que, para ancoramento fraco, a força média é atrativa. A partir do modelo de campo médio, e, limitando-se a um desenvolvimento em segunda ordem, de Gennes, escreveu a equação de energia livre para um filme pré-esmético, que apresenta uma ordem esmética, ou lamelar no caso dos liotrópicos, próxima à parede, mas não no volume, como [53,54]:

$$E(D) = \frac{\alpha}{2}\int_{-D/2}^{D/2} dx\left[\psi^2 + \xi^2\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \xi^2\psi^2\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)^2\right] + E_{\text{int}} \tag{5.1}$$

onde α é uma constante, ξ é o comprimento de correlação, ψ é a amplitude da densidade esmética (lamelar) e E_{int} é um potencial de ordenamento que depende das condições de ancoramento na superfície. Os dois primeiros termos da energia livre, que dependem exclusivamente da amplitude ψ, dão conta da ordem induzida no volume pelo ordenamento na parede e são independentes da fase, aparecendo inclusive na fase isotrópica [52]. O terceiro termo é o acoplamento entre a fase ϕ e a amplitude, ou seja, uma energia elástica no caso dos nemáticos.

Tanto para a fase N_c, quanto para a fase N_d, é possível supor uma condição de ancoramento fixo e simétrico na superfície, como ilustra a Figura 5.2. Nessa situação, após longo desenvolvimento matemático, é possível rescrever a Eq. 5.1 como:

$$E(D) = \alpha\xi\rho_0\left(\tanh(D/2\xi) + \frac{1-\cos(\phi)}{\text{senh}(D/\xi)}\right) \tag{5.2}$$

Matematicamente, ρ_0 á amplitude da função ρ_m que representa o mínimo central da densidade esmética (lamelar) ρ. Para condições fixas e simétricas na parede, ρ_m é escrita como:

$$\rho_m = \rho_0\frac{1+\cos(\phi)}{2\cosh^2(D/2\xi)} \tag{5.3}$$

A Figura 5.3 ilustra o comportamento da função descrita pela Eq. 5.3, bem como o significado físico de uma oscilação que corresponde a perda de camada esmética/lamelar.

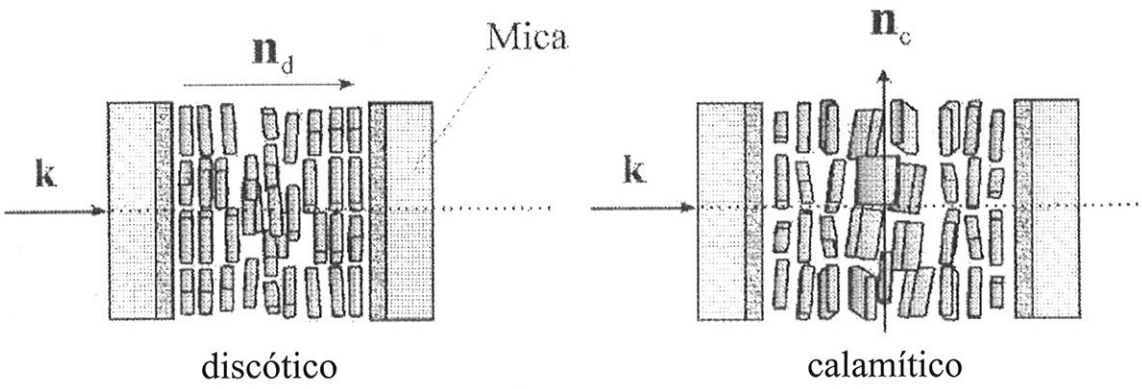


Figura 5.2: Condições de ancoramento fixas e simétricas na superfície (mas não no volume), para as fases nemáticas calamítica (N_c) e discótica (N_d).

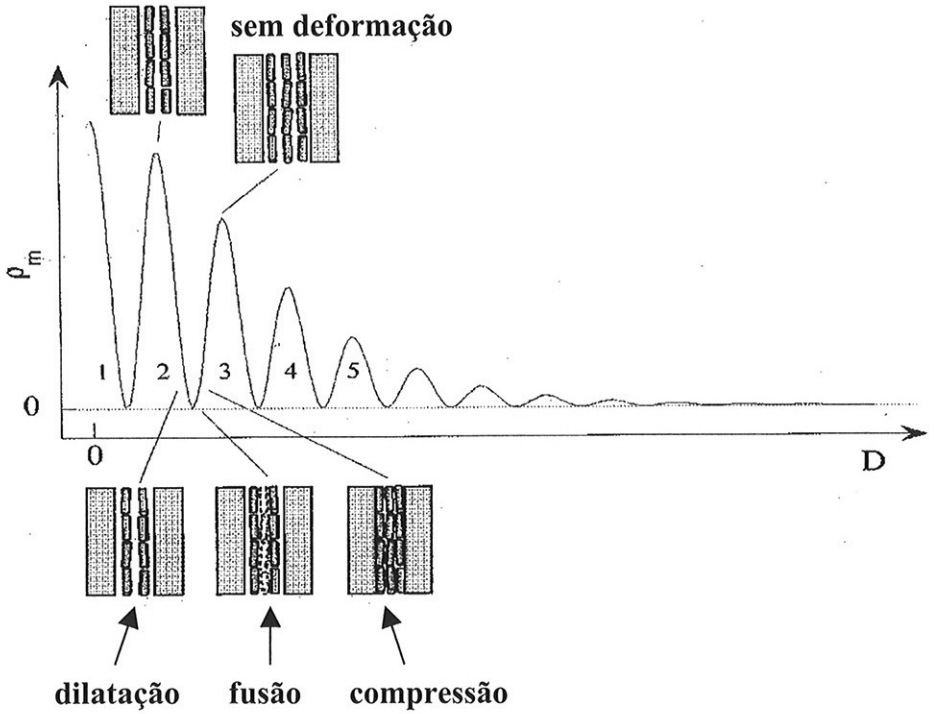


Figura 5.3: Valor do mínimo central ρ_m da densidade esmética esmética ρ. Na fusão de duas camadas, $\rho_m=0$, quando não há deformação, tem-se ρ_m máximo para cada oscilação.

Impondo-se a condição de confinamento entre cilindros cruzados por meio da aproximação de Derjaguin [17], $\frac{F(D)}{R} = 2\pi E(D)$, a força será, no caso de ancoramento forte:

$$\frac{F}{R} = 2\pi\alpha\xi\rho_0\left(\tanh\frac{D-d_0}{2\xi} + \frac{1-\cos|\phi|}{\operatorname{senh}\frac{D-d_0}{\xi}} - 1\right) \tag{5.4}$$

Esse perfil de .

5.4- Fase nemática calamítica (N_c)

As medidas na fase N_c foram feitas a temperatura de 21°C. Nas primeiras séries de medidas, a amostra foi sendo gradualmente comprimida a partir de distâncias da ordem de 200nm, e os máximos das oscilações foram definidos. Depoisafastando-se as superfícies de mica, delimitaram-se os mínimos (1 mínimo por "round").

Na fase N_c, em todas as curvas, observou-se uma força média repulsiva, onde os máximos repulsivos superam os mínimos atrativos em distâncias pequenas, equivalentes a aproximadamente três bi-camadas na superfície. Pode-se então ajustar os dados experimentais ao modelo de ancoramento forte, onde tem-se um valor fixo para o parâmetro de ordem esmético (ou lamelar) na parede. Normalmente, para liotrópicos, considera-se um ancoramento fraco. Para justificar o perfil de ancoramento forte, tem-se o fato que a intensidade desse ancoramento aumenta com a diminuição da espessura.

A Figura 5.4 apresenta os pontos experimentais obtidos. As posições dos extremos máximos e mínimos extraídos da Figura 5.4, em função da ordem *n* é apresentada na Figura 5.5. Por meio de um ajuste linear obteve-se a espessura de uma bi-camada d=(4,14±0,10)nm, bem como a espessura da camada adsorvida na superfície d_0=(5,6±0,2)nm. O valor de *d* pode ser comparado à "espessura" de uma micela em ancoramento planar, e está de acordo com resultados obtidos por meio de difração de Raio-X para o sistema LK/ DaCl/H_2O [51]. O valor de *d* obtido foi utilizado no ajuste dos pontos

da Figura 5.4 (tracejado) por meio da Eq. 5.4. O comprimento de correlação, encontrado por meio de um ajuste linear da posição dos extremos *versus* o logarítimo da força (Figura 5.6), é de ξ=(9,5±0,5)nm, ou seja, duas ou três bi-camadas. Tal valor é comparável a resultados obtidos para um cristal líquido liotrópico composto por LK/Decanol/H_2O [13] por espalhamento de Raio-X.

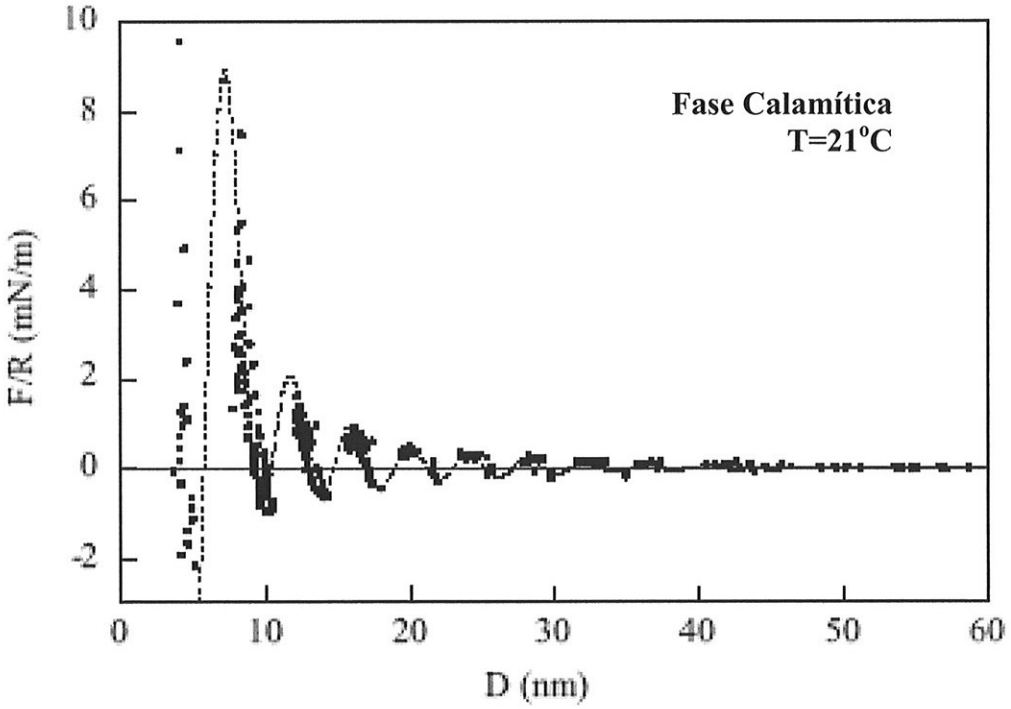


Figura 5.4: Pontos experimentais e respectivo ajuste. O perfil ajustado é característico de ancoramento forte, onde os máximos repulsivos excedem os mínimos atrativos nas primeiras oscilações.

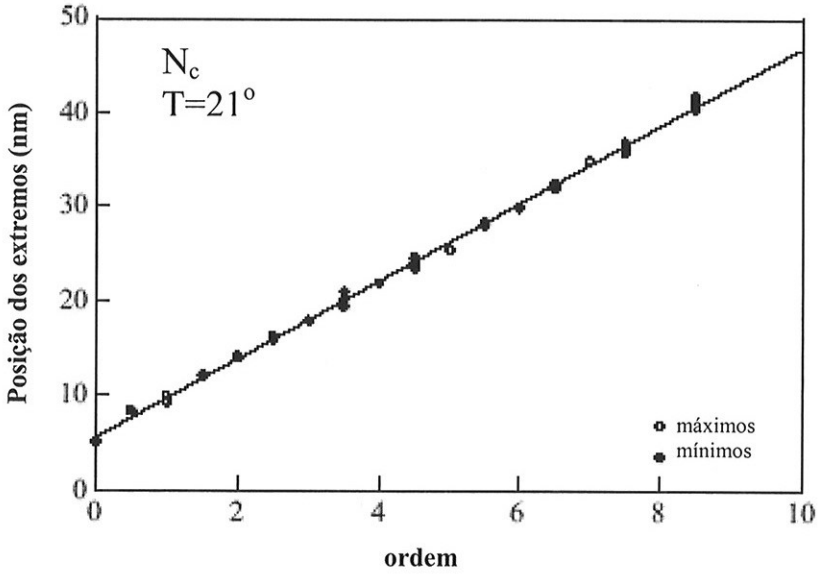


Figura 5.5: Ajuste linear das posições dos extremos máximos e mínmos em função da ordem da oscilação. O valor da bi-camada lamelar encontrado foi d=(4,15±0,10)nm.

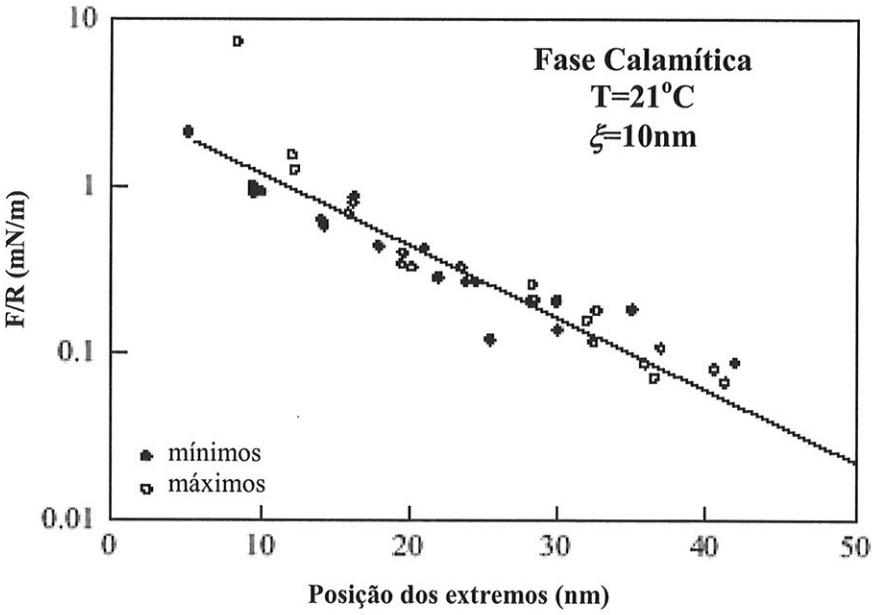


Figura 5.6: Comprimento de correlação ξ é calculado a partir de um ajuste linear do logarítimo da força versus posição dos extremos. Para N_c, ξ=(10,0±1,0)nm.

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e Informação
Tombo: 4187

5.5- Fase nemática discótica (N_d)

As medidas na fase discótica foram feitas a temperatura de 29°C*. Como na fase N_c, nas primeiras séries de medidas, a amostra foi sendo gradualmente comprimida a partir de distâncias da ordem de 200nm, e os máximos das oscilações foram definidos. Depois, expandindo-se a distância entre as superfícies de mica, delimitaram-se os mínimos (1 mínimo por "round").

As medidas experimentais de força em função da distância são mostradas na Figura 5.7(a). À primeira vista, o perfil observado é muito parecido com o encontrado para a fase N_c. No entanto, olhando-se detalhadamente a Figura 5.7(a), pode-se perceber que em distâncias entre 40 e 80nm, há um regime atrativo, onde as oscilações são completamente negativas (Figura 5.7(b)). Apesar de possuir intensidade comparável à resolução do *SFA* (~20μN/nm), essa atração é altamente reprodutível, tendo sido observada em todas as série de medidas, que são totalmente independentes. Além disso, essa atração não foi observada na fase N_c. A Eq. 5.4 não se ajusta bem aos pontos experimentais devido à essa atração.

Os máximos repulsivos superam os mínimos atrativos até distâncias de ~25nm, ou 5 oscilações. Na fase calamítica, o alcance da repulsão é de apenas duas oscilações. Essa diferença é importante, pois pode indicar a presença de uma barreira de potencial de maior alcance na fase discótica, significando que interações atrativas de curto alcance (entre 10 e 20nm) estão presentes na fase N_c, mas não na N_d.

O comprimento de correlação pode ser calculado utilizando-se somente as primeiras oscilações, pois estas ajustam-se bem à Eq. 5.4: ξ=(10,0±1,0)nm, como mostra a Figura 5.8. Esse valor está de acordo com resultados obtidos por meio de difração de Raio-X para o sistema LK/Decanol/H_2O [13].

* A temperatura da sala onde fica o *SFA* deve ser estabilizada em cerca de 5°C acima da temperatura desejada dentro do reservatório, ou seja ~34°C para a fase discótica. Dessa maneira, o clima dentro da sala é comparável ao calor amazônico, não ao friozinho europeu!

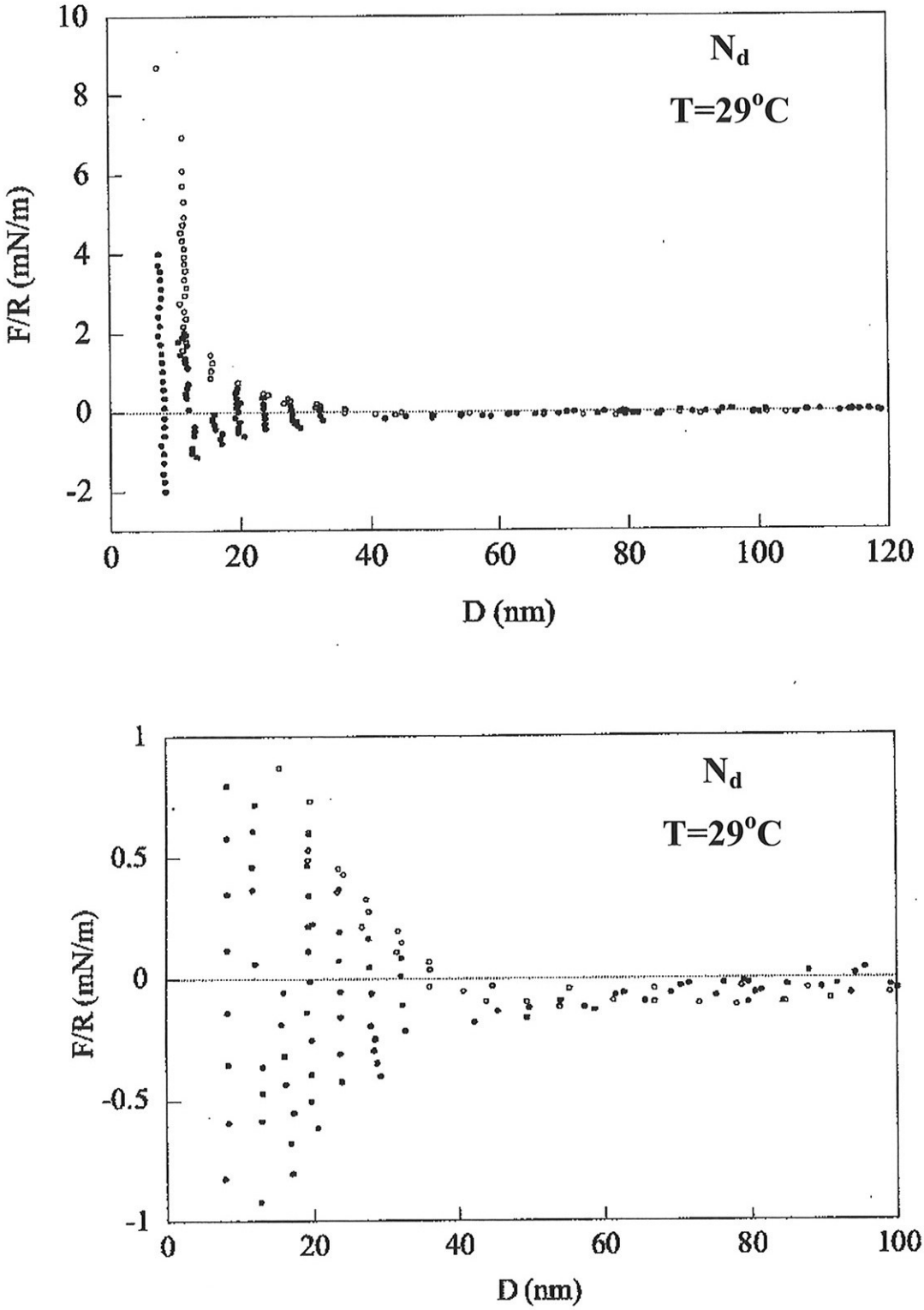


Figura 5.7: (a) Pontos experimentais para força em função da distância para a fase discótica. (b) Detalhe da Figura (a); nota-se uma atração em distâncias de ~50nm.

Na Figura 5.9(a), as posições dos mínimos e respectiva ordem *n*, bem como as posições dos máximos e respectivas ordens *n+1/2* são graficadas. Pode-se notar que os pontos não formam exatamente uma reta, embora, olhando-se máximos e mínimos independentemente, os pontos alinhem-se perfeitamente. No entanto, mudando-se a ordem dos máximos para *n+0,8*, tanto máximos quanto mínimos farão parte da mesma reta, como mostra a Figura 5.9(b). Dessa forma, o modelo proposto por de Gennes realmente não é adequado para essa fase, o que pode estar ligado ao fato de que a organização em camadas longe das paredes é favorecida na fase N_d , pois o eixo em torno do qual há flutuações de orientação é perpendicular às paredes (ver Figura 5.2). A espessura da bi-camada, calculada por meio de um ajuste linear da reta mostrada na Figura 5.9(b), é de d=(4,10±0,10)nm, exatamente o mesmo valor encontrado para a fase calamítica, reforçando o modelo que a micela não muda de forma [11,13]. O valor encontrado para o mesmo sistema por difração Raio-X é de 4,2nm [51].

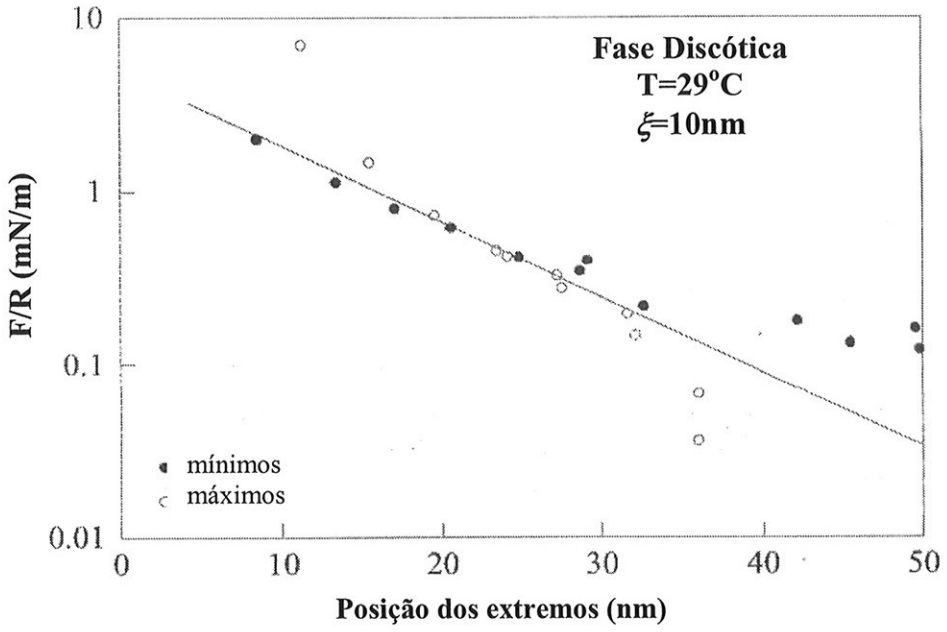
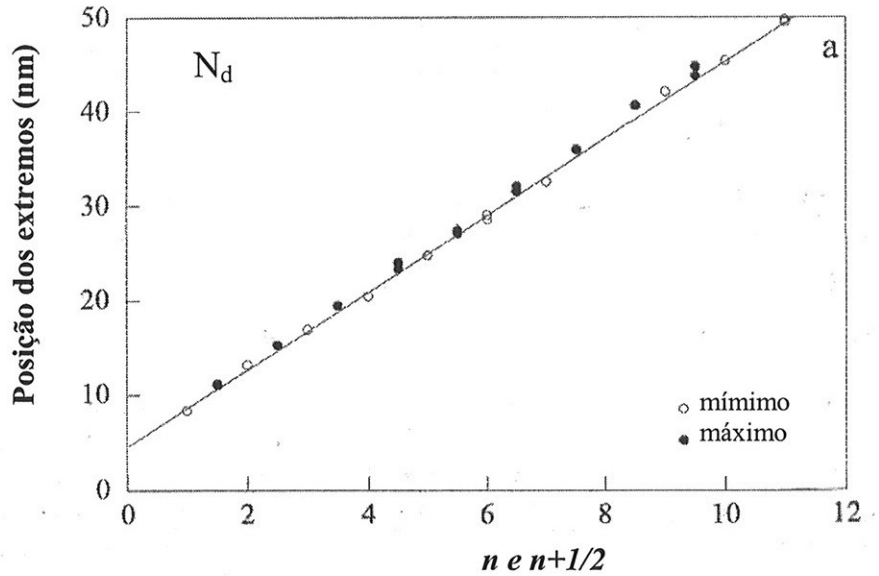


Figura 5.8: Comprimento de correlação ξ é calculado a partir de um ajuste linear do logarítimo da força versus posição dos extremos. Para N_d, ξ=(10,0±1,0)nm.



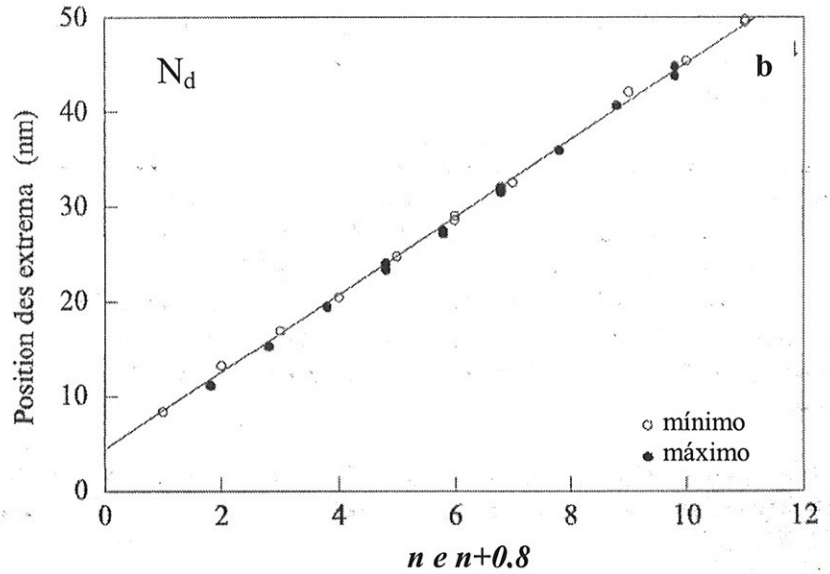


Figura 5.9: Posição dos extremos em função da ordem das oscilações. (a) Ordem *n* para os mínimos e ordem *n+1/2* para os máximos. (b) Ordem *n* para os mínimos e ordem *n+0,8* para os máximos.

5.6- Conclusão

As medidas de força no cristal líquido liotrópico mostram claramente que as interações nas fases N_c e N_d são distintas. O perfil da força na fase N_c obedece à teoria formulada por de Gennes para ancoramento forte. O valor de uma bi-camada de moléculas

anfifílicas, que é comparável com a "espessura" de uma micela, é de 4,10±0,10nm, e o comprimento de correlação ξ =(9,5±0,5)nm, ou seja, cerca de 2,5camadas. Esses resultados concordam com os de outros experimentos utilizando difração de Raio-X [13, 51]. Essa "meia" camada pode ser devido à adsorção de surfactante (LK e/ou DaCl) na superfície de mica, uma vez que a superfície de mica é carregada negativamente, podendo atrair as cabeças polares dos surfactantes, que são catiônicas.

A fase discótica não segue o modelo de de Gennes, pois a primeira condição imposta nesse modelo, que para mínimos de ordem *n*, têm-se máximos de ordem *n+1/2*, não é satisfeita. Além disso, há uma pequena atração entre 40 e 80nm que não foi observada na fase calamítica. O alcance do perfil predominantemente repulsivo é maior em N_d (~5 bi-camadas) do que na N_c (~2 bi-camadas). É necessário que adaptações ao modelo de de Gennes sejam feitas para o caso da fase discótica, onde deve-se considerar um ancoramento mais forte na fase N_d na parede, pois a intensidade dos primeiros máximos é bem maior (cerca de 2 vezes) quando comparada com a intensidade dos primeiros máximos na fase N_c. Os valores encontrados para a espessura da bicamada e para o comprimento de correlação estão de acordo com a fase biaxial, bem como com a literatura.

CAPÍTULO 6- PARTÍCULAS DE SÍLICA EM CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

6.1-Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para dispersões de partículas coloidais de sílica de 14nm de diâmetro em um cristal líquido liotrópico.

Em cristais líquidos termotrópicos, em frações volumétricas de 0,02 a 0,03, as partículas de sílica podem unir-se fortemente por pontes de hidrogênio e formar uma rede tridimensional, chamada aerosil, que confina o cristal líquido em pequenos domínios, como ilustra a Figura 6.1. Esse material é chamado de nemático preenchido. As interações entre o cristal líquido e o aerosil resultam em propriedades muito interessantes para aplicação tecnológica, como biestabilidade, por exemplo [55]. Uma nova classe de *displays* vem sendo desenvolvida usando nemáticos preenchidos. Nesses *displays*, o nemático preenchido é colocado entre placas de vidro recobertas com eletrodos de ITO. Os domínios possuem orientação aleatória com uma aparência leitosa devido à alta anisotropia óptica do cristal líquido nemático. Aplicando-se campo elétrico, as moléculas são ordenadas dentro dos domínios ativando um estado transparente que é mantido mesmo após o desligamento do campo elétrico, efeito chamado de memória. Isso acontece porque a rede não muda a configuração de orientação na ausência do campo elétrico e o ancoramento do cristal líquido junto à superfície do aerosil, aliado à pequena dimensão da cavidade, faz com que a orientação nos domínios também não se altere. No entanto, um simples choque mecânico pode pôr fim a esse ordenamento, uma vez que haverá mudanças na configuração da rede e conseqüente alteração na orientação do cristal líquido.

As propriedades macroscópicas dos nemáticos preenchidos, tais como a bi-estabilidade e a memória, podem depender do caráter hidrofílico ou hidrofóbico das partículas de sílica utilizadas. Normalmente essas partículas são hidrofílicas, possuindo um grupo Si-OH que forma pontes de hidrogênio. Esse grupo pode ser alterado para Si-O-CH_3 que não forma pontes de hidrogênio [55]. O caráter hidrofílico ou hidrofóbico das nanoesferas depende da concentração do grupo OH no conjunto delas. A presença de mais

de um grupo OH por milímetro quadrado ([OH]>1grupo/mm^2) caracteriza o caráter hidrofílico [56].

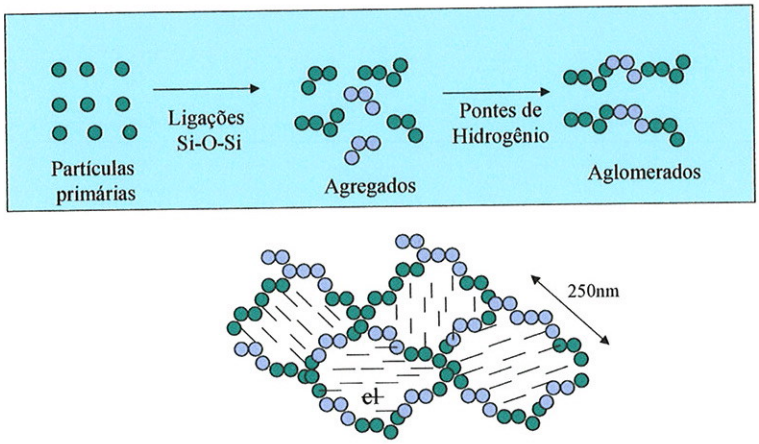


Figura 1: Formação da rede de aerosil a partir de esferas de SiO_2.

Na próxima seção (seção 6.2) serão descritas as amostras utilizadas. Em seguida, na seção 6.3 serão apresentados os resultados obtidos por difração de Raio-X e observação de textura em microscópio de luz polarizada. A seção 6.4 conclui este capítulo.

6.2-Amostras utilizadas

Os cristais líquidos liotrópicos utilizados apresentam a seguinte composição (porcentagem em massa):

Laurato de Potássio (LK): 35,3%

Cloreto de decil-amônia (DaCl): 4%

Água destilada: 60,7%

Em algumas amostras foi adicionado ferrofluido diluído em água, permitindo a orientação das micelas com um campo magnético relativamente baixo (~1kG) sem alterar as propriedades dielétricas do cristal líquido.

A fase nemática calamítica é encontrada entre 18 e 35°C aproximadamente e a relação entre as concentrações molares de DaCl e LK utilizada é de 0,14. A fase nemática discótica é encontrada em temperaturas superiores a 42.2°C.

Foram preparadas amostras com três diferentes concentrações de nanopartículas hidrofílicas de sílica de diâmetro 140Å, usando o cristal líquido liotrópico descrito acima, com uma variaçao de fração volumétrica ϕ de sílica de até duas ordens de grandeza:

- 10^{13} partículas/cm^3; $\phi=1,4.10^{-5}$
- 10^{14} partículas/cm^3, $\phi=1,4.10^{-4}$
- 10^{15} partículas/cm^3; $\phi=1,4.10^{-3}$

Na preparação das amostras adiciona-se primeiramente as nanoesferas, seguidas de LK, DaCl e H_2O. Para de obter misturas homogêneas, além de algumas horas na centrífuga, é necessário que as amostras fiquem por alguns minutos no banho de ultra-som, principalmente a mais concentrada, que deve estar ligeiramente aquecida durante a exposição ao ultra-som.

6.3- Resultados obtidos e discussões

6.3.1- Observação de textura em microscópio de luz polarizada

As suspensões coloidais de sílica em liotrópicos foram observadas em microscópio de luz polarizada entre polarizadores cruzados. Para as amostras menos concentradas (ϕ~10^{-5}), foram observados defeitos pontuais que perturbam a orientação das micelas a seu redor como mostra a Figura 6.2. Esse movimento é uma das características presentes em todas as dispersões coloidais. Submetendo a amostra a uma transição N_C-N_D, e depois de alguns minutos trazendo-a de volta à fase calamítica, observa-se que demora algum tempo até que se formem novos aglomerados de sílica, e que, em geral, são maiores que os formados antes da transição. Em temperaturas muito próximas à fase discótica, observa-se na textura a formação de estrias, sugerindo que as partículas nessas condições formam agregados em forma de filamentos (Figura 6.3). Essa textura é muito semelhante à textura observada para vírus mosaico do tabaco e látex [39,40].

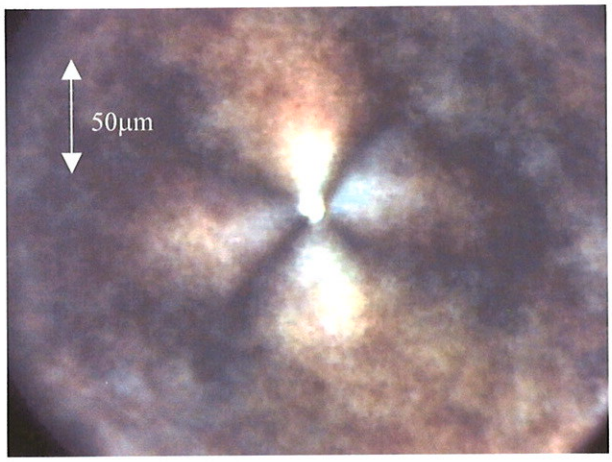


Figura 6.2: Defeito produzido por um pequeno agregado de nanoesferas na fase nemática calamítica. $[SiO_2]=10^{13}$partículas /cm^3.

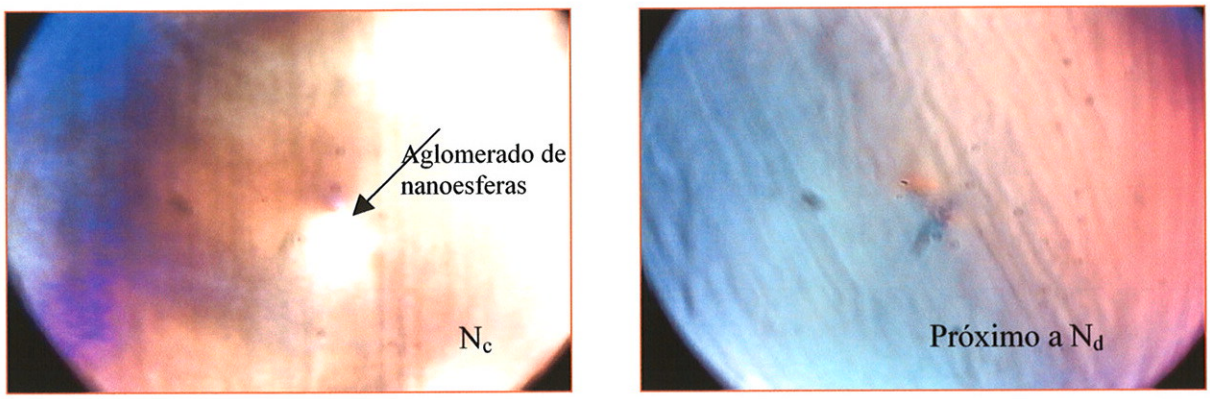


Figura 6.3: Aglomerado de partículas na fase N_c e formação de "estrias" na vizinhança da fase N_D.

Para amostras com concentração de 10^{14} partículas/cm^3 (ϕ~10^{-4}), observa-se que os aglomerados de nanoesferas são maiores e mais frequentes, prejudicando bastante o ordenamento das micelas (Figura 6.4). Próximo a transição N_c-N_d, observa-se um movimento de "migração" dos aglomerados, como pode ser visto na Figura 6.5. Esse movimento, da ordem de segundos, faz com que os aglomerados migrem para a região das bordas do porta amostra (*microslide* de 200μm de espessura). Nesse caso, ocorre uma segregação macroscópica de fases, que se dá pela difusão da fase dispersa através da fase contínua (meio dispersante). Para essa concentração, a interação entre as partículas é maior devido a maior proximidade entre elas, o que acaba fazendo com que forças atrativas de

van der Waals dominem sobre outras interações. Isso poderia ser evitado tratando as partículas de maneira a torná-las hidrofóbicas, diminuindo-se a interação interpartículas. Outra solução seria usar partículas maiores, pois nesse caso as micelas poderiam ancorar-se na superfície das partículas.

Figura 6.4: Defeitos produzidos por agregados de nanoesferas na fase nemática calamítica. $[SiO_2]=10^{14}$partículas /cm^3.

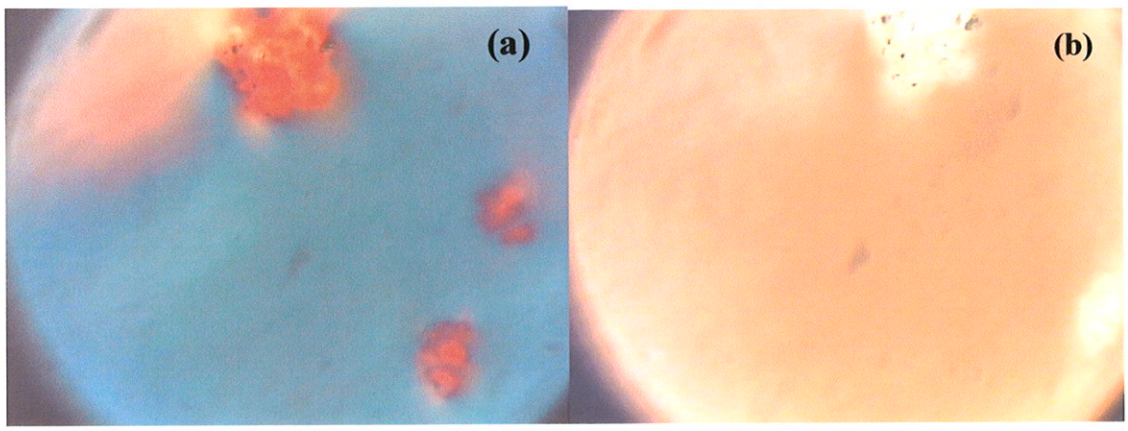


Figura 6.5: Movimento dos aglomerados de nanoesferas em temperatura próxima a transição N_c-N_d. A "palidez" em (b) é devido à diminuição da birrefringência da amostra, típica das proximidades de N_d.

Nas amostras mais concentradas ($\phi \sim 10^{-3}$), a orientação das micelas na fase N_C é totalmente prejudicada, como mostra a Figura 6.6. Nesse caso também ocorre um processo de segregação de fases. A Figura 6.7 mostra nitidamente essa separação. Como no caso anterior, o uso de partículas maiores e hidrofóbicas deve prolongar o tempo de vida dessas dispersões.

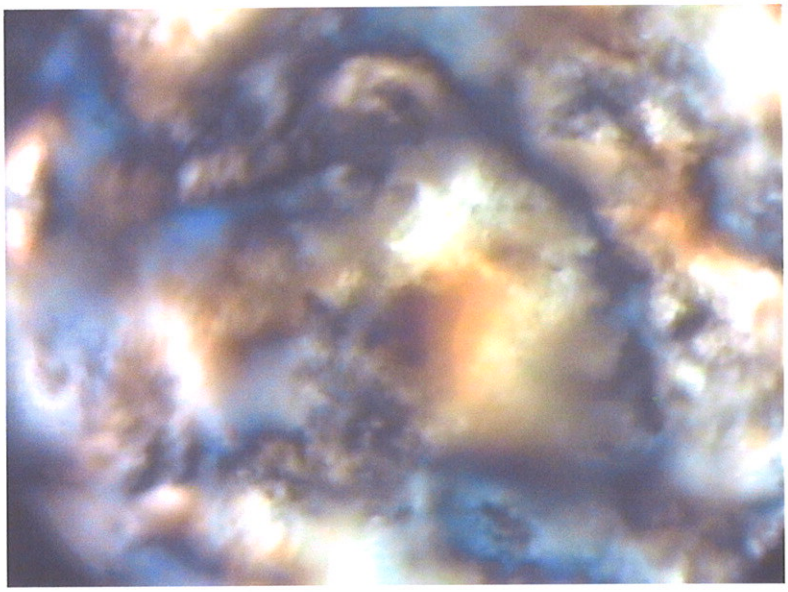


Figura 6.6: Agregados de nanoesferas na fase nemática calamítica, $\phi \sim 10^{-3}$.

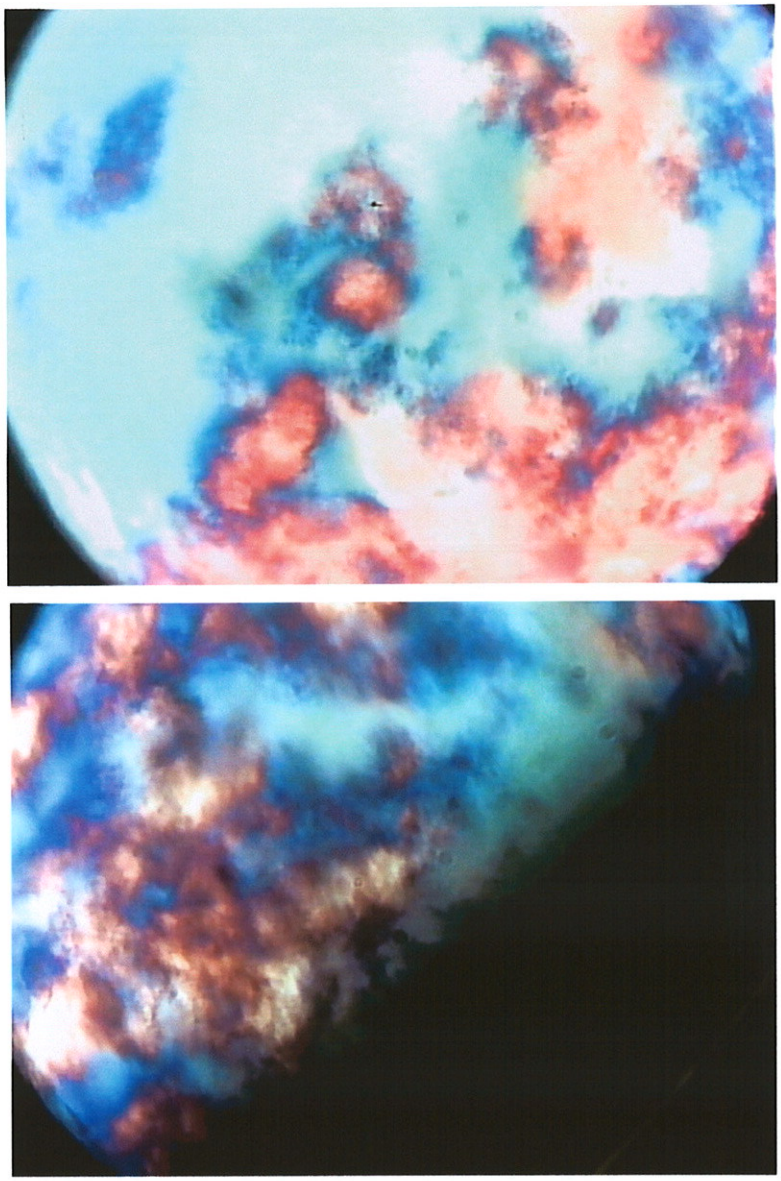


Figura 6.7:Processo de segregação de fases. A foto superiormostra uma textura bem no centro do *microslide*, tendo cristal líquido de um lado e nanoesferasdo de outro. A foto inferior mostra a textura na borda que contem os agregados de SiO_2.

6.3.2- Difração de Raio-X

Uma das técnicas usadas na caracterização das amostras foi a difração de Raio-X, por meio da qual pode-se ter acesso a informações sobre a estrutura microscópica da amostra em estudo. Um feixe incidente sobre a amostra é espalhado de maneira que

diferentes intensidades a diferentes distâncias sejam registradas em um filme, carregando informações sobre o ordenamento e as distâncias interplanares da amostra (ver Figura 6.8).

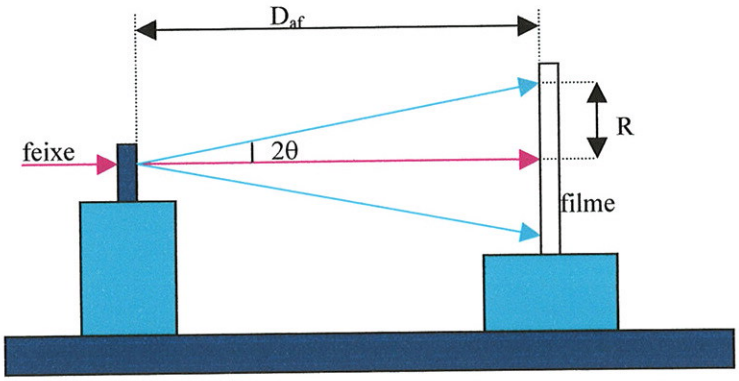


Figura 6.8: Esquema representativo da difração de Raio-X.

A distância entre os planos de reflexão d podem ser obtidas geometricamente (Geometria de Laue). O ângulo θ é facilmente obtido em $tg(2\theta)= R/D_{af}$, onde R é a distância entre o feixe refletido e o feixe direto e D_{af} é a distância entre a amostra e o filme. Através da equação de Bragg (para primeira ordem de reflexão), a distância d é dada por: $d=\lambda/2sen(\theta)$, onde λ é o comprimento de onda. O comprimento de correlação ξ depende da largura do pico de espalhamento a meia altura (ε), do comprimento de onda (λ) e de uma constante κ que depende da geometria do material, mas na maioria das vezes vale aproximadamente 1: $\xi \cong \kappa\lambda/\varepsilon\cos(\theta)$.

Foram feitas difrações de Raio-X para amostras de cristal líquido (puro) e também com partículas de sílica para concentração volumétrica $\phi \sim 10^{-5}$. As amostras foram acondicionadas em capilares de vidro com paredes muito finas, com diâmetros de aproximadamente 1mm. Há um ordenamento induzido no cristal líquido devido às superfícies do capilar. As micelas tendem a alinhar-se com seu eixo maior paralelo ao comprimento do capilar. Nenhum campo magnético ou elétrico externo foi aplicado às amostras durante os experimentos. Comparando os padrões obtidos nos negativos, já se

pode supor um maior ordenamento no cristal líquido puro devido à maior definição das bandas (Figura 6.9).

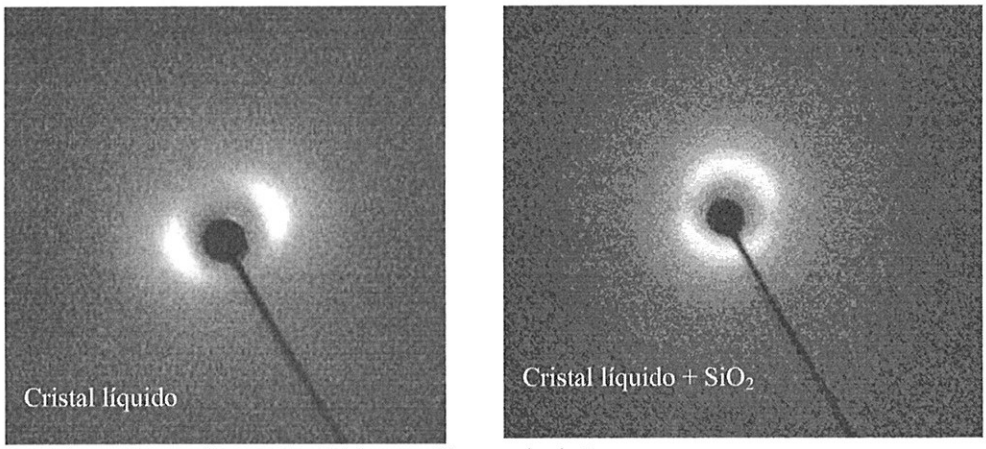


Figura 6.9: Padrões de espalhamento obtidos em Geometria de Laue.

Analisando as imagens obtidas, pode-se extrair, nesse caso específico, a distância de repetição das micelas nas direções perpendicular e paralela ao diretor (d1 e d2 respectivamente) como esquematizado na Figura 6.10. A definição das picos de difração está ligada ao ordenamento das moléculas (micelas nesse caso). Não aparecem picos relativos à distância de repetição dessas partículas devido à natureza desse material, que absorve muito na faixa de energia do Raio-X.

Para as amostras de cristal líquido puro, as distâncias d1 e d2 coincidem. Dessa forma os picos das direções paralelas e perpendiculares ao diretor estão localizados muito próximos, porém diferem em intensidade e largura. Esse resultado está de acordo com a literatura, onde a anisometria das micelas em um liotrópico LK/DeOH/H_2O é dita pequena[51]. O pico referente à direção perpendicular ao diretor é mais bem definido, pois o ordenamento nessa direção estende-se ao longo de várias micelas. A Figura 6.11 mostra os picos obtidos para amostras com e sem nanoesferas. Observa-se que a localização dos picos é mantida, diferindo apenas a largura e a definição dos mesmos. Para o cristal líquido + SiO_2 os picos perdem um pouco da definição, além de se apresentarem mais largos, o que indica uma perda no ordenamento das micelas.

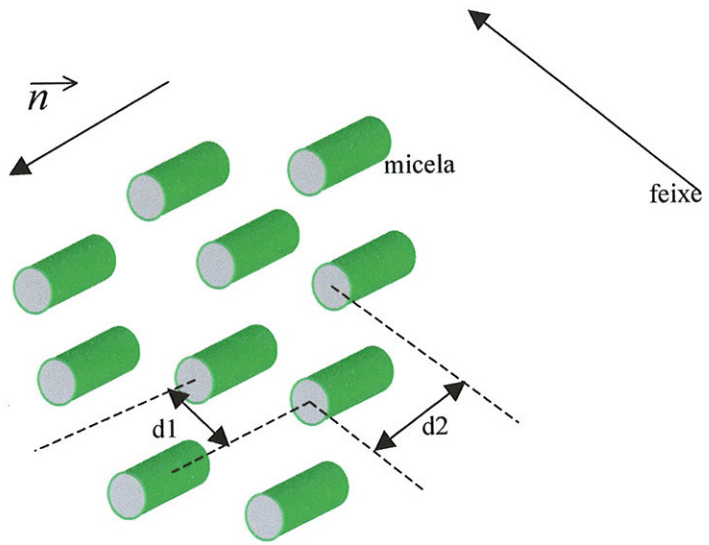
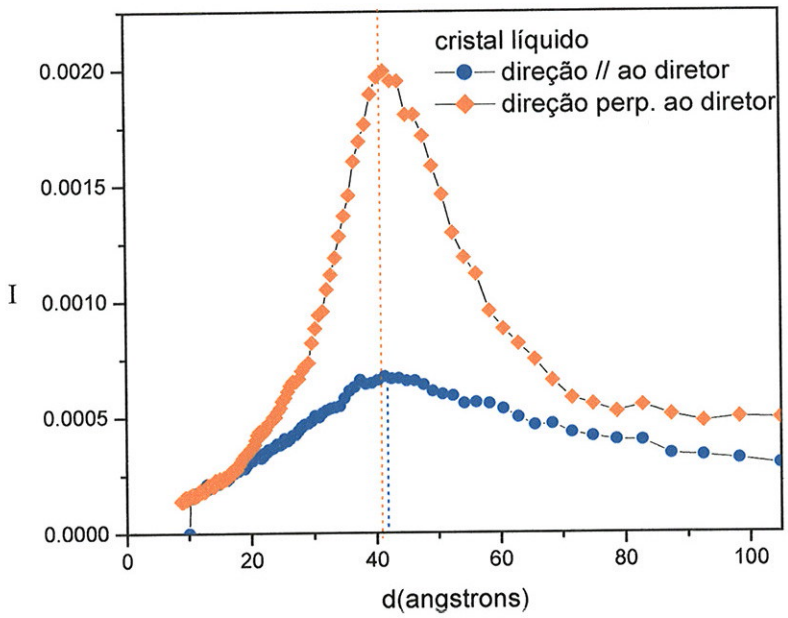


Figura 6.10: Esquema representativo das distâncias obtidas através de difração de Raio-X.

O comprimento de correlação ξ nesses casos pode ser útil na avaliação do ordenamento das micelas, e é inversamente proporcional à largura dos picos em função de 2θ (Figura 6.12). Dessa forma nota-se que, na presença de nanoesferas, o comprimento de correlação é bem menor (ξ_{cl+Si}=8.65nm) do que na ausência de nanoesferas (ξ_{cl}=11.02nm). Isso significa que na ausência de nanoesferas, o alcance das interações (elásticas) entre as micelas é maior, promovendo de maneira mais eficiente o alinhamento das micelas com seus eixos de simetria mais longos paralelos entre si.

A Figura 6.13 mostra o χ- *scan* para as duas amostras (integração em uma fração do raio para cada ângulo). A largura a meia altura das curvas traz informações sobre a dispersão do ordenamento das micelas (quanto menor a largura menor a dispersão). Novamente percebemos que a presença das nanoesferas interfere no ordenamento das micelas.



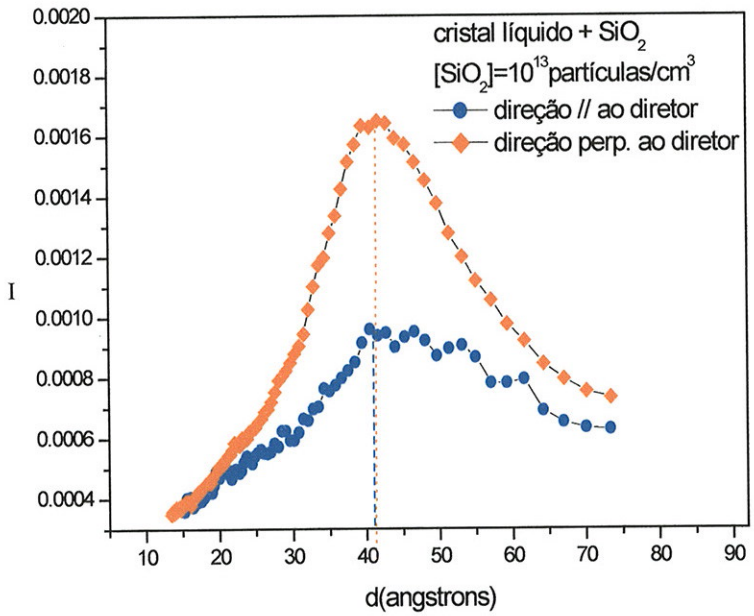


Figura 6.11: Intensidade *versus* ângulo para amostras de cristal líquido e cristal líquido + nanoesferas.

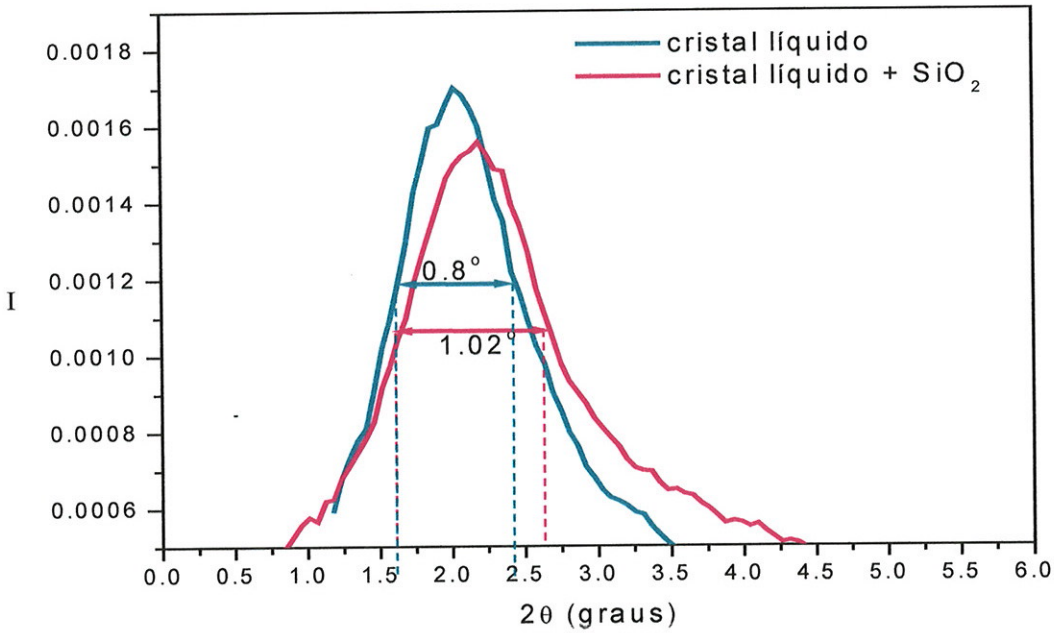


Figura 6.12: Picos de difração de raio-X em função de 2θ.

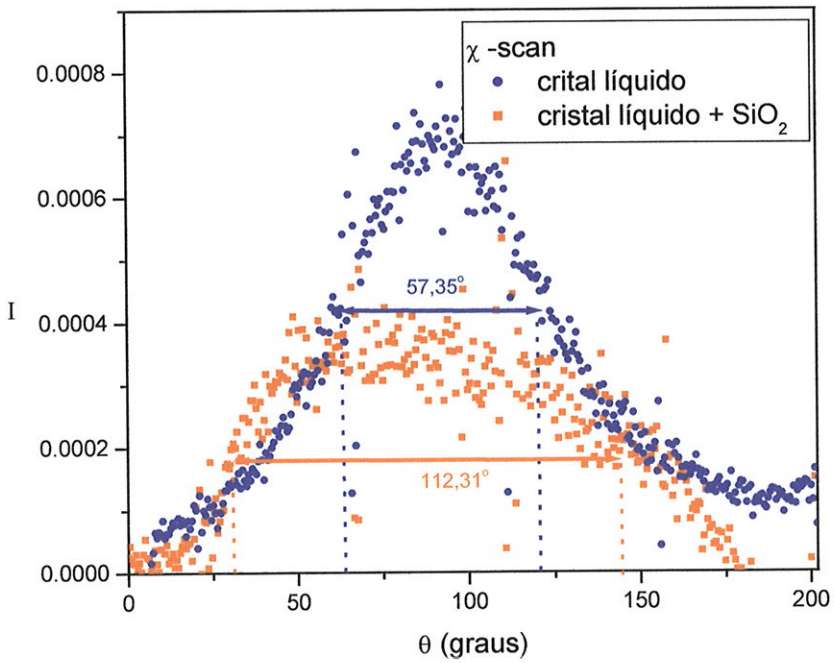


Figura 6.13: χ- scan para o cristal líquido e cristal líquido + SiO_2.

6.4- Conclusão

As partículas de sílica em meio nemático liotrópico tendem a segregações de fases em frações volumétrica maiores que 10^4. Segundo a DLVO (Dejarguin-Landau-Verwey-Overbeek), a atração de van der Waals deve se sobrepor às outras interações nesse caso. Essa atração, que é de curto alcance, deve aumentar com o aumento da concentração volumétrica, pois as partículas ficarão mais próximas. Em solução mais diluída, um efeito interessante aparece nas vizinhanças de N_d, onde uma textura em "estrias" é observada. Texturas semelhantes também foram observadas em dispersões de látex em sistemas liotrópicos biológicas de vírus mosaico do tabaco. Nesses sistemas, o vírus, que tem forma alongada, forma uma fase nemática ou lamelar, dependendo da concentração.

Medidas por difração de Raio-X comprovam que o ordenamento das micelas é prejudicado na presença das partículas de sílica. Os valores encontrados para o comprimento de correlação (ξ_{cl}=11.02nm) e dimensões relativas da micela para o cristal líquido puro concordam com outros experimentos de difração de Raio-X para esse mesmo sistema liotrópico [51].

A rede de aerosil que é formada por partículas de sílica em cristais líquidos termotrópicos não foi observada no meio dispersante liotrópico, qualquer que fosse a concentração de sílica utilizada.

CAPÍTULO 7- PARTÍCULAS DE LÁTEX EM CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

7.1- Introdução

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados para sistemas de partículas coloidais de látex em um cristal líquido liotrópico. Foram utilizados diferentes tipos de látex (gentilmente fornecidos pela Rhodia do Brasil e pelo Prof. Fernando Galembeck, da Unicamp), bem como diferentes cristais líquidos liotrópicos (CLL). Em todas as combinações de látex + CLL foram observados agregados anisométricos de partículas em certa faixa de temperatura. Efeitos interessantes causados pela introdução de partículas de látex de ~1μm em CLL já haviam sido observados por P. Poulin *et al* [6]. A formação de agregados também era prevista teoricamente por Terentjev *et al,* embora eles acreditassem que tais agregados não possuiriam uma forma definida [9].

Na seção 7.2 serão descritas as amostras utilizadas. Os resultados obtidos e discussões, que serão mostrados na seção 7.3, estão divididos em caracterização das amostras, fase calamítica e fase discótica. Finalizando este Capítulo tem-se a conclusão (seção 7.4).

7.2- Preparação das amostras

7.2.1- Soluções de látex

Dentre várias soluções fornecidas pela Rhodia, o SA128 foi utilizado sistematicamente por possuir partículas pequenas (90nm). Essa solução constitui-se de uma dispersão aquosa aniônica de um copolímero de estireno acrílico carboxilado, com teor de sólidos de 48% em massa, pH entre 7,5 e 8,5 e temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 30°C. Para o preparo da suspensão com cristal líquido, diluições a 5% e 1% em massa dessa solução foram previamente colocadas em banho de ultra-som por algumas horas, a fim de separar eventuais agregados. Ao microscópio a solução se apresenta bastante homogênea; caso existam agregados, eles são menores que a resolução do microscópio.

Outras soluções de látex, utilizadas para efeito de comparação, foram diluídas e homogeneizadas da mesma forma.

7.2.2- Cristal líquido liotrópico

O cristal líquido liotrópico mais utilizado neste trabalho é uma mistura de Laurato de Potássio (LK), Cloreto de Decil-amônia (DaCl) e água destilada nas seguintes concentrações em massa:

LK	35,3%
DaCl	4,0%
H_2O	60,7%

A curva de birrefringência óptica em função da temperatura, utilizando-se técnica de conoscopia (ver Capítulo 4), é apresentada na Figura 7.1. A queda da birrefringência indica a existência de uma fase biaxial N_{bx} entre a fase nemática calamítica N_c e a fase discótica N_d (cuja birrefringência é nula). As temperaturas de transição encontradas (fazendo-se a derivada da curva apresentada na Figura 7.1) foram de 35,3°C (N_c-N_{bx}) e 38,1 (N_{bx}-N_d).

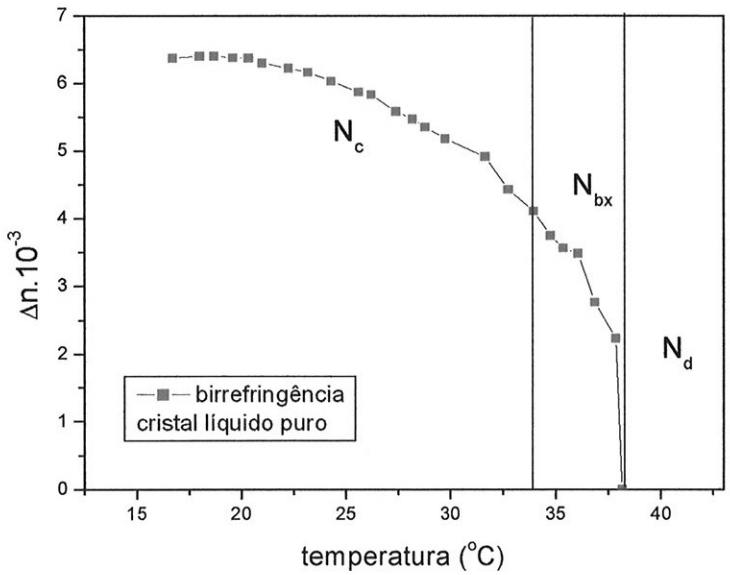


Figura 7.1: Medida de birrefringência óptica em função da temperatura para o cristal líquido liotrópico (LK/DaCl/H_2O) utilizado.

Um sistema liotrópico composto por LK (27,6%wt), DeOH (6,8%wt) e água também foi utilizado. Nesse tipo de cristal líquido, tem-se fase discótica tanto em temperaturas mais altas (~40°C) quanto em temperaturas mais baixas (~15°C) que na temperatura ambiente, em que se tem uma fase calamítica. A análise do comportamento desse sistema liotrópico alternativo é importante, uma vez que permite a distinção clara entre efeitos de origem térmica, e efeitos decorrentes da organização do cristal líquido (fase líquido-cristalina).

7.2.3-Cristal líquido liotrópico + látex

O procedimento de preparação de dispersões coloidais de látex em liotrópicos é descrita nesta subseção. Num tubo de ensaio são adicionados primeiramente LK e DaCl. A água destilada deve ser adicionada em quantidade calculada de maneira que, quando somada à água contida na solução de látex (que será adicionada em seguida), seja 60,7% em massa. A amostra passa então por um agitador mecânico e depois por um banho de ultrassom a ~40°C. O preparo com o liotrópico LK/DeOH/H_2O segue o mesmo protocolo de preparação. Esse protocolo foi se estabelecendo aos poucos, a medida em que a dinâmica do sistema era compreendida.

Existem alguns cuidados experimentais que garantem a estabilidade da amostra durante um certo período de tempo (normalmente em torno de uma semana). À temperatura de 40°C, o cristal líquido se encontra na fase N_d, e as partículas encontram-se dispersas, facilitando a homogeneização da mistura. O uso da centrífuga não é recomendado pois favorece a coagulação das partículas de látex. Por outro lado, o ultra-som ajuda na quebra de partículas que se estejam eventualmente ligadas.

Foram preparadas amostras variando-se a razão massa de látex/massa de cristal líquido entre 0 e 1%. Acima dessa concentração a estabilização da mistura torna-se muito difícil.

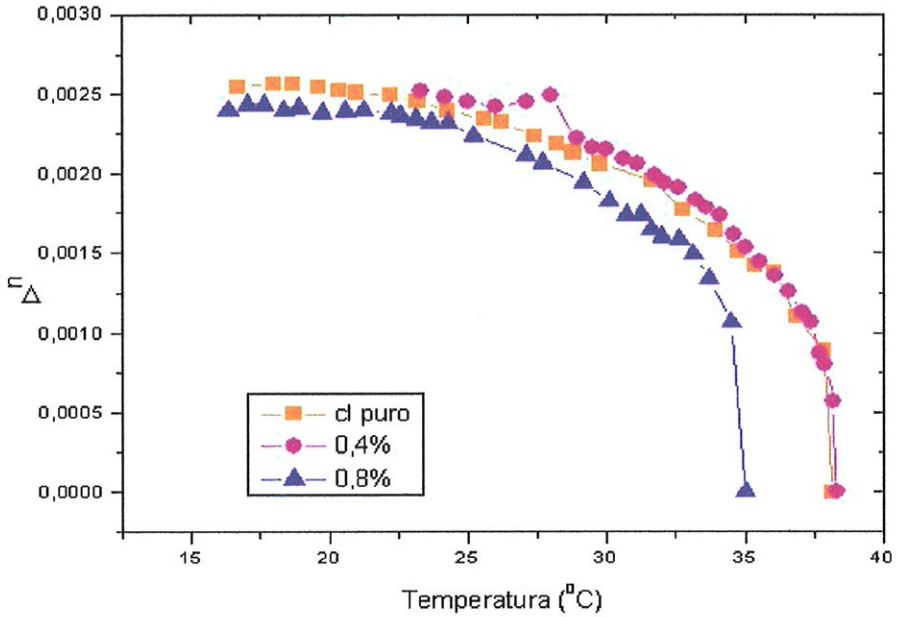
7.3 - Resultados e discussões

7.3.1-Caracterização das amostras

Primeiramente, foram feitas medidas de birrefringência óptica utilizando-se um compensador de Berek acoplado ao microscópio (técnica de conoscopia descrita no Capítulo 3) para diferentes concentrações de látex no sistema LK/DaCl/H_2O. Essas medidas permitem verificar se a presença de partículas de látex afeta as temperaturas de transição de fases. A Figura 7.2(a) apresenta curvas de birrefringência em função da temperatura para concentrações de 0,4 e 0,8%wt de látex, além do cristal líquido puro (para comparação). A temperatura de transicão de N_c para N_{bx} é determinada a partir de uma mudança de inclinação na curva de birrefringência. Para as concentrações de 0,4 e 0,8% de látex, essas temperaturas são, respectivamente 32.5 e 37.1°C. Tais temperaturas de transição não são muito precisas devido à baixa anisometria das micelas desse sistema e devido ao alinhamento da amostra, que não é perfeito quando se introduz partículas. Além disso, pequenas variações na composição da amostra podem alterar as temperaturas de transição. Contudo, as curvas possuem o mesmo perfil quando comparadas ao cristal líquido puro. Na fase N_d, o ancoramento é preferencialmente hometrópico, e a textura fica escura entre polarizadores cruzados, escura, qualquer que seja o angulo, e a birrefringência é nula nesse caso. A Figura 7.2(b) apresenta as temperaturas de transição N_{bx}-N_d para diferentes concentrações (em massa) de látex. As temperaturas variam muito pouco, e pode-se concluir que a presença de partículas de látex não altera as temperaturas de transição.

As curvas de birrefringência em função da temperatura para amostras de liotrópicos compostos por LK (27,6%wt), DeOH (6,8%wt) e água, e concentração de látex de 0,3%*wt* são mostrada na Figura 7.3. Esse sistema possui duas fases biaxiais, apresentando a seguinte seqüência de fases:

$$N_d \xleftrightarrow{19^oC} N_{bx} \xleftrightarrow{21^oC} N_c \xleftrightarrow{35,5^oC} N_{bx} \xleftrightarrow{37,2^oC} N_d$$



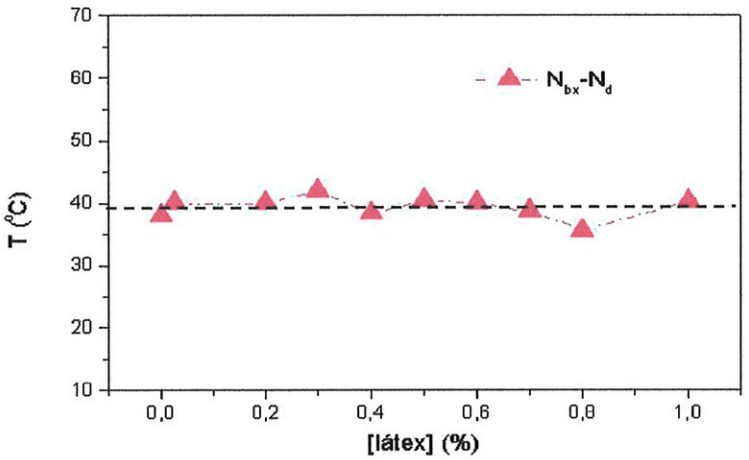


Figura 7.2: **(a)** Medidas de birrefringência para o cristal líquido puro e duas concentrações diferentes de látex Rhodia SA128. As curvas possuem aproximadamente o mesmo perfil. **(b)** Temperaturas de transição N_{bx}-N_d para diferentes concentrações de látex Rhodia SA128: a presença de partículas coloidais não altera a temperatura dessa transição. A linha tracejada serve apenas de guia para os olhos.

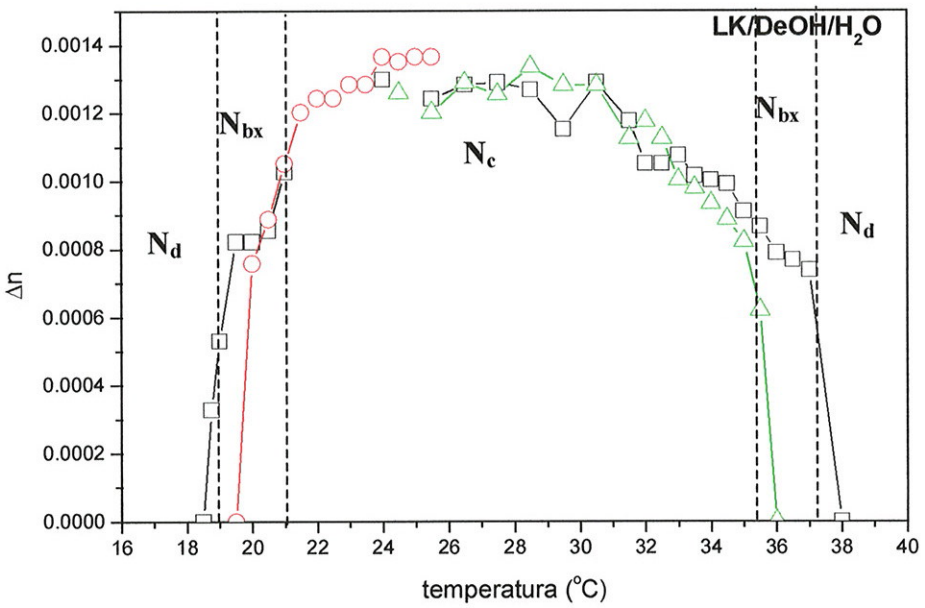


Figura 7.3: Curvas de birrefringência em função da temperatura para um cristal líquido liotrópico composto por LK/DeOH/H_2O. Três amostras com a mesma composição e concentração de látex de 0,3%wt foram utilizadas, a linhas tracejadas indicam a temperatura média de transição.

Algumas medidas de espalhamento de luz por correlação de fótons foram feitas na *Universidade Federal de Minas Gerais* (UFMG) em colaboração com o Dr. Álvaro Teixeira. Essas medidas, que permitem investigar os processos de difusão na amostra, foram feitas com o liotrópico LK/DaCl/H_2O com 0,2%wt de látex, para diferentes temperaturas. As distribuições de tempos de difusão $G(\tau)$ obtidas são mostradas na Figura 7.4. Existem curvas para a mesma temperatura (1, 2, 3,etc.) que correspondem a medidas realizadas com intervalos de 1 hora entre elas, pois pode-se observar um processo de difusão do sistema muito lento, podendo levar até 5 horas para se estabilizar. Os tempos dos processos de difusão encontrados para diferentes temperaturas (representados pelos picos nas figuras, onde 1 pico corresponde a um processo de difusão) variam entre 0,1 e 100s: tem-se portanto processos lentos de difusão no sistema. É possível perceber que, para a temperatura T=32,5°C, o tempo do processos de difusão aumenta com o passar das horas, o que significa que estruturas grandes (agregados) estão se formando. Os tempos na fase N_c, para temperatura T=32,5°C, são cerca de duas ordens de grandeza maiores que na fase N_d (ou proximidade dela), na temperatura T=37,7°C. Portanto pode-se dizer que na fase N_c

os processos são mais lentos, e ainda que, nessa fase, formam-se estruturas (agregados) grandes quando comparada à N_d.

Ainda com relação às medidas de espalhamento de luz por correlação de fótons, nota-se pequenos picos em tempos menores. Tais picos podem ser atribuídos às micelas, que apresentam um contraste óptico menor que o das partículas de látex. Além disso, as micelas são menores que as partículas, e por isso devem apresentar tempos menores. Assim, há uma única população (um único pico) referente às partículas, o que mostra que todas, ou a maioria, das partículas de látex estão se associando.

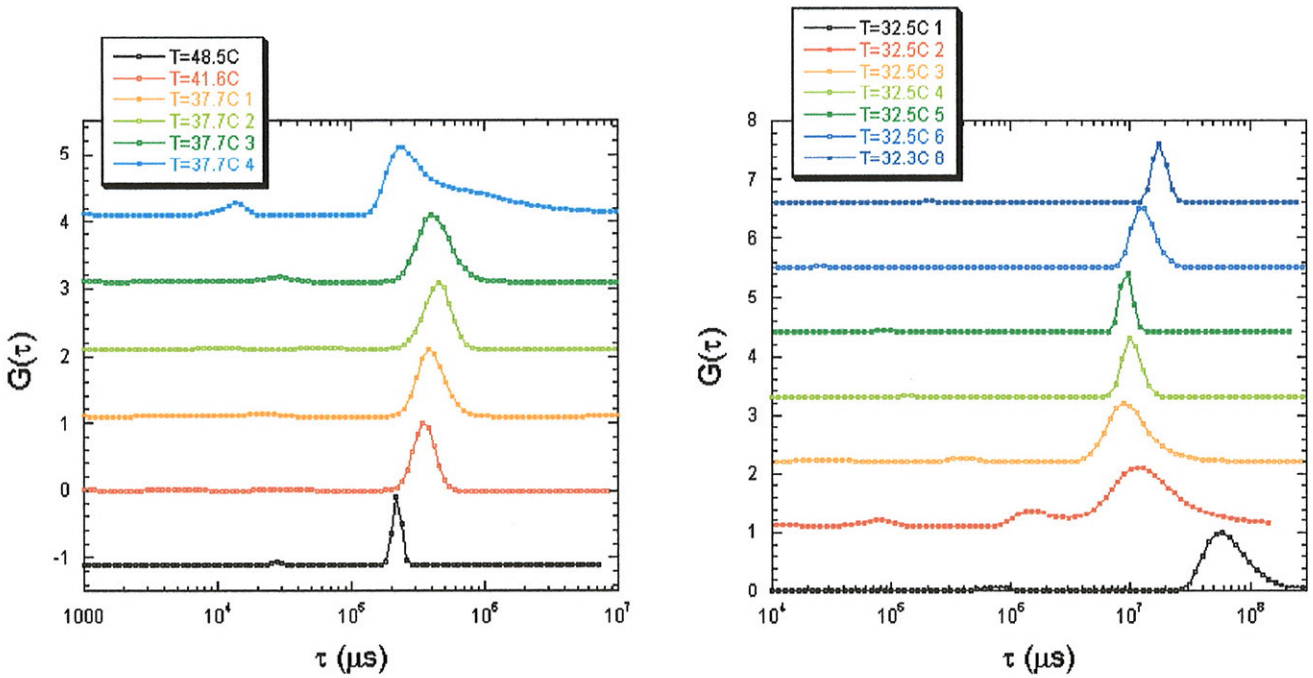


Figura 7.4: Distribuição de tempos de processos de difusão (ou associação) obtidos por experimentos de espalhamento de luz com correlação de fótons para diferentes temperaturas. Para uma mesma temperatura, as curvas 1, 2, 3, etc referem-se a intervalos de 1 hora entre medidas subseqüentes.

7.3.2- Fase nemática calamítica N_c

Primeiramente foi utilizado o liotrópico composto por LK/DaCl/H_2O. As amostras eram introduzidas em *microslides* de seção transversal retangular com 200μm de espessura e 1 mm de largura, com comprimento de cerca de 1,5 cm, e levados ao microscópio de luz

polarizada entre polarizadores cruzados. Os *microslides* eram preenchidos por diferença de pressão, e o próprio fluxo facilita a orientação das micelas ao longo do eixo maior do *microslide*. A temperatura era estabilizada na faixa da fase N_c. Texturas típicas encontradas nessa fase são mostradas na Figura 7.5. Em todas elas existem agregados anisométricos que possuem a forma aproximada de um limão. O tamanho e a quantidade desses agregados varia em função da concentração de látex. Na amostra mais concentrada (0,8%*wt)*, vista na Figura 7.5(a), a quantidade de agregados é imensa, mas eles são pequenos quando comparados aos da amostra de concentração 0,2%*wt* (Figura 7.5(c)). O diâmetro médio dos agregados para concentração de 0,2%*wt* é de ~15μm. Por outro lado, quanto menor a concentração, menor a quantidade de agregados. Também é possível notar que, em média, os agregados possuem seus eixos maiores de simetria paralelos à direção de orientação do cristal líquido no volume ($\vec{n}$).

Uma outra característica é que, o tempo de agregação, até que se formem os agregados anisométricos, pode variar com a temperatura. Normalmente, esses tempo são da ordem de 1 a 2 horas para temperaturas que correspondem em torno de 28°C na fase calamítica. A Figura 7.6 mostra os agregados de látex (concentração 0,3%*wt*) em uma mesma amostra, em diferentes temperaturas. A diferença de temperatura entre as fotografias (a) e (b) é de 2,5°C. Em (a), após cerca de uma hora, os agregados ainda não haviam adquirido o formato característico de limão. No entanto, se permanecessem por mais tempo naquela temperatura, uma mudança de forma deveria ocorrer, uma vez que a agregação das partículas já podia ser notada. O aumento da temperatura serve como uma espécie de catalisador do processo, acelerando o surgimento dos "limões". Na Figura 7.6(b), eles já haviam aparecido cerca de 10 minutos após a mudança de temperatura. Logo, o efeito, nesse caso, é predominantemente térmico.

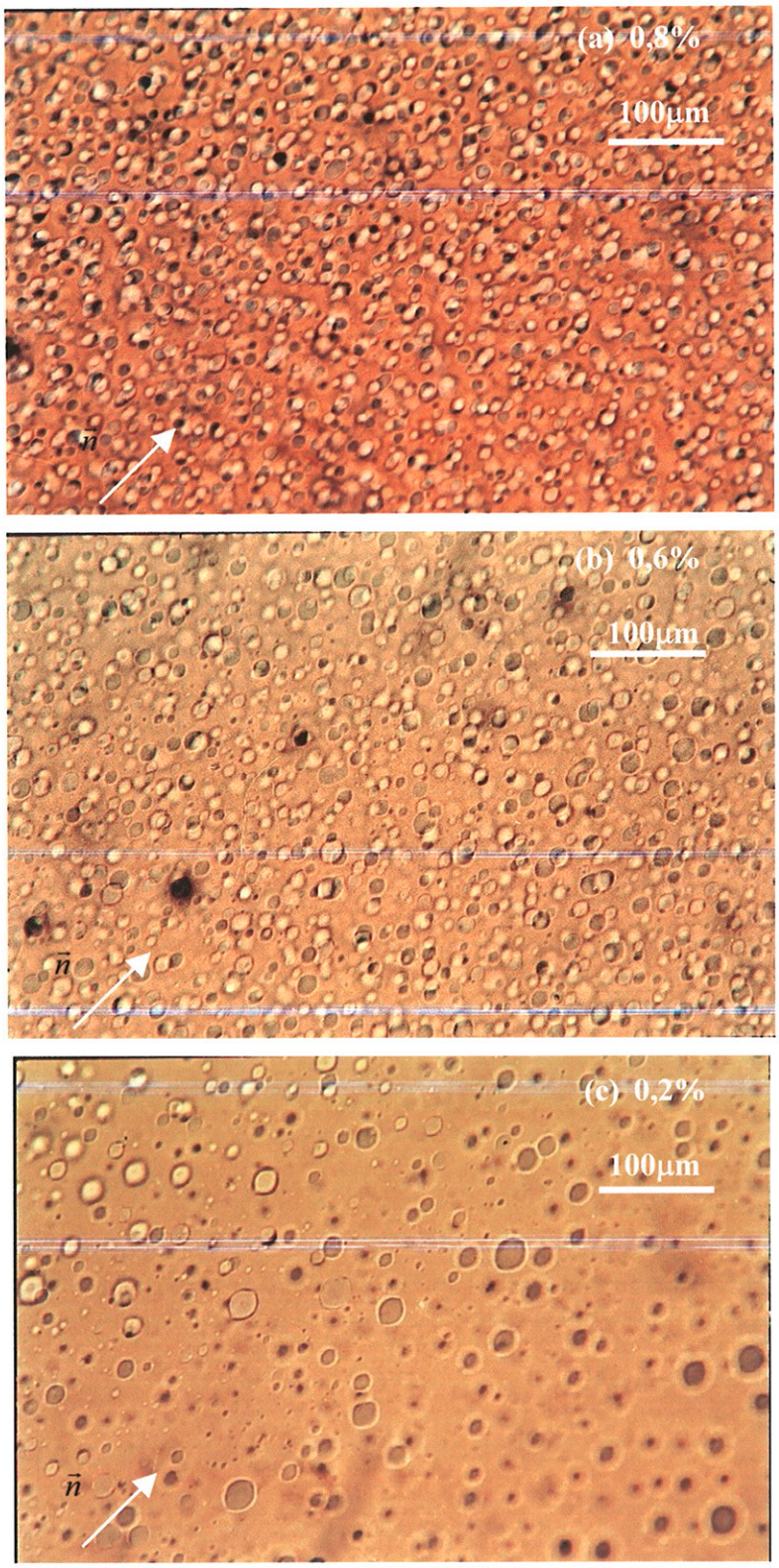


Figura 7.5: Agregados anisométricos de látex na fase nemática calamítica. (a) Concentração de látex=0,8%wt. (b) Concentração de látex=0,6%wt. (c) Concentração de látex=0,2%wt.

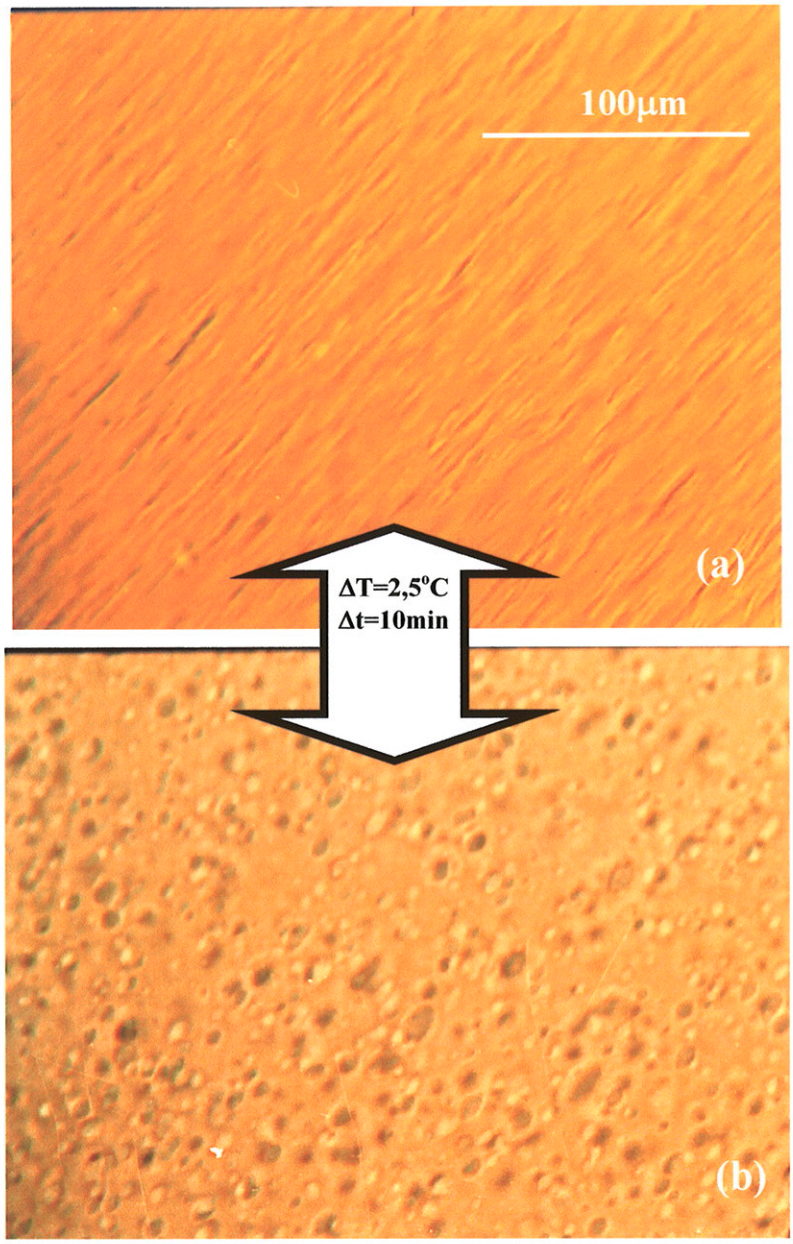


Figura 7.6: Agregados de látex em diferentes temperaturas: $T_{(b)}$-$T_{(a)}$=2,5°C. Entre as duas fotos transcorreram-se 10 minutos.

O histórico das variações de temperatura também introduz diferenças na textura observada. A Figura 7.7 mostra os agregados de uma mesma amostra, na mesma temperatura. Na primeira (Figura 7.7(a)), a textura no "interior" dos agregados é homogênea, um pouco mais escura que no volume. A temperatura aí era de 37°C. Em seguida, a temperatura foi aumentada até que se atingisse a fase N_d, e logo em seguida

abaixada novamente a 37°C. Os agregados continuam presentes, no entanto a textura interna não é mais homogênea. Normalmente, em um cristal líquido puro, a orientação adquirida pelas micelas após uma transição N_d-N_c (passando-se obviamente por uma fase N_{bx}) não é homogênea, sendo necessários campos magnéticos externos para realinhar a amostra. Isso leva a crer que a não homogeneidade da textura interna aos agregados está ligada à orientação igualmente não homogênea das micelas após a transição a partir da fase N_d. Logo, o ordenamento das micelas está intimamente ligado à formação dos agregados anisométricos.

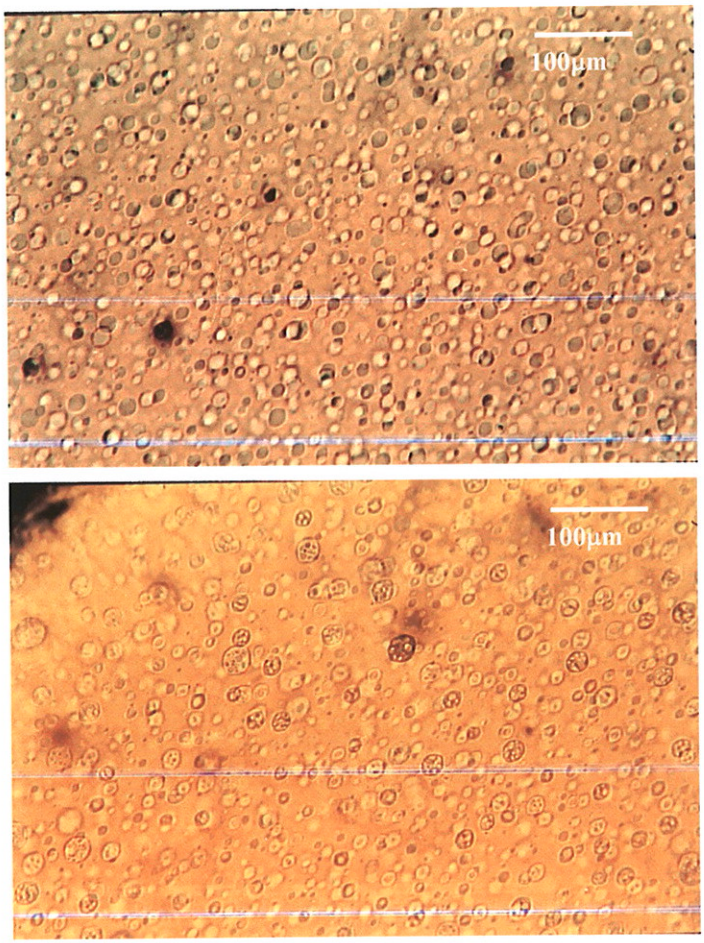


Figura 7.7: Amostra de cristal líquido composta por LK/DaCl/H_2O com 0,6%wt de látex, ambas na fase N_c em T=37°C. (a) A amostra não sofreu transição para a fase discótica. (b) A amostra foi esquentada até que transitasse para N_d, e novamente resfriada a 37°C. Os agregados deixam de ser internamente homogêneos nessa situação.

Utilizando-se como meio dispersante o liotrópico composto por LK, DeOH e água, também verificou-se a formação de agregados anisométricos. A textura observada para uma amostra com 0,3%wt de látex é mostrada na Figura 7.8 (a). Trocando-se o tipo de látex pelo PS-M dialisado (fornecido pelo Prof. Galembeck, IQ-Unicamp), também formaram-se agregados, embora não muito homogêneos. A textura é exibida na Figura 7.8(b).

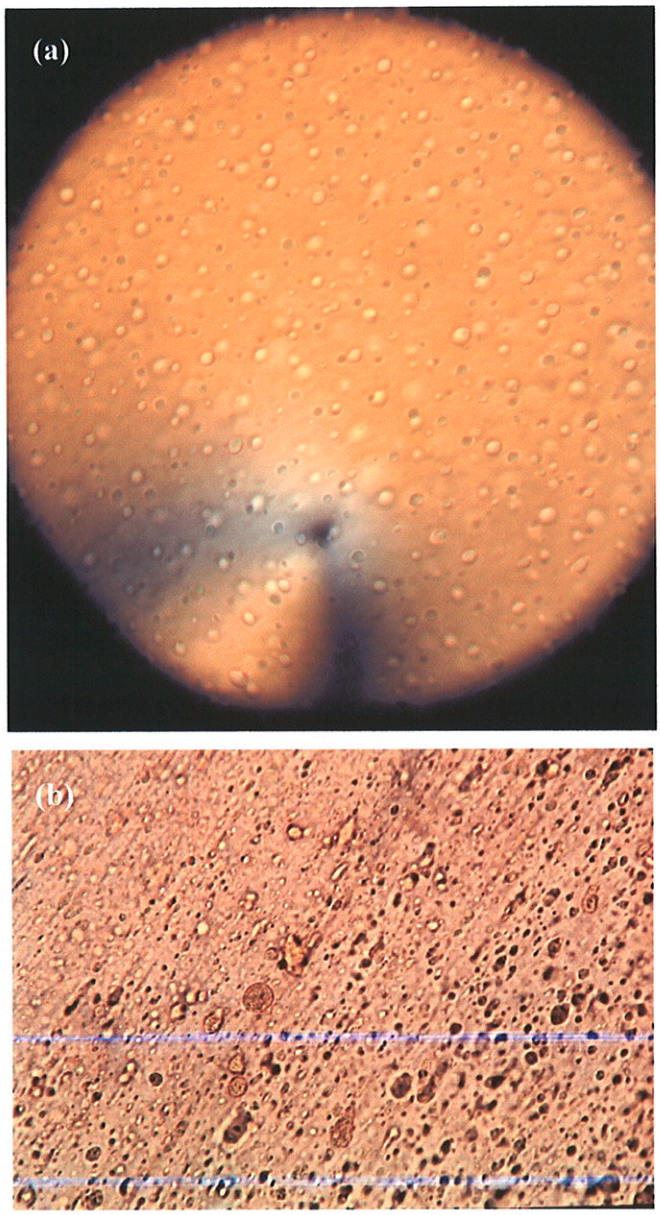


Figura 7.8: (a) Agregados anisométricos em amostra composta por LK, DeOH e água na fase N_c com concentração de látex SA128 Rhodia de 0,3%wt. (b) Textura observada para o sistema liotrópico LK/DaCl/H_2O adicionada de látex PS-M. dialisado.

Segundo o modelo proposto por Terentjev *et al.* [9], se o ancoramento é fraco, o potencial de interação das partículas segue a Eq. 3.8. O potencial $U(d,\psi)$ é não central, e esse modelo prevê que as partículas devem sempre encontrar uma rota em direções de $\psi=\pm 40^{o}$ e $\psi=180^{o}\pm 40^{o}$, pois nessas direções tem-se mínimos globais angulares do potencial. As partículas devem então se agregar nessas direções. Terentjev *et al.* [9] também prevêem que, em caso de ancoramento planar, as partículas devem igualmente agregar-se em ângulos oblíquos, pois a simetria do problema é a mesma, invertendo-se apenas o sinal da energia de ancoramento W. Porém, esses agregados não devem possuir um formato característico. Apesar de todo o desenvolvimento do modelo ser compatível com o sistema liotrópico + látex estudado, aqui se encontram formatos característicos (aproximadamente de limões).

Se a parte angular $f(\psi)$ do potencial proposto (graficada na Figura 3.8), for multiplicada por A/d^5, onde $A = W^2R^8/K$, e W é a energia de ancoramento, R é o raio da partícula e K é a constante elástica única, tem-se o potencial $U(d,\psi)$. Para uma distância fixa d, o perfil desse potencial será o mesmo que o de $f(\psi)$, que, nesse caso, modula a amplitude do potencial. Nessa situação, têm-se poços de potencial nas direções $\psi=\pm 40^{o}$ e $\psi=180^{o}\pm 40^{o}$, e as partículas devem procurar a estabilidade nessas direções, onde formarão agregados sem forma definida [9]. No entanto, se a distância d entre duas partículas não for fixa, existe, para cada ângulo ψ uma distância d tal que o potencial $U(d,\psi)$ seja o mesmo. Tem-se então uma superfície equipotencial, desde que a energia das interações entre partículas seja igual ou maior que a energia térmica k_BT, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Nessa situação, tem-se:

$$d^5 \leq \frac{Af(\psi)}{k_BT} \tag{7.1}$$

Esse potencial passa então a ser central, e qualquer ângulo ψ é igualmente provável. Nessa situação, a formação de agregados anisométricos é possível, pois uma partícula pode interagir com outra em qualquer direção, desde que a distância entre elas obedeça à Eq. 7.1.

Transportando-se essa idéia para o caso específico das partículas de látex de 90nm em liotrópico na fase N_c a temperatura ambiente, e admitindo que $W=10^{-5}J/m^2$ e $K=10^{-12}N$, pode-se fazer um gráfico do módulo da distância d em função do ângulo ψ. Tal curva é mostrada na Figura 7.9.

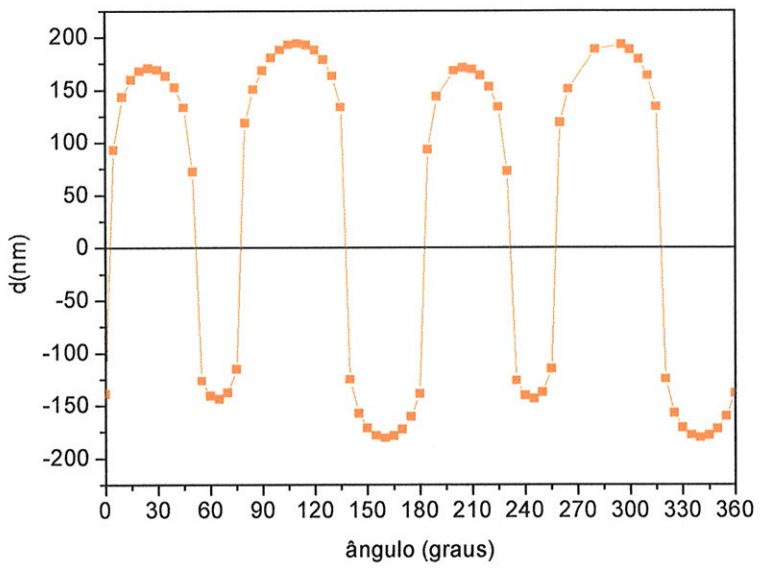


Figura 7.9: Distância entre duas partículas em função do ângulo ψ para potencial constante da ordem de k_BT.

Passando-se agora para coordenadas cartesianas ($x=dcos(\psi)$, $z=dsen(\psi)$) é possível fazer um mapa mostrando a posição preferencial de uma partícula de látex que interage com outra partícula localizada na origem do sistema de coordenadas. O mapa da Figura 7.10 (a) representa qualitativamente as posições das partículas considerando-se 1 partícula a cada 5 graus; cada partícula representada interage com a partícula localizada na origem do sistema de coordenadas e não são consideradas as interações entre partículas vizinhas. É importante ressaltar que ψ é o ângulo entre o plano xy e uma reta imaginária entre o centro de duas partículas. Espera-se, portanto, que o "objeto" formado seja tridimensional. O formato previsto do agregado é anisométrico. Também pode-se prever estruturas em camadas (como uma casca de cebola), com sobreposição de superfícies equipotenciais.

Nesse caso, a anisometria dos agregados seria preservada. O número de partículas por camada deve ser reduzido, caso contrário, as interações entre partículas vizinhas numa mesma superfície equipotencial seriam predominantes. A Figura 7.10(b) mostra, em escala bastante ampliada, um agregado de látex. É possível notar que o eixo maior de simetria do agregado apresenta uma pequena inclinação em relação à direção de orientação do cristal líquido no volume. Esse comportamento foi sistematicamente observado. No agregado calculado teoricamente, também é previsto esse desvio.

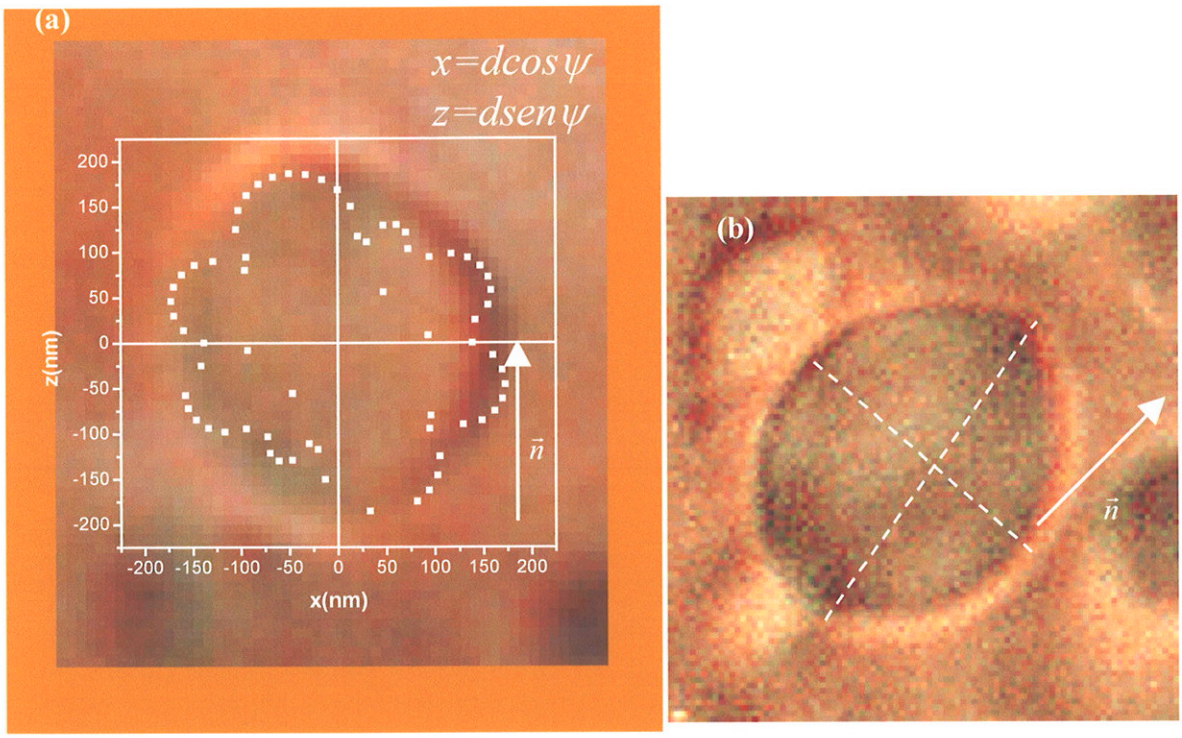


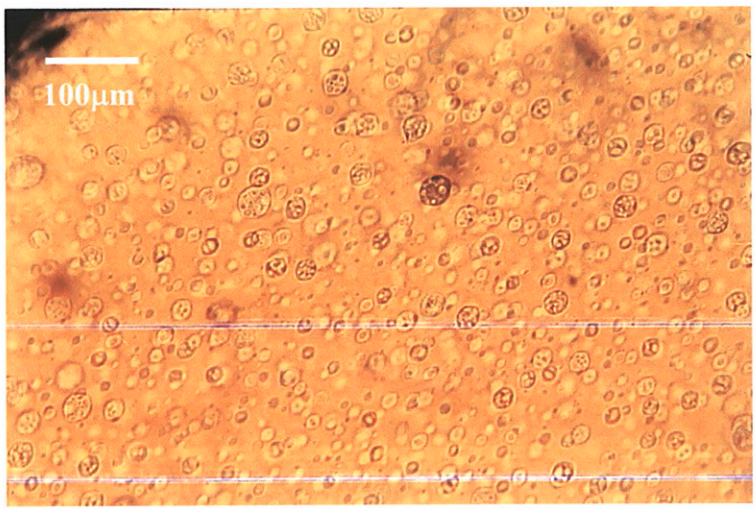
Figura 7.10: (a) Posições no plano *xz* (pontos em branco) de partículas que interagem independentemente com outra partícula situada na origem do sistema de coordenadas cartesianas, calculadas a partir da imposição de um potencial de Terentjev angularmente constante (superfície equipotencial) e da ordem de k_BT. No fundo tem-se um agregado observado experimentalmente. (b) Ampliação de um agregado de látex. O eixo maior do agregado apresenta um pequeno desvio em relação à direção de orientação do cristal líquido no volume.

Dessa maneira, por meio do potencial calculado por Terentjev, é possível prever agregados anisométricos impondo que as distâncias sejam diferentes em cada direção e o potencial (constante) de valor no mínimo comparável à energia térmica. Uma maneira simplificada de se avaliar a grandeza do potencial de superfície comparado à energia

térmica, é considerá-lo de origem entrópica, com energia da ordem de R^2k_BT/a^2 [6], onde a é o tamanho típico da micela. Para o sistema LK/DaCl/H_2O, a micela tem cerca de 6nm [41]. Logo, a energia de superfície é da ordem de $56k_BT$, suficiente para que haja processos de agregação.

7.3.3- Comportamento na vizinhança da fase nemática discótica (N_d)

Não há agregados visíveis ao microscópio óptico nas fases N_d e isotrópica para o sistema coloidal de partículas de látex em liotrópico LK/DaCl/H_2O. A Figura 7.11 mostra uma seqüência de imagens, obtidas por microscopia óptica com amostra entre entre polarizadores cruzados, em que a temperatura vai aumentando em direção à fase discótica, de (a) para (d). Nessa seqüência, os agregados formados na fase N_c vão perdendo a definição, sugerindo um processo de desagregação das partículas. Em (d), a transição de fase N_{bx}-N_d pode ser vista, pois a amostra começa a ficar escura no volume, indicando ordenamento homeotrópico. Nas regiões onde havia agregados, agora restam apenas as "sombras" deles, e é possível notar que regiões mais ricas em látex transitam antes que o volume. Depois que toda a amostra transita para N_d, a textura fica homogênea, e qualquer vestígio de agregados deixa de existir.



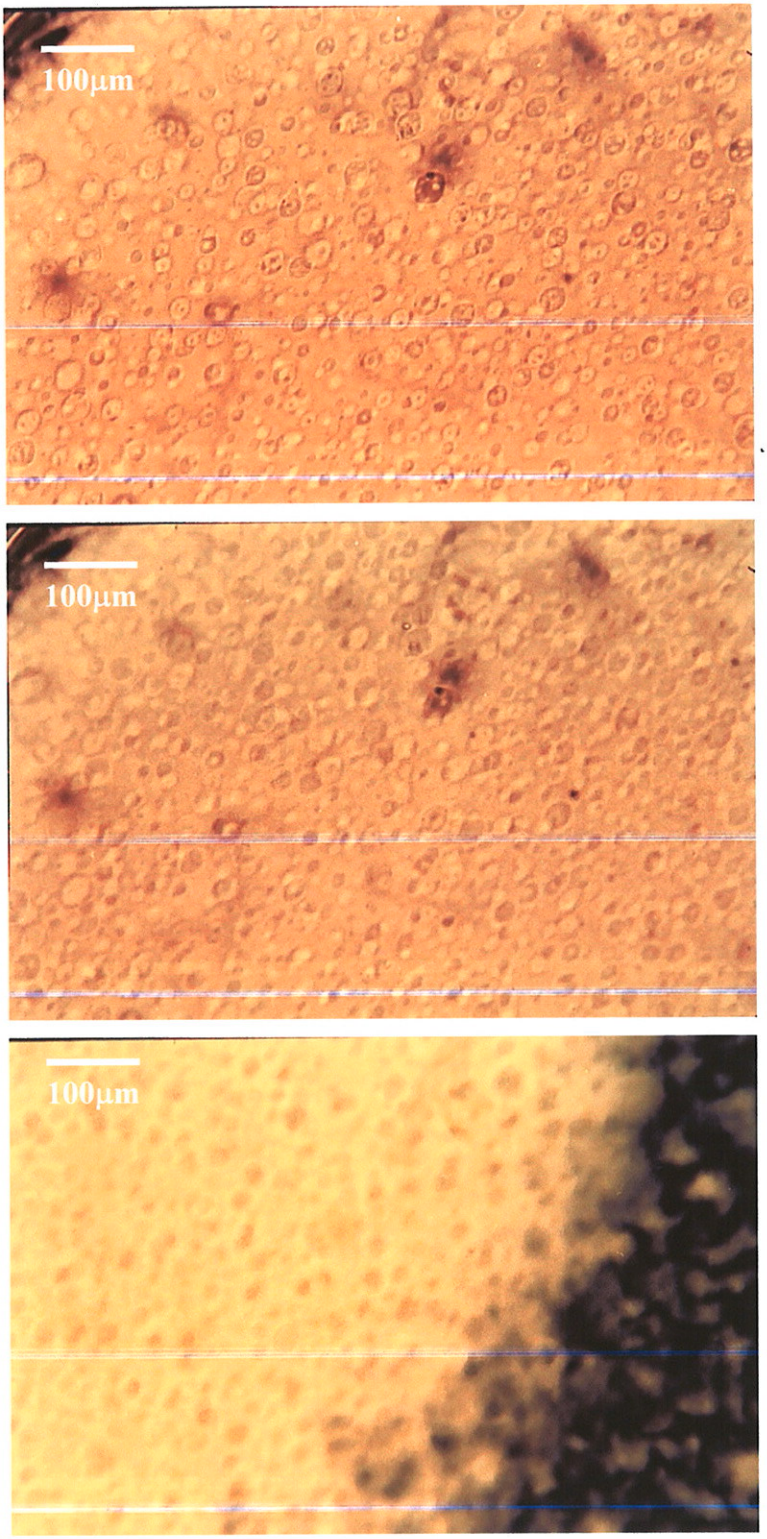


Figura 7.12: Comportamento nas vizinhanças da fase N_d para partículas de látex em liotrópico LK/DaCl/H_2O. A temperatura aumenta no sentido de (a) para (d). A partir de (b) os agregados começam progressivamente a perder definição. Em (d), quando começa a transição para N_d por gradiente de temperatura, é possível notar que regiões mais ricas em látex transitam primeiro que o volume.

Foram observadas também amostras de partículas de látex no liotrópico LK/DeOH/H_2O. Para esse liotrópico, há uma fase discótica em temperaturas mais baixas. Na temperatura ambiente (N_c), formam-se agregados anisométricos. Baixando-se T em direção à N_d, os agregados desfazem-se. Dessa forma, fica evidente que a formação de agregados anisométricos na fase N_c não é devido a um efeito térmico, e sim, devido à organização do meio líquido-cristalino. A fase N_d favorece a dispersão das partículas de látex no meio dispersante, independentemente do sistema liotrópico utilizado.

7.5- Conclusão

A surpreendente formação de grandes agregados anisométricos em forma de limão pode ser sistematicamente reproduzida na fase nemática calamítica. O modelo desenvolvido por Terentjev [8,9,26] para nemáticos em regimes de ancoramento fraco, tanto para ancoramento planar quanto para ancoramento homeotrópico, na superfície de partículas coloidais, ajuda a compreender o processo de agregação de partículas observado na N_c. Configurações estáveis podem ser atingidas quando a distância entre duas partículas que interagem entre si por meio do potencial proposto por Terentvej for diferente para diferentes ângulos, resultando em um potencial constante qualquer que seja a direção, ou seja, uma superfície equipotencial. Comparando-se esse potencial à energia térmica k_BT do sistema, a distância entre os centros de duas partículas deve variar entre ~100nm (para ângulos de 50° por exemplo) até cerca de 200nm (em direções a ~110° por exemplo), levando à formação de agregados anisométricos. Por outro lado, na fase N_d, não há agregados visíveis ao microscópio, sugerindo que as partículas apresentam-se monodispersas, ou em agregados muito pequenos, nessa fase. Pode-se afirmar que a dissolução dos agregados em N_d não é um efeito térmico, pois tal fato é observado em sistemas liotrópicos que apresentam diferentes seqüências e fase. Sendo assim, o ordenamento das micelas no volume pode reger o processo de agregação (ou desagregação) das partículas. Por outro lado, na fase N_d, o meio também é organizado, e a simetria do problema deveria, a princípio, ser mantida para regimes de ancoramento fraco. O que se pode supor é que a energia de ancoramento muda sensivelmente na fase N_d [36,37], e passa-

se a um regime de ancoramento forte. Nessa situação, criam-se defeitos, que impedem as partículas de se agregarem. Outra suposição é que existem forças repulsivas de alcance mais longo que o potencial de Terentjev, e, dessa forma, duas partículas nunca se aproximarão o suficiente para que um processo de agregação possa acontecer.

CAPÍTULO 8- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As medidas por meio do SFA mostram que o perfil da força é diferente nas fases nemáticas calamítica (N_c) e discótica (N_d). Os pontos experimentais ajustam-se bem ao modelo de de Gennes, em que uma ordem pseudo lamelar próxima às superfícies é considerada, na fase N_c. Na fase N_d, o perfil encontrado para a força em função da distância entre as superfícies também é oscilatório, o que indica uma organização em camadas. No entanto, esse perfil não segue o modelo de de Gennes. Nessa fase, os máximos repulsivos superam os mínimos atrativos até distâncias de aproximadamente 4 a 5 bi-camadas contadas a partir da superfície, enquanto que para a fase N_c, o alcance da repulsão é mais curto, de 2 a 3 bi-camadas. Além disso, na fase N_d, a intensidade dos primeiros máximos é aproximadamente duas vezes maior quando comparada à fase N_c. Tal fato deve estar ligado à uma energia de ancoramento do cristal líquido na superfície maior em N_d. Nota-se ainda que em distâncias de ~50nm, há uma pequena atração (máximos e mínimos negativos) em N_d, não observada em N_c. É necessário introduzir modificações no modelo de Debye para que o perfil da força na fase N_d seja teoricamente ajustado, e que sejam esclarecidas às origens das interações nessa fase.

A partir do envelope do perfil da força, pode-se imaginar para N_d um perfil provável do potencial, como o ilustrado na Figura 8.1. Um poço raso de potencial é formado em distâncias que delimitam o perfil preferencialmente repulsivo nas primeiras bi-camadas e a atração observada.

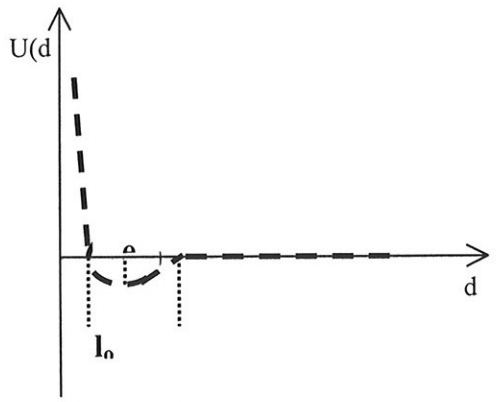


Figura 8.1: Possível perfil do potencial para a fase N_d. Na distância **e** tem-se uma posição de equilíbrio.

Em dispersões coloidais de látex em sistemas liotrópicos, foi observado que agregados anisométricos tridimensionais de látex são formados na fase N_c, porém desaparecem na fase N_d. O surgimento desses agregados, fato inédito na literatura científica internacional, pode ser explicado em termos da competição entre a energia térmica do sistema e o potencial $U(d, \psi)$ proposto por Terentjev *et al.* para regimes de ancoramento fraco. Quando o potencial $U(d, \psi)$ é maior que a energia térmica, pode haver um processo de agregação de partículas. É possível descrever uma superfície equipotencial, quando, para uma dada direção ψ há uma distância d característica de maneira a obter $U(d, \psi)$ constante, considerando-se constante a energia de ancoramento W e a constante elástica K. Nessa abordagem, é possível prever a formação de agregados anisométricos tridimensionais a partir da sobreposição de superfícies equipotenciais compatíveis com os agregados observados experimentalmente na fase N_c. Teoricamente, esse agregados deveriam existir também na fase N_d, pois a simetria do problema é mantida. No entanto, na fase N_d as partículas se dispersam. Pode-se supor que a energia de ancoramento W aumenta substancialmente em N_d, passando-se a um regime de ancoramento forte em que defeitos topológicos são formados próximos à superfície das partículas, mantendo-as afastadas. Isso seria coerente com as medidas de SFA, pois nas condições de confinamento, há uma repulsão de cerca de 5 bi-camadas, e essa repulsão é mais intensa quando comparada a fase N_c, tendo-se aí outro indício de um aumento da energia de ancoramento na fase N_d.

As observações acerca do sistema liotrópico com partículas de sílica leva a crer que o comportamento é regido pela DLVO, e que, quando as partículas aproximam-se muito, forças atrativas de van der Waals são predominantes. O fato das partículas serem muito pequenas (14nm), facilita a difusão por movimento browniano no meio líquido-cristalino, e a aproximação entre elas, e conseqüente coagulação, é quase inevitável, embora o processo de segregação de fases seja lento. Os valores do comprimento de correlação ξ e das dimensões das micelas encontrados por difração de Raio-X e por medidas de força (por meio do SFA) para o liotrópico puro são compatíveis entre si, bem como com valores disponíveis na literatura. Um ponto a ser destacado é que, tanto para a fase discótica, quanto para a fase calamítica, o valor da espessura de uma bi-camada encontrado nas medidas de força, que é na verdade a espessura de uma micela no volume,

não muda, mesmo nas oscilações de ordens superiores (volume). Isso reforça a idéia de que as micelas não mudam de forma de uma fase nemática à outra.

Esse trabalho pode ser considerado o início dos estudos em dispersões coloidais em cristais líquidos liotrópicos em que ocorrem a formação de agregados tridimensionais. Portanto, ainda há muito (ou quase tudo) a ser investigado. Medidas de viscosidade, poderiam ajudar a esclarecer a diferença de comportamento nas fases N_d e N_c, pois se houvesse uma mudança significativa de uma fase a outra, isso poderia levar a regimes de ancoramento distintos ou a variações nos tempos de difusão das partículas. Uma vez concluído o estudo reológico, seria interessante dar continuidade às investigações por espalhamento de luz, pois estas podem trazer informações importantes sobre os processos de difusão das partículas no meio dispersante. Medidas de espalhamento de Raios-X a semi-baixos ângulos também poderiam dar indícios sobre o ordenamento do cristal líquido nas superfícies das partículas na fase N_d, verificando a existência de defeitos topológicos ou ordem pseudo-lamelar.

Uma outra possibilidade seria utilizar partículas de látex fluorescentes, pois poderia-se acompanhar a dinâmica das partículas por microscopia de fluorescência. Mudando-se as condições, tais como tamanho de partículas, temperatura, e sistema liotrópico, seria então viável estabelecer uma sistemática da formação dos agregados, o que possibilitaria uma aplicação tecnológica para sistemas desse tipo, como, por exemplo, o armazenamento de substâncias em sistema líquido-cristalinos biológicos.

Referências:

[1] H. Stark, Phys. Rep. 351, 387 (2001).

[2] J. Bibette, F. Leal Calderon and P. Poulin, Rep. Prog. Phys. 62, 969 (1999).

[3] T. Q. Nguijen, J. Wu, V. Doan, B. J. Schwartz, S. H. Tolbert, Sci. 288, 652 (2000).

[4] Editorial overview, Current Opinion in Colloid & Interface Science 7, 66 (2002).

[5] B. I. Lev, S. B. Chernyshuk, P. M. Tomchuk and H. Yokoyama, Phys. Rev. E 65, 021709 (2002).

[6] O. Mondain- Monval, P. Poulin, J. Phys.:Condens. Matter 16, S1873 (2004).

[7] V. A. Raghunathan, P. Richetti, D. Roux., F. Nallet and A. K. Sood, Langmuir 16, 4720 (2000).

[8] O. V. Kuksenok, R. W. Ruhwandl, S. V. Shiyanovskii and E. M. Terentjev, Phys. Rev. E 54, 5198 (1996).

[9] R. W. Ruhwandl, and E. M. Terentjev, Phys. Rev. E 55, 2958 (1997).

[10] P. G. de Gennes, and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals,* Oxford Science Pub., 2nd edition (1995)

[11] M. B. Lacerda Santos, *Etude de la dynamique des flutuactions thermiques dans les phases nématique biaxe, uniaxe et isotrope d'un cristal liquide lyotrope,* Tese de doutorado apresentada à Université de Paris-Sud- Centre dÓrsay (1985).

[12] J. Israelachvili, *Liquid Crystals,* Academic Press, University of California, 2ndedition (1991).

[13] Y. Galerne, A. M. Figueiredo and L. Liébert, J. Chem. Phys.87, 1851 (1987).

[14] M. B. Lacerda Santos and G. Durand, J. Physique 47, 529 (1986).

[15] C. N. Likos. Phys. Rep.348, 267 (2001).

[16] R. J. Hunter, *Foundation of Colloid Science, Vol.I*, Claredon Press, Oxford (1986).

[17] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd edition, Academic Press (1994).

[18] J. B. Israelachvili, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 69, 1729 (1973).

[19] J. P. Hansen, H. Löwen, Ann. Ver. Phys. Chem. 51, 209 (2000).

[20] E. Allahyarov, H. Löwen, Phys. Rev. E 63, 041403 (2001).

[21] E. J. W. Verwey and J. T. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyotropic Colloids,*Elsevier, Amsterdam (1948).

[22] R. Roth, R. Evans, S. Dietrich, Phys. Rev. E 62, 5360 (2000).

[23] P. van der School, J. Chem. Phys. 112, 9132 (2000).

[24] J. Fukuda, H. Stark, M. Yoneya and H. Yokoyama, Phys. Rev. E 69, 041706 (2004).

[25] S. P. Meeker, W. C. K. Poon, J. Crain and E. M. Terentjev, Phys. Rev. E 61, R6083 (2000).

[26] R. W. Ruhwandl and E. M. Terentjev, Phys. Rev. E 56, 5561 (1997).

[27] H. Strak, Eur. Phys. J.B 10, 311(1999).

[28] V. A. Raghunathan, P. Richetti and D. Roux, Langmuir 12, 3789 (1996).

[29] J.C.Loudet, P. Barois and P. Poulin, Nature 407, 611 (2000).

[30] O. Mondain-Monval, J. C. Dedieu, T. Gulik-Krzywicki and P. Poulin, Eur. Phys. J. b 12, 167 (1999).

[31] P. Poulin, N. Francès and O. Mondain-Moval, Phys. Rev. E 59, 4384 (1999).

[32] S. B. Chernyshuk, B. I. Lev and H. Yokoyama, J. Exp. Theor. Phys. 93, 760 (2001).

[33] B. P. Binks, Current Opinion in Colloid & Interface Sci.7, 21 (2002).

[34] G. P. Crawford and S. Zummer, *Liquid Crystals in Complex Geometries,*Taylor & Francis (1996).

[35] P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky and D. A. Weitz, Sci. 275, 1770 (1997).

[36] A. M. Ribas, L. R. Evangelista, A. J. Palangana and E. A. Oliveira, Phys. Rev. E 51,R5204 (1995).

[37] L. M. Vega, L. R. Evangelista, A. J. Palangana and E. A. Oliveira, Phys. Ver. E 57, R3715 (1998).

[38] T. C. Lubensky. D. Pettey, N. Courrier and H. Stark, Phys. Rev. E 57, 610 (1998).

[39] M. Adams, Z. Dogic, S. L. Keller and S. Fraden, Nature 393, 349 (1998).

[40] M. Adams and S. Fraden, Biophys. J. 74, 669 (1998).

[41] I. M. Bechtold, *Efeitos de Superfície e de Confinamento na Ordem Orientacional de Cristais Líquidos,* Tese de Doutorado apresentada à Universidade de São Paulo, São Paulo (2004)

[42] F. B. Rosevear, J. Am. Oil Chem. Soc. 31, 628 (1954).

[43] L. T. Thieghi, *Comportamento Crítico Não-Universal na Transição de Fases Nemática Uniaxial-Biaxial em uma Mistura Liotrópica,*dissertação de mestrado apresentada à Universidade de São Paulo, São Paulo (1998).

[44] I. M. Bechtold, *Efeitos de Superfície de Contorno na Orientação de Cristais Líquidos Liotrópicos,* dissertação de mestrado apresentada à Universidade de São Paulo, São Paulo (2000).

[45] P. Richetti, L. Moeau, P. Barois and P. Kekicheff, Phys. Rev. E 54, 1749 (1996).

[46] M. C. Holmes and J. Charvolin, J. Phys. Chem. 88, 810 (1984)

[47] J. N. Israelachvili and D. Tabor, Proc. R. Soc. London, A331, 19 (1972).

[48] R. G. Horn and D. T. Smith, Appl.Optics. 30, 59 (1991)

[49] M. T. Clarkson, J. Phys.D:Appl.Phys. 22, 475 (1989)

[50] P. M. McGuiggan and J. N. Israelachvili. J. Mater. Res. 5. 2232 (1990)

[51] E. A. Oliveira, L. Liebert and [a] M. Figueiredo Neto, Liquid Crystal 5, 1669 (1989).

[52] P. Richetti, L. Moreau, P. Barois and P. Kekicheff, Phys Rev. E54, 1749 (1996).

[53] M. C. Holmes and J. Charvolin, J. Phys. Chem. 88, 810 (1984).

[54] B. Zappone, *Films Nanométriques de Cristaux Liquides étudié par Mesure de Force SFA et AFM,* Tese de Doutorado apresentada à Université de Bordeaux 1, Bordeaux, França (2004).

[55] A. Jákli , Gy. Káli, L. Rosta, *Physica B*, **234** 297 (1997).

[56] A. Jákli, L. Almásy, S. Borbély and L. Rosta, *Eur. Phys. J. B*, **10** 509 (1999).

APÊNDICE

Trabalhos relacionados à Tese apresentados em congressos:

- ***III Encontro do Projeto Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos,*** *Nazaré Paulista, Abr/2004.*
- *Surface Force Mesurements in Lyotropic Nematic Phases,* ***XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada****, Caxambu, Mai/2003.*
- ***II Encontro do Projeto Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos,*** *Nazaré Paulista, Abr/2003.*
- *Vesicle-like Latex in a Nematic Lyotropic Phase,* ***19th International Liquid Crystal Conference,*** *Edimburgo, Escócia, Jun/2002.*
- *Caracterização de Cristais Líquidos Liotrópicos Dopados com Partículas de Látex,* ***XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada****, Caxambu, Mai/2002.*
- *Microscopic Structure and Dynamical Process on Nanoparticles Dispersed in Liquid Crystals,* ***V Workshop Ibero-americano de Fluidos Complexos,*** *Maringá, Brasil, Set/ 2001.*
- *Espectroscopia Dielétrica em Nemáticos Preenchidos,* ***XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada****, São Lourenço, Mai/2001.*
- *Cristais Líquidos Liotrópicos em Geometrias Confinadas,* ***XXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada****, São Lourenço, Mai/2000.*