



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

A influência da tensão de cisalhamento na viscosidade
da fase nemática calamítica

Gabriel Henrique Braga Marinelo

Orientador: Prof. Dr. Anderson Reginaldo Sampaio

Maringá, 26 de janeiro de 2020



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

A influência da tensão de cisalhamento na viscosidade
da fase nemática calamítica

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Anderson Reginaldo Sampaio como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Física.

Gabriel Henrique Braga Marinelo

Orientador: Prof. Dr. Anderson Reginaldo Sampaio

Maringá, 26 de janeiro de 2020

Sumário

1	Introdução	2
1.1	Panorama geral	2
1.2	Objetivos	5
2	Sobre cristais líquidos	6
2.1	A descoberta	6
2.2	Cristais líquidos Termotrópicos	7
2.2.1	Mesofase Nemática	7
2.3	Cristais líquidos liotrópicos	9
2.3.1	Os efeitos hidrofóbico e hidrofílico	9
2.3.2	Moléculas anfífilas	9
2.3.3	Liomesofases líquido cristalinas	11
3	Fundamentos Teóricos	16
3.1	Parâmetro de ordem	16
3.2	Viscosidade dinâmica	18
3.3	Fluxo Newtoniano	18
3.4	Fluxo não-Newtoniano	20
3.4.1	Fluxo Pseudoplástico	21
3.4.2	Fluxo Plástico	23
3.4.3	Fluxo Dilatante	23
3.4.4	Fluxo Tixotrópico	23
3.4.5	Fluxo Reopéxico	25
3.5	Medições em viscosímetros capilares	26
3.6	Viscoelasticidade	30
3.7	Viscosidade em Nemáticos	38
4	Materiais e Métodos	41
4.1	Procedimento experiencial	41
4.2	Amostras estudadas	41
4.3	Caracterização das amostras	42
4.3.1	Microscopia óptica de luz polarizada	42
4.3.2	Processamento de imagem digital	43
4.4	Reologia rotacional e oscilatória	44
5	Resultados e Discussão	46
5.1	Microscopia óptica de luz polarizada	46
5.2	Processamento de imagem digital	48
5.3	Reologia	48

6 Conclusão	54
Referências Bibliográficas	55

Capítulo 1

Introdução

1.1 Panorama geral

A denominação Cristal Líquido (CL) é dado a toda substância que, sob certas circunstâncias, apresenta fluidez acompanhada simultaneamente de algum tipo de ordenamento. A fluidez é uma característica intrínseca das substâncias no estado líquido da matéria. O ordenamento, por sua vez, é exibido pelas substâncias quando no estado sólido. Por este motivo, o termo cristal líquido é empregado para descrever um novo estado da matéria. Um estado intermediário ao sólido cristalino e o líquido isotrópico. Na natureza, algumas substâncias, ou mesmo misturas de substâncias, apresentam esses estados mesomórficos, ou seja, estados que apresentam características físicas típicas dos líquidos (como a fluidez) e simultaneamente dos sólidos (como a birrefringência). Este quadro leva ao conceito de ordenamento. Em um sólido cristalino, seus átomos e moléculas estão organizados segundo um padrão de forma repetitiva e tridimensional (simetria translacional), cuja ordem é de longo alcance. Em um cristal líquido, a unidade básica apresenta ordem orientacional e também ordem posicional ao longo de algumas direções. Esses materiais escoam como um fluido isotrópico e tem propriedades ópticas, característica de sólidos cristalinos. Cristais líquidos foram primeiramente classificados como termotrópicos e liotrópicos, dependendo dos parâmetros físico-químicos responsáveis pelas transições de fase. Nos cristais líquidos termotrópicos a unidade básica são moléculas, e as transições de fase dependem da temperatura e pressão. A anisometria de forma é a principal característica das moléculas que dão origem à mesofase termotrópica. Cilindros, discos e formas de banana (Figura 1.1) são exemplos de geometrias moleculares associadas com cristais líquidos termotrópicos.

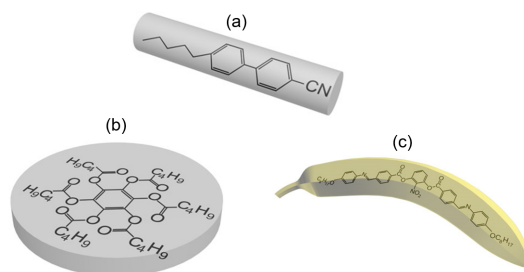


Figura 1.1: Exemplos de geometrias moleculares associadas com cristais líquidos termotrópicos. Em (a) geometria de cilindro, (b) geometria de disco e (c) forma de banana. Imagem adaptada da referência [1].

Os cristais líquidos liotrópicos são misturas de substâncias anfífilas em meio a um solvente. As mesofases líquido cristalinas liotrópicas decorrem do fato de que, dependendo da temperatura, da pressão e da concentração relativa dos constituintes da mistura, estes sistemas podem formar auto agregados moleculares tais como micelas anisométricas, bicamadas extensas (lamelas) e longos cilindros agregados formando empacotamentos com geometria cúbica ou hexagonal (Figura 1.2).

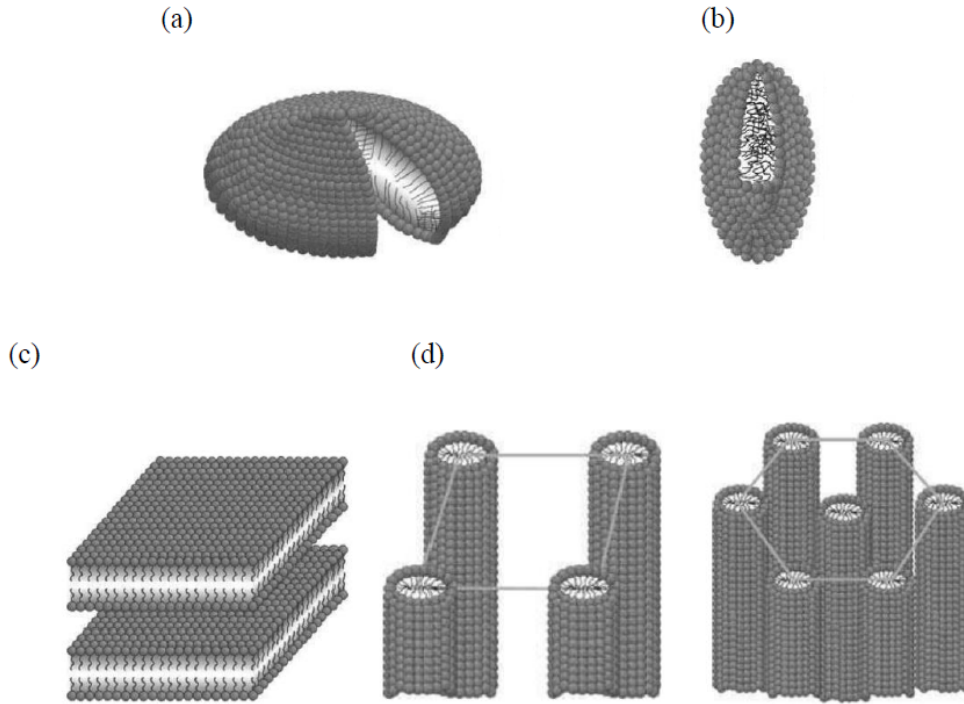


Figura 1.2: Exemplos de estruturas supermoleculares formadas por moléculas anfífilas em meio a um solvente. (a) micela oblata; (b) micela prolata; (c) lamelas; (d) longas estruturas cilíndricas formando empacotamentos com geometria cúbica e hexagonal. Imagem adaptada da referência [2].

É conhecido de longa data que um campo magnético tem influência na orientação das moléculas de um líquido anisotrópico [3]. Dentro deste contexto, e utilizando um viscosímetro capilar devidamente acoplado à um forte campo magnético, Miezwicz demonstrou que um CL nemático termotrópico possui 3 coeficientes distintos de viscosidade (η_1 , η_2 e η_3), que são observados de acordo com a orientação relativa das moléculas em relação ao gradiente de velocidade produzido pelo cisalhamento ($\dot{\gamma}$) [4].

Agora, se considerarmos o cisalhamento do CL nemático na ausência de campos eletromagnéticos ("free-flow-conditions"), Jazdyn e colaboradores [5] demonstraram que as flutuações de orientação do diretor, impostas por fatores como o histórico do fluxo, o movimento Browniano e a interação com a parede do porta amostra, tornam a viscosidade do meio efetiva (η_{ef}). Estes autores mostraram ainda neste trabalho que as forças de cisalhamento atuam no sentido de alinhar as moléculas da fase nemática paralelamente à direção do gradiente de velocidade, numa configuração compatível com η_2 de Miezwicz.

Nesta linha, encontra-se na literatura recente, um estudo à respeito da influência da tensão de cisalhamento na reologia de CL nemáticos termotrópicos [6]. Neste trabalho Salili e colaboradores verificaram a existência de uma tensão de cisalhamento mínima (τ_0) à partir da qual a viscosidade do meio nemático deixa de ser efetiva, passando a se portar como η_2 . Abaixo de τ_0 o comportamento reológico do CL nemático é Newtoniano. Acima de τ_0 as forças de cisalhamento superam o movimento Browniano no sistema, e o alinhamento é mais pronunciado. A viscosidade diminui assintoticamente, como uma consequência do aumento da tensão de cisalhamento, até que a tensão crítica τ_C seja alcançada. A partir de τ_C o meio nemático está uniformemente orientado numa configuração planar do diretor.

Em se tratando de CL liotrópicos se sabe muito pouco à respeito de sua reologia. Risi e colaboradores estudando misturas liotrópicas ternárias e quaternárias demonstraram que o comportamento reológico das fases nemáticas liotrópicas se assemelha a do termotrópico [7]. Além do mais, durante o cisalhamento importantes fenômenos físicos microscópicos envolvendo interações entre as micelas e a suas possíveis deformações morfológicas promovidas pelo cisalhamento, podem ser evidenciadas por meio de parâmetros viscoelásticos e descritas por meio da teoria elástica do meio contínuo [3].

Até onde se sabe, não existem estudos na literatura que evidenciem a influência da tensão de cisalhamento na viscosidade do CL liotrópico nemático. Embora já existam trabalhos descrevendo algumas das suas características viscosas, pouco se sabe à respeito de sua viscoelasticidade.

1.2 Objetivos

Neste trabalho pretende-se avaliar a influência da tensão de cisalhamento na viscosidade de cristais líquidos liotrópicos na fase nemática calamítica (N_c). Para tal finalidade misturas ternárias de laurato de potássio (KL), decanol (DeOH) e água deuterada serão estudadas. Além de avaliar o comportamento reológico e viscoelástico deste sistema, pretende-se ainda investigar a possível existência de uma tensão mínima de orientação na fase nemática calamítica liotrópica.

Capítulo 2

Sobre cristais líquidos

2.1 A descoberta

As propriedades que caracterizam esse novo estado da matéria foram observadas pela primeira vez em 1888 pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer na Universidade Germânica em Praga, ao estudar ingredientes vegetais percebeu que os compostos denominados benzoato e acetato de colesterila encontrados na cenoura, apresentavam um comportamento um tanto incomum. Eles apresentavam dois pontos de fusão sendo que em um deles a colesterila derretia e se tornava um fluido turvo e no outro sofria uma nova transformação fazendo com que ficasse uniformemente transparente. Afim de obter uma explicação para esse fenômeno, Reinitzer pediu ao físico Otto Lehmann da Universidade Tecnológica de Karlsruhe que avaliasse os compostos. Desse modo, em 1889 Reinitzer e Lehmann propuseram um novo estado da matéria, o estado líquido cristalino, tal estado apresentaria características intermediárias de um líquido isotrópico e um sólido cristalino. A reação da comunidade científica da época foi negativa à proposta desse novo estado da matéria, e a principal alegação era de que os efeitos observados eram devido à impurezas presentes nos compostos, contudo mais tarde o mineralogista Georges Friedel observou que esse novo estado da matéria podia apresentar diversas fases, todas separadas por temperaturas de transição bem definidas, denominadas mesofases [8–10].



Figura 2.1: A esquerda da imagem: Friedrich Reinitzer. A direita da imagem: Otto Lehmann. Imagem retirada da referência [9].

Atualmente os CL são classificados em dois grandes grupos, de acordo com o principal parâmetro responsável pelo surgimento das mesofases exibidas pelo CL, são eles: Os termotrópicos e os liotrópicos.

2.2 Cristais líquidos Termotrópicos

Nos CL termotrópicos a unidade básica das substâncias são moléculas anisométricas, e as transições de fase dependem da temperatura e da pressão. Os CL termotrópicos exibem polimorfismo de fases. As transições de fase podem ser enantiotrópicas ou monotrópicas ¹. A figura 2.2 ilustra exemplos de mesofases termotrópicas.

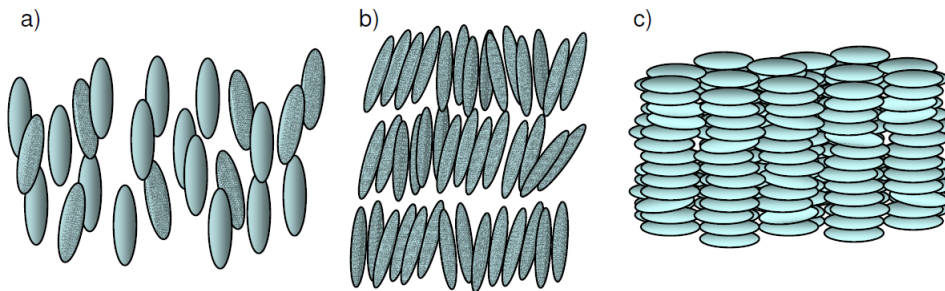


Figura 2.2: Esquema de diferentes tipos de mesofases em CL termotrópicos, (a) nemática, (b) esmética e (c) colunar. Imagem retirada da referência [11].

2.2.1 Mesofase Nemática

A mesofase nemática é caracterizada por não apresentar uma ordem posicional de longo alcance, porém apresenta uma ordem orientacional, ou seja um alinhamento médio ao longo de uma dada direção, para representar esse alinhamento é usado o vetor diretor \vec{n} quebrando assim a isotropia espacial, sendo que este ordenamento orientacional das moléculas de um nemático pode estar relacionado com a morfologia molecular dos constituintes, distribuição eletrônica e etc [8, 10].

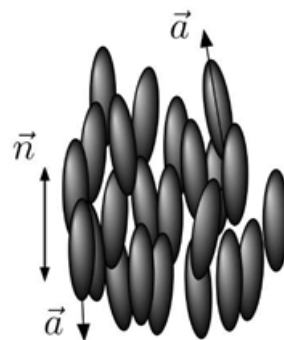


Figura 2.3: Mesofase nématica calamítica, com direção de orientação \vec{n} e \vec{a} a direção que a molécula aponta. Imagem retirada da referência [12].

¹Mesofases termodinamicamente estáveis (isto é, independentes de temperatura e pressão) são denominadas enantiotrópicas. Mesofases metaestáveis são mesofases monotrópicas [3].

Uma característica muito importante da fase nemática, é a sua susceptibilidade dielétrica, que é a base da tecnologia empregada em displays de CL. Considere um arranjo no qual entre dois polarizadores cruzados temos uma fina camada que CL sujeita à um campo elétrico \vec{E} que pode ser ligado e desligado. Dessa forma, quando ligado o campo as moléculas do CL se alinham na direção de \vec{E} , assim a luz não sofre alterações ao passar pelo CL e os polarizadores cruzados garantem que a luz seja totalmente absorvida. Por outro lado, quando desligado o campo, o CL tem suas moléculas orientadas de tal forma, que muda o plano de polarização da luz enquanto ela o atravessa, assim a luz é transmitida e ao passar por um filtro tem-se a cor desejada. [10, 13].

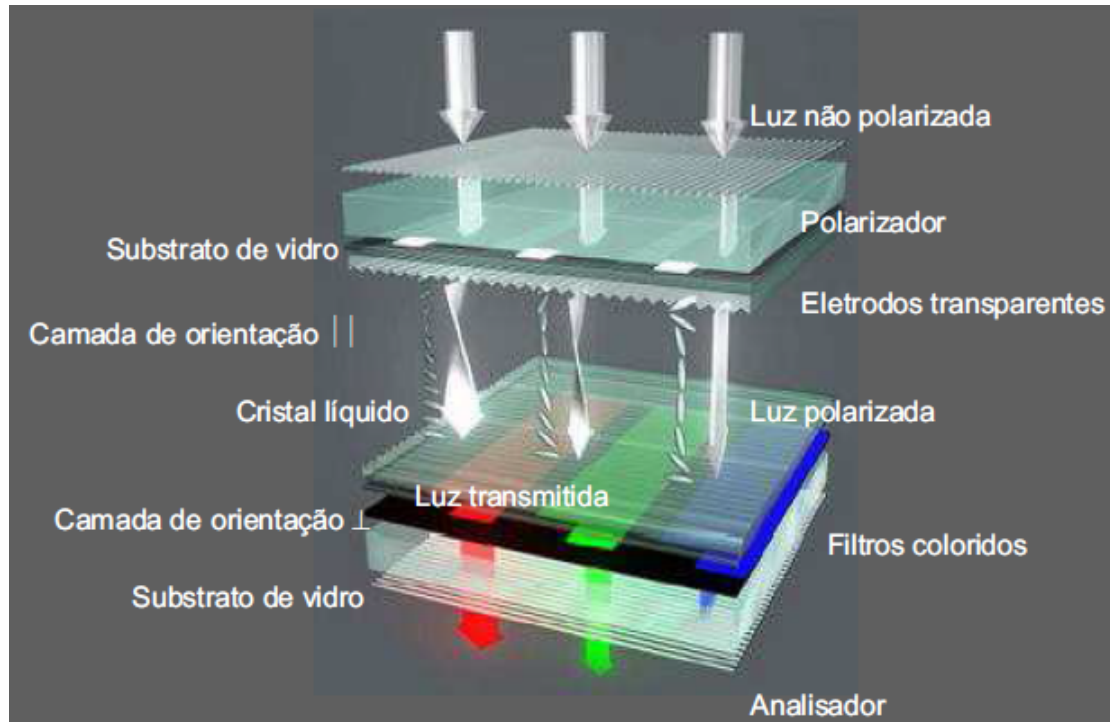


Figura 2.4: Esquema do funcionamento do display de cristal líquido (LCD). Imagem retirada da referência [10].

2.3 Cristais líquidos liotrópicos

A unidade básica dos CL liotrópicos conhecidas como micelas, são agregados moleculares obtidos da mistura de substâncias anfílicas em meio a um solvente. As mesofases surgem em função da mudança de concentração relativa dos constituintes da mistura, da temperatura e da pressão.

2.3.1 Os efeitos hidrofóbico e hidrofílico

Água está presente em quase toda mistura liotrópica. O comportamento de uma molécula de uma dada substância com respeito a molécula de água desempenha um papel crucial na formação de liomesofase.

No campo de fluídos complexos e super moleculares, os conceitos de hidrofóbico (odeia água) e hidrofílico (ama água). refere-se à afinidade de uma particular molécula com respeito as moléculas de água. Alguma vezes esses efeitos são tratados como interações, mas esse não é o caso. As interações envolvidas são de natureza eletrostática, visto que moléculas de água tem momento de dipolo permanente $p = 6.2 \times 10^{-30} Cm$. Deste ponto de vista as interações eletrostáticas dipolo-dipolo, moléculas similares, ou mesmo partes de moléculas, tendem a ficar juntas. Logo, moléculas polares são facilmente dissolvidas em água, e substâncias não polares (por exemplo, parafina) tem dificuldade de dissolverem em água.

O mecanismo de ordenamento de moléculas de água, baseia-se em ligações de hidrogênio, desempenhando um papel essencial nesses efeitos. A temperatura ambiente ($\sim 25^\circ C$), as moléculas de água se arranjam entre elas como em um líquido isotrópico. Uma distorção nesse arranjo estrutural, que custa energia, ocorre quando há a introdução de um soluto. Se o soluto é polar, alguma compensação de energia ocorrerá e a dissolução se tornará possível. Por outro lado, se o soluto é não polar, não ocorre compensação de energia e a dissolução é dificultada [2].

2.3.2 Moléculas anfílicas

Moléculas anfílicas estão sempre presente na composição de um cristal líquido liotrópico. Elas podem ser sintetizadas para diferentes propósitos, variando de interesses em ciências básicas com aplicações tecnológicas em vários ramos da indústria.

O nome anfílica vem do prefixo grego *anfi*, que significa *ambos* ou *duplo*, e a palavra *filica*, que significa *gosta* ou *ama*. Esta palavra é aplicada para um composto que exhibe uma "preferência" dual, "ama ambos", do ponto de vista eletrostático. Isso é usado para nomear uma molécula polar solúvel em água, ligada a uma cadeia de hidrocarbonetos não solúvel em água. Um exemplo desse tipo de molécula é o Decilsulfato de sódio (NadS ou SdS), ilustrado na Figura 2.5. Essas moléculas são surfactantes (para superfície de agente ativo), logo eles podem modificar as propriedades das superfícies e interfaces entre diferentes meios, como interfaces sólido-líquido ou líquido-gás.

Esses são diferentes tipos de moléculas anfílicas naturais ou sintetizadas quimicamente: anfílicos aniônicos (sabões ou ácido graxos por exemplo, laurato de potássio), detergentes (por exemplo decilsulfato de sódio), anfílicos catiônicos (por exemplo hexadecilbrometo de trimetilamônio); anfílicos não iônicos (por exemplo, éter pentaetilenoglicol

dodecílico); e anfílicos zwitteriônicos (que desenvolvem um dipolo elétrico na presença da água; por exemplo lisolectina). Na Figura 2.5, são esboçados a estrutura molecular de alguns surfactantes [2].

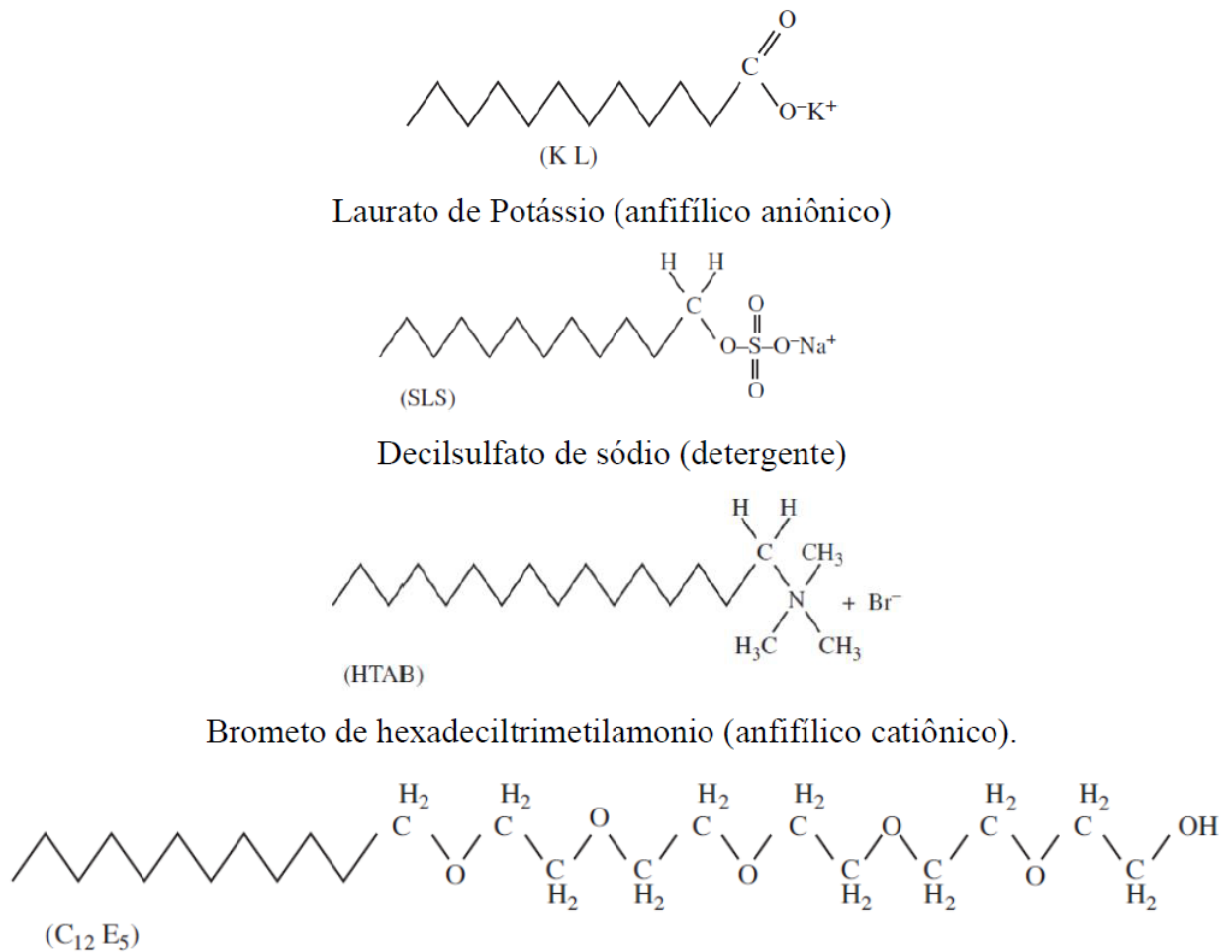


Figura 2.5: Exemplos de diferentes anfílicos. Imagem retirada da referência [2].

Como observação final, é importante notar que um grupo polar não necessariamente é hidrofílico (nem um não polar é sempre hidrofóbico). A topologia da molécula e sua inserção dentro de uma rede de água também é importante para caracterizar a solubilidade em água.

2.3.3 Liomesofases líquido cristalinas

Os cristais líquidos liotrópicos surgiram na década de 1960. Mesofases estruturadas detentoras de ordem posicional de longo alcance, tais como a lamelar e a hexagonal, foram observadas pela primeira vez por Luzzati e colaboradores [14] em misturas binárias e ternárias de anfílicos com água. A essas mesofases dá-se o nome de Liomesofases. (Figura 2.6).

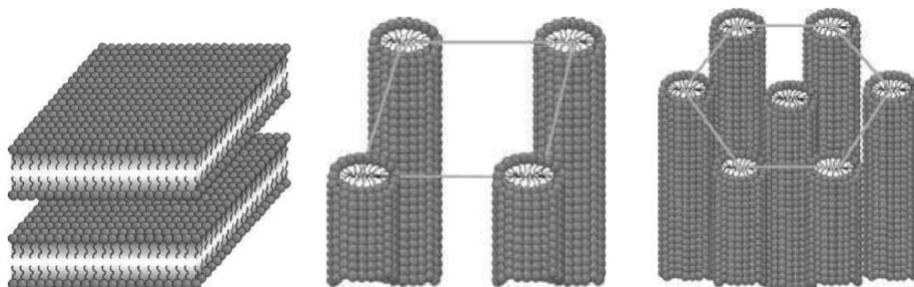


Figura 2.6: Exemplos de estruturas supermoleculares formadas por moléculas anfílicas em meio a um solvente. Da direita para esquerda: Lamelas, Longos cilindros empacotados em estruturas com geometria cúbica e hexagonal. Tais estruturas são responsáveis pela formação de liomesofases com ordem estrutural (lamelar, cúbica e hexagonal) [2].

A primeira classificação de nemáticos uniaxiais liotrópicos foi proposta cerca de 30 anos atrás. Com base em experimentos NMR, medições de birrefringência óptica, e no sinal da anisotropia da susceptibilidade diamagnética ($\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, aqui χ_{\parallel} e χ_{\perp} são as susceptibilidade paralela e susceptibilidade perpendicular ao diretor da fase.), os nemáticos liotrópicos foram classificados como tipo I e tipo II (fases biaxiais não tinham sido observadas ainda naquele momento). A mesofase tipo I tem $\Delta\chi > 0$, anisotropia óptica negativa ($n_{\parallel} - n_{\perp} < 0$ aqui n_{\parallel} e n_{\perp} são os índices de refração paralelo e perpendicular ao diretor de fase, respectivamente) e, na presença de um campo magnético forte o suficiente ($B \gtrsim 10 kG$), o diretor \vec{n} se alinha paralelamente ao campo. Note que \vec{n} , também chamado "eixo óptico", é o eixo de simetria da fase; no caso de nemático uniaxiais, isso é um eixo de dobra infinita. A mesofase tipo II tem $\Delta\chi < 0$, anisotropia óptica positiva e, na presença de um campo magnético forte, \vec{n} se alinha perpendicularmente à \vec{B} . É importante notar que esta classificação não pode ser aplicada diretamente à todas misturas liotrópicas, já que existem sistemas tipo II com $\Delta\chi > 0$. Anfílicos perfluorado apresentam liomesofases onde os sinais de $\Delta\chi$ estão invertidos em relação aos anfílicos carbonatados.

Levando em conta que o longo eixo das cadeias parafínicas de moléculas anfílicas tendem à se alinhar perpendicularmente ao campo magnético aplicado \vec{B} , e considerando a simetria microscópica das fases, foi proposto que as micelas são cilindros e discos nas fases tipo I e tipo II, respectivamente. Os padrões de difração de raio-X dessas fases leva a determinação de estruturas espaciais recíprocas de nemáticos uniaxiais. Eles podem ser retratados como um toro com o eixo principal paralelo a \vec{n} , e como um cilindro circular oco alongado com eixo paralelo a \vec{n} , nas fases tipo I e tipo II, respectivamente. Esta interpretação é consistente com a imagem das micelas cilíndricas e discóticas, mas essas formas micelares não são as únicas configurações que podem levar à imagens espaciais

recíprocas obtidas nos experimentos com raios-X. Hendrikkx e Charvolin propuseram rotular as mesofases tipo I e tipo II com N_D (fase nemática discótica) e N_C (fase nemática calamítica), respectivamente [2].



Figura 2.7: Exemplos de estruturas supermoleculares formadas por moléculas anfífilas em meio a um solvente. (a) Micelas oblatas em uma configuração de alinhamento homeotrópico. (b) Micelas prolatas em uma configuração de alinhamento planar. As estruturas ilustradas aqui são responsáveis pela formação das liomesofases nemático discótico e nemático calamítico [2].

A existência de uma terceira fase nemática liotrópica foi descrita pela primeira vez por Yu e Saupe no sistema $KL/DeOH/D_2O$ [15]. Neste diagrama de fase a fase biaxial nemática parece ser uma fase intermediária ao longo da borda entre as fases N_C e N_D e tem três susceptibilidades diamagnéticas χ_{ii} ($i = 1, 2$ e 3), cada uma ao longo de seus respectivos eixos de simetria dupla ou diretores (\vec{n} , \vec{m} e $\vec{l} = \vec{n} \times \vec{m}$). As transições entre as fases nemáticas uniaxial e biaxial mostrou-se de segunda ordem, pelo ponto de vista teórico e experimental. Por outro lado, a transição entre as fases nemática e isotrópica é de primeira ordem, com a descontinuidade no parâmetro de ordem como função da temperatura e domínios de fase coexistentes [2].

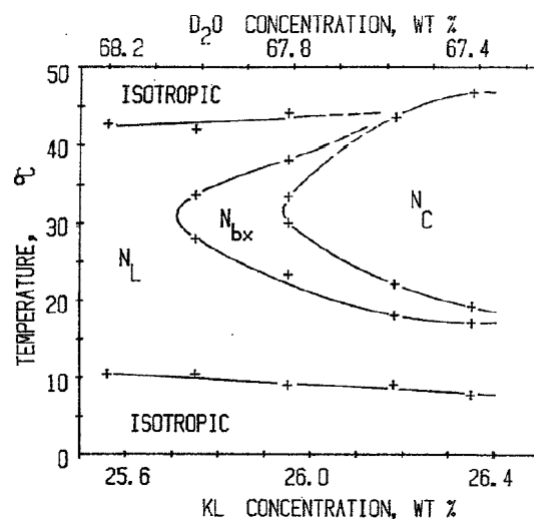


Figura 2.8: Diagrama de fases envolvendo as misturas ternárias de $KL/DeOH/D_2O$ proposto por A. Saupe em 1980. Nele a concentração de $DeOH$ foi conservada em $6,24 \text{ wt}\%$. Neste notório trabalho a liomesofase biaxial foi prevista pela primeira vez. Imagem retirada da referência [15].

Resultados relacionados às técnicas experimentais de raios-X e espalhamento de nêutrons mostraram evidências experimentais que indicavam a necessidade de que os domínios de algumas mesofases devessem ser corrigidos. Dentro desta perspectiva um novo diagrama de fases envolvendo a mistura ternária do surfactante Laurato de Potássio, Decanol e água deuterada foi proposto por Y. Galerne e colaboradores [2].

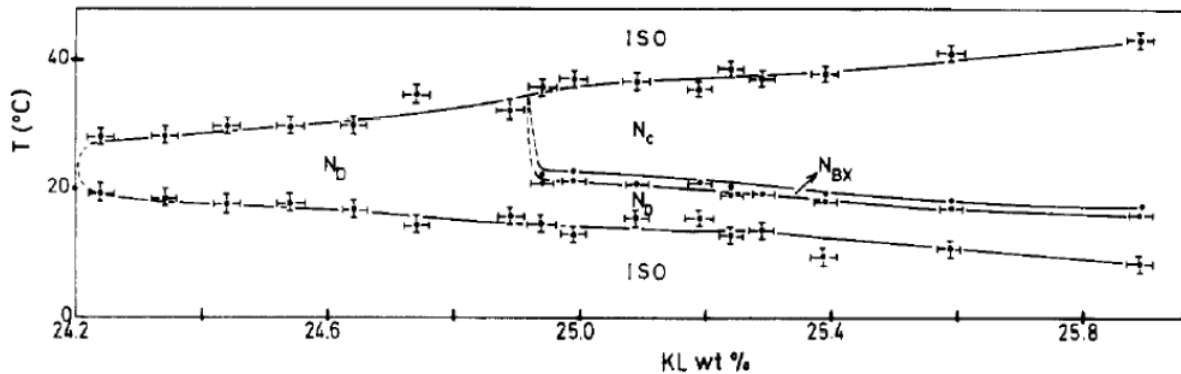


Figura 2.9: Diagrama de fases envolvendo as misturas ternárias de $KL/DeOH/D_2O$ proposto por Y. Galerne e colaboradores em 1982. Nele a concentração de $DeOH$ foi conservada em $6,24 wt\%$. Imagem retirada da referência [16].

Quando a fase nemática biaxial foi identificada, surgiu uma questão referente ao que acontece a nível micelar: As micelas mudam para uma forma biaxial? Existe uma mistura de discos e cilindro na fase biaxial? Ambas possibilidades representam quase todos os resultados experimentais acumulados até agora. Mesmo assim, é importante notar que não existe evidência experimental direta da presença ou de cilindros ou disco em mistura liotrópicas que apresentam as três fases nemáticas. Pelo contrário, experimentos de espalhamentos de nêutrons nas fases N_C de misturas ternárias (com dois anfífilos) mostraram claramente que não existem cilindros nesta fase, apoiando o modelo de micelas intrinsecamente biaxiais. Em misturas binárias, com apenas uma (sempre uniaxial) fase nemática, razões de simetria podem ser evocadas para justificar a existência de objetos com alta simetria, como cilindros ou discos, mas em misturas com mais de um anfífilo, esse argumento não pode ser aplicado diretamente [2].

Embora os diagramas de A. Saupe e Y. Galerne apresentem pequenas divergências, percebe-se, no entanto uma forte concordância no sentido de que, em ambos os casos, as fases nemáticas encontram-se delimitadas pela fase micelar isotrópica. Estas fases são opticamente isotrópicas, com um único índice de refração.

Em um microscópio de luz polarizada (polarizadores cruzados), um suporte de amostra preenchido com uma mistura liotrópica nesta fase micelar, exibe uma textura homogênea e isotrópica negra devido ao processo de extinção dos raios luminosos que emergem da amostra no estado amorfo. O padrão característico de difração de raios-X desta fase apresenta um pequeno ângulo de espalhamento devido à micelas individuais, à um valor típico $s \sim 2 \times 10^{-2} nm^{-1}$ (s é o módulo do vetor espalhamento, dado por $s = (2 \sin \theta) / \lambda_X$, onde 2θ é o ângulo de espalhamento e λ_X é o comprimento de onda do raio-X). Uma

banda isotrópica pode estar presente em $s \sim 2.0 \times 10^{-1} nm^{-1}$, devido à correlações inter-micelares em certos ângulos, e devido a intercorrelações de cadeias carbônicas, existe uma banda isotrópica em $s \sim 2.2 nm^{-1}$ [2].

Dependendo da região em particular do diagrama de fase, as micelas podem apresentar diferentes formas e anisotropia de formas. Primeiro, considere o caso de micelas diretas. Em misturas binárias, a baixas concentrações de anfífilicos, apenas acima CMC, micelas diretas são esféricas na forma, com diâmetro típico perto de duas vezes o comprimento (cadeias carbônicas na conformação *trans*) do anfífilico. Em altas concentrações de anfífilicos, particularmente na vizinhança do domínio das fases nemáticas, as micelas podem manter a mesma forma da fase nemática (intrinsecamente biaxial, para misturas com mais que um anfífilico, oblato ou elipsóide prolato, para misturas binárias). Nas misturas com mais que um anfífilico, em ângulos pequenos, micelas intrinsecamente biaxiais apresentam ordenamento local (estruturas pseudo-lamelares), que também esta presente nas fases nemáticas.

No caso de micelas anisotrópicas, o volume de correlação com cerca de três micelas cada, formando a chamada estrutura pseudo-lamelar, não apresentam a ordem de orientação típica de longo alcance dos nemáticos vizinhos. Em alguns casos, essas micelas anisométricas (ou volumes de correlação) pode ser orientadas por meio de um gradiente de velocidade imposto à amostra. A escala típica de tempo do processo de relaxação de birrefringência induzida por cisalhamento na mistura de laurato de potássio/1-decanol/água na fase isotrópica, na vizinhança do domínio de fases nemáticas é da ordem de 15 ms [2].

Sob condições favoráveis, a técnica NMR fornece uma medida direta do ambiente magnético dos núcleos de contraíons na dupla camada elétrica ao redor das micelas. As principais informações fornecidas pelo formato da linha da NMR e suas diferentes contribuições de estrutura rígida (interações spin-spin e efeitos quadupolares). Os vários ambientes microscópicos dos núcleos fornecem essencialmente dois tipos de alargamento de linha, homogêneo e não homogêneo. No primeiro caso, todas contribuições para a linha de ressonância são centradas em torno da frequência de Larmor de um particular núcleo ressonante, o qual é usualmente observado em sistemas com distribuição isotrópica de campos locais, como no caso de líquidos. No segundo caso, os sistemas mostram uma ampliação de linha não homogênea, e o perfil de ressonância composto por uma distribuição de linhas em torno da frequência de Larmor, mas não centralizada. Assim, se é possível identificar uma linha de ressonância inomogênea, a forma da linha é formada pela sobreposição de picos, de modo que o espectro se torne uma espécie de histograma de distribuições de campos elétricos e magnéticos locais em cada um dos núcleos de contraíons. Considere, por exemplo, a fase micelar da uma mistura de lauril sulfato de sódio (SLS) e água. Esta fase é caracterizada por fortes núcleos de Na acoplados por dipolos com uma linha de ressonância anisotrópicamente ampliada. Essa anisotropia é característica das estruturas micelares isotrópicas. Também causa o aparecimento de ecos rotacionais. O pico fraco no espectro é identificado como decorrente do Na acoplado ao quadropolo com um gradiente de campo elétrico (EFG) que não desaparece nos locais ressonantes. Consequentemente, os movimentos das moléculas SLS não são rápidos o suficiente para calcular a média completa do EFG nos locais dos núcleos de sódio [2].

Embora não existam muitos dispositivos baseados em liotrópicos, suas propriedades físico-químicas têm uma interface interessante com a biologia, e o entendimento dessas propriedades tem sido relevante para melhorar alguns aspectos tecnológicos dos cosméticos, sabões, alimentos, recuperação de petróleo bruto e produção de detergentes [2].

Capítulo 3

Fundamentos Teóricos

3.1 Parâmetro de ordem

Uma importante característica dos cristais líquidos é seu ordenamento orientacional, para um estudo mais rigoroso deve-se pensar em uma forma de caracterizar esse alinhamento ao longo de uma dada direção, a forma encontrada para tal, é representar a direção na qual as micelas apontam com um versor \hat{a} que forma algum ângulo θ com o vetor diretor \vec{n} apontando na direção preferencial \hat{z} como mostra a figura 3.1.

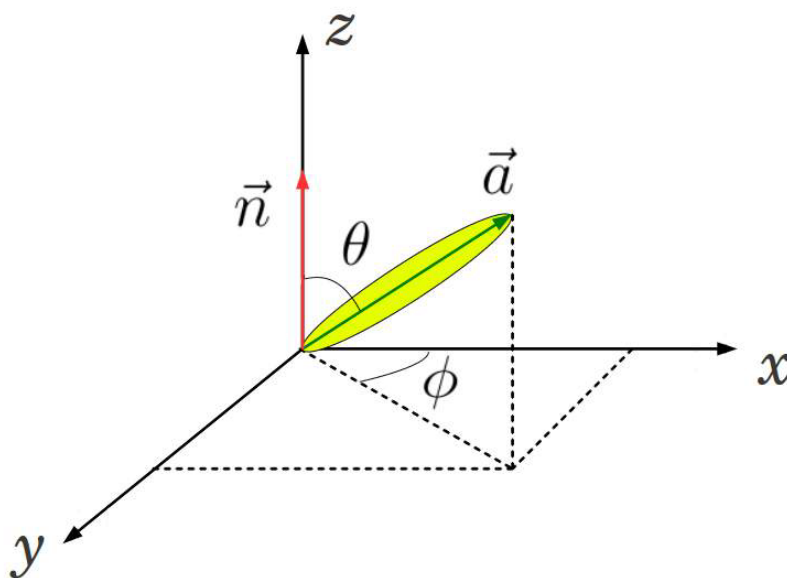


Figura 3.1: molécula na direção do vetor \vec{a} localizada por $(\phi, \theta e z)$ das coordenadas cilíndricas. Imagem retirada da referência [12].

Sendo que para moléculas com geometria de bastões este alinhamento pode ser descrito por uma função distribuição $f(\theta, \phi)d\Omega$ que diz a probabilidade de encontrar o vetor \vec{a} em dado ângulo sólido, porém as devidas condições para este caso devem ser respeitadas:

1. Como a mesofase nemática tem simetria cilíndrica $f(\theta, \phi)$ é independente de ϕ .
2. $f(\theta) = f(\theta - \phi)$, pois $\vec{n} = -\vec{n}$

Contudo o vetor diretor \vec{n} não é um bom parâmetro para determinar a orientação do cristal líquido, visto que ele fornece uma direção média de orientação das moléculas, e não o quão bem orientado está o cristal líquido, um exemplo disso é a figura 3.2 que mostra duas amostras com mesmo vetor \vec{n} , porém com ordenamentos distintos.

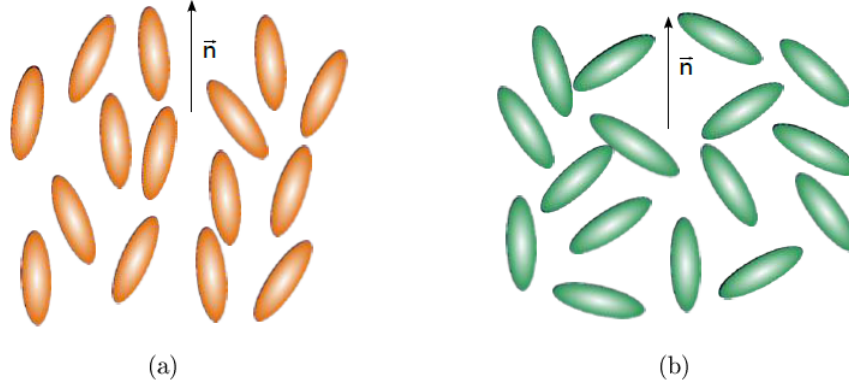


Figura 3.2: Mesosafes nemáticas ambas com o mesmo \vec{n} . Imagem retirada da referência [17].

A fim de resolver estes problemas pode-se definir um novo parâmetro de ordem. De imediato, uma ideia que parece ser promissora, consiste na média do produto escalar de \vec{n} com o versor \hat{a} para definir o grau de ordenamento, porém isso faria que se o ordenamento fosse perfeito a média seria 1 e quando a média fosse 0, apresentaria ordenamento de um líquido isotrópico, entretanto como a condição 2 de que $\vec{n} = -\vec{n}$ não é levada em consideração, a média é sempre 0.

Uma forma de construir um parâmetro que considere a condição 2 é calcular a dispersão de \hat{a} em relação à \vec{n} que é dado pela expressão abaixo:

$$\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle \quad (3.1)$$

Se $\vec{n} = \vec{a}$ a dispersão seria 1, porém quando $\vec{n} \neq \vec{a}$, como \hat{a} tem igual probabilidade de apontar em qualquer direção, a dispersão vai ser:

$$\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle = \langle (\cos \theta)^2 \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta d\phi = \frac{1}{3} \quad (3.2)$$

Logo, o parâmetro que caracteriza a dispersão espacial de \hat{a} , será definido como:

$$S = \frac{3}{2} \left[\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle - \frac{1}{3} \right] = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (3.3)$$

S determina o grau de ordenamento do cristal líquido, quando $S=1$, está totalmente ordenado e quando $S=0$ não há ordenamento algum, como é em um líquido isotrópico [12, 17–20].

3.2 Viscosidade dinâmica

A viscosidade desempenha nos fluídos o mesmo papel que o atrito nos sólidos, isto é, as forças de coesão entre moléculas relativamente juntas. Este conceito é encontrado em problemas de escoamento de fluídos e tratado como uma medida da resistência que um fluído oferece à uma força de cisalhamento aplicada. Desta maneira, observar-se nos líquidos que com o aumento da temperatura, a energia cinética média das moléculas aumentam, diminuindo em média o intervalo de tempo que as moléculas passam umas junto das outras, tornando as forças intermoleculares menos efetivas diminuindo assim a viscosidade.

Podemos buscar a causa microscópica desta força de atrito no comportamento microscópico das moléculas do fluído. Enquanto as moléculas de um fluído em repouso movem-se em todas as direções com igual probabilidade, as moléculas de um fluído em movimento tenderão a se orientar preferencialmente no sentido do fluxo, com velocidade média de arraste coincidindo com a velocidade do fluído.

Em um fluído ideal as moléculas são consideradas esferas rígidas e, por hipótese, não exercem forças umas nas outras exceto nas colisões elásticas. Como consequência, deveríamos esperar que uma força transversal de cisalhamento exercida sobre uma camada superficial de fluído, não pudesse ser transmitida para as suas camadas mais internas. Entretanto, ao passar de uma camada do fluído para outra, as moléculas se chocam transferindo momento, pois saem de uma camada que tem uma certa velocidade de arraste e chegam a outra com velocidade de arraste diferente. O resultado final da passagem ao acaso das moléculas entre as camadas do fluído, é diminuir a velocidade média das moléculas das camadas que se movem mais rapidamente e aumentar a das camadas que se movem mais lentamente.

3.3 Fluxo Newtoniano

O fluxo newtoniano pode ser convenientemente explicado por meio de um simples modelo proposto por Isaac Newton [21]. Segundo ele, para entender a natureza da viscosidade nos líquidos, deve-se supor duas placas sólidas planas, uma sobre a outra, com um fluído contínuo entre elas como mostra a figura 3.3.

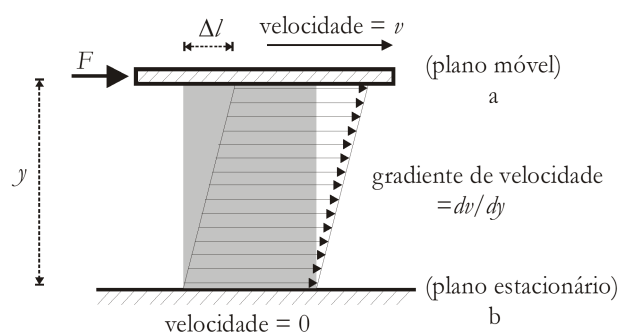


Figura 3.3: Modelo utilizado para ilustrar o fluxo de Newton. Imagem adaptada da referência [22].

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

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dl}{dy} = \frac{dl}{dt} = \frac{dv}{dy} \quad (3.4)$$

A partir das observações realizadas com o experimento das placas descrito acima, por volta de 1840 Poiseuille e Stokes [23,24], mostraram que para certos fluídos a taxa de fluxo viscoso é proporcional à tensão de cisalhamento (τ) e a seguinte relação é uma constante:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.5)$$

onde η é a viscosidade dinâmica do fluído e sua unidade de medida é o *Pascal segundo* ($Pa \cdot s$).

Para um fluído ideal, o gráfico equivalente desta equação consiste de uma linha reta partindo da origem, com inclinação positiva formando um ângulo α com a horizontal (ver figura 3.4). Qualquer ponto desta linha, conhecida como curva de fluxo, define um par de valores para τ e $\dot{\gamma}$. Dividindo um pelo outro adquire-se um valor de η . Este valor pode então ser definido como a tangente do ângulo α . Devido à curva de fluxo, para um líquido ideal ser linear, a razão de todos os pares de valores e pertencentes a esta linha são constantes. Deste modo η não é afetado por mudanças de taxa de cisalhamento. Todos os líquidos em que esta afirmação é verdadeira são chamados líquidos Newtonianos. Outro gráfico muito utilizado é o da viscosidade η versus a taxa de cisalhamento, também conhecido como **curva de viscosidade**. Nele – como é mostrado na figura 3.4 - podemos visualizar de forma direta o comportamento da viscosidade em função da variação da taxa de cisalhamento.

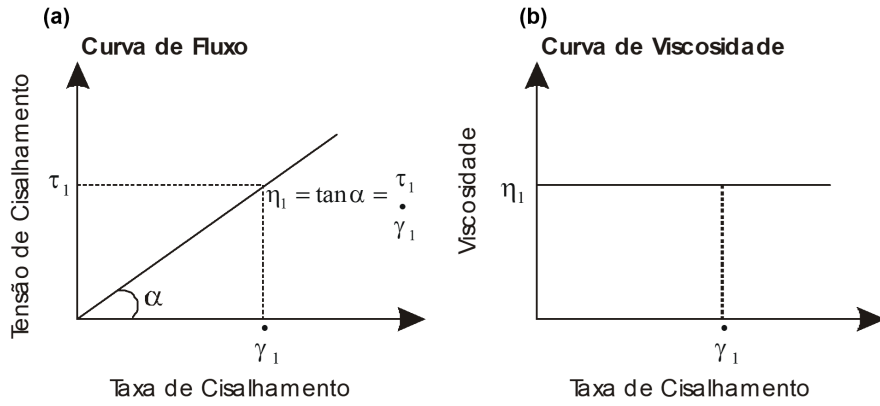


Figura 3.4: Curvas de fluxo (a) e de viscosidade (b) para um líquido Newtoniano. Imagem adaptada da referência [22].

3.4 Fluxo não-Newtoniano

Depois da Primeira Guerra Mundial, evidências experimentais mostraram que a equação 3.5 não podia ser generalizada para todos os fluídos. As pesquisas de dois Americanos, Bingham e Green [25], sobre o fluxo de tintas à óleo, e de alguns pesquisadores alemães sobre o fluxo de suspensões coloidais [26], mostraram a existência de uma classe de fluídos que exibem uma viscosidade dependente da taxa de cisalhamento, os quais denomina-se fluídos não-Newtonianos. Dentro deste contexto, agora não é mais possível falarmos em termos de viscosidade, porque ela varia com $\dot{\gamma}$. Para qualquer valor de $\dot{\gamma}$ a proporcionalidade entre $\dot{\gamma}$ e τ pode ser representada por uma expressão que assemelha-se com a equação 3.5 [26]:

$$\tau = \eta_{ap} \dot{\gamma}, \quad (3.6)$$

onde o fator de proporcionalidade é agora uma **viscosidade aparente** e dependente do cisalhamento (η_{ap}), e ele é constante somente para um dado valor de $\dot{\gamma}$. Existem vários tipos de fluxo não-Newtonianos, os principais são mostrados na figura 3.5 [22].

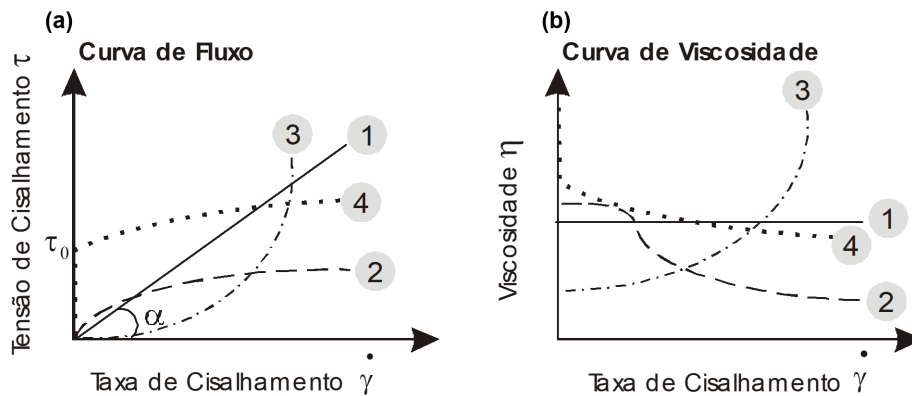


Figura 3.5: Vários tipos de comportamento de fluxo: (1) Newtoniano, (2) Pseudoplástico, (3) Dilatante e (4) Plástico. Imagem adaptada da referência [22].

3.4.1 Fluxo Pseudoplástico

Os fluídos que apresentam fluxo pseudoplásticos sofrem uma diminuição da viscosidade toda vez que a taxa de cisalhamento é aumentada (curva 2 figura 3.5). Tecnicamente isto pode significar que para uma dada força de cisalhamento mais massa pode ser necessária para o fluxo, ou a energia pode estar sendo reduzida para sustentar uma dada taxa de fluxo. Este comportamento reológico recebe o nome de “*shear thinning*” (diluição de cisalhamento) [22] e é muito explorado pela indústria em geral, uma vez que este efeito está relacionado à espessura e a velocidade de revestimento das tintas em geral. Desta forma, graças à diluição de cisalhamento, tintas são pulverizadas por pistolas de ar comprimido, pastas de dente são espremidas para fora de seus tubos e, ainda, maioneses são espalhadas pelo pão. É importante destacar algumas prováveis razões para o efeito de diluição de cisalhamento (figura 3.6).

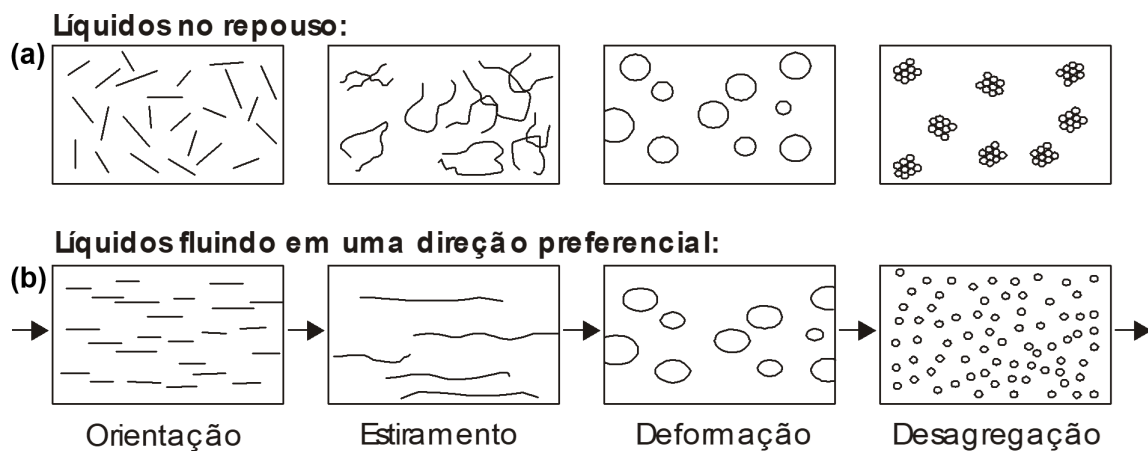


Figura 3.6: (a) Dispersões em repouso. (b) Fluxo produzido por uma tensão de cisalhamento. Imagem adaptada da referência [22].

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

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

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

Ainda deve-se mencionar que a **diluição de cisalhamento** (ou comportamento de fluxo pseudoplástico destes líquidos) não é uniforme sobre todos os domínios de taxas de cisalhamento: para baixas taxas de cisalhamento o movimento Browniano conserva as moléculas ao acaso não aceitando os efeitos iniciais de orientação, e faz com que os fluídos pseudoplásticos apresentem um comportamento similar ao Newtoniano, possuindo uma dada viscosidade η_0 independente da taxa de cisalhamento – comumente chamada de viscosidade de cisalhamento zero. Para altas taxas de cisalhamento a orientação molecular (ou de partícula) pelo cisalhamento excede o efeito de desorganização do movimento Browniano e a viscosidade tende a aproximar-se assintoticamente de um nível finito constante η_∞ – comumente chamada de viscosidade de cisalhamento infinito. A partir deste ponto, aumentando-se a taxa de cisalhamento, não ocorrerá uma maior diluição de cisalhamento, pois o sistema adquiriu uma perfeita orientação. As regiões de baixas e altas taxas de cisalhamento são chamadas de primeiro e segundo platoes Newtonianos (figura 3.7).

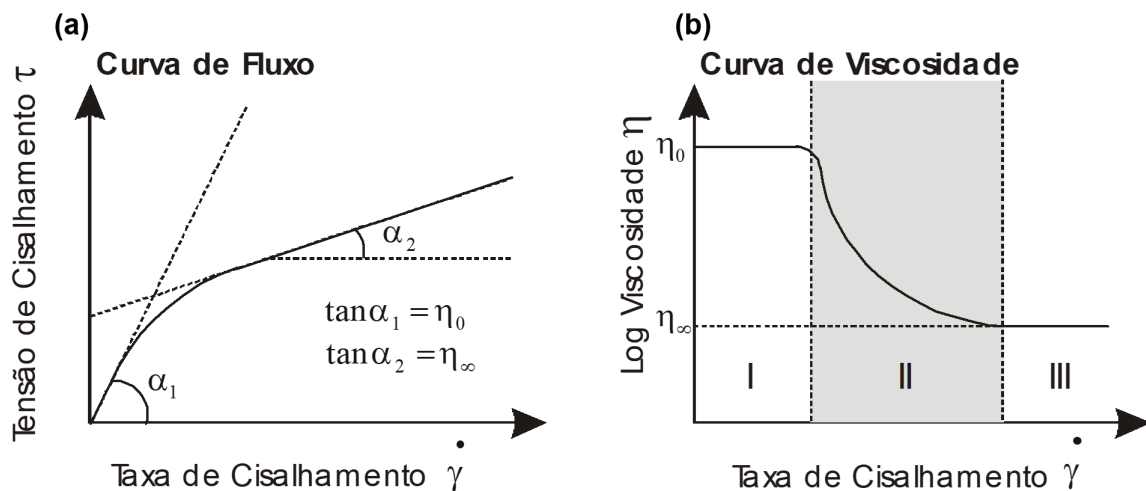


Figura 3.7: (a) Curva de fluxo com dois coeficientes de viscosidade dinâmica η_0 e η_∞ com coeficientes angulares α_1 e α_2 respectivamente, correspondentes aos dois platoes Newtonianos. (b) Curva de Viscosidade: Dependência da taxa de cisalhamento dos fluídos pseudoplásticos. I \rightarrow Primeiro platô Newtoniano: A viscosidade η_0 não depende da taxa de cisalhamento. II \rightarrow Nesta região a viscosidade diminui como resultado da orientação das partículas. III \rightarrow Segundo platô Newtoniano: A viscosidade η_∞ permanece constante independente de um aumento adicional de taxa de cisalhamento. Imagem adaptada da referência [22].

3.4.2 Fluxo Plástico

O comportamento reológico de um fluido plástico pode ser descrito de forma equivalente ao de um fluido pseudoplástico, mas com uma característica especial: a “*yield point*” [22]. Eles são geralmente dispersões que durante o repouso podem assumir uma configuração em rede, devido às suas forças de ligação intermoleculares/interpartículas (forças polares, forças de Van Der Waals, etc.). Estas forças são capazes de restringir possíveis mudanças posicionais de seus elementos de volume dando à substância uma característica de um corpo sólido, com uma viscosidade infinita η_∞ elevada. Se as forças externas que atuarem sobre ele, devido à tensão de cisalhamento, forem menores que as forças que dão forma à rede, estas tenderão a deformar tais substâncias sólidas elasticamente. Somente quando estas forças externas forem intensas o suficiente para superar as interações intermoleculares do sistema – ultrapassar o limite de tensão de cisalhamento chamado de “*yield point*” - então a rede colapsa, e seus elementos de volume podem agora mudar de posição irreversivelmente: as substâncias sólidas transformam-se em líquidos fluentes, apresentando uma diminuição em sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, ou seja, apresentam diluição de cisalhamento (curva 4 da figura 3.5).

3.4.3 Fluxo Dilatante

Existem outros tipos de materiais caracterizados por possuírem uma viscosidade dependente da velocidade: substâncias “dilatantes” aumentam sua viscosidade sempre que a taxa de cisalhamento aumentar (curva 3 da figura 3.5) [22]. Em outras palavras, quando tentamos aumentar a velocidade de revestimento para alguns tipos de PVC, o material torna-se mais duro. A resistência do material torna-se tão espessa a ponto da estrutura vir a trincar.

O comportamento de fluxo dilatante é encontrado, por exemplo, em suspensões altamente concentradas, nas quais as partículas sólidas são misturadas com líquidos. No caso da fabricação dos plásticos, após a matéria prima sólida (*plastisol*) ser densamente armazenada, uma quantidade de “*plasticizer*” é adicionada (o suficiente para preencher o vácuo entre as partículas). Partindo do repouso a suspensão é submetida a baixas taxas de cisalhamento. O “*plasticizer*” passa a lubrificar inteiramente as superfícies das partículas, facilitando assim suas mudanças posicionais, e fazendo com que a suspensão comporte-se como um líquido quando as forças são aplicadas.

A altas taxas de cisalhamento as partículas de *plastisol* distanciam-se umas das outras causando um aumento de volume geral. Então a quantidade *plasticizer* não é mais suficiente para encher por muito tempo todos os vácuos e para manter as superfícies das partículas de *plastisol* lubrificadas, o *pvc* torna-se mais viscoso.

A dilatância é um fenômeno raro de ser encontrado, até porque este comportamento de fluxo provavelmente complica em muito as condições de produção, lembrando que é frequente a reformulação da receita dos produtos afim de que ela seja reduzida.

3.4.4 Fluxo Tixotrópico

Este termo descreve um fenômeno reológico de grande importância industrial. Explicando de forma simplificada, ele está relacionado com um diferente complexo molecular

(ou interação entre partículas) muito comum [22]. Para líquidos pseudoplásticos, a diluição produzida pela influência do aumento do cisalhamento depende principalmente de uma orientação molecular/partícula ou alinhamento na direção do fluxo que ultrapassa a desorganização das moléculas produzidas pelo efeito Browniano. Ao reduzir o cisalhamento esta orientação é perdida, rapidamente retornando à configuração inicial.

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

Um líquido tixotrópico é caracterizado por possuir a capacidade de reorganização da estrutura assim como o gel (figura 3.8), quando a substância é deixada em repouso por um extenso período de tempo. A mudança do gel para o estado de mínima viscosidade para uma dada taxa de cisalhamento é reproduzível qualquer número de vezes. Neste contexto, iogurtes não são reversíveis, isto é não são tixotrópicos, devido ao fato de sua estrutura orgânica, não se recompor com o fim do cisalhamento.

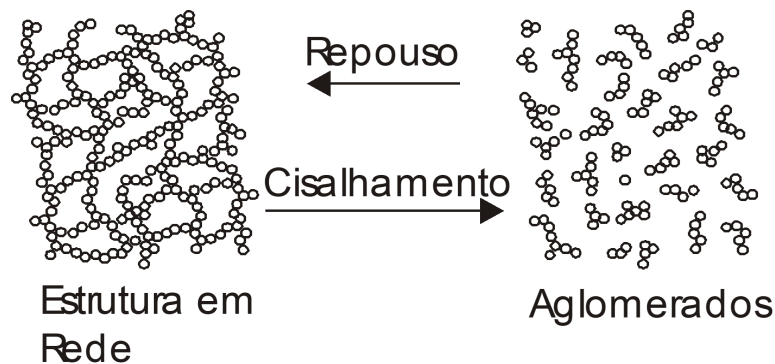


Figura 3.8: Interação de partículas em uma dispersão tixotrópica. Imagem adaptada da referência [22].

A figura 3.9 descreve a tixotropia na forma gráfica. Comparando as curvas de subida e descida, verifica-se que ambas possuem comportamentos diferentes. A histerese agora encontrada entre essas duas curvas envolve uma área “A” que define a magnitude desta propriedade chamada tixotropia. Esta área tem dimensão de “energia” e está relacionada com o volume das amostras cisalhadas, indicando que a energia é utilizada para quebrar a estrutura tixotrópica.

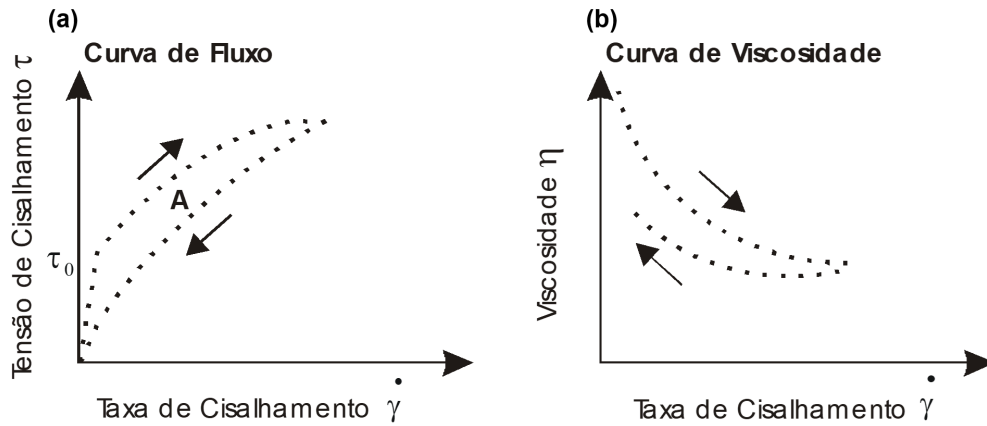


Figura 3.9: Comportamento reológico de um líquido que apresenta fluxo tixotrópico. Imagem adaptada da referência [22].

$$A = \tau \cdot \dot{\gamma} = \left[Pa \cdot \frac{1}{s} \right] = \left[\frac{N}{m^2} \cdot \frac{1}{s} \right] = \left[\frac{N \cdot m}{s} \cdot \frac{1}{m^3} \right] = \frac{\text{energia}}{\text{volume} \times \text{tempo}} \quad (3.7)$$

3.4.5 Fluxo Reopéxico

Líquidos com comportamento de fluxo reopéxico, (também conhecido como anti-tixotrópico) são caracterizados por um aumento de viscosidade relacionado com a duração do cisalhamento [22]. Quando tais líquidos retornam ao repouso, eles recuperam seu nível original de viscosidade (isto é, baixo). Líquidos reopéxicos possuem um ciclo infinito entre o tempo de cisalhamento (relacionado ao aumento de viscosidade) e o tempo de repouso (relacionado à diminuição de viscosidade). Reopexia e tixotropia são propriedades de fluxo opostas. Isto também pode ser visto no sentido da curva de histerese, isto é, quando a curva de subida é posicionada em relação à curva de descida. Líquidos reopéxicos apresentam um sentido anti-horário: A curva de descida volta acima da curva de subida. A tixotropia é um comportamento muito comum para muitos líquidos, entretanto um comportamento de fluxo realmente reopéxico é muito raro de ser encontrado visto que existe um grande número de casos em que a histerese da curva de fluxo mostra um sentido anti-horário, e no entanto, os materiais não são realmente reopéxicos:

- Um aumento de viscosidade, como o resultado de uma duração prolongada do cisalhamento, poderá ser observado sempre que o líquido durante o período sofrer qualquer mudança de natureza físico-química. Neste caso essas possíveis mudanças são irreversíveis, e fazem com que o líquido não recupere seu estado original de viscosidade quando o mesmo atingir o repouso novamente. Uma forma simples de detectar tal problema encontra-se na curva de fluxo do líquido. Uma vez fixada a temperatura, ao realizar sucessivos ciclos de subida e descida, se o material for realmente reopéxico, a histerese apresentada deverá ser idêntica.
- A curva de fluxo e a magnitude das histereses podem ser influenciadas pela escolha da taxa de aumento ou diminuição da velocidade do motor. Em cada ponto de medida, se o tempo de cisalhamento escolhido não for suficiente para alcançar um estado constante para a tensão de cisalhamento, então a taxa de cisalhamento aumentará antes que a tensão de cisalhamento correspondente seja alcançada. Como

consequência à curva de subida estará abaixo da curva de descida denotando um comportamento reopéxico, que de fato não existe.

3.5 Medições em viscosímetros capilares

Após ser definido viscosidade dinâmica é importante ter entendimento de como eram feitas as medidas antes dos métodos vigentes, visando a motivação aos métodos futuramente apresentados, não só por está causa, mas também para entender como foram feitas as medidas de resultados fundamentais para este trabalho.

Primeiramente é preciso definir viscosidade cinemática, pois ela terá grande importância no entendimento dos conceitos que vem à seguir. Um primeiro trabalho que fez relevante o conceito de viscosidade cinemática foi um artigo em meados do século XIX: "Sobre o efeito do atrito interno de fluídos no movimento dos pêndulos", publicado em 1851 nas Transactions of the Cambridge Philosophical Sociedade por Sir George Gabriel Stokes [27], neste artigo Stokes apresenta uma lei experimental, sobre a força de arrasto que uma esfera maciça de raio R , com velocidade terminal v , sofre ao cair num meio permeado por um fluído (figura 3.10), nesse contexto a expressão encontrada por ele foi:

$$F = 6\pi\nu Rv \quad (3.8)$$

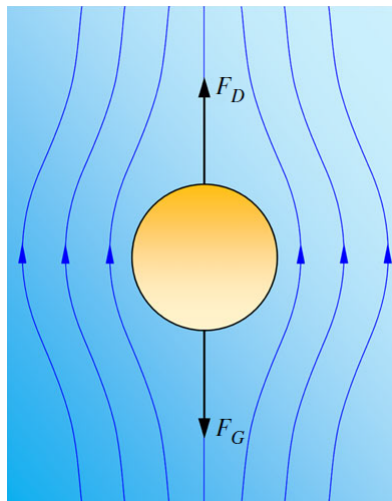


Figura 3.10: Esfera caindo em um fluído com velocidade terminal devido ao equilíbrio das forças gravitacional e de arrasto. Imagem retirada da referência [27].

Note que, na equação 3.8, ν é uma constante de proporcionalidade entre a força feita pelo fluído e a velocidade e dimensões da esfera, a essa constante da-se o nome de viscosidade cinemática, e sua relação com a viscosidade dinâmica vista anteriormente é:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (3.9)$$

Onde η é a viscosidade dinâmica e ρ é a densidade do fluído analisado, o nome viscosidade cinemática vem do fato de sua unidade de medida (Stokes [St] ou centiStokes

[cSt]) ser decomposta apenas no tempo e comprimento (mm^2/s), unidades de medida da cinemática [22]. Tal relação é fundamental quando é usado viscosímetros capilares de força gravitacional, nesse tipo de viscosímetros a viscosidade é determinada através da seguinte equação:

$$\nu = \Delta t K_c \quad (3.10)$$

Onde Δt é o intervalo de tempo que o fluído demora para escoar entre duas marcas no capilar e K_c é uma constante própria para cada capilar. A constante K_c é determinada à partir de um fluído de viscosidade conhecida, colocando-o para escoar e aferindo o tempo [28]. A partir da equação 3.11, uma importante constante da mecânica dos fluídos pode ser obtida: o número de Reynolds (Re) dado por:

$$Re = \frac{\rho v D}{\eta} \quad (3.11)$$

Onde D é a longitude característica do fluxo, por exemplo o diâmetro, no caso de um tubo e v é a velocidade média do fluído. O número de Reynolds é usado para avaliar se o escoamento de um fluído é laminar ou turbulento, sendo que para cada um desses regimes ele está em um intervalo pré-determinado de valores. Note que ao assumir que o escoamento do fluído no viscosímetro é laminar, Re é tido como um valor fixo, a partir disso, resta apenas determinar as dimensões do capilar. Dessa forma, para um tubo, D será $2r$ sendo r o raio do tubo. Note também que v pode ser escrito como:

$$v = \frac{V}{A \Delta t}, \quad (3.12)$$

Onde V é o volume do tubo, A a área transversal e Δt o intervalo de tempo de escoamento do fluído. Substituindo A por πr^2 em 3.12 e D por $2r$ em 3.11, obtêm-se 3.11 como:

$$Re = \frac{V 2r \rho}{\pi r^2 \eta \Delta t} \quad (3.13)$$

Simplificando e usando a equação 3.9, chegasse em :

$$\nu = \Delta t \left(\frac{Re \pi r}{2V} \right) \quad (3.14)$$

Note que em 3.14 , os termos entre parênteses formam uma constante que depende do capilar, assim ao renomear todo aquele termo como K_c , obtêm-se novamente a relação 3.10. Desta forma a viscosidade medida é a viscosidade cinemática, permitindo através da equação 3.9 que se conheça o valor da viscosidade dinâmica (η) .

Além do escoamento induzido pelo próprio peso do fluído, pode-se usar também uma diferença de pressão, afim de produzir um fluxo no capilar e à partir de quantidades mensuráveis experimentalmente a obtenção da viscosidade dinâmica é direta. A compreensão da eficácia deste método vem da seguinte análise. Considere uma porção de fluído de comprimento l e raio r submetido à uma diferença de pressão ($p_2 - p_1$) escoando em um capilar cilíndrico de raio a , como na figura 3.11.

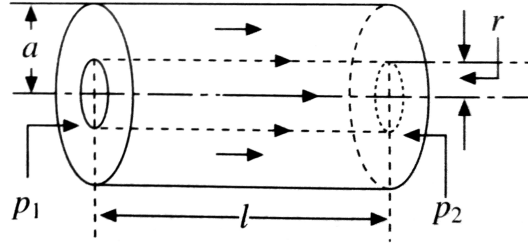


Figura 3.11: Fluido escoando em um tubo. Imagem retirada da referência [29].

Como nas extremidades do tubo analisado há uma diferença de pressão, o produto dessa diferença de pressão com a área sobre a qual ela se aplica, gera uma força tangencial à parede do tubo, de valor $(p_1 - p_2)\pi r^2$, ao dividir esta força pela área lateral do cilindro, é dito que a tensão tangencial à ele, pode ser escrita como:

$$\frac{F}{A} = \frac{(p_1 - p_2)\pi r^2}{2\pi r l} \quad (3.15)$$

Por outro lado, ao recordar-se da lei de viscosidade de Newton, chega-se na seguinte igualdade:

$$\eta \frac{dv}{dr} = \frac{(p_1 - p_2)\pi r}{2\pi l} \quad (3.16)$$

Assim, da equação 3.16, pode-se obter a distribuição de velocidades ao longo de r , apenas considerando que nas "paredes" do tubo a velocidade é zero ($v(a) = 0$) e no meio seu valor é máximo, dessa forma ao usar a técnica de separação de variáveis, se obtém:

$$v(r) = \frac{(p_1 - p_2)}{4l\eta} (a^2 - r^2) \quad (3.17)$$

A equação 3.17, ainda não é suficiente para calcular η , visto que teria de ser conhecido como é $v(r)$. Uma forma de melhorar esta equação visando o procedimento experimental é colocarmos ela em função da vazão do fluido sobre a secção transversal. Se for tomado que a vazão é a velocidade do fluxo, ao se calcular o fluxo de $v(r)$ sobre a superfície transversal do tubo, se obtém à vazão.

$$V = \frac{(p_1 - p_2)}{4l\eta} \int_0^{2\pi} \int_0^a (a^2 - r^2) d\theta r dr \quad (3.18)$$

Fazendo a integração acima:

$$V = \frac{(\pi a^4)}{8\eta} \left(\frac{p_1 - p_2}{l} \right) \quad (3.19)$$

Percebe-se agora, que pela equação 3.19 fica trivial calcular η , pois ao isolá-lo, há apenas quantidades mensuráveis à determinar, sejam elas direta ou indiretas [29].

Recorde-se que a equação 3.19, conhecida como lei **Hagen-Poiseuille**, pode ser obtida também para capilares retangulares, sendo que algumas constantes mudam, mas o princípio é o mesmo. Um ponto importante a se lembrar é que está equação foi obtida usando

a lei de viscosidade de newton, ou seja se está equação for usada para líquidos não newtonianos, terá erros da ordem de 20% ou mais, se não forem feitas as devidas correções [22].

Um viscosímetro que permite fazer medidas pelos dois métodos descritos acima é o **viscosímetro de Ubbelohde** (figura 3.12).

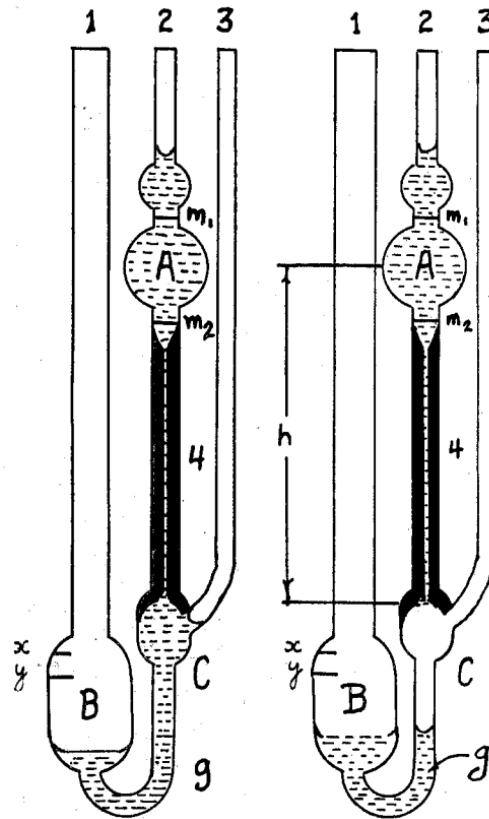


Figura 3.12: Viscosímetro de Ubbelohde durante uma medida. Imagem retirada da referência [30].

No viscosímetro de Ubbelohde após calibrado, ou seja com K_c determinado, pode-se medir o tempo para o fluido escoar entre as marcas m_1 e m_2 do bulbo A (figura 3.12) e assim obter ν . Por outro lado, ao fazer uso da lei de Hagen-Poiseuille é obtido ΔP através da coluna de líquido com altura h [30].

3.6 Viscoelasticidade

Viscoelasticidade é uma propriedade apresentada por fluídos que tem intensidades de elasticidade e viscosidade intermediárias entre um sólido ideal descrito pela lei de Hooke e um fluído ideal definido pela lei de viscosidade de Newton [22,31]. O primeiro questionamento a partir deste fato é: o que causa este comportamento? Um caminho na direção da resposta, está na estrutura do material viscoelástico, tome como exemplo um líquido polimérico. Um líquido polimérico é um fluído constituído por polímeros, que nada mais são do que macromoléculas formadas por moléculas de massa molecular menor, ligadas em sequência, tais moléculas são chamadas de monômeros, estas estruturas formam longas cadeias que ficam dispersas em um solvente, permitindo que elas interajam, formando ligações permanentes e algumas temporárias chamadas de nós [22].



Figura 3.13: Cadeias poliméricas ligadas através de "nós" temporários. Imagem adaptada da referência [22].

A partir deste cenário um modelo interessante para entender a viscoelasticidade, é o modelo de Rouse-Zimm [22] que considera que as moléculas sejam bolas e as ligações intermoleculares sejam molas, desta forma quando o fluído está em repouso as moléculas estão mais “embaraçadas” devido as ligações (molas), ou seja um estado de menor energia, assim quando uma força repentina é aplicada no fluído, as moléculas se deformam elasticamente, como em um sólido ideal, armazenando a energia da força externa nas ligações entre as moléculas, semelhante ao que acontece em uma mola, logo após, começam a escoar umas por cima das outras à medida que a força é mantida, ou seja, apresentam um comportamento viscoso fora do instante de tempo inicial, porém se a força aplicada for pequena em módulo ou a taxa no qual ela acontece é lenta, o fluído não se deforma de imediato e começa a escoar lentamente, o que explica o porque que para baixas taxa de cisalhamento o comportamento predominante é viscoso e também pelo qual este depende do tempo [22].



Figura 3.14: Cadeias longas embaraçadas, devido ao pouco solvente. Imagem retirada da referência [22].

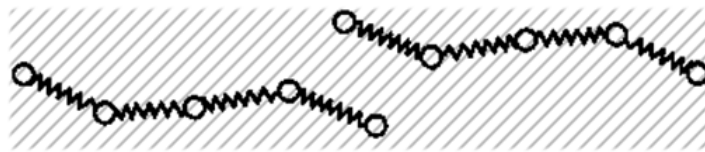


Figura 3.15: Cadeias longas reduzidas ao modelo de bolas-molas. Imagem retirada da referência [22].

Após caracterizar viscoelasticidade, é conveniente considerar uma forma de medir este comportamento. De início mensurar a resposta de efeitos que emergem desses materiais, devido à elasticidade presente neles, parece promissor. Assim o primeiro efeito a ser considerado é o **efeito weissenberg** [22].

O nome deste efeito pode ser novo, contudo ele não o é. Qualquer pessoa que já viu alguém misturar água e farinha na preparação de uma massa qualquer, já deve ter o visto, pois ele surge quando um líquido é agitado num recipiente, através de uma haste ligada a um motor, como em uma bateadeira. Se o líquido apresenta um comportamento puramente viscoso, ele espalha, espirrando nas paredes do recipiente, devido sua inércia frente ao giro, porém se o mesmo for feito com um fluido viscoelástico, ele irá se acumular no meio do recipiente em torno da haste.

A causa de tal efeito está atrelada a como os constituintes do fluido reagem às forças externas. Quando se observa o fluido de perto, percebe-se que ao se deslocar para fora do centro em camadas concêntricas, devido à inércia, as cadeias moleculares que formam o fluido e que antes estavam todas juntas, se separam e começam a esticar, como se fossem esticadas, nesse estado as ligações que foram anteriormente associadas à molas, aumentam a energia da molécula, visto que elas à mantêm coesa, porém esse estado de maior energia, não é privilegiado pelo sistema, ademais o sistema tende para um estado de menor energia, assim as moléculas, agora deformadas, vão para o centro, afim de diminuir a energia desse estado, desta forma há uma aglomeração, seguida de uma subida delas na haste girante, o que é percebido como uma força normal [22].

Conhecendo este efeito e as condições no qual ele surge, pode-se mensurar a intensidade da força normal devido ao giro do rotor, através de um reômetro rotacional acoplado a uma mola, que contrai de acordo com a força normal exercida pelo fluido. A mola pode ser acoplada na base, onde o fluido está, ou em cima do rotor, sendo ambas configurações eficientes para realizar a medida (Figura 3.16).

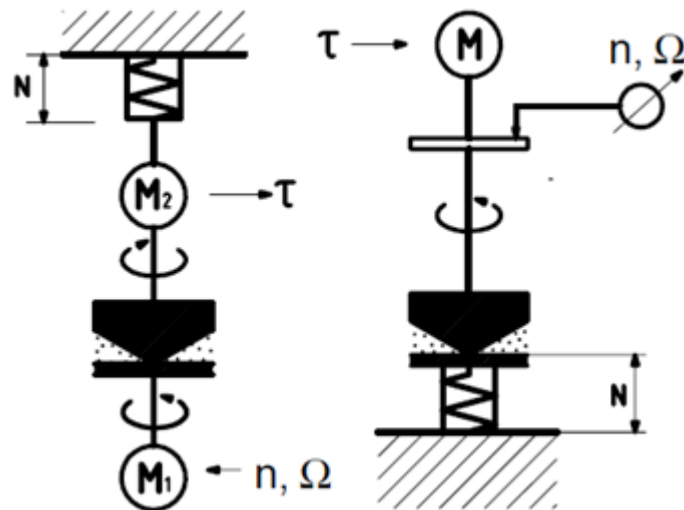


Figura 3.16: Esquema do funcionamento dos reômetros do tipo CR e CS. Imagem retirada da referência [22].

Apesar dessa medida oferecer uma percepção do quanto viscoelástica é a amostra, ela não distingue o quanto elástica e viscosa ela é, e nem sob quais condições uma propriedade predomina sobre a outra. Então para obter esses dados, deve-se usar outros métodos que são os de fluência-recuperação e o teste dinâmico por oscilações.

Começando pelo teste de fluência-recuperação, o qual é constituído por duas fases, aonde a primeira fase, chamada fluência, consiste em aplicar uma tensão de cisalhamento sobre a amostra, fazendo com que as moléculas dispersas no fluido viscoso distendam-se, tal fato ocorre devido algumas moléculas estarem inicialmente paralelas à força aplicada, sendo essa resposta, muita parecida com a de um sólido ideal, onde sua deformação é dada pela lei de Hooke, porém se a força perdurar, a matéria ao redor dessas moléculas ligadas entre si por nós, começará à distender-se também, até atingir um limite mecânico, a partir deste ponto, toda essa matéria se desloca participando de um fluxo global, tendendo assim para uma resposta muito similar ao que é observado em um fluido ideal descrito pela lei de viscosidade de Newton. [22].

Note que na fase de fluência as respostas viscosa e elástica não podem ser separadas uma da outra, para tal, faz-se o uso da segunda fase, a então chamada recuperação. A recuperação consiste em remover a força externa e observar o quanto de amostra continua a seguir o fluxo cabido pela viscosidade e quanto se recupera devido a propriedade elástica. Essa resposta elástica leva um tempo para ser totalmente cessada, teoricamente esse tempo de resposta seria infinito, porém na prática se observa que entre 5 à 10 minutos é suficiente para um resultado satisfatório [22].

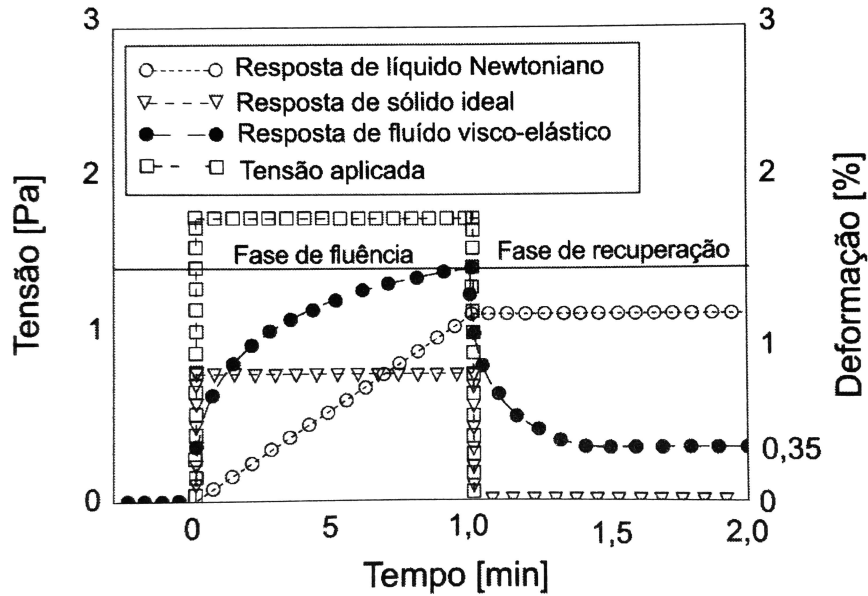


Figura 3.17: Gráfico da tensão vs tempo em um teste de fluência-recuperação. Imagem retirada da referência [22].

Apesar das informações obtidas no teste de fluência serem importantes, exemplo disso é o tempo de resposta, ainda não possibilita a quantificação da elasticidade e viscosidade do material. Afim de alcançar este objetivo, deve-se usar o teste dinâmico por oscilações, que consiste em submeter a amostra à uma tensão descrita por uma função sinusoidal, do tipo:

$$\tau = \tau_0 \text{sen } \theta \quad (3.20)$$

Onde τ_0 é a tensão máxima e θ é o ângulo que o rotor varre, como o regime considerado é linear, ou seja onde a deformação é proporcional a tensão de cisalhamento aplicada, impõem que o rotor oscile não mais que 1° , assim a amostra que está no "gap" entre o prato e o rotor, reage à tensão de cisalhamento produzindo uma deformação que também varia sinusoidalmente, comportamento proveniente da forças internas que mantém coesa sua estrutura.

Para descrever o comportamento viscoelástico presente na amostra, o caminho mais fácil é imaginar os modelos mais simples que apresentam elasticidade e viscosidade, tais modelos não são desconhecidos, o primeiro seria uma mola e o segundo, um amortecedor, porém essas características se veem combinadas na viscoelasticidade, logo uma combinação deste modelos ideais, se aproximaria ainda mais da realidade, assim, as possíveis combinações consistem em colocar os elementos em série ou paralelo. O modelo que combina uma mola e um amortecedor em série é chamado de modelo de Maxwell e descreve um líquido viscoelástico ideal, já o modelo em paralelo recebe o nome de sólido de Kelvin-Voigt e descreve um sólido viscoelástico. Ainda assim, isto não é uma fiel descrição de uma amostra viscoelástica real, sendo a única alternativa restante, juntar os modelos em série e paralelo em um único modelo, tal configuração é chamada de modelo de Burgers [22, 32, 33].

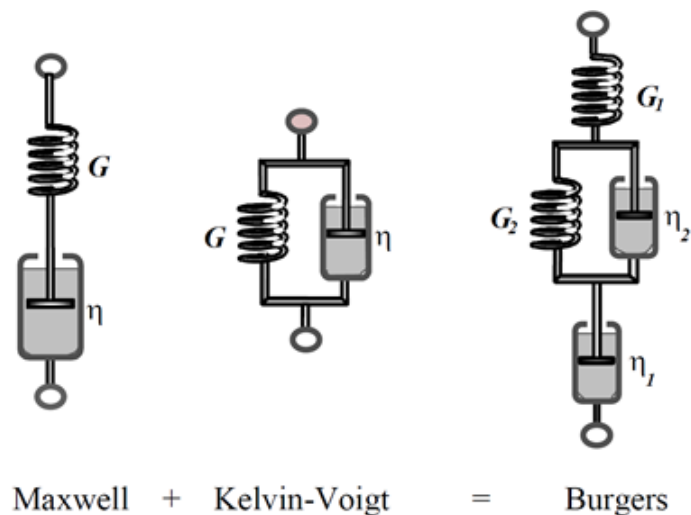


Figura 3.18: Modelos usados para compreender amostras viscoelásticas. Imagem retirada da referência [32].

O modelo de Burgers descreve bem o que acontece em uma amostra real, visto que a defasagem entre a tensão aplicada e a deformação se mantém entre 0 e $\frac{\pi}{2}$, o que é evidente, pois a deformação de um sólido ideal está em fase com a tensão aplicada, enquanto um fluido newtoniano está completamente defasado.

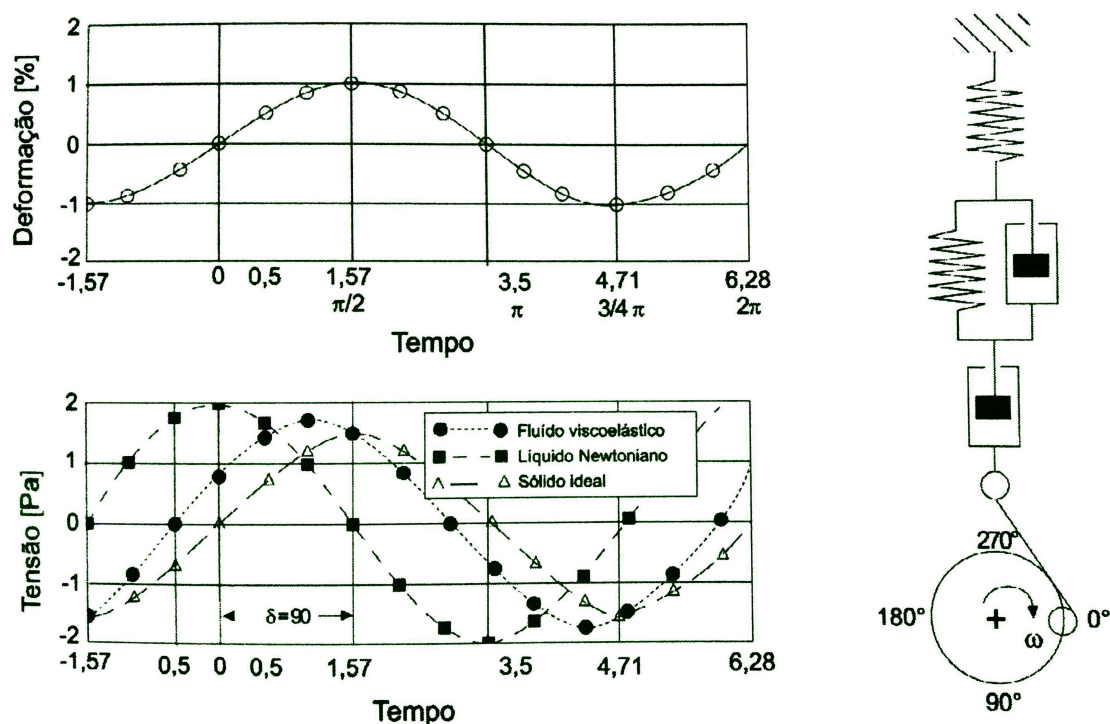


Figura 3.19: Gráficos da tensão e deformação frente ao teste dinâmico segundo o modelo de Burgers. Imagem retirada da referência [22].

Tendo isso em vista, pode-se pensar que a resistência total que a amostra faz frente ao cisalhamento, constitui-se de duas partes, sendo uma atrelada a natureza viscosa e outra à elástica. Seguindo este raciocínio, seria interessante separar as contribuições de cada uma das naturezas presentes na viscoelasticidade [22, 34–37].

Como visto na figura 3.19 a resposta da amostra viscoelástica está atrasada em relação a tensão aplicada sobre ela, e como a tensão aplicada é descrita por:

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t) \quad (3.21)$$

É coerente escrever a deformação, como:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t - \delta) \quad (3.22)$$

Onde δ é a defasagem entre a deformação medida e a tensão aplicada e γ_0 é a amplitude máxima de deformação. Desenvolvendo a equação que descreve a deformação, se obtém:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \cos \delta - \gamma_0 \cos(\omega t) \text{sen}(\delta) \quad (3.23)$$

A partir da expressão da deformação, pode-se analisar ambos casos limite de δ , visto que ele está delimitado no intervalo $0 \leq \delta \leq \frac{\pi}{2}$.

Se $\delta = 0$ a expressão se reduz à

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (3.24)$$

Porém se $\delta = \frac{\pi}{2}$ se obtém

$$\gamma = -\gamma_0 \cos(\omega t) \quad (3.25)$$

O que está de acordo, com o que foi dito antes, visto que quando não há atraso, a amostra se deforma em sincronia com a tensão aplicada, como em um sólido ideal, puramente elástico, enquanto que quando a defasagem é máxima o comportamento é equivalente à de um líquido ideal, puramente viscoso, isso porque em uma amostra viscosa a tensão é proporcional a derivada da deformação em relação ao tempo, resultando assim em uma função do tipo $\cos(\omega t)$ [22, 34–37].

Fundamentado pela análise prévia dos limites de δ , pode-se afirmar que os componentes viscoso e elástico estão presentes na resistência total da amostra, o que leva a definição da **resistência total** como módulo de:

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} \quad (3.26)$$

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

$$G^* = G' + iG'' \quad (3.27)$$

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

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = \frac{\tau_0 e^{i\omega t} e^{i\delta}}{\gamma_0 e^{i\omega t}} \quad (3.28)$$

Usando a relação de Euler obtemos:

$$G^* = \frac{\tau_0 e^{i\delta}}{\gamma_0} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (3.29)$$

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

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad e \quad G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (3.30)$$

Agora que G' e G'' foram definidos, pode-se interpretá-los de maneira qualitativa, para isso será usado a análise dos limite de δ .

Percebe-se que quando $\delta = 0$, conseqüentemente $G^* = G'$ ou seja quando não à defasagem, a única contribuição na resistência do material se restringe à G' , desta mesma forma quando não há defasagem o comportamento é puramente elástico, devido à isso é consistente associar G' à parte elástica, ou melhor pode-se vinculá-lo ao armazenamento da energia adquirida no cisalhamento que será recuperada posteriormente, à partir deste argumento, G' recebe o nome de módulo de **armazenamento** [22, 34–37].

Sendo G' referente ao módulo elástico, nada mais lógico que associar G'' à parte viscosa, já que a soma dos dois compõem G^* , tal raciocínio não está errado, porém ainda deve-se analisar o caso de $\delta = \frac{\pi}{2}$, tal condição, vai implicar em $G^* = G''$ ou seja quando a defasagem é máxima, apenas G'' será o responsável do comportamento puramente viscoso, como esperado desde o início. Dessa forma G'' recebe o nome de módulo de **perda**, tal nome se deve ao fato de que quando um fluido é puramente viscoso e escoar, a energia usada no escoamento é degradada, pois as forças presentes nesse processo são forças de atrito que posteriormente será convertido em calor aumentando à entropia e impossibilitando sua recuperação, logo esta energia foi "perdida" [22, 34–37].

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

$$\frac{G''}{G'} = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \tan \delta \quad (3.31)$$

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

De forma resumida, os conceitos de G' e G'' podem ser ilustrados, como segue a figura 3.20 [35, 38].

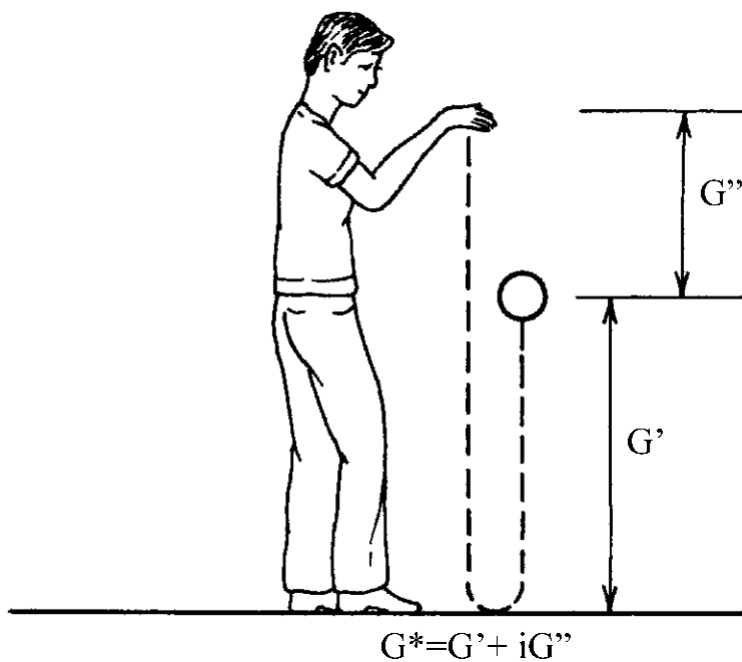


Figura 3.20: Analogia, usando a queda de uma bola na noção qualitativa de G' e G'' . Imagem adaptada da referência [38].

3.7 Viscosidade em Nemáticos

Após a introdução do conceito de viscosidade e fluídos não newtonianos, o entendimento de como essas propriedades se apresentam em cristais líquidos na fase nemática, pode ser abordado. Dessa forma, é observado que devido à anisometria das micelas de um nemático, ele apresenta uma viscosidade anisotrópica, ou seja sua viscosidade muda dependendo da direção à qual as micelas estão orientadas enquanto escoam.

A descrição teórica da dinâmica no escoamento de um nemático foi apresentada por Ericksen, Leslie e Parodi, tal teoria é baseada nas equações de movimento de fluídos isotrópicos, mostrando que a energia dissipada no escoamento é caracterizada por seis coeficientes de viscosidade relacionados pelas relações de Onsager-Parodi que verifica a independência apenas de cinco deles [39]. Porém os coeficientes de Leslie-Ericksen não são determinados experimentalmente, mas sim os coeficientes de viscosidade do próprio nemático, que foram obtidos pela primeira vez por Miesowicz em 1946 [4], através de viscosímetros capilares.

No tocante ao aparato experimental utilizado por Miesowicz, é relatado que se tratava de uma placa de vidro suspensa por um braço de uma balança analítica, com um fino fio de vidro, imersa no líquido investigado, realizando oscilações pequenas e muito lentas. O líquido era mantido em um recipiente retangular, que estava posicionado entre os pólos de um eletroímã, no qual o campo magnético \vec{H} formava um ângulo ϕ com a normal da superfície da placa, variando entre 0 e $\pi/2$, como ilustrado na figura 3.21 [40].

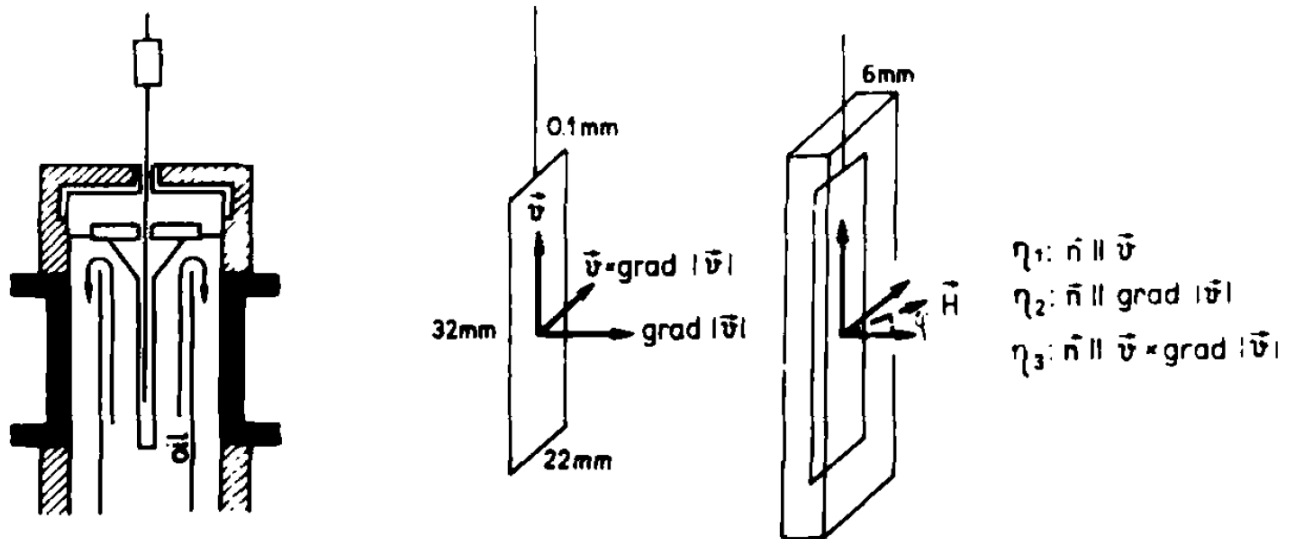


Figura 3.21: A esquerda da imagem: um corte da visão lateral do aparato, Ao centro: a placa, e as possíveis posições da direção de escoamento em relação ao gradiente de velocidades, A direita: a placa submersa no capilar retangular com \vec{H} oferecendo diferentes orientações as moléculas, resultando nos coeficientes de viscosidade de Miesowicz. Imagem retirada da referência [40].

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

1. Diretor paralelo ao gradiente de velocidades e perpendicular à direção de escoamento ($\theta = 0^\circ, \phi = 0^\circ$). O coeficiente viscosidade absoluta obtido será η_1 .
2. Diretor perpendicular ao gradiente de velocidades e está paralelo à direção de escoamento ($\theta = 0^\circ, \phi = 90^\circ$). O coeficiente viscosidade absoluta obtido será η_2 .
3. Diretor perpendicular às direções do gradiente de velocidades e escoamento ($\theta = 90^\circ, \phi = 90^\circ$). O coeficiente de viscosidade absoluta obtido será η_3 .

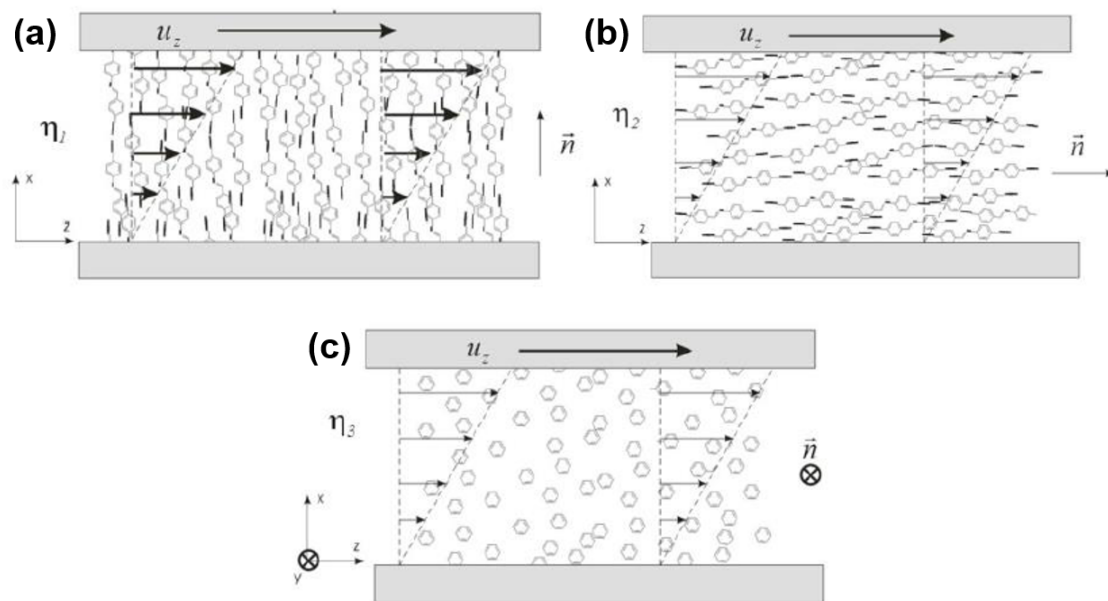


Figura 3.22: Ilustração do comportamento molecular de um cristal líquido nemático com diferentes direções de orientação impostas por um campo elétrico, sendo cisalhado entre duas placas planas e paralelas. Em (a) temos η_1 , (b) η_2 e (c) η_3 . Imagem retirada da referência [10].

Esses coeficientes de viscosidade distintos (η_1, η_2 e η_3) são denominados coeficientes de Miesowicz. Este comportamento é devido a anisotropia das moléculas do composto, que neste caso apresentavam formas de bastões.

Sobre os coeficientes pode-se dizer que η_1 é maior que η_2 , ou seja a configuração na qual as moléculas se encontram em η_1 dificultam mais o escoamento, enquanto que em η_3 a configuração das moléculas facilita o escoamento se aproximando assim da fase isotrópica η_i , quanto a dependência com a temperatura, é observado que na transição de fase a agitação molecular aumenta tornando a troca de momento entre as moléculas mais efetiva, fazendo com que a viscosidade diminua, este comportamento do alinhamento em relação a viscosidade pode ser observado no gráfico da figura 3.23 [10].

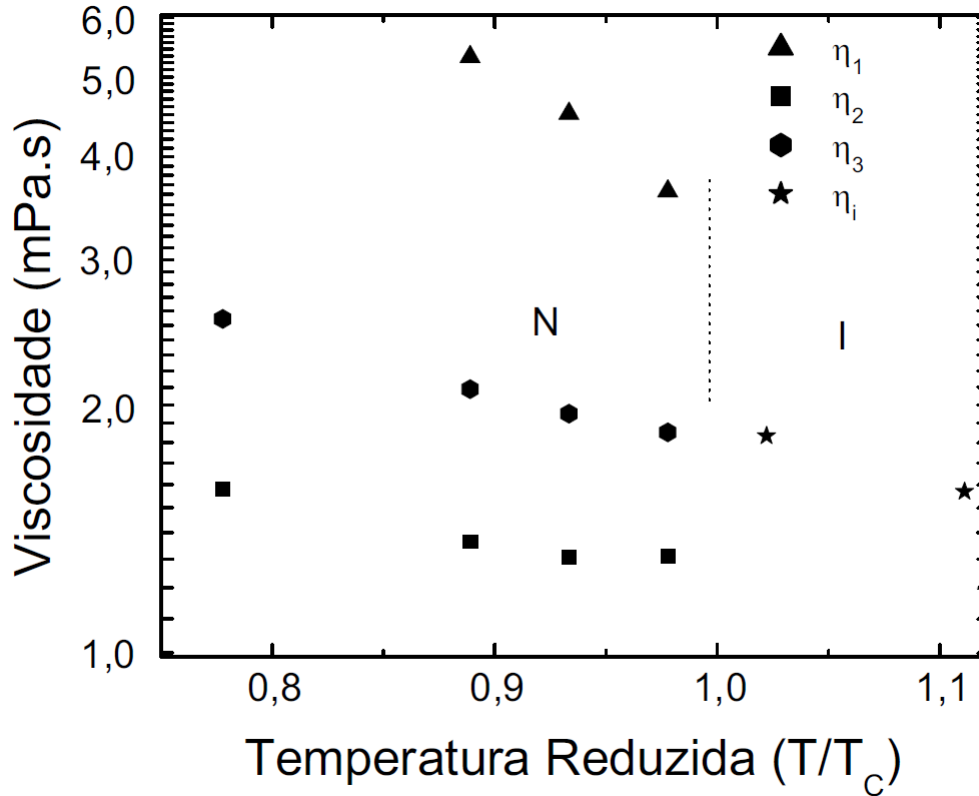


Figura 3.23: Gráfico da viscosidade em função da temperatura reduzida, indicando os respectivos regimes de η_1 , η_2 e η_3 e da viscosidade efetiva. Imagem retirada da referência [10].

Na ausência de campos eletromagnéticos ("free-flow-conditions"), Jazdyn e colaboradores [5] demonstraram que as flutuações de orientação do diretor, impostas por fatores como o histórico do fluxo, o movimento Browniano e a interação com a parede do porta amostra, tornam a viscosidade do meio efetiva (η_{ef}). Estes autores mostraram ainda neste trabalho que as forças de cisalhamento atuam no sentido de fazer com que o diretor da fase nemática se alinhe paralelamente à direção do gradiente de velocidade ($\sim \vec{u}$), numa configuração compatível com η_2 de Miezwicz.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4.1 Procedimento experimental

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

4.2 Amostras estudadas

Neste trabalho foram estudadas amostras liotrópicas constituídas pela mistura de laurato de potássio (KL), decanol ($DeOH$) e água deuterada (D_2O) na concentração de 25,6wt%/6,24wt%/68,16wt% respectivamente. Esta concentração foi extraída de uma linha do diagrama de fases ilustrado na figura 2.9. Sua escolha deve-se ao fato de que o referido diagrama prevê a existência de uma rica sequência de fases, incluindo a fase N_C em um amplo domínio de temperatura próximo à 25,0°C.

O surfactante aniônico KL foi sintetizado e a partir da neutralização do ácido láurico por hidróxido de potássio em etanol anidro quente, purificado em acetona e submetido à sucessivos processos de recristalização em etanol. O ácido láurico, o hidróxido de potássio, o etanol, o decanol e a água deuterada apresentam elevado grau de pureza e foram adquiridos da Sigma Audrich.

Na preparação das misturas, as massas dos componentes foram determinadas utilizando-se uma balança Mettler Toledo AT 201, com uma precisão de 0,01 mg. As amostras foram preparadas em tubos de ensaio (pyrex), previamente limpos e secos em estufa. Esses tubos possuem tampa de baquelita com proteção de borracha e teflon, o que proporciona uma excelente vedação. O processo de preparação das amostras foi realizado à temperatura ambiente. A partir dos cálculos estequiométricos apropriados, foi introduzida nos tubos de ensaios certa massa de KL . Na sequência, os demais constituintes líquidos foram adicionados utilizando-se seringas especiais. Os tubos foram então fechados e selados com

parafilme, afim de evitar a perda do solvente por evaporação e conseqüente alteração das propriedades do cristal líquido resultante. O processo de homogeneização das amostras foi alcançado após vários ciclos de agitação e centrifugação. Em média, o tempo gasto em todas as etapas de preparação é de 72 horas.

4.3 Caracterização das amostras

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

4.3.1 Microscopia ótica de luz polarizada

Ao contrário de um líquido homogêneo transparente e isotrópico, quando uma fina camada de cristal líquido é observada entre polarizadores cruzados, exibe imagens com padrões variados de cores e formas (defeitos). Os defeitos que aparecem na figura 4.1 são interpretados como domínios cujas moléculas estão orientadas de forma que o plano de polarização da luz não se altera. Suas cores brilhantes surgem devido à sucessivas reflexões sofridas pelas componentes ordinárias e extraordinárias da componente refratada de um determinado feixe de luz polarizada. Neste caso, as várias frentes de onda emergem em fase somando-se construtivamente em diferentes direções, onde o comprimento de onda pode variar por todo o espectro da luz visível [3].

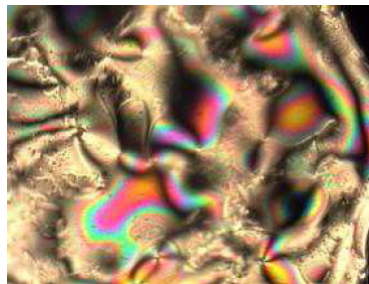


Figura 4.1: Textura exibida por uma fina camada de um cristal líquido nemático observado entre polarizadores cruzados. Imagem retirada da referência [10].

O formato destes padrões depende de muitos parâmetros, tais como: espessura das amostras, viscosidade, temperatura, ação de campos externos, etc. Em geral, em uma transição de fase os defeitos sofrem alterações significativas, tendo sua anisotropia relacionada à distribuição de cores e forma dos defeitos. Este fato faz com que a microscopia ótica de luz polarizada (MOLP) seja muito utilizada na identificação e no estudo das diferentes mesofases líquido-cristalinas, através da observação das diferentes texturas que estas fases podem exibir. [3, 41, 42]

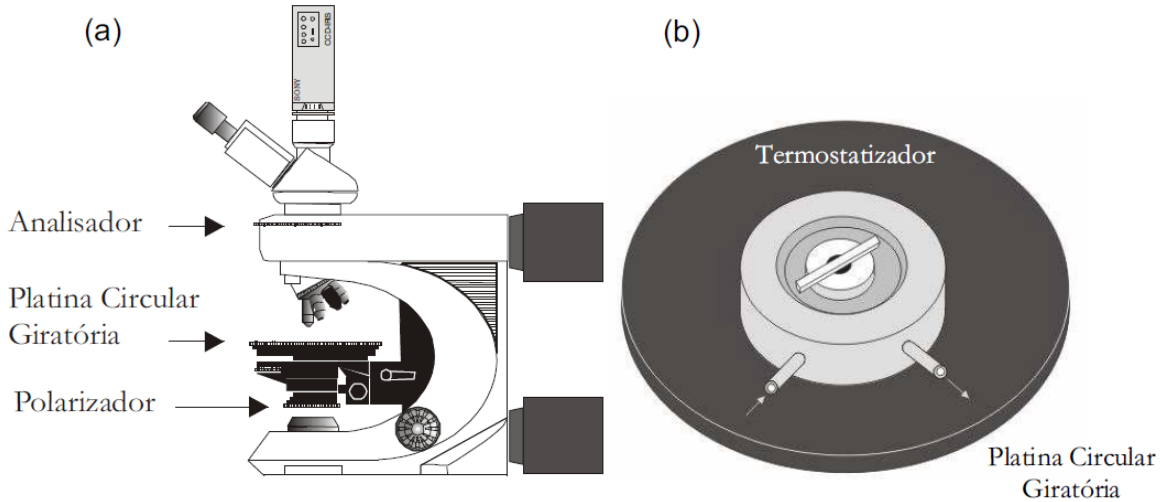


Figura 4.2: Representação esquemática do aparato experimental utilizado: a) microscópio óptico de luz polarizada acoplado a uma câmera digital; b) termostatisador. Imagem retirada da referência [10].

O microscópio óptico de luz polarizada difere do microscópio comum por possuir uma platina circular (graduada e giratória) e dois polarizadores – figura 4.2. O primeiro conhecido como **polarizador** (P), situa-se logo abaixo da platina e o outro denominado **analisador** (A), localiza-se acima do sistema de lentes da objetiva. Quando estes polarizadores estão cruzados, nenhuma luz é transmitida até a ocular, a menos que exista uma substância ópticamente anisotrópica entre o polarizador e o analisador.

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

4.3.2 Processamento de imagem digital

A imagem digital das texturas de amostras nemáticas, detectadas pela câmera CCD, é armazenada diretamente em um arquivo acionado por um computador compatível com IBM-PC com uma resolução de 640×480 pixels, e a plataforma de desenvolvimento *Delphi* foi utilizado para analisar esses quadros de imagem. Detalhes adicionais sobre o método de processamento de imagens discutido neste trabalho são apresentados em Montrucchio [43, 44]. Nesse sentido, é conveniente considerar a função bidimensional $b(x, y)$, que representa a intensidade do pixel de cores verdadeiras de 24 bits que varia de 0 a 255 nas cores vermelho, verde ou azul. No nosso caso, escolhemos a cor verde (a mais sensível) para a análise da textura nemática liotrópica. Os momentos médios direcionais estatísticos $M_o^i(x, y)$ e $M_k^i(x, y)$ de imagem são definidos por [43].

$$M_o^i(x, y) = \frac{1}{l_{0i}} \int_0^{l_{0i}} b(x + r \text{sen } \theta_i, y + r \text{cos } \theta_i) dr, \quad (4.1)$$

$$M_k^i(x, y) = \frac{1}{l_{ki}} \int_0^{l_{ki}} [b(x + r \sin \theta_i, y + r \cos \theta_i) - M_O^i(x, y)]^k dr, \quad (4.2)$$

onde k é a ordem do momento, r é a distância radial de um ponto arbitrário $P(x, y)$ do tom $b(x, y)$, ao longo das oito direções radiais à 45 graus um do outro, θ_i é o ângulo formado pela direção i com o eixo y , e l_{0i} e l_{ki} são comprimentos de coerência local do quadro de imagem [43,44]. Neste trabalho, calculamos os desvios quadrados médios (δ) dos valores médios dos comprimentos de coerência (L_{0i} e L_{ki}) em 640x480 pixels quadrados com ordem de segundo momento ($k = 2$) para as 8 direções radiais ($i = 1, \dots, 8$) que atendem à seguinte condição: $|M_O^i(x, y) - M_k^i(x, y)| \leq \delta M_O^i(x, y)$, onde $\delta = 5\%$ é o nível de confiança [43]. Note que cada pixel tem oito pixels vizinhos imediatos (Figura 4.3).

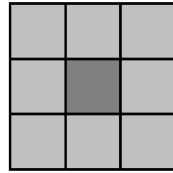


Figura 4.3: Pixel com oito pixels vizinhos imediatos. Imagem retirada da referência [10].

4.4 Reologia rotacional e oscilatória

Os ensaios foram realizados em uma plataforma modular pneumática Thermo Scientific modelo Haake Mars II. Em todos os casos foram empregados a geometria cone-placa, sensor de cisalhamento C60/1 Ti (gap 0,04mm, ângulo do cone 1,0° e raio do cone 30,0 mm) e controle térmico com precisão de $\pm 0,01^\circ\text{C}$.

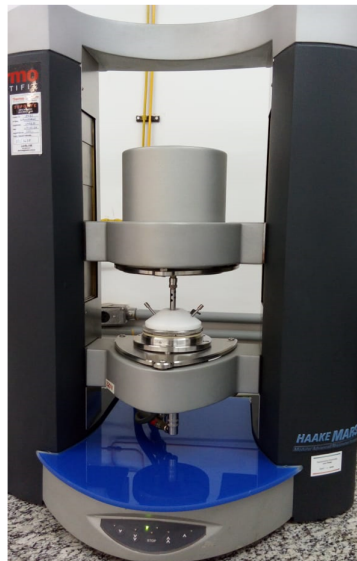


Figura 4.4: Reômetro Haake Mars II utilizado nos ensaios reológicos rotacionais e oscilatórios na configuração cone-plata.

Os dados da tensão versus a taxa de cisalhamento, a então chamada curva de fluxo, foram obtidos no modo rotacional com controle da tensão de cisalhamento no intervalo de 0,1 à 45 Pa na configuração, de estado estacionário à uma temperatura de 25,0°C. Nesta configuração a tensão de cisalhamento é aumentada progressivamente a cada 150s afim de garantir que o estado estacionário seja alcançado. Na sequência, seguindo o mesmo protocolo a tensão de cisalhamento é reduzida gradualmente (curva de subida). Nestas condições a amostra experimentou uma taxa de cisalhamento variando entre 0,8s⁻¹ à 498s⁻¹. Os valores da viscosidade aparente versus a tensão de cisalhamento, a então chamada curva de viscosidade, foram calculados por meio da equação 3.5 à partir da curva de fluxo correspondente.

Os ensaios dinâmicos em função da amplitude de deformação foram realizados a temperatura constante (T = 25,0°C) no modo oscilatório à uma frequência fixa em 1,0 Hz no intervalo 0,01 ≤ γ ≤ 1. Os ensaios dinâmicos em função da frequência foram realizados a mesma temperatura, no modo oscilatório a uma amplitude de deformação fixa em γ = 0,02.

A obtenção dos módulos de recuperação elástica G' e dissipação G'' como função da temperatura foi realizada no ciclo de aquecimento a uma amplitude de deformação γ=0,02 e a uma frequência de 1,0 Hz ambos mantidos constantes no intervalo de temperatura 10,0°C ≤ T ≤ 27,0°C.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1 Microscopia óptica de luz polarizada

O processo de caracterização e identificação das mesofases líquido cristalinas por meio da técnica de MOLP se dá por meio da comparação das texturas exibidas pela amostra com o padrão já descrito na literatura. As figuras 5.1, 5.2 e 5.3 ilustram algumas das texturas exibidas pela amostra estudada nas temperaturas de $16^{\circ}C$, $20,0^{\circ}C$ e $25,0^{\circ}C$ respectivamente. Em todos os casos o padrão de cor e forma dos defeitos não é uniforme. Ele tem sido descrito na literatura como schirilen. Além disso, em cristais líquidos liotrópicos, na ausência de campos eletromagnéticos externos este padrão também não é estável no tempo, devido a dinâmica de orientação do diretor, impostas por efeitos de superfície.

Na figura 5.1, observa-se uma textura típica da mesofase N_D liotrópica obtida a $16,0^{\circ}C$. Nela as regiões enegrecidas são um indicativo de que o diretor vai adquirindo progressivamente uma configuração orientacional cada vez mais homeotrópica¹. Tal configuração do diretor é modificada na transição $N_D - N_B$, evidenciado pelo surgimento de novos defeitos e da completa modificação das cores dos defeitos da textura ($T=20^{\circ}C$, Figura 5.2). Na fase N_C , os defeitos tendem novamente a desaparecer. A distribuição das cores das texturas tendem novamente a se uniformizar a medida que o diretor evolui para uma configuração planar ($T=25,0^{\circ}C$, Figura 5.3).

A configuração planar do diretor é evidenciada pela cor da textura e por seu comportamento quando a platina é girada de 45° . Quando numa configuração homeotrópica, a textura uniforme é escura, a platina quando girada faz com que a cor da textura permaneça inalterada. Quando numa configuração planar a textura uniforme é bem mais clara, a platina quando girada faz com que a cor da textura seja modificada completamente.

¹Orientação homeotrópica refere-se à moléculas orientadas perpendicularmente a superfície sobre o qual estão depositadas, enquanto que na orientação planar as moléculas estão paralelas a superfície [11].

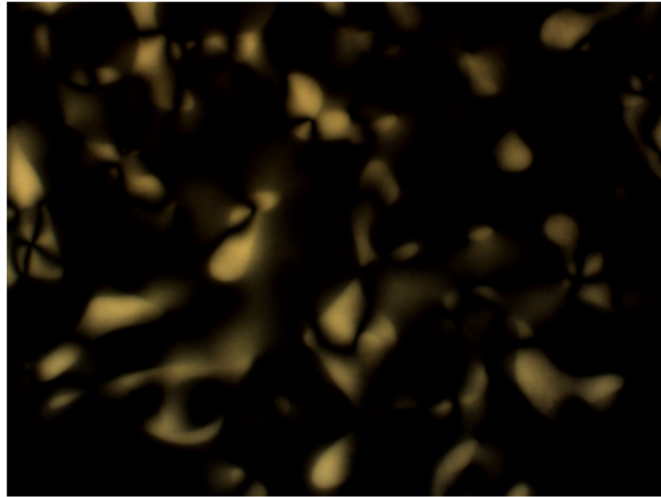


Figura 5.1: Domínio da fase N_D em $16,0^\circ C$.

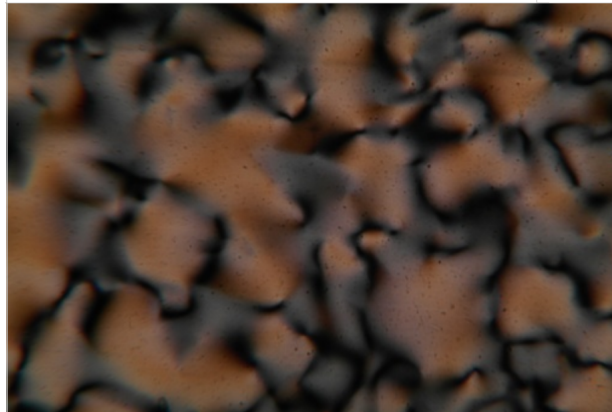


Figura 5.2: Domínio da fase N_B em $20^\circ C$.

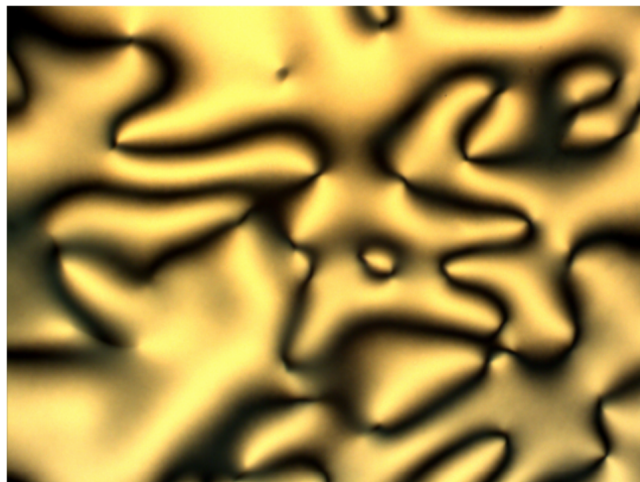


Figura 5.3: Domínio da fase N_C em $25^\circ C$.

5.2 Processamento de imagem digital

Os valores do desvio quadrático médio(σ), calculados à partir das diferentes tonalidades de cor do canal verde das texturas, como função da temperatura é ilustrado na figura 5.4. De acordo com Sampaio e colaboradores [19] uma transição de fases está associada as temperaturas na qual σ alcança valores mínimos. Nesta perspectiva, as temperaturas relativas as transições de fase $I_{RE} - N_D(T = 12, 0^\circ C)$, $N_D - N_B(T = 18, 0^\circ C)$, $N_B - N_C(T = 21, 0^\circ C)$ e $N_C - I(T = 43, 0^\circ C)$ são identificadas na figura 5.4 por meio de linhas tracejadas. Perceba que os domínios aqui identificados são coerentes com o previsto pelo diagrama de Galerne [45], confirmando deste modo, que na temperatura de $25, 0^\circ C$ a amostra encontra-se no domínio da fase N_C .

Embora não seja o foco deste trabalho, é importante salientar que já é consenso na literatura que uma fase nemática biaxial, limitada por duas fases uniaxiais, possui em seu domínio regiões com sinais ópticos distintos [46].

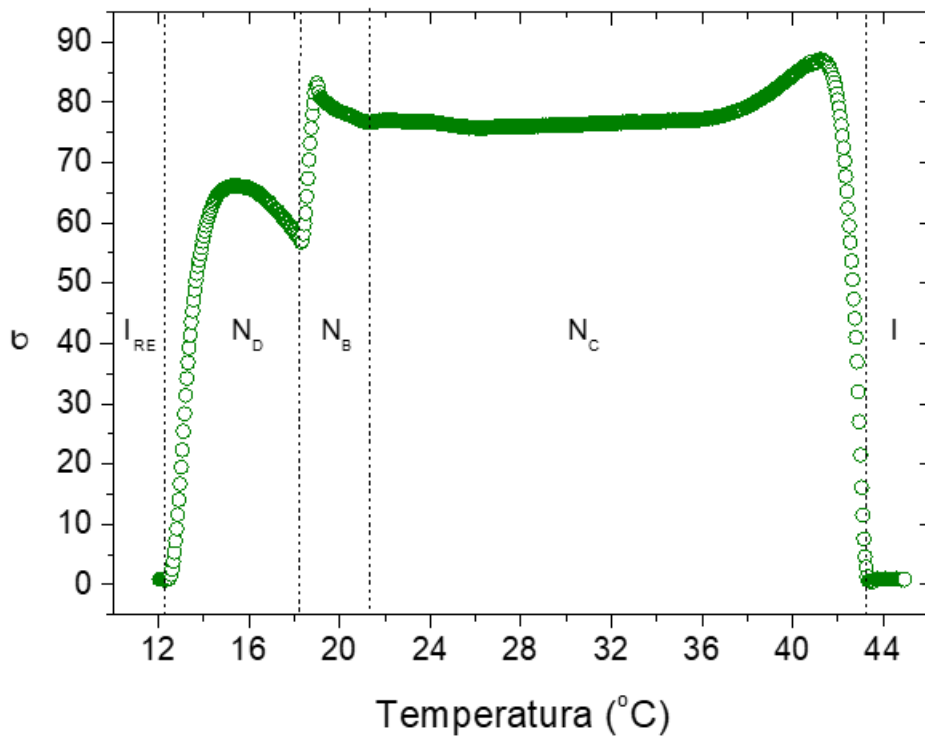


Figura 5.4: Desvio padrão calculado para o canal verde versus a temperatura.

5.3 Reologia

A figura 5.5, ilustra os dados da tensão de cisalhamento versus a taxa de cisalhamento (a então chamada curva de fluxo) obtida em modo rotacional no estado estacionário com tensões sucessivamente mais elevadas a cada 150s, no intervalo de 0,1 Pa à 45 Pa, isto é, a “curva de subida”. Na sequência a tensão de cisalhamento é gradualmente reduzida até que o valor mínimo do intervalo seja alcançado, isto é, a “curva de descida”.

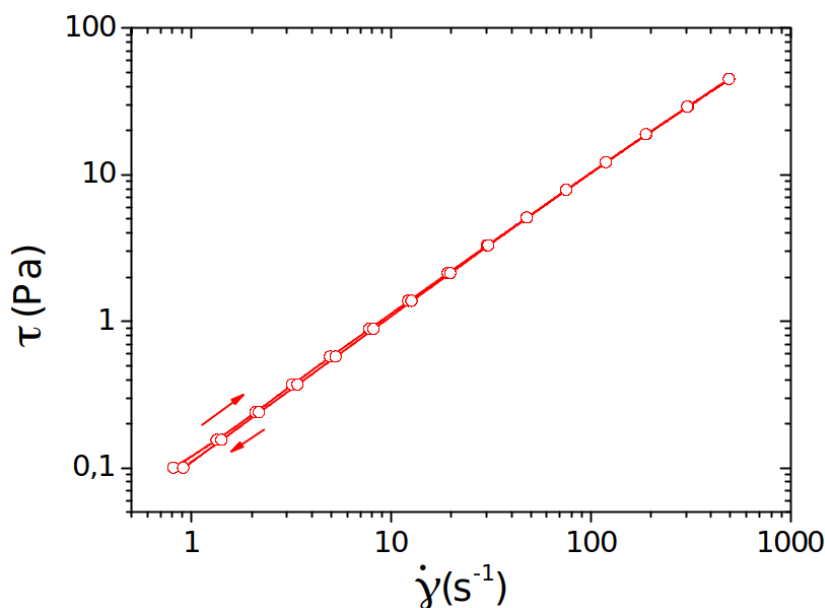


Figura 5.5: Curva de fluxo no intervalo de 0,1Pa à 45Pa com $T=25^{\circ}C$.

Percebe-se na curva de fluxo, que a correlação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento é quase linear, revelando deste modo um comportamento reológico fracamente não-Newtoniano, em conformidade com o reportado por Risi e colaboradores [7]. Além disso, no que diz respeito a sobreposição das curvas de subida e descida, percebe-se uma fraca histerese, indicando que os valores de viscosidade aparente registrados na curva de descida são menores do que os de subida para taxas de cisalhamento menores que $10s^{-1}$. Tradicionalmente, se a amostra não está sofrendo transformações de natureza físico química esta histerese é um indicativo de que a viscosidade da amostra apresenta certo grau de dependência com o tempo de cisalhamento, ou seja, a amostra exibiu uma fraca tixotropia.

Para fluídos pseudoplásticos, a diminuição da viscosidade com a taxa de cisalhamento crescente depende principalmente da orientação/alinhamento de moléculas ou partículas na direção do fluxo, superando o movimento Browniano de moléculas. Esta orientação se perde se o cisalhamento diminui ou é interrompido. Muitas dispersões não apresentam apenas este potencial para orientação, mas também para interações moleculares dependentes do tempo. Esse fato faz com que ligações criem uma estrutura tridimensional em rede frequentemente chamada de “gel”. Estas ligações são relativamente fracas, pois se rompem facilmente quando a dispersão é submetida ao cisalhamento, diminuindo assim sua viscosidade com o tempo de cisalhamento até que assintoticamente atinja o nível mais baixo possível para uma determinada taxa de cisalhamento. O nível de viscosidade mínimo descreve o estado “sol” da dispersão. Dentro desta perspectiva, de modo geral, o termo tixotropia também é empregado para descrever o fenômeno no qual uma dispersão muda seu estado de gel para sol ou sol para gel.

Aqui o CL estudado não é um colóide e sim uma suspensão de micelas anisométricas em meio a um solvente. Além disso, de acordo com a literatura o CL tem sido descrito como um fluído fracamente não-Newtoniano, semelhante a um pseudoplástico com índice de fluidez próximo de 1 [7]. Deste modo, para uma melhor compreensão à respeito da ori-

gem desta fraca tixotropia deve-se antes avaliar os parâmetros viscoelásticos deste sistema.

Na figura 5.6 são ilustrados os parâmetros viscoelásticos, módulo de recuperação elástico (G') e módulo de dissipação (G''), obtidos como função da temperatura no ciclo de aquecimento à uma taxa de $1,0^\circ\text{C}/\text{min}$ no intervalo de $10,0^\circ$ à $27,0^\circ\text{C}$. O ensaio dinâmico foi realizado no modo oscilatório em função da temperatura, conservando-se constante a amplitude de deformação ($\gamma = 0,02$) e a frequência de oscilação ($f = 1,0\text{Hz}$). No gráfico em questão, os valores de G' são representados por círculos vermelhos e os valores de G'' foram indicados com círculos pretos. Além disso, considerando que no range de temperatura investigado ocorrem algumas transições de fase líquido cristalinas, para uma melhor interpretação dos dados, os valores do desvio quadrático médio das texturas obtidos com a técnica do PIC (figura 5.4), também são ilustrados.

Com o aquecimento, nas proximidades da transição $I_{RE} - N_D$ tanto G' quanto G'' tem seus valores diminuídos com a chegada da fase N_D . Novas variações nos valores destes parâmetros viscoelásticos podem ser observadas com o surgimento da fase N_B nas proximidades das transições de fase $N_D - N_B$ e $N_B - N_C$. Embora estas variações ocorram, em nenhuma das temperaturas, percebe-se que os valores de G' não ultrapassam os valores de G'' , indicando que em nenhuma das transições de fase modificações do tipo "sol-gel" foi observada. Deste modo pode-se inferir que a origem da fraca tixotropia evidenciada na figura 5.5 não é de natureza estrutural e sim orientacional.

Outro fato que chama a atenção no domínio da fase N_B . Perceba que o comportamento de $\sigma(T)$ se assemelha a $G'(T)$. Considerando que tem sido amplamente demonstrado recentemente a existência de duas regiões de sinais ópticos distintos no domínio da fase biaxial liotrópica [46], este comportamento merece ser melhor explorado em trabalhos futuros.

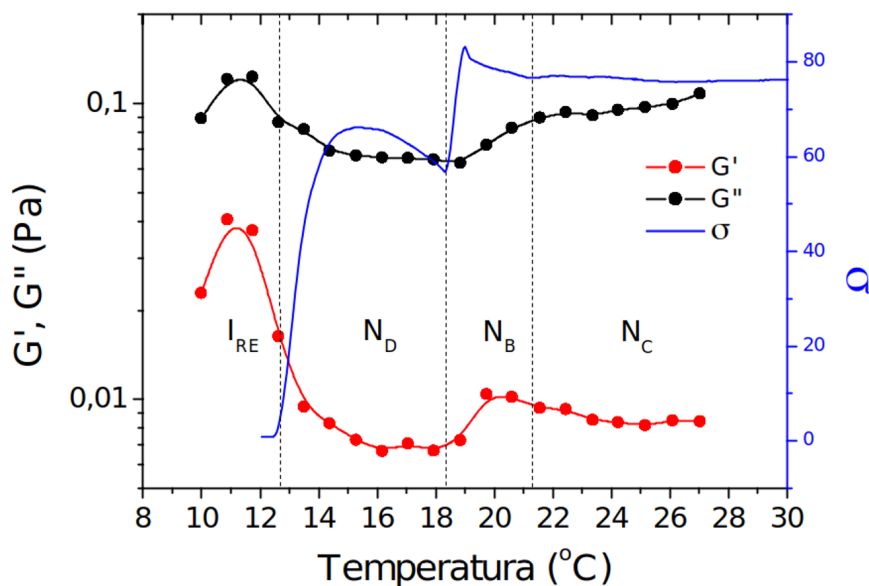


Figura 5.6: Ensaio dinâmico em função da temperatura feito com $f=1,0\text{ Hz}$ e $\gamma=0,02$. Sob o ensaio está o gráfico do desvio quadrático médio (σ) do canal verde (linha sólida em azul).

As características viscoelásticas da amostra liotrópica na fase nemática também foram avaliadas em ensaios dinâmicos com controle da amplitude de deformação e da frequência de oscilação à uma temperatura fixa de $25,0^{\circ}C$. Os valores de G' e G'' obtidos em função da amplitude de deformação (γ), no intervalo $0,01 \leq \gamma \leq 1,0$, são ilustrados na figura 5.7. Observa-se que em todo domínio avaliado os valores de G' e G'' são estáveis. Em nenhum momento G' ultrapassa G'' indicando completa ausência de domínio viscoelástico linear. Com isso é correto afirmar que, nestas condições, o comportamento da amostra é essencialmente viscoso.

Os valores de G' e G'' obtidos em função da frequência de oscilação (f), no intervalo $0,01Hz \leq f \leq 10,0Hz$, são ilustrados na figura 5.8. Para frequências menores que 3 Hz, observa-se que tanto G' como G'' crescem linearmente com o aumento da frequência. Nesta região onde $G' < G''$ a suspensão nemática exibe um comportamento típico de um fluido viscoso. Acima desta frequência, percebe-se um aumento acentuado de G' , indicando que a amostra passa a ter um comportamento cada vez mais elástico. Em um ensaio dinâmico o sensor de cisalhamento oscila harmonicamente girando hora no sentido horário e hora no sentido anti-horário. Para baixas frequências as micelas da suspensão conseguem acompanhar esta inversão no sentido da perturbação. Para frequências mais elevadas o mesmo não ocorre e o sistema passa a se comportar essencialmente como um sólido. Esta resposta a frequência é mais uma evidência da característica orientacional do sistema micelar.

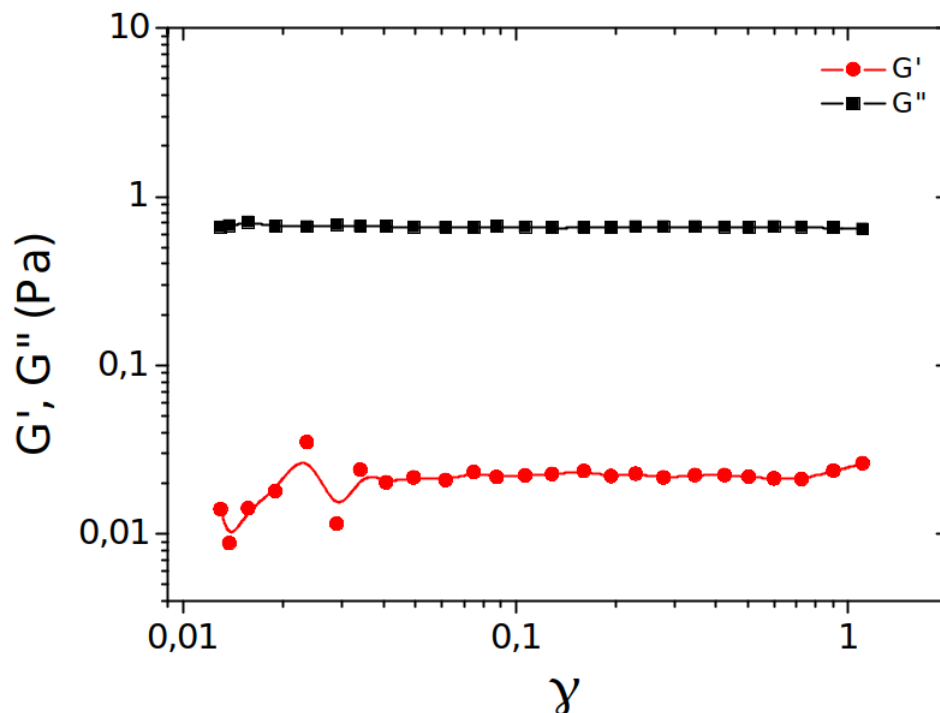


Figura 5.7: Varredura de amplitude modo CD com $f=1,0$ Hz e $T=25^{\circ}C$.

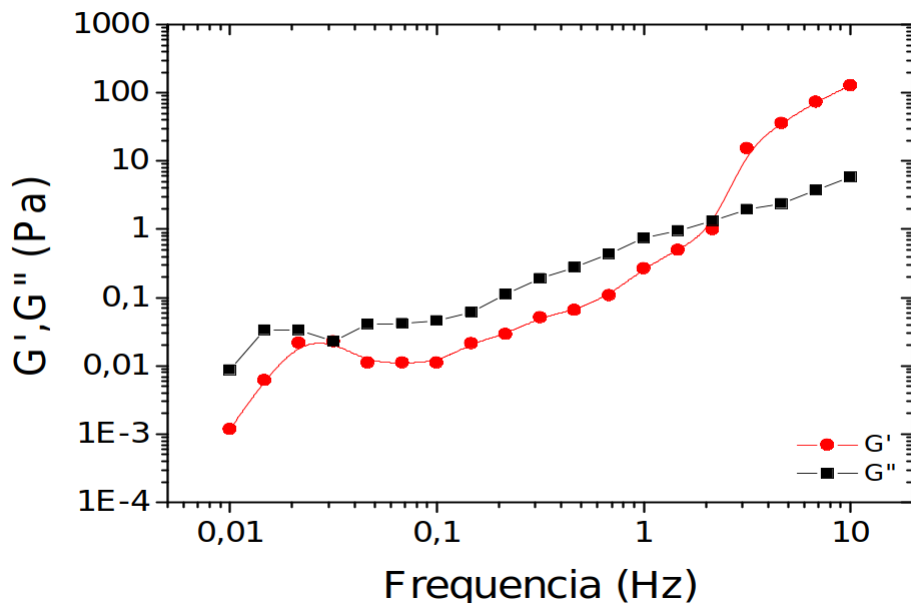


Figura 5.8: Varredura de frequência modo CD com $\gamma=0,02$ e $T=25^{\circ}C$.

Uma vez que a origem da fraca tixotropia observada na figura 5.5 é de natureza orientacional é possível avaliar o comportamento da viscosidade da amostra líquido cristalina frente ao aumento da tensão de cisalhamento. Os dados da viscosidade aparente da amostra versus a tensão de cisalhamento (a então chamada curva de viscosidade, figura 5.9) foram obtidos de modo análogo ao descrito na curva de fluxo à temperatura de $25,0^{\circ}C$. Para baixas tensões de cisalhamento a viscosidade da amostra varia pouco, de modo semelhante a um fluido Newtoniano. Além disso, considerando a ausência de campos eletromagnéticos, ainda há as flutuações orientacionais no diretor, provocadas tanto pela temperatura quanto pelo escoamento do CL durante sua acomodação no porta amostras. Nesta perspectiva, a constância na viscosidade observada para pequenas tensões é um indicativo de que ela é efetiva conforme proposto por Jadzyn [5]. Esta região, na qual a viscosidade independe da tensão de cisalhamento aplicada, pode ser definida como platô Newtoniano.

Perceba ainda que esta constância nos valores de viscosidade, registrados na curva de subida, é interrompida quando para tensões de cisalhamento maiores que 0,53 Pa. Nesta tensão, indicado no gráfico da figura 5.9 pelas linhas pontilhadas que se cruzam, as forças de cisalhamento são suficientemente fortes à ponto de superar a orientação aleatória do meio nemático, impondo progressivamente a orientação das micelas. Em suma a tensão mínima de orientação (τ_0) foi alcançada.

De acordo com Jadzyn [5], em um CL termotrópico, o aumento das forças de cisalhamento atua no sentido de diminuir as flutuações de orientação do diretor. O sistema adquire progressivamente uma configuração de orientação cada vez mais uniforme. A viscosidade do sistema que outrora era efetiva quando não orientado, converge para um valor compatível com o segundo coeficiente de Miesowicz (η_2). Comparando a curva de subida com a de descida percebe-se que as curvas não são coincidentes. Embora o comportamento frente à mudança de tensão seja semelhante, os valores de viscosidade da curva de

descida são menores que os da curva de subida para tensões de cisalhamento menores que 8,0 Pa. Esta diferença é um indicativo de que as micelas retiveram orientação durante a curva de subida. Além disso, à partir do gráfico da figura 5.9 é possível concluir que $\eta_{ef} > \eta_2$. Essencialmente esta capacidade de reter orientação devido ao cisalhamento é o que difere um fluido pseudoplástico comum de um CL. A existência de uma tensão mínima de orientação em um CL termotrópico foi reportada recentemente por M. Salili [6]. Até onde se sabe a existência de uma tensão mínima de orientação em um CL liotrópico ainda não foi reportada pela literatura.

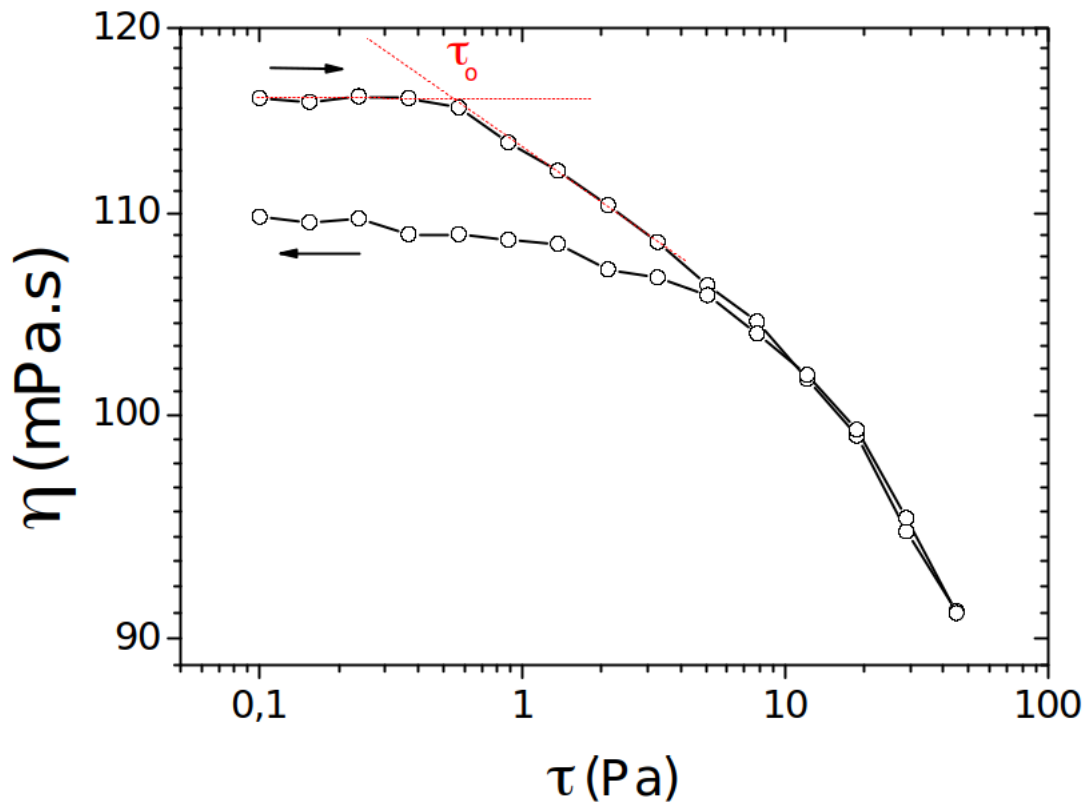


Figura 5.9: Curva de viscosidade realizada com $T=25^{\circ}C$ que apresenta uma tensão de cisalhamento mínima (τ_0), evidenciada no cruzamento da linhas pontilhadas em vermelho

Capítulo 6

Conclusão

O comportamento de fluxo exibido pela mesofase líquido cristalina Nc é fracamente não Newtoniano, em conformidade com o reportado na literatura (Risi e colaboradores 2015) [7]. Uma fraca histerese entre a curva de subida e descida foi observada.

Os valores de G' e G'' , obtidos em ensaios dinâmicos com controle de amplitude de deformação e frequência, indicam que a fase Nc exibe baixíssima viscoelasticidade, que por sua vez, tende a tornar-se mais evidente para frequências mais elevadas. Estes resultados colaboram no sentido de que a origem da fraca histerese exibida na curva de fluxo não pode ser estrutural. Tais parâmetros viscoelásticos também foram avaliados em função da temperatura nas proximidades das transições $I_{RE} - N_D$, $N_D - N_B$ e $N_B - N_C$. Em todas as transições, variações significativas nos valores de G' e G'' foram observadas, inclusive no ponto dentro do domínio da fase N_B , onde de acordo com a literatura uma mudança do sinal óptico desta fase pode ser observado [46]. Apesar de tais variações, em nenhuma das temperaturas do range investigado G' supera G'' .

Os valores de viscosidade obtidos como função do aumento da tensão de cisalhamento mostram que para baixas tensões de cisalhamento a viscosidade do meio nemático é efetiva. Acima de uma tensão mínima as forças de cisalhamento superam as flutuações de orientação do diretor, e uma diminuição gradual do valor da viscosidade é observada à medida que o diretor ganha uma dada orientação imposta pelo cisalhamento. Este resultado é coerente com os trabalhos de Salili e colaboradores [6]. Ao comparar a curva de subida com a de descida, a viscosidade é menor para baixas tensões de cisalhamento. Esta diferença é um indicativo da orientação residual sofrida pelo diretor da fase nemática durante a curva de subida. Este dado é coerente com os resultados obtidos por Jadzyn e colaboradores [5] que sugerem que as forças de cisalhamento transformam a viscosidade do meio nemático de efetiva para um valor compatível com o segundo coeficiente de viscosidade de Miesowicz.

Referências Bibliográficas

- [1] “personal.kent.edu/~bisenyuk/liquidcrystals/maintypes.html.” acessado: 01/26/2020 às 21:16 horas.
- [2] A. M. F. Neto, S. R. Salinas, *et al.*, *The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties*, vol. 62. Oxford University Press on Demand, 2005.
- [3] P.-G. De Gennes and J. Prost, *The physics of liquid crystals*, vol. 83. Oxford university press, 1993.
- [4] M. Miesowicz, “The three coefficients of viscosity of anisotropic liquids,” *Nature*, vol. 158, no. 4001, p. 27, 1946.
- [5] J. Jadzyn and G. Czechowski, “The shear viscosity minimum of freely flowing nematic liquid crystals,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, no. 12, p. L261, 2001.
- [6] S. M. Salili, C. Kim, S. Sprunt, J. Gleeson, O. Parri, and A. Jákli, “Flow properties of a twist-bend nematic liquid crystal,” *RSC Advances*, vol. 4, no. 101, pp. 57419–57423, 2014.
- [7] C. L. Risi, A. F. Neto, P. R. Fernandes, A. R. Sampaio, E. Akpınar, and M. B. Santos, “Shear viscosity and rheology of ternary and quaternary lyotropic liquid crystals in discotic and calamitic nematic phases,” *Rheologica Acta*, vol. 54, no. 6, pp. 529–543, 2015.
- [8] A. M. F. Neto, “Os cristais líquidos (artigo de divulgação científica),”
- [9] L. M. Blinov, *Structure and properties of liquid crystals*, vol. 123. Springer Science & Business Media, 2010.
- [10] A. Sampaio, *Estudos de Parâmetros Ópticos em Fases Nemáticas Liotrópicas e Reológicas nas Fases Nemática, Colestérica e ‘Blue Phase’ Termotrópicas*. PhD thesis, Tese, Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- [11] M. Cardoso, *Contribuição para o Estudo da Fase Nemática Biaxial em Dendrímeros Líquido-Cristalinos Termotrópicos*. PhD thesis, Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico-Universidade Técnica de Lisboa, 2007.
- [12] D. da Silva Dalcol, “Efeitos de campos externos na reorientação molecular de cristais líquidos nemáticos twist-bend,”
- [13] “electricalibrary.com/2017/08/22/display-de-cristal-liquido/.” acessado: 01/08/2020 às 15:30 horas.

- [14] V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios, and F. Husson, “La structure des colloïdes d’association. i. les phases liquide–cristallines des systèmes amphiphile–eau,” *Acta Crystallographica*, vol. 13, no. 8, pp. 660–667, 1960.
- [15] L. Yu and A. Saupe, “Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures,” *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 12, p. 1000, 1980.
- [16] A. M. Figueiredo Neto, L. Liebert, and Y. Galerne, “Temperature and concentration range of the biaxial nematic lyomesophase in the mixture potassium laurate/1-decanol/deuterium oxide,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, no. 17, pp. 3737–3739, 1985.
- [17] R. Ferreira de Souza, “Energia de ancoramento, espessura e Ângulo na superfície no tempo de relaxamento de cristais líquidos nemáticos.,” Master’s thesis, 2013.
- [18] R. R. Guimarães, “Investigação da dinâmica de defeitos topológicos em sistema líquido-cristalino,” *UEM Maringá-PR*, 2012.
- [19] A. R. Sampaio, A. J. Palangana, and R. C. Viscovini, “Investigation of uniaxial and biaxial lyotropic nematic phase transitions by means of digital image processing,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 408, no. 1, pp. 45–51, 2004.
- [20] M. Pátricia Rosseto, “Estudos introdutórios da fase nemática twist-bend,” 2016.
- [21] P. Sherman *et al.*, “Industrial rheology with particular reference to foods, pharmaceuticals, and cosmetics.,” *Industrial rheology with particular reference to foods, pharmaceuticals, and cosmetics.*, 1970.
- [22] G. Schramm, *A practical approach to rheology and rheometry*. Haake Karlsruhe, 1994.
- [23] J. Poiseuille *Compt. Rend. 112.*, 1841.
- [24] G. G. Stokes *Trans. Cambridge Phil. Soc.*, 8, 287., 1849.
- [25] E. Bingham and H. Green, “Paint, a plastic material and not a viscous liquid; the measurement of its mobility and yield value,” in *Proc. Am. Soc. Test. Mater*, vol. 19, pp. 640–664, 1919.
- [26] A. G. Fredrickson, *Principles and applications of rheology*. Prentice-Hall, 1964.
- [27] S. Dey, S. Zeeshan Ali, and E. Padhi, “Terminal fall velocity: the legacy of stokes from the perspective of fluvial hydraulics,” *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 475, no. 2228, p. 20190277, 2019.
- [28] T. G. Mezger, *The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers*. Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006.
- [29] H. M. Nussenzeig, *Curso de Física Básica: fluidos, oscilações e ondas, calor*, vol. 2. Editora Blucher, 2018.
- [30] L. Ubbelohde, “The principle of the suspended level: applications to the measurement of viscosity and other properties of liquids,” *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, vol. 9, no. 2, pp. 85–90, 1937.

- [31] G. Barra and A. de Processos, “4, fundamentos de reologia de materiais poliméricos,” *Apostila de processos, PEC-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil-nível Mestrado Acadêmico, Universidade de Pernambuco*, 2004.
- [32] G. J. d. R. Pereira, *Reologia de fluidos complexos*. PhD thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2010.
- [33] H. A. Barnes, *A handbook of elementary rheology*. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics Aberystwyth, 2000.
- [34] S. N. Cassu, M. I. Felisberti, *et al.*, “Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas,” *Química nova*, 2005.
- [35] R. M. d. Oliveira *et al.*, “Compósito de poliuretano elastomérico reforçado com fibra de juta: estudo das propriedades dinâmico-mecânicas e viscoelásticas,” 2013.
- [36] S. V. Canevarolo Jr *et al.*, *Técnicas de caracterização de polímeros*, vol. 430. 2004.
- [37] L. Akcelrud, *Fundamentos da ciência dos polímeros*. Editora Manole Ltda, 2007.
- [38] L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*. John Wiley & Sons, 2005.
- [39] J. L. C. Silva, *Viscosidade em cristais líquidos : uma aproximação geométrica para os coeficientes de Leslie*. PhD thesis, Universidade Estadual de Londrina, 2012.
- [40] M. Miesowicz, “Liquid crystals in my memories and now—the role of anisotropic viscosity in liquid crystals research,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 97, no. 1, pp. 1–11, 1983.
- [41] “S. Chandrasekhar, liquid crystals, Cambridge University Press, Cambridge and New York, 1992,” vol. 49, no. 7, pp. 587–588, 1994.
- [42] P. Collins and M. Hird, “Introduction to liquid crystals chemistry and physics,” *Philadelphia: Taylor & Francis*, 1997.
- [43] B. Montrucchio, A. Sparavigna, and A. Strigazzi, “A new image processing method for enhancing the detection sensitivity of smooth transitions in liquid crystals,” *Liquid crystals*, vol. 24, no. 6, pp. 841–852, 1998.
- [44] B. Montrucchio, A. Sparavigna, S. Torgova, and A. Strigazzi, “A novel order transition inside the nematic phase of trans-4-hexylcyclohexane-1-carboxylic acid discovered by image processing,” *Liquid crystals*, vol. 25, no. 5, pp. 613–620, 1998.
- [45] Y. Galerne and J. Marcerou, “Temperature behavior of the order-parameter invariants in the uniaxial and biaxial nematic phases of a lyotropic liquid crystal,” *Physical review letters*, vol. 51, no. 23, p. 2109, 1983.
- [46] W. Braga, O. Santos, D. Luders, A. Sampaio, N. Kimura, M. Simões, and A. Palanganá, “Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate–decanol–d₂O mixture,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 187, pp. 20–23, 2013.