



Universidade Estadual de Maringá  
Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Física

## TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Estudo da configuração de alinhamento nemático na presença das forças magnética e de cisalhamento, utilizando a técnica de processamento de imagem digital.

Jonathas Caetano de Lima

Orientador: Prof. Dr. Anderson Reginaldo Sampaio

Maringá, 26 de janeiro de 2022



Universidade Estadual de Maringá  
Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Física

## TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Estudo da configuração de alinhamento nemático na presença das forças magnética e de cisalhamento, utilizando a técnica de processamento de imagem digital.

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.

Jonathas Caetano de Lima

Orientador: Prof. Dr. Anderson Reginaldo Sampaio

Maringá, 26 de janeiro de 2022

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Panorama Geral . . . . .	1
1.2	Mesofases Termotrópicas . . . . .	3
1.2.1	Mesofase Nemática . . . . .	3
1.3	Mesofases Liotrópicas . . . . .	4
1.3.1	Mesofase Nemática . . . . .	5
1.4	Birrefringência e Pleocroísmo . . . . .	6
1.4.1	Birrefringência . . . . .	6
1.4.2	Pleocroísmo . . . . .	6
1.5	Objetivos . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Fundamentos Teóricos</b>	<b>8</b>
2.1	Parâmetro de ordem escalar . . . . .	8
2.2	Teoria Elástica Contínua . . . . .	10
2.3	Relações Fenomenológicas de Onsager . . . . .	11
2.4	Difusão de ordem por fluxo: descrição fenomenológica. . . . .	12
<b>3</b>	<b>Reologia</b>	<b>17</b>
3.1	Viscosidade Dinâmica . . . . .	17
3.2	Fluidos não-Newtonianos . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>23</b>
4.1	Preparação das amostras . . . . .	23
4.2	Caracterização das amostras . . . . .	24
4.2.1	Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) . . . . .	24
4.2.2	Processamento de Imagem Digital . . . . .	26
4.3	Reologia rotacional . . . . .	28
4.3.1	Ensaio rotacionais . . . . .	28
4.4	Reologia óptica . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>30</b>
5.1	Identificação das mesofases . . . . .	30
5.2	A influência das forças de cisalhamento na orientação da amostra. . . . .	32
5.3	A influência das forças de cisalhamento na orientação da amostra na presença de campo magnético. . . . .	34
5.4	Pleocroísmo nos cristais líquidos liotrópicos na fase nemática calamítica. . . . .	36
5.5	Comportamento orientacional do meio nemático na presença simultânea das forças magnética e de cisalhamento . . . . .	37

<b>6 Conclusão</b>	<b>45</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>46</b>



# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, que em sua Trindade Santa operou diversos milagres em minha vida para que aqui eu chegasse.

Agradeço de todo o coração o esforço realizado pela minha mãe Adelize Rosa e meu pai Jonas Caetano, que moveram montanhas para que eu tivesse a oportunidade dos estudos.

Agradeço o apoio incondicional das minhas amadas irmãs Suélen, Sibelly e Jéssica.

Agradeço a minha esposa Ana Caroline, que fielmente esteve ao meu lado a cada segundo desta jornada, e que estará por toda esta bela vida.

Agradeço em especial o professor Dr. Anderson R. Sampaio que, quando mais precisei, abriu as portas para o ingresso na física experimental e permaneceu ao meu lado durante esta árdua jornada.

Agradeço por todos os ensinamentos e companheirismo do professor Dr. Danilo Degan, que como o pai que ensina a criança andar, ajudou-me desde os primeiros passos dentro do laboratório de Cristal Líquido.

Agradeço a impagável companhia e perspicácia experimental do Mestre em Física Willian Alves, grande amigo e companheiro da rotina laboratorial.

Agradeço aos nobres colegas Gustavo, Matheus, Bruno, Eduardo e Vinicius que nunca negaram uma boa conversa riquíssima em conhecimento.

Agradeço a todos, sem exceção, que fazem parte do grupo de Fluidos Complexos, pois, de alguma forma, colaboraram com este projeto.

# Resumo

Neste trabalho o processo de alinhamento do diretor da mesofase liotrópica nemática calamítica ( $N_C$ ) foi estudado com o auxílio de um sistema para medição em escoamento entre placas paralelas com a facilidade de registro de imagens - reologia óptica. As amostras utilizadas são misturas liotrópicas ternárias constituídas por laurato de potássio (KL), decanol (DeOH) e água deuterada ( $D_2O$ ). O aparato original, projetado para esta finalidade, é equipado com duas placas planas e paralelas de vidro, separadas por uma fina camada de amostra. A placa inferior permanece em repouso enquanto a placa superior é movimentada com velocidade constante, impelida pela ação de um motor de passo. O motor de passo é controlado por uma unidade de Arduino UNO acoplada a uma ponte L293D programada para esta finalidade. Os resultados, verificados a partir do processamento de imagem digital, sugerem que as forças de cisalhamento podem modificar a configuração de alinhamento das micelas, tanto na ausência quanto na presença de campo magnético. Eles indicam ainda que o aumento da taxa de cisalhamento torna o processo de reorientação das micelas mais efetivo. O valor médio das cores das texturas, avaliado durante o escoamento no qual o campo magnético estava presente, sugere que a configuração de alinhamento nemático é afetada por uma possível competição entre as forças de natureza magnética e de cisalhamento, quando estas atuam sobre as micelas nemáticas de modo simultâneo, e em direções perpendiculares.

# Abstract

In this work the process of alignment of the director of the calamitic nematic lyotropic mesophase ( $N_C$ ) was studied with the aid of a system for measuring flow between parallel plates with the ease of image recording - optical rheology. The samples used are ternary lyotropic mixtures consisting of potassium laurate (KL), decanol (DeOH) and deuterated water ( $D_2O$ ). The original apparatus, designed for this purpose, is equipped with two flat, parallel plates of glass, separated by a thin layer of sample. The lower plate remains at rest while the upper plate is moved at a constant speed, driven by the action of a stepper motor. The stepper motor is controlled by an Arduino UNO controller unit coupled to an L293D bridge programmed for this purpose. The results, verified from the digital image processing, suggest that the shear forces can modify the micelle alignment configuration, both in the absence and in the presence of a magnetic field. They also indicate that the increase in the shear rate makes the micelle reorientation process more effective. The average value of the texture colors, evaluated during the flow in which the magnetic field was present, suggests that the nematic alignment configuration is affected by a possible competition between the forces of a magnetic nature and of shear, when they act on the nematic micelles simultaneously, and in perpendicular directions.

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Panorama Geral

Entre as lembranças mais remotas que trazemos dos bancos escolares está a noção que a matéria se apresenta em três estados: sólido, líquido e gasoso. Tal quadro simplificado está, contudo, longe de construir uma descrição exata. As substâncias chamadas cristais líquidos [1], quando aquecidas a partir da fase sólida, podem apresentar, antes de passarem para a fase líquida, uma ou diversas fases intermediárias, separadas entre si por mudanças bruscas, demarcadas por temperaturas de transição bem definidas e portadoras de características dos dois estados extremos.

A compreensão desse fenômeno requer uma revisão de conceitos aparentemente claros para todos. Sendo assim, na vida cotidiana, chamamos “sólido” a tudo que é duro e possui forma própria, e denominamos “líquido” ao que escorre e toma a forma do recipiente. Não obstante a seus méritos práticos, essas definições apresentam limitações. As estruturas moleculares do gelo e do vidro, por exemplo, são completamente diferentes, apesar de os dois materiais serem reconhecidamente “sólidos”. No primeiro caso, as moléculas formam no espaço uma estrutura regular e altamente organizada denominada rede cristalina. Se aquecida, esta imponente arquitetura vai sendo sacudida cada vez mais pela agitação térmica, até desmoronar-se na temperatura crítica do zero grau Celsius. Ocorre então a fusão, ou seja, a passagem para a fase líquida, que apresenta grande densidade de moléculas em perpétua agitação, sem a ordem posicional de longo alcance (translacional) que caracteriza a fase anterior.

O caso do vidro é muito diferente. Se pudéssemos obter um filme em escala molecular, veríamos que esse material apresenta muito menos agitação que a água. No entanto, se tomássemos como referência apenas um fotograma desse filme, veríamos nele uma estrutura molecular desordenada, muito mais próxima à da água do que à do gelo. Por causa da desordem posicional de suas moléculas, o vidro é considerado como um tipo de líquido que, por ser extremamente viscoso, praticamente não escorre.

A descoberta do cristal líquido ocorreu em 1888 quando F. Reinitzer [2] notou que o Benzoato de Colesterila, a 145,5 °C, não apresentava um ponto nítido de fusão, mas tornava-se um fluido turvo, passando para um fluido transparente apenas a 178,5 °C. Este acontecimento foi um passo inicial para a abertura de um novo campo de estudos que o físico alemão O. Lehmann [3] (1889) designou como sendo "Cristais Líquidos", uma vez que certas substâncias, principalmente as orgânicas, apresentavam fases intermediárias entre a fase líquida e a fase sólida. Lembrando de tais características, Friedel [4] (1922) propôs a designação de substâncias mesomórficas. Em 1929, H. Zocher [5] denominou as fases líquido-cristalinas como **mesofases**.

Nas mesofases, moléculas ou agregados de moléculas podem apresentar arranjos estruturais com ordem translacional, orientacional ou ambas. A denominação de cristal líquido para essas mesofases advém do fato delas possuírem propriedades de um líquido como fluidez, e de cristais, como ordenamento molecular. Os cristais líquidos apresentam **anisotropia óptica** e **birrefringência**, exibindo padrões ópticos característicos quando colocados entre dois polarizadores lineares de eixos perpendiculares.

As substâncias líquido-cristalinas são divididas em duas categorias, de acordo com o parâmetro principal responsável pelas transições de fase:

- Termotrópicos: suas mesofases são obtidas por aquecimento de uma substância sólida. Os parâmetros relevantes no diagrama de fase destas substâncias são a temperatura e a pressão. Os materiais que apresentam esta característica são, em sua maioria, substâncias orgânicas constituídas por moléculas alongadas ou em forma de disco. Essas substâncias são largamente utilizadas na confecção de dispositivos eletro-ópticos e sensores de pressão e temperatura.
- Liotrópicos: suas mesofases são obtidas pela mistura de um surfactante com outras substâncias, sendo pelo menos uma delas um solvente polar (liomesofases). Os principais parâmetros responsáveis pelas transições de fase em uma liomesofase são a temperatura e a concentração relativa dos componentes.

## 1.2 Mesofases Termotrópicas

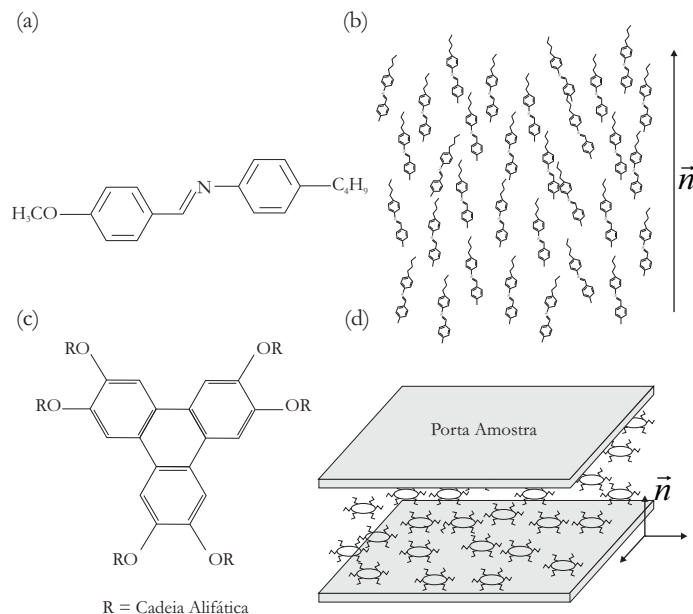
Os cristais líquidos termotrópicos podem apresentar polimorfismo de fases, ou seja, o sistema passa por várias mesofases entre o sólido e o líquido isotrópico pela ação do calor. As transições de fase podem ser enantiotrópicas (quando a transição se dá tanto no ciclo de aquecimento quanto no resfriamento), ou monotrópicas (quando a transição só é obtida no ciclo de resfriamento). Apresentamos abaixo uma descrição sucinta de algumas mesofases termotrópicas.

### 1.2.1 Mesofase Nemática

Um sólido cristalino exibe ordem posicional nas três dimensões. Podemos, ademais, imaginar sistemas que só exibam essa ordem em uma ou duas dimensões. Aqui, no entanto, consideraremos um tipo de cristal líquido, chamado nemático, cujas moléculas não têm essa característica, isto é, se dispõem em uma ordem posicional aleatória, semelhante ao que ocorre nos líquidos ordinários. Os cristais nemáticos escorrem como um óleo fino, mas, ao contrário deste e dos demais líquidos comuns, não são isotrópicos, ou seja, não possuem as mesmas propriedades em todas as direções. Eles podem ser orientados como um cristal, tornando-se por isso matéria-prima para a fabricação de mostradores de relógios digitais, nos quais consegue-se um efeito eletro-óptico (mudança dos algarismos visíveis) através da aplicação de fraquíssimos campos elétricos que mudam a orientação do nemático encapsulado entre eletrodos transparentes e polarizadores de luz.

Não é muito conhecida, porém, outra característica dos nemáticos: como um verdadeiro cristal, eles podem reter uma determinada orientação mesmo na ausência de campos externos. Isto indica a presença de um ordenamento de longo alcance que, como vimos, não é de natureza posicional. Que ordenamento é esse?

A chave do enigma é a seguinte: embora as moléculas permaneçam desordenadas do ponto de vista do grau de liberdade “translacional” (ou posicional), preservam um ordenamento parcial do ponto de vista de outro grau de liberdade, chamado “orientacional”. Este grau de liberdade suplementar advém da forma não esférica das moléculas, que podem ser alongadas ou achatadas, engendrando, neste último caso, os chamados nemáticos “discóticos” (figuras 1.1 a e 1.1-b) e no segundo caso os nemáticos “calamíticos”. A ordem orientacional dos nemáticos decorre então do seu alinhamento em torno de uma direção média, devido a sua morfologia, como ocorre com palitos numa caixa. Tal direção preferencial, que quebra a isotropia do espaço, pode ser representada por um vetor, o chamado **vetor diretor** (figuras 1.1-c e 1.1-d).



**Figura 1.1:** a) Representação da fórmula estrutural química dos cristais líquidos termotrópicos discóticos. b) Arranjo estrutural de uma mesofase nemática discótica. c) Representação da fórmula estrutural química do N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline (MBBA) composto que apresenta a mesofase nemática em temperatura ambiente. (d) Arranjo estrutural de uma mesofase nemática cilíndrica.

### 1.3 Mesofases Liotrópicas

Apesar de popularizado pela proliferação de mostradores digitais (relógios, calculadoras, computadores, televisores, etc), o cristal líquido termotrópico não é único. Em nossos trabalhos temos voltado nossas atenções cada vez mais para outro tipo, chamado “liotrópico”, cujos constituintes não são moléculas individualizadas, mas sim agregados de moléculas (micelas) que quando sob ação de solvente apresentam um ordenamento, devido às interações entre seus constituintes e o solvente [6].

Eles se formam quando tentamos dissolver, em água moléculas que têm uma “cabeça” polar e uma cauda hidrocarbônica (cadeia parafínica). A cabeça exibe afinidade com a água, mas a cauda não. Por causa dessa “dupla personalidade”, essas moléculas foram batizadas de anfífilas.

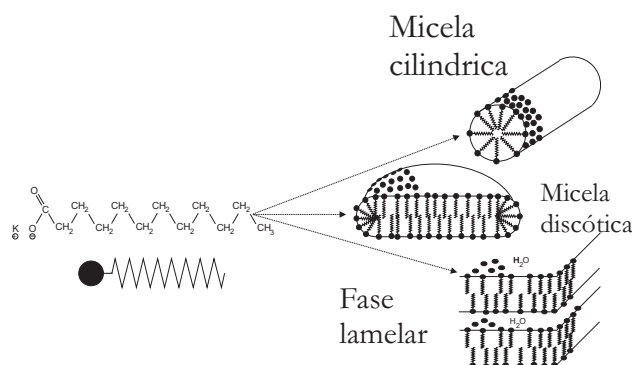
Numerosas aplicações estão previstas para tais sistemas, desde a recuperação total do petróleo até a fabricação de sangue artificial. Aliás, as moléculas anfífilas já estão incorporadas há muito em nosso cotidiano, uma vez que, são constituintes, por exemplo, de sabões e detergentes. Deixando de lado o papel desempenhado pelo material graxo, pode-se dizer, de forma simplificada, que a estrutura das moléculas anfífilas permite

entender o princípio que rege o ato de lavar: primeiro, as cadeias parafínicas do detergente dissolvem as matérias gordurosas; depois, a água se liga com a parte polar do detergente, carregando tudo. Analisemos agora o caso mais simples, ou seja, uma mistura anfifílica e água. Na superfície das micelas, as cabeças polares formam uma espécie de invólucro protetor que evita o contato direto das cadeias parafínicas com a água.

### 1.3.1 Mesofase Nemática

As mesofases nemáticas liotrópicas foram descobertas por K. D. Lawson e T. J. Flautt [6], numa mistura composta por água, surfactante sal e álcool. As características apresentadas eram muito semelhantes às nemáticas termotrópicas, principalmente em termos de orientação, quando em presença de campo magnético, e textura, quando observada em microscópio óptico.

As soluções micelares são comumente isotrópicas, embora as micelas possam apresentar desvios importantes em relação à forma esférica. Alguns aditivos (sais, álcoois, etc) tendem a favorecer tais desvios, de modo que, em concentrações elevadas, levam à formação de bicamadas ou cilindros. As bicamadas podem ser infinitas formando estruturas lamelares, ou finitas constituindo assim as estruturas micelares em forma de disco (figura 1.2). Os cilindros por sua vez originam duas fases, uma em que os cilindros têm tamanhos finitos e outra de tamanho infinito que formam estruturas hexagonais. Nos casos das bicamadas finitas (discos) e dos cilindros finitos temos a formação de ordem nemática [7,8]. A mesofase nemática na qual as micelas possuem formato de disco é chamada de **discótica**, já a mesofase nemática, onde as micelas possuem formato de cilindro, esta é chamada de **calamítica**.



**Figura 1.2:** Estruturas micelares de mesofases liotrópicas. O desenho a esquerda representa em detalhe a estrutura de uma molécula anfifílica.

Estudos estruturais com o uso de raios-X estabeleceram de maneira clara que o comprimento de uma das dimensões da micela é semelhante ao de duas moléculas estendidas.



No entanto, ainda não foi possível determinar de forma inequívoca as outras dimensões.

## **1.4 Birrefringência e Pleocroísmo**

### **1.4.1 Birrefringência**

Quando um feixe de luz atravessa determinado material com índice de refração diferente do meio de origem, a luz sofre refração. Neste material ela possui comprimento de onda diferente por ter sua velocidade de propagação alterada. Existem meios materiais que possuem mais de um índice de refração, estes são chamados de materiais birrefringentes. Neste caso, a depender da direção de incidência do feixe luminoso, este pode ser dividido em dois raios distintos o ordinário e o extraordinário. Fenômeno conhecido como dupla refração.

A birrefringência, normalmente, é observada em materiais cristalinos cujas células elementares não possuem grau elevado de simetria, ou seja, possuem anisotropia de forma que caracteriza os materiais chamados de anisotrópicos [9]. Materiais com alto grau de simetria não apresentam birrefringência, estes por sua vez são chamados de isotrópicos.

### **1.4.2 Pleocroísmo**

Em um mineral, o pleocroísmo é causado pela dupla refração. Os raios ordinário e extraordinário possuem polarizações distintas e são desviadas de modo diferente pelo cristal, seguindo caminhos distintos através dele e com diferentes velocidades. Cada caminho absorverá diferentes comprimentos de onda, transmitindo cores distintas. Quando o mineral é observado de um dado ângulo, estará presente a luz que resulta de uma determinada combinação de percursos e polarizações da luz, cada uma das quais levou à absorção de luz de cores diferentes. De um outro ângulo, a luz que passa através do cristal será resultado de uma outra combinação de caminhos e polarizações da luz, cada uma com a sua cor própria. Assim, a luz que passa através do mineral terá diferentes cores ao ser observada de ângulos diferentes, dando a ideia de que ele tem várias cores (pleo: varias; -croísmo: - cores).

## 1.5 Objetivos

O estudo da capacidade de orientação por campo magnético, dos cristais líquidos nemáticos, difundiu-se em larga escala com trabalhos teóricos e experimentais. Estudos recentes, combinando diferentes técnicas experimentais, tais como a microscopia óptica de luz polarizada e a reologia, tem demonstrado que as forças de cisalhamento também podem induzir orientação em um meio líquido cristalino nemático. Em tese, as forças de natureza magnética e de cisalhamento podem agir simultaneamente sobre a configuração micelar, criando no meio nemático uma configuração orientacional efetiva que dependerá da magnitude destas forças. Neste sentido, direcionamos o presente trabalho com o objetivo de estudar, do ponto de vista experimental, a influência da interação mútua dos campos magnético e de cisalhamento sobre a mesofase nemática calamítica. E com isso:

- Avaliar se as forças de cisalhamento modificam a configuração orientacional do meio nemático liotrópico.
- Verificar se a mudança de configuração orientacional do diretor nemático pode ser avaliada qualitativamente ou quantitativamente a partir da combinação das técnicas experimentais: reologia, microscopia e processamento de imagem digital (reologia óptica).
- Avaliar se a mudança orientacional no meio nemático liotrópico, induzida pela ação mútua de um cisalhamento e de um campo magnético, pode ser identificada através da reologia óptica.

# Capítulo 2

## Fundamentos Teóricos

Neste capítulo são abordados importantes conceitos necessários para compreensão dos resultados obtidos neste trabalho. Especial atenção será dada as teorias de campo médio, a teoria elástica contínua e a teoria da difusão de ordem por fluxo. Estas teorias nos ajudam a compreender como a configuração orientacional do meio nemático pode ser modificada pela presença de campos externos, sejam eles, mecânico e/ou eletromagnético.

### 2.1 Parâmetro de ordem escalar

A identificação de um parâmetro de ordem apropriado para cristais líquidos nemáticos pode ser feita considerando a estrutura molecular observada e a simetria que a fase exibe [10]. A simetria da fase nemática é menor que a da fase isotrópica, e isso pode ser expresso quantitativamente, definindo-se um parâmetro de ordem que seja diferente de zero na fase nemática e nulo, por questões de simetria, na fase isotrópica. Para determinar o grau de ordem orientacional de um nemático, foi introduzido por V. Tsvetkov [11] um parâmetro de ordem microscópico ( $S$ ), definido por:

$$S = \langle P_2(\cos\theta) \rangle \quad (2.1)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo que o eixo de simetria da molécula ou micela da mesofase nemática faz com o diretor  $\vec{n}$  e  $\langle \rangle$  representa uma média estatística sobre uma função de distribuição orientacional  $f(\cos\theta)$ .

Assim, para fases nemáticas completamente ordenadas,  $S = 1$  e para fases isotrópicas desordenadas  $S = 0$ . Valores intermediários descrevem graus de ordenamento intermediários entre a fase completamente ordenada e a fase isotrópica, completamente desordenada. Portanto,  $S$  tem sido definido, de um ponto de vista microscópico, considerando uma média estatística do comportamento molecular individual.

Do ponto de vista macroscópico, o parâmetro de ordem pode ser diretamente relacionado a certas quantidades físicas determinadas experimentalmente, como a susceptibi-

lidade diamagnética  $\chi$  ou a constante dielétrica  $\varepsilon$ . Considerando como função resposta a anisotropia de susceptibilidade diamagnética  $\chi_a$ , temos para a fase isotrópica  $\chi_{\alpha\beta} = \chi\delta_{\alpha\beta}$ , onde  $\alpha, \beta = 1, 2$  e  $3$  representam os três eixos cartesianos e  $\delta_{\alpha\beta}$  é o delta de Kronecker. Assim para a fase isotrópica a medida da susceptibilidade diamagnética nos fornece valores iguais para as três componentes.

Para a fase nemática uniaxial e considerando o eixo  $z$  paralelo ao eixo de simetria da fase, temos:

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{vmatrix} \quad (2.2)$$

onde  $\chi_{\perp}$ , representa a susceptibilidade perpendicular ao eixo de simetria e  $\chi_{\parallel}$  a susceptibilidade paralela. Assim,  $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$  é a anisotropia de susceptibilidade diamagnética para fases nemáticas uniaxiais. Quando um campo magnético é aplicado a um Cristal Líquido, a resposta ao campo magnético vai depender da magnitude e sinal de  $\chi_a$ . Para valores positivos as moléculas orientam-se paralelas ao eixo  $z$  e para valores negativos o alinhamento das moléculas é perpendicular ao eixo  $z$  (plano  $x \times y$ ).

Portanto, do ponto de vista macroscópico, um parâmetro de ordem tensorial  $Q_{\alpha\beta}$ , pode ser definido em termos da função resposta susceptibilidade diamagnética, extraindo-se a parte anisotrópica de  $\chi_{\alpha\beta}$ :

$$Q_{\alpha\beta} = G \left( \chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma} \right) \quad (2.3)$$

O tensor  $Q_{\alpha\beta}$  é um tensor real, simétrico e de traço nulo. A constante de normalização  $G$  é definida convenientemente para ter  $Q_{zz} = 1$ , em um sistema completamente ordenado. Assim, com os eixos  $\alpha$  e  $\beta$  escolhidos convenientemente para diagonalizar o tensor  $Q_{\alpha\beta}$ , o parâmetro de ordem pode ser escrito, na sua forma mais geral, incluindo todas as possíveis simetrias da fase nemática, como:

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(Q_1 + Q_2) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

## 2.2 Teoria Elástica Contínua

Em um nemático ideal, as moléculas estão alinhadas ao longo de uma direção preferencial  $\vec{n}(r)$ . Porém em circunstâncias reais a conformação observada não é uniforme, devido a efeitos de campos externos e de condições de contorno nas superfícies. Ocorrem então deformações ou distorções no alinhamento das moléculas, ou seja, o parâmetro de ordem  $Q_{\alpha\beta}$  varia de um ponto para outro.

Nas situações mais usuais, as variações de  $Q_{\alpha\beta}$  ocorrem em distâncias maiores que as dimensões moleculares, de modo que podemos considerar o meio como um contínuo, sem descontinuidade na função  $Q_{\alpha\beta}$ . Isto significa que se introduzirmos uma distorção em uma molécula essa distorção se propaga a distâncias muito maiores que as dimensões moleculares. Tipicamente essas distorções propagam-se até distâncias de  $1 \mu m$ , e as dimensões moleculares são da ordem de  $20 \text{ \AA}$ . Portanto podemos descrever o meio nemático como um meio contínuo, sem considerar os detalhes da estrutura na escala microscópica (molecular). Para construir uma teoria elástica devemos expressar uma densidade de energia livre em termos de  $Q_{\alpha\beta}$  e de suas derivadas, e nesse processo utiliza-se cálculo variacional.

O estado distorcido passa a ser descrito em termos de um campo vetorial  $\vec{n}(\mathbf{r})$ , que é proporcional a  $Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ , e que a princípio não tem orientação preferencial no espaço, a não ser que seja imposta uma condição de contorno (superfície). No entanto, deve-se respeitar as propriedades de simetria do meio, ou seja,  $\vec{n}(\mathbf{r})$  é um vetor unitário onde os sentidos ( $\vec{n}$  e  $-\vec{n}$ ) são equivalentes, considerando então apenas os termos de ordem quadrática da expansão, o que resulta nos termos da forma  $(dn_\alpha/dx_\beta)^2$ . Desta maneira estes termos podem ser considerados como o parâmetro de distorção onde o sistema distorcido representa um estado de energia mais alto que o estado fundamental.

Em analogia com os sistema massa-mola, associa-se a cada distorção uma constante elástica que quantifica a intensidade da distorção. Pode-se identificar três tipos básicos de deformações, chamadas de *splay*, *twist* e *bend*. Dessa forma para uma Cristal Líquido nemático uniaxial, a densidade de energia associada a distorções do diretor é dada por [12]:

$$f_d = \frac{1}{2}K_{11}[\nabla \cdot \vec{n}]^2 + K_{22}[\vec{n} \cdot \nabla \cdot \vec{n}]^2 + K_{33}[\vec{n} \times \nabla \times \vec{n}]^2. \quad (2.5)$$

Na presença de campos externos (magnéticos ou elétricos), são acrescentados a equação 2.5 termos relacionados com a contribuição destes campos para a densidade de energia, sendo  $f_m$  e  $f_e$  as densidades de energia devido ao campo magnético e ao campo elétrico, respectivamente. Estas densidades de energia contribuem com sinal negativo, pois tendem a diminuir a energia do sistema, pelo fato dos campos externos produzirem o alinhamento do diretor no meio.

$$f_m = -\chi_a[\vec{H} \cdot \vec{n}] \quad (2.6)$$

$$f_e = -\frac{1}{4\pi} \Delta \varepsilon [\vec{E} \cdot \vec{n}] \quad (2.7)$$

Desta forma, a densidade de energia do sistema, na presença de campos externos é escrita como:

$$f = f_d + f_m + f_e \quad (2.8)$$

e a energia livre é dada por:

$$F = \int_{\tau} f d\tau \quad (2.9)$$

As equações (2.8) e (2.9)<sup>1</sup> representam as equações fundamentais da teoria elástica do contínuo para cristais líquidos [13, 14].

## 2.3 Relações Fenomenológicas de Onsager

No estudo da termodinâmica de processos irreversíveis, é necessário definir certas quantidades que descrevam esses processos de forma apropriada. Esses parâmetros são basicamente de dois tipos: um que descreve a “força” que produz o processo e outro que descreve a resposta à essa força. Cabe salientar que o termo “força” não possui ligação com a força newtoniana. Essas “forças” são, por exemplo, um gradiente de temperatura, um gradiente de pressão, um gradiente de concentração ou um gradiente de potencial químico. As respostas à essas “forças” são certos fenômenos irreversíveis, como fluxo de calor ou fluxo de massa. De uma forma geral, qualquer “força” pode causar um “fluxo”. Representando as “forças” por  $X_i$  e os “fluxos” por  $J_i$ , onde  $(i = 1, 2, 3, \dots, n)$ , um fenômeno irreversível pode ser expresso pela relação fenomenológica:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (2.10)$$

onde os coeficientes  $L_{ik}$  são denominados coeficientes fenomenológicos. A matriz desses coeficientes é simétrica, isto é:  $L_{ik} = L_{ki}$ . Essas identidades são denominadas relações recíprocas de Onsager [15].

Do ponto de vista da termodinâmica de processos irreversíveis, os fluxos são consequências de “forças” aplicadas. Um desses fluxos é expresso pela variação temporal do parâmetro de ordem  $Q_{\alpha\beta}$ , ou seja:

$$R_{\alpha\beta} = \frac{\delta Q_{\alpha\beta}}{\delta t} \quad (2.11)$$

na qual  $\delta/\delta t$  representa a variação sobre uma linha de fluxo em relação ao restante do fluido. Considerando  $Q_{\alpha\beta}$  como quantidade infinitesimal de primeira ordem, a diferença

---

<sup>1</sup>onde  $\tau$  representa o volume pela qual esta densidade de energia esta atravessando.

entre  $\delta/\delta t$  e a derivada parcial é desprezível. Logo,

$$R_{\alpha\beta} = \frac{\partial Q_{\alpha\beta}}{\partial t} \quad (2.12)$$

Um outro grupo importante de fluxos é o tensor de fluxo hidrodinâmico dado por:

$$e_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} \right) \quad (2.13)$$

sendo que um fluido incompressível  $e_{\alpha\beta} = 0$ .

A força  $\phi_{\alpha\beta}$  associada a  $Q_{\alpha\beta}$  é obtida diretamente da expressão da energia livre:

$$\phi_{\alpha\beta} = -\frac{\delta F}{\delta Q_{\alpha\beta}} = -A(T)Q_{\alpha\beta} \quad (2.14)$$

na qual  $A(T)$  é um coeficiente numérico dependente da temperatura previsto na teoria de Landau-de Gennes [13]. A força associada à  $e_{\alpha\beta}$  é  $1/2\sigma_{\alpha\beta}$ , onde  $\sigma_{\alpha\beta}$  representa o tensor de força viscosa.

A partir disso, pode-se construir um conjunto de equações fenomenológicas [15] relacionando fluxos e forças. A forma mais geral dessas equações, levando em conta a invariância rotacional e as relações de Onsager, é:

$$\frac{1}{2}\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\eta e_{\alpha\beta} + vR_{\alpha\beta} \quad (2.15)$$

$$\phi_{\alpha\beta} = ve_{\alpha\beta} + \mu R_{\alpha\beta} \quad (2.16)$$

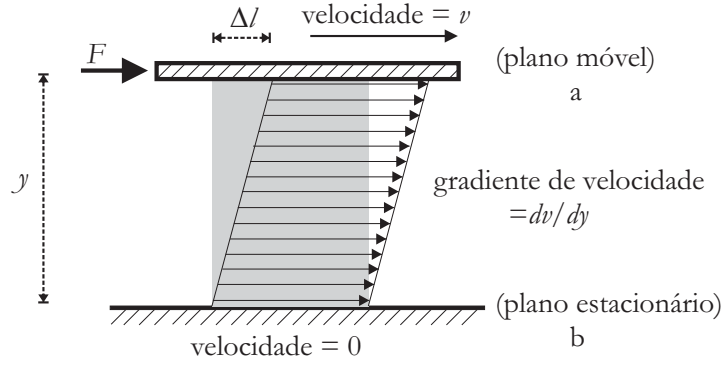
Em relação às dimensões das grandezas, percebe-se que  $R_{\alpha\beta}$  e  $e_{\alpha\beta}$  possuem dimensão de frequência, pois  $Q$  é adimensional. As grandezas  $\phi$ ,  $\sigma$  e conseqüentemente  $A(T)$  possuem dimensão de pressão e os coeficientes  $\eta$ ,  $\mu$  e  $v$  possuem dimensão de viscosidade.

## 2.4 Difusão de ordem por fluxo: descrição fenomenológica.

Os fundamentos do modelo de um meio contínuo para cristal líquido datam de 1920 com Oseen [16] e Zöcher [17] que desenvolveram a teoria estática. Mais tarde, Franck [12] apresentou a teoria de curvatura elástica. A teoria dinâmica foi elaborada por Anzelius [18] e Oseen [16], mas as leis de conservação e as equações descrevendo o comportamento mecânico do estado nemático deve-se à Ericksen e Leslie [19, 20]. Assim, a dinâmica da fase nemática de um cristal líquido tem sido bem descrita a partir da teoria do contínuo de Ericksen, Leslie e Parodi, também conhecida como ELP [21]. A teoria ELP é, essencialmente, um modelo macroscópico, baseado na mecânica clássica, que analisa o acoplamento

entre os movimentos translacionais e os orientacionais num fluxo de um fluido orientado. Este fluido pode ser um cristal líquido nemático.

Nesta seção será descrito um modelo na qual orientação é induzida por fluxo em um cristal líquido nemático. Para tal, consideraremos o movimento de uma placa plana sobre uma camada de um cristal líquido na fase nemática. A placa se move com sua normal sempre perpendicular à direção da velocidade. O sistema de referência do laboratório é definido com o eixo  $y$  paralelo à normal da placa.



**Figura 2.1:** Placa de vidro movimentando-se sobre uma camada de um cristal líquido depositado sobre um plano estacionário.

A velocidade da placa é definida como:  $\vec{v} = v\hat{i}$  onde  $\hat{i}$  é a direção perpendicular à normal da superfície da placa. Ao se mover, ela gera um gradiente de velocidade  $\partial v_\alpha/\partial y_\beta + \partial v_\beta/\partial y_\alpha$  no interior da amostra. Ao cessar o movimento, o gradiente de velocidade torna-se nulo, mas a ordem local, nesse instante, é não uniforme.

O estado de equilíbrio pode ser obtido a partir do mínimo de energia livre em relação ao parâmetro de ordem numa dada temperatura e pressão. Usando as relações 2.14, 2.15 e 2.16 vemos que:

$$\frac{\partial F}{\partial Q_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2}v \left( \frac{\partial v_\alpha}{\partial y_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial y_\alpha} \right) + \mu \frac{dQ_{\alpha\beta}}{dt} \quad (2.17)$$

Tomando o instante inicial ( $t = 0$ ) como sendo o instante em que a placa cessou seu movimento podemos afirmar que, a partir desse instante, o gradiente de velocidades no interior da amostra será nulo, assim,  $e_{\alpha\beta} = 0$ . Porém, há a propagação da ordem criada num instante anterior a  $t = 0$ . A relação (2.17) fica:

$$\frac{\partial F}{\partial Q_{\alpha\beta}} = \mu \frac{d}{dt} Q(y) \quad (2.18)$$

onde  $\partial F/\partial Q_{\alpha\beta}$  é uma derivada funcional. Com a equação 2.18 buscamos a função  $Q(y)$  que maximiza a ação (ou minimiza a energia livre) entre dois instantes de tempo. Numa temperatura fixa  $T$ , a energia livre será uma função do parâmetro de ordem escalar,



$Q_{\alpha\beta}(y, t)$ , e de seu gradiente:

$$\dot{Q}_{\alpha\beta}(y, t) = \frac{\partial}{\partial y} Q_{\alpha\beta}(y, t) \quad (2.19)$$

Escrevendo a integral de ação como:

$$F = \int_{y_1=0}^{y_2=\xi} Q(Q_{\alpha\beta}(y), \dot{Q}_{\alpha\beta}(y)) dy \quad (2.20)$$

$\xi$  corresponde a uma dimensão típica do fenômeno. Utilizando as condições de contorno:  $\bar{Q}_1 = Q_1$  próximo da placa ( $y_1 = 0$ ) e  $\bar{Q}_2 = 0$  distante da placa ( $y_2 = \xi$ ), onde  $\bar{Q}_1$  e  $\bar{Q}_2$  são os valores que minimizam a ação na parametrização da função  $Q(y)$ , obtemos o valor de  $Q(y, t)$  que é solução da equação de Euler- Lagrange [22] com  $\dot{Q}(y, t) = \partial Q(y, t)/\partial y$ .

Usando o formalismo de Ginzburg-Landau [23] para a energia livre, ou seja, escrevendo a energia livre como função do parâmetro de ordem e de seu gradiente, no caso unidimensional, obtemos:

$$F = F_0 + \frac{1}{2}AQ_{\alpha\beta}^2 + \frac{1}{4}BQ_{\alpha\beta}^4 + \frac{1}{2}C \left( \frac{\partial Q_{\alpha\beta}}{\partial y} \right)^2 \quad (2.21)$$

onde  $B$  e  $C$ , são constantes positivas e  $Q$  o parâmetro de ordem escalar. Da teoria de Landau temos que  $A = a(T - T^*)^\gamma$ , na qual  $T$  representa a temperatura absoluta da amostra e  $T^*$  é uma temperatura próxima a transição entre a fase nemática e a isotrópica. De acordo com a teoria de campo média as constantes  $a = \gamma = 1$ .

Vamos supor que, antes do cisalhamento o nemático não está em uma configuração de alinhamento planar, deste modo podemos, como uma primeira aproximação, supor que em 2.21 os termos dependentes do parâmetro de ordem são muito pequenos, próximos de zero. Desta forma temos:

$$F = \frac{1}{2}C \left( \frac{\partial Q_{\alpha\beta}}{\partial y} \right)^2 \quad (2.22)$$

Usando a expressão 2.4 na 2.18 e considerando que, na ausência de alinhamento planar,  $\partial F/\partial Q_{\alpha\beta} \approx 0$ , obtemos:

$$\frac{\partial Q_{\alpha\beta}(y, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 Q_{\alpha\beta}(y, t)}{\partial y^2} \quad (2.23)$$

que representa uma equação de difusão para  $Q_{\alpha\beta}(y, t)$ , onde  $D = C/\mu$  é análogo ao coeficiente de difusão [23] com dimensão  $[L^2]/T$ . Utilizando as unidades no c.g.s,  $D$  é expresso em  $[cm]^2/s$ . A partir da equação 2.23 podemos descrever o processo de difusão do parâmetro de ordem,  $Q_{\alpha\beta}$ , no tempo e no espaço. A equação 2.18 está escrita para o caso unidimensional; difusão de ordem na direção  $y$ .

Expandindo  $Q_{\alpha\beta}(y, t)$  como uma integral de Fourier em relação às coordenadas:

$$Q_{\alpha\beta}(y, t) = \int Q_y(t) e^{iky} dk \quad (2.24)$$

onde os coeficientes da expansão são dados por:

$$Q_y(t) = \frac{1}{2\pi} \int Q_{\alpha\beta}(y', t) e^{-iky'} dy' \quad (2.25)$$

Substituindo em temos:

$$\frac{\partial Q_y(t)}{\partial t} + Dk^2 Q_y(t) = 0 \quad (2.26)$$

cuja solução é:

$$Q_y(t) = Q_{oy} e^{-Dk^2 t} \quad (2.27)$$

Usando 2.27 em 2.4 temos:

$$Q(y, t) = \int Q_{oy} e^{-Dk^2 t} e^{iky} dk \quad (2.28)$$

onde:

$$Q_{oy} = \frac{1}{2\pi} \int Q_o(y') e^{-iky'} dy' \quad (2.29)$$

Assim:

$$Q(y, t) = \frac{1}{2\pi} \int \int Q_o(y') e^{ik(y-y')} e^{-Dk^2 t} dz' dk \quad (2.30)$$

Tomando somente a parte real da expressão acima temos:

$$Q(y, t) = \frac{1}{2} \int \int Q_o(y') \cos[k(y-y')] e^{-Dk^2 t} dz' dk \quad (2.31)$$

$$Q(y, t) = \frac{1}{2} \int \int Q_o(y') \sqrt{\frac{\pi}{Dt}} e^{-\frac{(y-y')^2}{4Dt}} dz' \quad (2.32)$$

$$Q(y, t) = \sqrt{\frac{1}{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} Q_o(y') e^{-\frac{(y-y')^2}{4Dt}} dz' \quad (2.33)$$

que é a solução da equação de difusão de 2.23.

Em 2.33,  $Q_o(y')$  é a função de distribuição do parâmetro de ordem no instante inicial ( $t = 0$ ). Essa função nos dá uma ideia aproximada da distribuição espacial do ordenamento, representado por  $Q_{\alpha\beta}$  quando cessa o movimento da placa. Essa função  $Q_o(y')$  deve apresentar um máximo em  $y' = 0$  e tender a zero quando  $y' \rightarrow \infty$ . Nesse ponto, consideraremos uma distribuição do tipo gaussiana para a função  $Q_o(y')$ , ou seja, uma função do tipo:

$$Q_o(y') = Q_o e^{\left(\frac{y'}{l}\right)^2} \quad (2.34)$$

onde  $l$  é um comprimento característico do problema (e não o comprimento de correlação).

O fato que nos leva a considerar esse tipo de solução para a distribuição inicial  $Q_o$  é a similaridade que esta apresenta com a função exponencial nos limites  $y' \rightarrow 0$  e  $y' \rightarrow \infty$ .

Usando a equação 2.34 em 2.33 obtemos:

$$Q(y, t) = \frac{Q_o l}{\sqrt{4Dt + l^2}} e^{\left[-\frac{(y)^2}{(4Dt + l^2)}\right]} \quad (2.35)$$

que é solução da equação de difusão 2.23. Para eliminar a dependência espacial da função  $Q(y, t)$  integra-se essa função ao longo da direção  $y$ . Dessa forma, estamos somando todas as contribuições referentes a cada ponto do espaço (em nosso caso a direção  $y$ ) num dado instante de tempo. O problema em questão é um problema dinâmico, onde há uma difusão de ordem através da amostra, induzido pelas forças de cisalhamento.

# Capítulo 3

## Reologia

Reologia é a ciência que descreve a deformação de um corpo sobre a influência de uma tensão. “Corpos” neste contexto podem ser todos os sólidos, líquidos e gases. Sólidos ideais deformam elasticamente. A energia requerida para a deformação é totalmente recuperada quando a tensão é removida. Fluidos ideais assim como os líquidos e gases deformam irreversivelmente – eles fluem. A energia requerida para a deformação é dissipada dentro do fluido sob a forma de calor e não pode ser recuperada simplesmente removendo a tensão. Neste capítulo o conceito de viscosidade dinâmica será abordado, a partir do modelo de escoamento Newtoniano. Sua classificação frente a correlação entre a tensão e a taxa de cisalhamento também será objeto de discussão.

### 3.1 Viscosidade Dinâmica

A viscosidade desempenha nos fluidos o mesmo papel que o atrito nos sólidos, isto é, as forças de coesão entre moléculas relativamente juntas. Este conceito é encontrado em problemas de escoamento de fluidos e tratado como uma medida da resistência que um fluido oferece a uma força de cisalhamento aplicada. Dentro deste contexto, um eventual aumento da temperatura do sistema, faz crescer a energia cinética média das moléculas, o que faz diminuir o intervalo de tempo que as moléculas passam junto de suas vizinhas, tornando as forças intermoleculares menos efetivas, e assim, diminuindo a viscosidade.

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

Em um fluido 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 fluido, não pudesse ser transmitida para as suas camadas mais internas.

Entretanto, ao passar de uma camada do fluido para outra, as moléculas se chocam transferindo *momentum*, pois saem de uma camada que tem uma certa velocidade de arraste e chegam a outra com velocidade de arraste diferente. O resultado final da passagem ao acaso das moléculas entre as camadas do fluido é diminuir a velocidade média das moléculas das camadas que se movem mais rapidamente e aumentar a das camadas que se movem mais lentamente(ver figura 3.1).

No caso de duas placas planas e paralelas, separadas por uma camada de um fluido viscoso, ao aplicarmos uma força a placa superior (cisalhamento), a experiência nos mostra que esta será acelerada até atingir a velocidade terminal ou máxima. Se a intensidade da força aplicada for duplicada, por exemplo, a velocidade máxima também duplica. A velocidade máxima é proporcional à força aplicada. De acordo com Newton devemos 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 causa a viscosidade no líquido ( $\eta$ ). A taxa de mudança de velocidade no fluxo é dada por  $dv/dy$ , onde  $y$  representa a distância entre os planos  $a$  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 tempo derivativo da tensão causada por uma tensão de cisalhamento atuando sobre a camada laminar de líquido.

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dl}{dy} = \frac{dl}{dt} = \frac{dv}{dy} \quad (3.1)$$

A partir das observações realizadas com o experimento das placas, por volta de 1840 por Poiseuille e Stokes [24,25], mostraram que para certos fluidos, a taxa de fluxo viscoso é proporcional à tensão de cisalhamento, deste modo, a seguinte relação é uma constante:

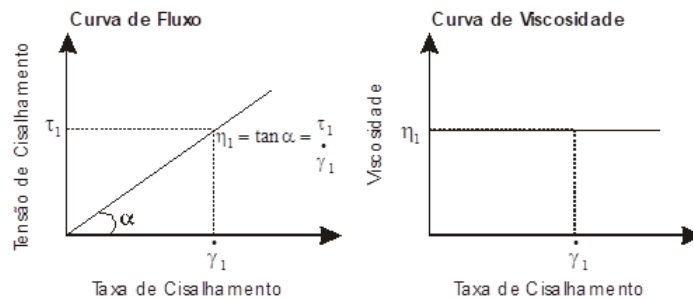
$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} \quad (3.2)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade dinâmica do fluido e sua unidade de medida é o *m.Pa.s*.

Para um fluido ideal, o gráfico equivalente desta equação consiste de uma linha reta partindo da origem, com inclinação positiva formando um ângulo  $\alpha$  com a horizontal (ver figura 3.1). Qualquer ponto desta linha, conhecida como “curva de fluxo”, define um par de valores para  $\tau$  e  $\dot{\gamma}$ . Dividindo um pelo outro temos um valor de  $\eta$ . Este valor pode então ser definido como a tangente do ângulo  $\alpha$ . Devido à curva de fluxo, para um líquido

ideal ser linear, a razão de todos os pares de valores  $\tau$  e  $\dot{\gamma}$  pertencentes a esta linha são constantes. Deste modo  $\eta$  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  $\eta$  versus a taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ , também conhecido como “curva de viscosidade”. Nele – como é mostrado na figura 3.1 – podemos visualizar de forma direta o comportamento da viscosidade em função da variação da taxa de cisalhamento. São exemplos de fluidos que apresentam tais características reológicas os óleos minerais, betumem, melado, etc.



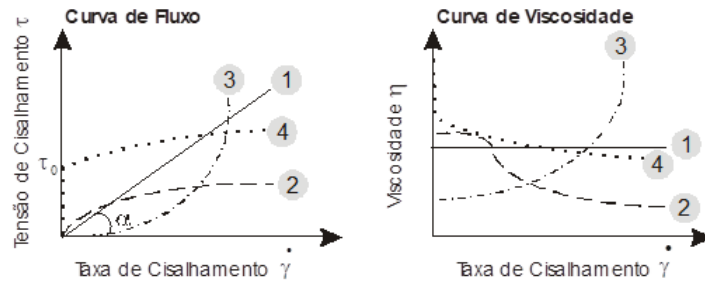
**Figura 3.1:** Curvas de fluxo e de viscosidade para um líquido Newtoniano. [26]

## 3.2 Fluidos não-Newtonianos

Depois da Primeira Guerra Mundial, surgiram evidências experimentais de que a equação 3.2 não podia ser generalizada para todos os fluidos. As pesquisas de dois Americanos, Bingham e Green [27], sobre o fluxo de tintas a óleo, e de alguns pesquisadores alemães sobre o fluxo de suspensões coloidais [28], mostraram a existência de uma classe de fluidos que exibem uma viscosidade dependente da taxa de cisalhamento. 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  $\tau$  pode ser representada por uma expressão que se assemelha com a equação 3.2. [28]

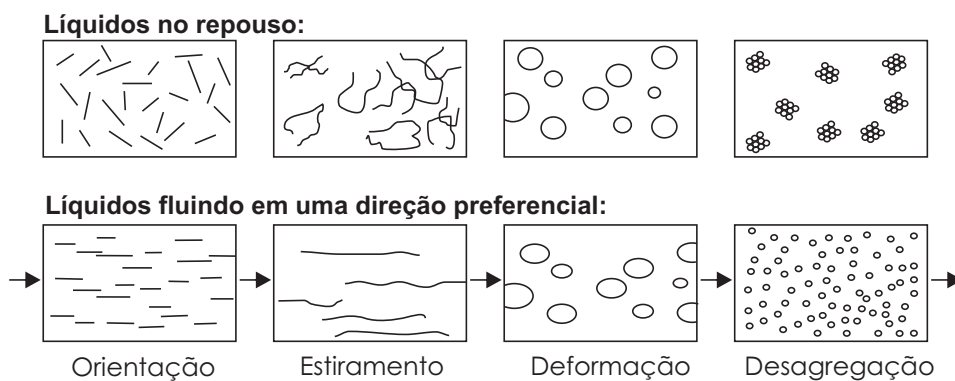
$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta_{ap}} \quad (3.3)$$

onde o fator de proporcionalidade é agora uma viscosidade aparente ( $\eta_{ap}$ ), e ele é constante somente para este valor de  $\dot{\gamma}$ . Existem vários tipos de fluidos não-Newtonianos, os principais são o pseudoplástico, o plástico, o tixotrópico e o reopéxico (figura 3.2) [26].



**Figura 3.2:** Vários tipos de comportamento de fluxo: (1) Newtoniano, (2) pseudoplástico, (3) dilatante e (4) plástico. [26]

Os fluidos que apresentam fluxo pseudoplásticos sofrem uma diminuição da viscosidade toda vez que a taxa de cisalhamento é aumentada (curva 2 - figura 3.2). 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) [26] 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 destacarmos algumas prováveis razões para o efeito de diluição de cisalhamento (figura 3.3).



**Figura 3.3:** Dispersões em repouso e em fluxo produzido por uma tensão de cisalhamento. [26]

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 exhibe uma ordem interna irregular e, conseqüentemente, é caracterizada

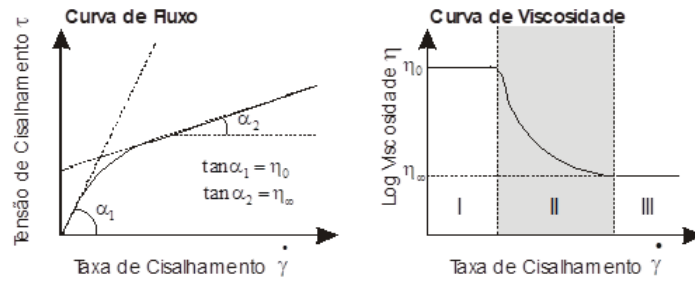
por uma resistência interna de intensidade considerável em oposição ao fluxo, isto é, pela viscosidade.

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 deformar adquirindo a forma de um elipsoide, isto é, diminuir o diâmetro por mais tempo. O cisalhamento pode também induzir à quebra das protuberâncias irregulares existentes em agregados de partículas, ajudando com que as partículas desagregadas fluam mais rapidamente através de uma dada tensão de cisalhamento.

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

Devemos ainda mencionar que a diluição de cisalhamento (ou comportamento de fluxo pseudoplástico destes líquidos) não é uniforme sobre todos os domínios de taxas de cisalhamento: para baixas taxas de cisalhamento o movimento Browniano conserva as moléculas ao acaso não aceitando os efeitos iniciais de orientação, e faz com que os fluidos pseudoplásticos apresentem um comportamento similar ao Newtoniano, possuindo uma dada viscosidade  $\eta_0$  independente da taxa de cisalhamento – comumente chamada de “viscosidade de cisalhamento zero”. Para altas taxas de cisalhamento a orientação molecular (ou de partícula) pelo cisalhamento excede o efeito de desorganização do movimento Browniano e a viscosidade tende a aproximar-se assintoticamente de um nível finito constante  $\eta_\infty$  – comumente chamada de “viscosidade de cisalhamento 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 platos Newtonianos (figura 3.4).





**Figura 3.4:** Dependência da taxa de cisalhamento dos fluidos pseudoplásticos. I → Primeiro platô Newtoniano: A viscosidade  $\eta_0$  não depende da taxa de cisalhamento. II → Nesta região a viscosidade diminui como resultado da orientação das partículas. III → Segundo platô Newtoniano: A viscosidade  $\eta_\infty$  permanece constante independente de um aumento adicional de taxa de cisalhamento. [26]

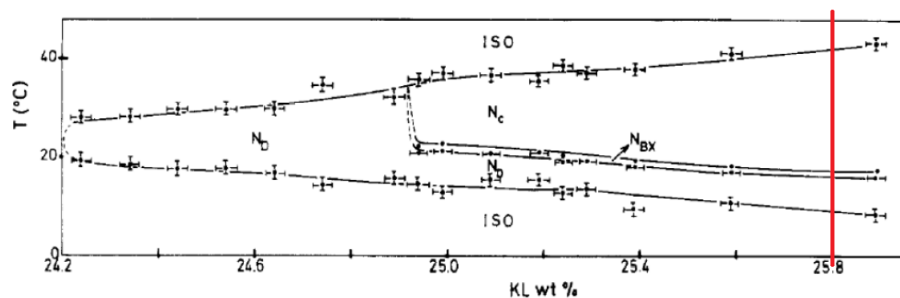
# Capítulo 4

## Materiais e Métodos

Neste capítulo é apresentada a metodologia empregada na obtenção dos resultados experimentais deste trabalho. Iniciamos tratando das amostras utilizadas, e sua caracterização, na sequência abordamos a técnica do processamento de imagem digital. Por último são discutidas as técnicas de reologia rotacional e reologia óptica.

### 4.1 Preparação das amostras

As amostras de cristal líquido liotrópico (CLL) foram preparadas a partir da mistura de Laurato de Potássio (KL), Decanol (DeOH) e Água Deuterada ( $D_2O$ ). O surfactante Laurato de Potássio (KL) foi sintetizado em nosso laboratório a partir da neutralização do ácido láurico (Sigma) por hidróxido de potássio (Merk) em meio etílico. O produto da reação foi recristalizado em acetona a baixa temperatura, depois recristalizado em etanol aquecido, filtrado e secado a vácuo para fins de purificação. O cosurfactante DeOH, e o solvente  $D_2O$ , foram adquiridos com grau de pureza elevado (Sigma). As amostras foram preparadas seguindo a proporção de: 25,8% de KL / 6,24% de DeOH / 67,96% de  $D_2O$ ; estas concentrações percentuais foram obtidas através do diagrama de fases (figura 4.1) proposto por Galerne, et. al. [29]



**Figura 4.1:** Diagrama proposto por Galerne e colaboradores [29] para o sistema liotrópico ternário KL/DeOH/ $D_2O$

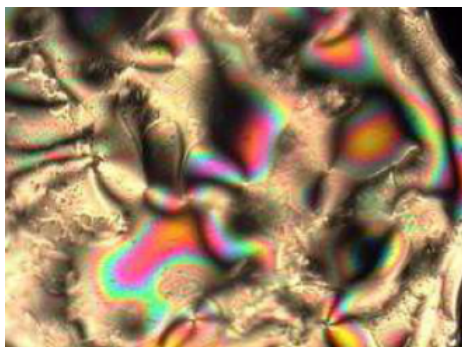
As massas dos componentes foram determinadas fazendo uso de uma balança de precisão Mettler Toledo modelo AT 201, que possui uma precisão de  $\pm 0,01mg$ . Após a realização dos cálculos estequiométricos, os componentes foram pesados em tubos de ensaio (*pyrex*), com tampas de baquelita que possuem proteção de teflon para vedação, obedecendo a seguinte ordem: primeiro é adicionado o surfactante Laurato de Potássio, em seguida o cosurfactante Decanol e por último a Água Deuterada, desta forma, evita-se a evaporação da água e proporciona que todo o DeOH se deposite no fundo do tubo de ensaio. Uma mistura homogênea desses componentes é obtida após vários ciclos de agitação do tipo vórtex e centrifugação a 2400 *rpm*. A fim de estudar o comportamento da amostra com a aplicação de um campo magnético  $\vec{H}$ , adicionou-se também uma porção de 0,5mg de ferro fluido na amostra.

## 4.2 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 de 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.

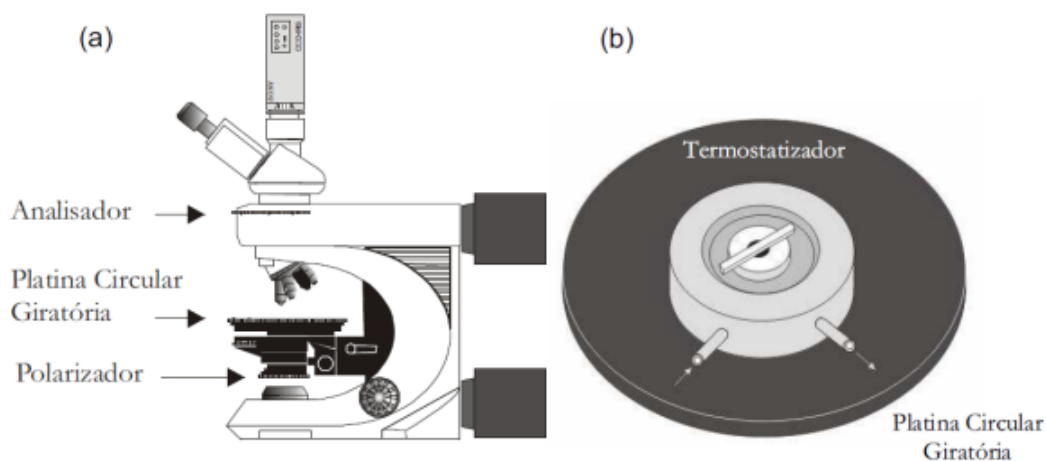
### 4.2.1 Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)

Ao contrário de um líquido isotrópico, quando uma fina camada de cristal líquido é observada entre polarizadores cruzados ela exhibe imagens com padrões variados de cores e formas (defeitos). Os defeitos que aparecem na figura 4.2 são interpretados como a combinação de domínios cujas moléculas/micelas encontram-se orientadas e regiões com uma orientação aleatória. 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 [13].



**Figura 4.2:** Textura exibida por uma fina camada de um cristal líquido nemático observado entre polarizadores cruzados.

O formato destes padrões depende de muitos parâmetros, tais como: espessura das amostras, viscosidade, temperatura, ação de campos externos, etc. Em geral, em uma transição de fase os defeitos sofrem alterações significativas, tendo sua anisotropia relacionada à distribuição de cores e forma dos defeitos. Este fato faz com que a microscopia óptica de luz polarizada seja muito utilizada na identificação e no estudo das diferentes mesofases líquido-cristalinas, através da observação das diferentes texturas que estas fases exibem [13,30,31].



**Figura 4.3:** Representação esquemática do aparato experimental: a) microscópio óptico de luz polarizada acoplado a uma câmera digital; b) termostator. Figura retirada de [32]

O microscópio óptico de luz polarizada difere do microscópio comum por possuir uma platina circular, graduada e giratória, e dois polarizadores - figura 4.3. 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, quase nenhuma luz é transmitida até a ocular, a menos que exista

uma substância opticamente anisotrópica entre o polarizador e o analisador.

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

## 4.2.2 Processamento de Imagem Digital

Do ponto de vista microscópico, em uma transição de fases as moléculas de um cristal líquido tem seus graus de liberdade modificados, e conseqüentemente o padrão de cor e forma das suas texturas é alterado [33]. A técnica de processamento de imagens digitais (PDI) visa associar as modificações na anisotropia da distribuição de cores dos *pixels* que compõe uma textura liquido cristalina, a transições de fases. Neste sentido, as texturas das amostras liquido cristalinas, detectadas por uma câmera CCD, é armazenada diretamente em um computador na resolução de  $1920 \times 1080$  *pixels*. Um programa *Delphi* é utilizado para calcular os momentos estatísticos das imagens [34]. Para tal, considere uma função bidimensional  $b(x, y)$ , que representa a intensidade da cor de um dos canais *RGB* (*red*, *green* e *blue*) de um *pixel* sensível, variando entre 0 e 255. No nosso caso, escolhemos o canal verde (por ser mais sensível) para a análise da textura nemática liotrópica. O momento estatístico de ordem zero das cores de um dado canal, também conhecido como valor médio é dado por:

$$M_0(x, y) = \frac{1}{l_x} \frac{1}{l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} b(x, y) dx dy \quad (4.1)$$

onde  $l_x$  e  $l_y$  são as extensões da imagem bidimensional.

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

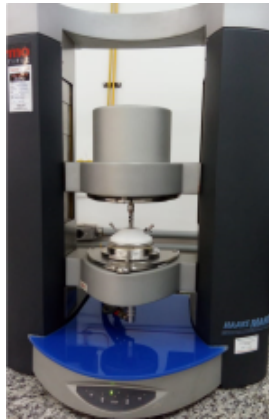
$$M_2(x, y) = \frac{1}{l_x} \frac{1}{l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} [b(x, y) - M_0]^2 dx dy \quad (4.2)$$

A técnica foi originalmente proposta por Montruchio [35,36] para o estudo de transições de fases nemáticas termotrópicas e na sequencia adaptada por Sampaio para a utilização em cristais líquidos liotrópicos [34]. Desde a sua implementação, a referida técnica tem se mostrado poderosa na identificação de transições de fase de cristal líquido. Embora ela não consiga identificar uma determinada mesofase. Ela tem sido utilizada como uma técnica auxiliar na caracterização de mesofases termotrópicas e liotrópicas [37]. Em conjunto, por exemplo, com a técnica de calorimetria diferencial de varredura na identificação da transição entre as mesofases SmA e SmC (Esmética A e Esmética C, respectivamente) [38]. Também tem sido utilizada na identificação dos sinais ópticos da fase biaxial negativa [39],



## 4.3 Reologia rotacional

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



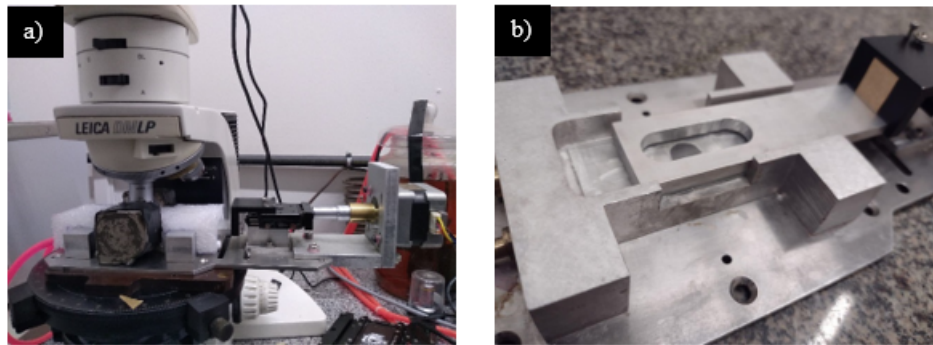
**Figura 4.5:** Reômetro Haake Mars II utilizado nos ensaios reológicos rotacionais e oscilatórios na configuração *cone – plate*.

### 4.3.1 Ensaios rotacionais

Os dados de tensão versus a taxa de cisalhamento, a então chamada **curva de fluxo**, foram obtidos no modo rotacional com controle de tensão de cisalhamento no modo CD, no intervalo de  $0,1$  à  $45\text{ Pa}$  (curva de subida) em estado estacionário a uma temperatura na qual a respectiva amostra encontra-se na fase  $N_C$ , identificada pelas técnicas, de microscopia óptica de luz polarizada e processamento de imagem digital. Nesta configuração a tensão de cisalhamento é aumentada ponto a ponto progressivamente a cada  $120\text{ s}$  a fim de garantir que o estado estacionário seja alcançado em cada ponto antes da coleta do dado. Na sequência, seguindo o mesmo protocolo da curva de subida, a tensão de cisalhamento é reduzida gradualmente (curva de descida). Neste processo, a taxa de cisalhamento é uma consequência da tensão de cisalhamento aplicada. Os valores de viscosidade aparente *versus* a tensão de cisalhamento, a então chamada **curva de viscosidade**, foram calculados por meio da equação 3.2 e à partir da curva de fluxo correspondente.

## 4.4 Reologia óptica

Os ensaios de reologia óptica foram realizados em um protótipo, na qual uma fina camada de amostra líquido cristalina ( $100\ \mu\text{m}$  de espessura) é introduzida por capilaridade entre duas placas de vidro planas e paralelas. Inicialmente a amostra nemática é orientada pela ação de um forte campo magnético alinhado a direção do eixo  $z$  do referencial do laboratório. Este processo, chamado de pré-orientacional, garante que antes do início do cisalhamento as micelas estejam alinhadas na direção do campo magnético (configuração orientacional planar). Na sequência, a placa superior é posta em movimento pela ação de um motor de passo (*Minebea* PM-H005-P2) cuja interface é controlada por uma plataforma de prototipagem eletrônica de hardware livre e de placa única (*Arduino* UNO) (figura 4.6). Durante este processo a placa inferior permanece imóvel. As placas são montados em uma base de alumínio termostatizada, contendo dois *slots* livres no qual dois fortes magnetos de neodímio podem ser acoplados a fim de criar na região da amostra um campo magnético uniforme ( $\sim 1,0T$ ). O controle térmico é realizado por um banho térmico (*BrookField* TC-502), com precisão de  $0,01^\circ\text{C}$ . O protótipo é acoplado e alinhado a um microscópio ótico de luz polarizada *Leica* modelo DMLP, onde através de uma câmera *CCD Full HD* 1080p, responsável por monitorar as texturas líquido cristalinas em tempo real, são obtidas filmagens dos ensaios.



**Figura 4.6:** (a) Aparato experimental confeccionado para a realização de ensaios de reologia óptica. (b) *Close* da região de confinamento e cisalhamento da amostra.



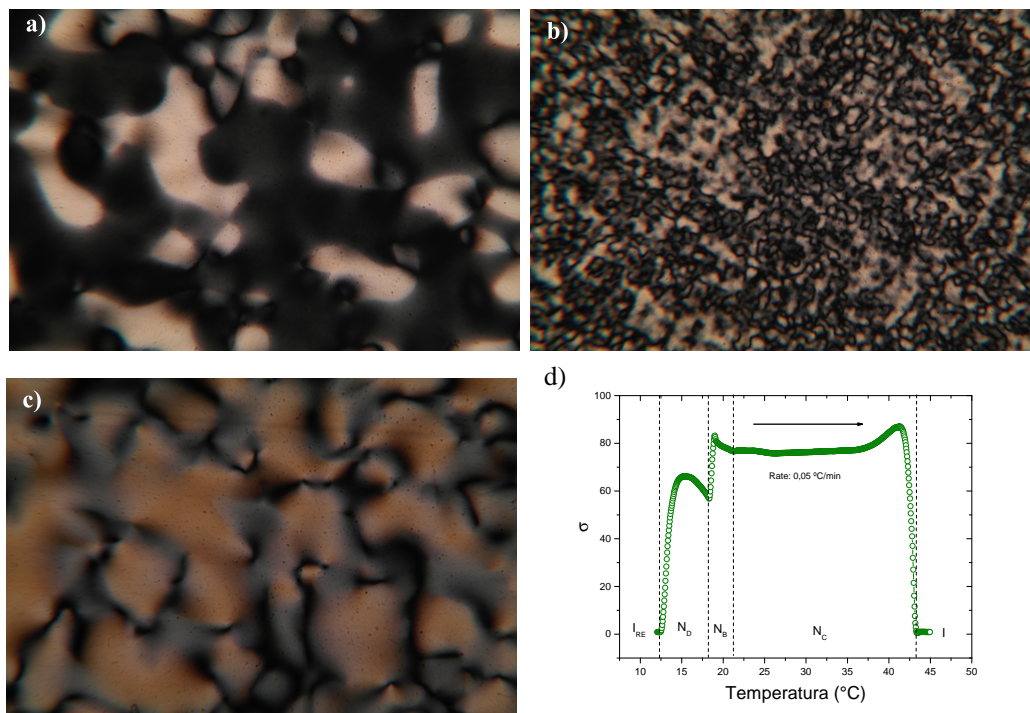
# Capítulo 5

## Resultados e Discussão

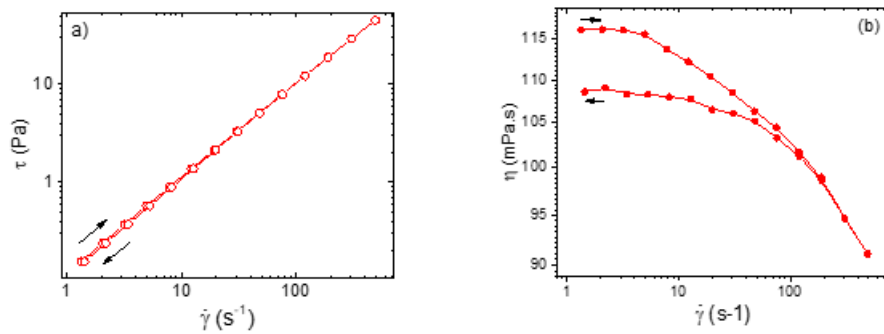
### 5.1 Identificação das mesofases

Após a homogeneização da amostra, o processo de identificação das temperaturas de transição de fases foi realizado utilizando-se as técnicas de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) [13], e processamento de imagem digital (PID). Detalhes relativos à metodologia empregada na referida técnica são encontradas em [34]. Na figura 5.1-a, 5.1-b e 5.1-c são ilustradas algumas texturas exibidas pela amostra. Os valores do desvio quadrático médio ( $\sigma$ ) das diferentes tonalidades de cor destas texturas (canal verde RGB), em função da temperatura durante o ciclo de aquecimento a uma taxa constante de 0,1 °C/min são exibidos na figura 5.1-d. De modo geral, de acordo com a técnica de processamento de imagem digital, as transições de fase tem sido observada nos pontos onde o desvio quadrático médio das diferentes tonalidades de cor das texturas alcança um valor mínimo [34]. Na figura 5.1-d as transições exibidas pela amostra, como função da temperatura, são identificadas por meio de linhas tracejadas.

O comportamento reológico exibido no domínio da mesofase  $N_C$  também foi avaliado. Para tal finalidade foi utilizado um reômetro Haake Mars II acoplado a um sensor de cisalhamento (*spindle*) CP 60/1 Ti. Os valores da viscosidade dinâmica ( $\eta$ ) obtidos como função do aumento da taxa de cisalhamento são ilustrados na figura 5.2. A então chamada curva de viscosidade foi realizada do regime de baixas ( $\dot{\gamma} < 10,0s^{-1}$ ) à elevadas taxas de cisalhamento ( $\dot{\gamma} < 100,0s^{-1}$ ). Para a pequena variação nos valores de viscosidade exibidos, o comportamento reológico pode ser classificado como fracamente não Newtoniano.



**Figura 5.1:** Texturas nemáticas liotrópicas obtidas com a técnica de Microscopia Óptica de Luz Polarizada – MOLP: (a) mesofase nemática discótica  $N_D$ ; (b) mesofase nemática biaxial  $N_B$ ; (c) mesofase nemática calamítica -  $N_C$ ; (d) Desvio quadrático médio das diferentes tonalidades de cor das texturas (RGB, canal verde). As temperaturas de transição de fases são ilustradas por meio de linhas tracejadas.



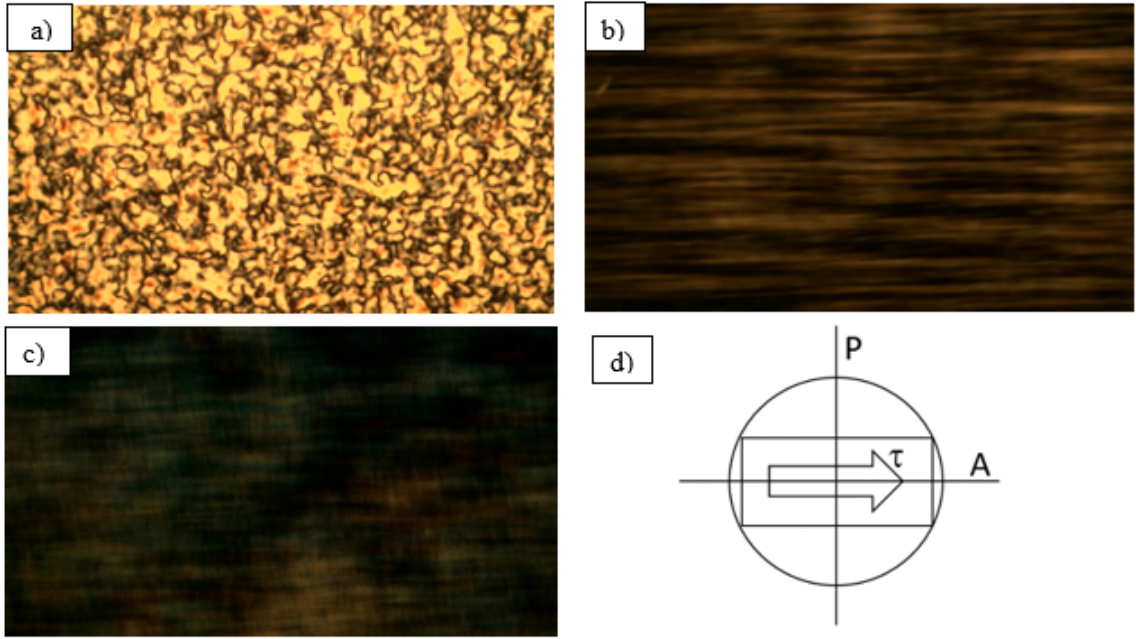
**Figura 5.2:** a) Curva de fluxo e (b) curva de viscosidade exibida pela amostra na temperatura de 25,0 °C, no domínio da mesofase  $N_C$ .

## 5.2 A influência das forças de cisalhamento na orientação da amostra.

Com o intuito de verificar se as forças de cisalhamento podem modificar a configuração orientacional do meio nemático, o aparato contendo a amostra nemática foi montado sobre a platina do microscópio. O porta amostra foi posicionado com seu eixo maior alinhado a  $45^\circ$  de um dos polarizadores do microscópio (analisador). A textura exibida pela amostra nestas condições é ilustrada na figura 5.3-a.

Após o repouso, a placa superior foi posta em movimento de translação, com velocidade constante de aproximadamente  $5\text{mm/s}$ , impulsionada por um motor de passo. Como consequência, o volume da amostra experimentou uma tensão de cisalhamento ( $\vec{\tau}$ ) e uma taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ). Durante o cisalhamento a textura *shirilen*, repleta de defeitos, rapidamente se transformou em uma imagem escura e com menos defeitos (figura 5.3-b). Os defeitos lembram estrias. Este estriamento da textura é decorrente das mudanças na birrefringência local da amostra e torna evidente a existência de linhas de escoamento ao longo do volume. Estas linhas de escoamento são paralelas a direção de  $\vec{\tau}$  (figura 5.3-d) e são condizentes a um escoamento laminar. Imediatamente após a placa superior alcançar o repouso (figura 5.3-c) o estriamento desaparece e a textura assume uma nova coloração mais escura e com menos defeitos. A coloração escura da nova textura é um indicativo de que os raios luminosos ordinário e extraordinário que emanam da amostra estão sofrendo interferência destrutiva. Este resultado sugere que as micelas foram influenciadas pelas linhas de escoamento, ganhando orientação e assumindo uma configuração de alinhamento planar.

É importante destacar que um cristal líquido nemático, em uma configuração de alinhamento planar, se comporta como um mineral uniaxial e exibe **pleocroísmo**, ou seja, nele a absorção da luz é uma propriedade direcional. Em um nemático calamítico a direção do eixo ótico coincide com a direção de orientação média das micelas (diretor  $\vec{n}$ ). Quando  $\vec{n}$  for configurado paralelamente a um dos polarizadores a coloração da textura será escura, agora se a amostra for girada de  $45^\circ$  a coloração da textura será modificada para clara.



**Figura 5.3:** Textura do cristal líquido nemático calamítico a) placa superior em repouso; b) placa superior em movimento uniforme com velocidade  $v = 5 \text{ mm/s}$ ; c) imediatamente após a placa superior entrar em repouso novamente; d) orientação da tensão de cisalhamento em relação aos polarizadores.

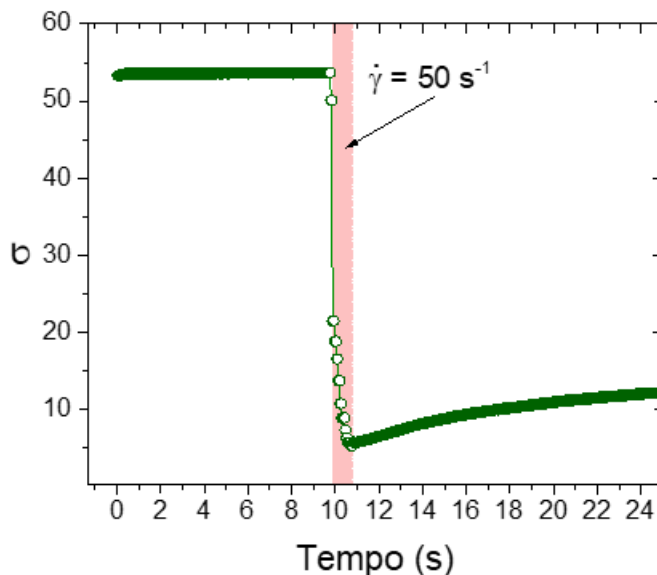
Considerando a espessura da amostra ( $d = 100,0 \mu\text{m}$ ), a velocidade de translação da placa superior  $v = 5,0 \text{ mm/s}$  provoca na amostra uma taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma} = 50,0 \text{ s}^{-1}$ . Na figura 5.2, onde o valor da viscosidade dinâmica da amostra ( $\eta$ ) foi exibida como uma função de  $\dot{\gamma}$ , perceba que para  $\dot{\gamma} = 50,0 \text{ s}^{-1}$  temos  $\eta \approx 105 \text{ m.Pa.s}$ . A partir destes valores e considerando a equação de Newton da viscosidade dinâmica de um fluido, isto é:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (5.1)$$

a magnitude da tensão de cisalhamento experimentada pela amostra pode ser estimada em  $5,5 \text{ Pa}$ .

A técnica de processamento de imagem digital permite que as mudanças de cor e forma dos defeitos possa ser avaliada quantitativamente. Na figura 5.4 é ilustrado o desvio quadrático médio ( $\sigma$ ) das diferentes tonalidades de cor da textura (RGB canal verde) como uma função do tempo, antes, durante e após o cisalhamento. Note que nos segundos iniciais,  $\sigma$  permaneceu constante indicando que a textura nemática não sofreu qualquer modificação neste intervalo de tempo. Na sequência, durante o movimento da placa superior  $\sigma$  diminui expressivamente. É conveniente destacar que de acordo com a técnica de processamento de imagem digital, valores elevados de  $\sigma$  denota que em média a coloração dos *pixels* da imagem esta divergindo muito do valor médio das cores de toda textura. Já valores menores de  $\sigma$  indicam que, na média, existe uma concordância

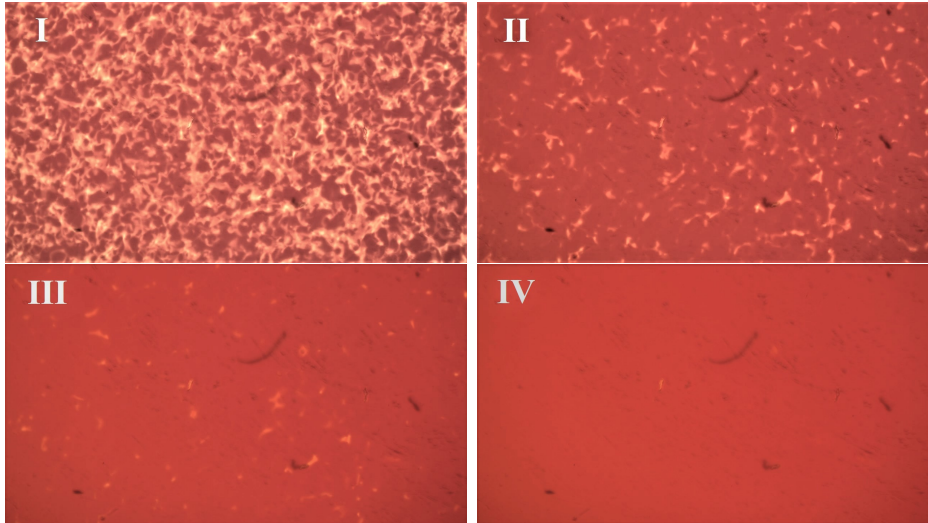
entre o valor médio das cores da coloração dos *pixels* com o valor médio das cores de toda a textura. Este resultado está em consonância com trabalhos recentes da literatura [37], e concorda com a premissa de que a variação nos valores de  $\sigma$  foi provocado pelo cisalhamento.



**Figura 5.4:** Desvio quadrático médio ( $\sigma$ ) das diferentes tonalidades de cor da textura, antes durante e após o cisalhamento imposto pelo movimento da placa superior (*RGB* canal verde).

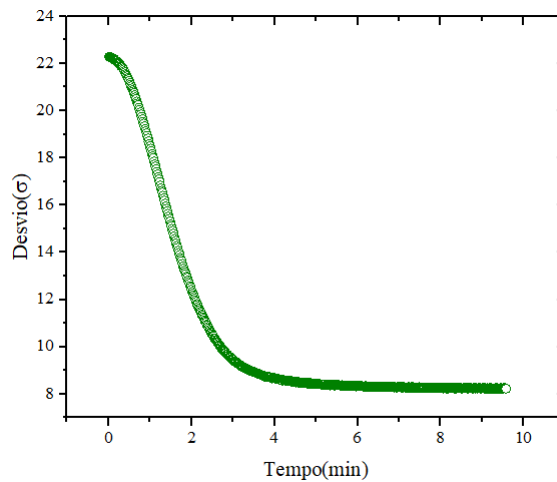
### 5.3 A influência das forças de cisalhamento na orientação da amostra na presença de campo magnético.

Uma característica marcante de um cristal líquido nemático liotrópico reside no fato de que suas micelas são susceptíveis a ação de campo magnético ( $\vec{H}$ ) [13]. Na presença de  $\vec{H}$  elas experimentam um torque que faz com que o diretor da fase adquira uma configuração de alinhamento planar. Na figura 5.5 são ilustradas duas texturas obtidas com uma amostra nemática calamítica na ausência e na presença de um forte campo magnético de 1 T. As imagens foram obtidas com o porta amostra girado de  $45^\circ$  em relação ao eixo do polarizador. Na figura 5.5-a percebemos a existência de defeitos, indicando que a amostra nemática não encontra-se em uma configuração de alinhamento planar. Já na figura 5.5-b os defeitos característicos da fase desapareceram completamente em decorrência do alinhamento planar do diretor graças da ação do forte campo magnético. Diferentemente da figura 5.3-c a textura exibida na figura 5.5-b apresenta a prevalência de tons claros. Isso ocorre graças ao policróismo do meio calamítico.



**Figura 5.5:** I: Textura nemática calamítica exibida por uma amostra não orientada; II  $\rightarrow$  III: textura nemática calamítica exibida por uma amostra sendo orientada pela ação de um forte campo magnético  $H = 1 T$ ; IV: textura completamente orientada;

O comportamento do desvio quadrático médio das diferentes tonalidades de cor das texturas exibidas pela amostra, como função do tempo em que o campo magnético aplicado na amostra é ilustrado na figura 5.6. Note que para  $t = 0$ ,  $\sigma$  tem um valor elevado devido a existência de defeitos na textura. A partir de então os valores de sigma diminuem com o tempo, convergindo assintoticamente para um valor praticamente constante a medida que os defeitos da textura vão desaparecendo como uma do ganho de orientação das micelas.



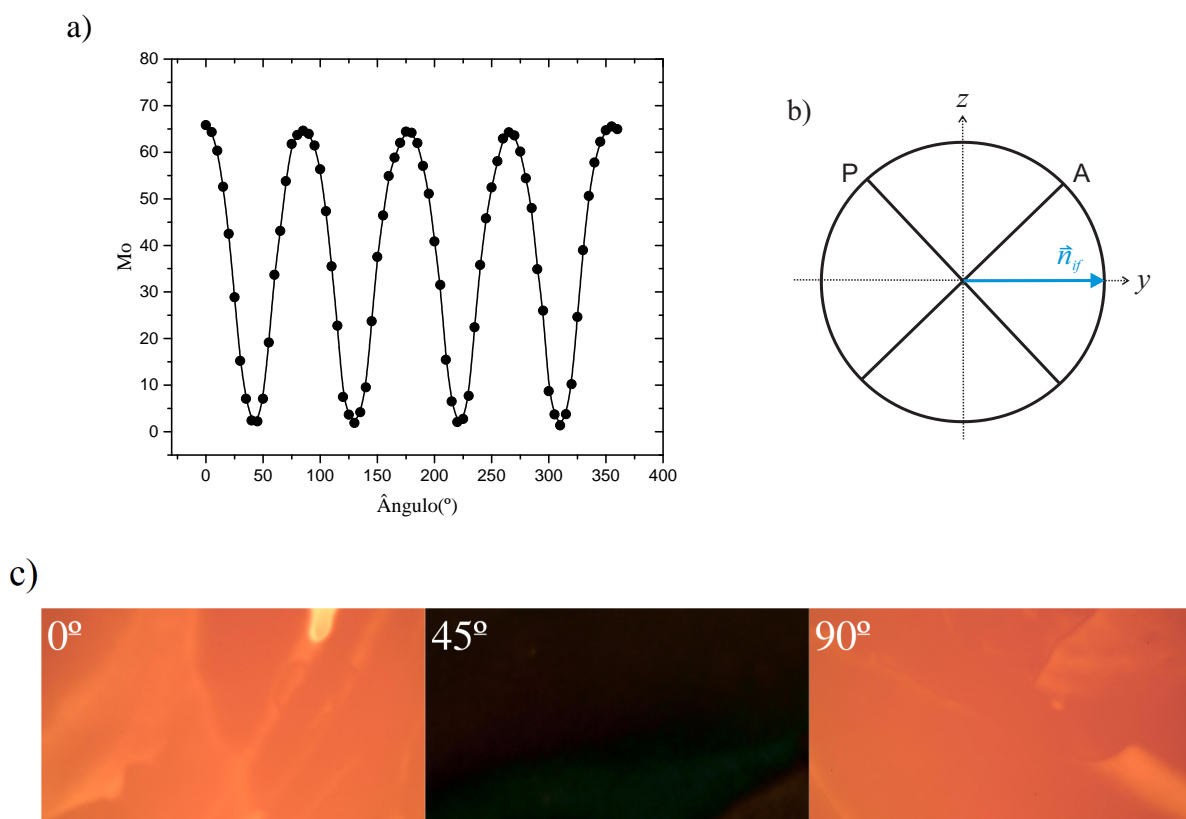
**Figura 5.6:** Processamento de imagem digital de um nemático calamítico sendo orientado por campos eletromagnéticos.

## 5.4 Pleocroísmo nos cristais líquidos liotrópicos na fase nemática calamítica.

Devido a sua birrefringência um cristal líquido nemático exibe pleocroísmo. Quando ele está em uma configuração de alinhamento planar a coloração da textura é modificada sempre que a amostra é girada em relação a platina do microscópio [33]. A máxima interferência destrutiva é observada sempre que o diretor, que por definição também define a direção do eixo óptico do meio, encontra-se paralelo a um dos polarizadores. A máxima interferência construtiva é observada quando o diretor encontra-se alinhado de  $45^\circ$  em relação a um dos polarizadores. Nesta seção o pleocroísmo exibido pela mesofase  $N_C$  em decorrência do giro da amostra na platina do microscópio será evidenciado com o auxílio da técnica de processamento de imagem digital. Os resultados são exibidos na figura 5.7. Inicialmente, a amostra foi orientada por campos magnéticos na direção da máxima tonalidade de cores, ou seja, paralela ao eixo  $x$  do referencial do laboratório. Na sequência a platina foi sendo girada enquanto imagens eram capturadas em intervalos de  $5,0^\circ$ .

Com o giro da platina, percebemos que a textura clara e brilhante (Fig. 5.7-c) foi se transformando em uma textura escura e uniforme a medida que o diretor nemático se alinhava a direção do analisador do microscópio (Fig. 5.7-b). Na sequência, é possível notar um novo clareamento da textura a medida que o diretor vai se alinhando ao eixo  $z$  do referencial do laboratório. Deste ponto em diante a alternância de tonalidades vai se repetindo a medida que o diretor se aproxima ou se afasta do eixo dos polarizadores. O valor médio das diferentes tonalidades de cor exibidas pela amostra durante o giro da platina é ilustrada na figura 5.7-a. Nesta figura o pleocroísmo exibido pelo nemático como uma consequência do giro do diretor em relação aos polarizadores torna-se evidente a medida que  $M_o$  vai alternando de valor entre o máximo (diretor paralelo a  $x$  ou  $z$ ) e o mínimo (diretor paralelo a  $A$  ou  $P$ ).





**Figura 5.7:** a) Valores da média de cor do canal azul em função da alteração angular da direção do vetor diretor  $\vec{n}$  das micelas, que foi alterado rotacionando a platina graduada de um microscópio de luz polarizada; b) Esquema da configuração do vetor diretor das micelas em relação ao polarizador e o analisador, onde  $\vec{n}_{if}$  é a posição inicial e final. c) Texturas exibidas pelo CLL nemático calamítico quando  $\vec{n}_{if} \parallel x$  ( $0^\circ$ ),  $\vec{n}_{if} \parallel A$  ( $45^\circ$ ) e  $\vec{n}_{if} \parallel z$  ( $90^\circ$ ).

## 5.5 Comportamento orientacional do meio nemático na presença simultânea das forças magnética e de cisalhamento

Na figura 5.8 são ilustradas as texturas exibidas nos ensaios de reologia óptica, antes e durante o cisalhamento em duas configurações: na ausência de campo magnético e na presença de campo magnético. Também se encontra nesta figura um diagrama representando a platina do microscópio, as direções do polarizador ( $P$ ) e analisador ( $A$ ), a direção do campo magnético  $\vec{H}$  e a direção da tensão de cisalhamento  $\vec{\tau}$ . Em todos os casos uma estimativa da configuração orientacional do diretor é representada por meio de uma seta colorida. Nas figuras 5.8-a e 5.8-d encontram-se as texturas exibidas pelo nemático antes do início do cisalhamento. Elas são texturas claras e livres de defeitos em decorrência da etapa pré-orientacional de cada ensaio.

Em analogia com o que foi apresentado nas seções 5.3 e 5.4, a ausência de defeitos



indica que as micelas do meio estão em uma configuração de alinhamento planar. A tonalidade clara das texturas denota que os raios ordinário e extraordinário que emanam da amostra encontram-se em fase, interferindo construtivamente. Isto só é possível porque, o diretor nemático  $\vec{n}$  (que por sua vez também define a direção do eixo ótico do meio), não está paralelo nem ao polarizador ( $P$ ) e nem ao analisador ( $A$ ) do microscópio (Fig. 5.8-a). Como demonstrado na seção 5.4 qualquer modificação na orientação relativa do meio anisotrópico em relação aos polarizadores faz com que esta relação de fase seja modificada. A máxima interferência construtiva é observada quando o eixo ótico da amostra está inclinado de  $45^\circ$  em relação a  $P$ . A máxima interferência destrutiva é observada quando o eixo ótico da amostra se encontra alinhado a  $P$  ou a  $A$ .

Após a etapa pré-orientacional a amostra foi cisalhada na direção do eixo  $x$  do laboratório, utilizando uma baixa taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma} = 0,026 \text{ s}^{-1}$ ). Tomando como referência os valores da viscosidade exibidos na figura 5.2, a partir da equação 5.1, foi possível estimar o valor da tensão de cisalhamento aplicada como sendo  $4,65 \text{ mPa}$ .

Percebemos na figura 5.8-b, durante o cisalhamento ( $\dot{\gamma} = 0,026 \text{ s}^{-1}$ ) ocorrido na ausência de campo magnético, que a textura clara e uniforme, foi transformada em uma textura escura repleta de defeitos. O escurecimento indica que os raios ordinário e extraordinário estão interferindo destrutivamente, de modo semelhante ao que foi observado na seção 5.4, o qual a amostra foi girada, no sentido de alinhar seu eixo ótico a um dos polarizadores. Além disso o surgimento de defeitos é um indicativo de que a configuração planar do meio foi modificada. Na seção 2.4 foi demonstrado que o movimento da placa superior, estimulado por uma tensão de cisalhamento, cria no meio nemático difusão de ordem induzida por fluxo, processo que pode ser verificado na seção 5.2. Dentro deste contexto, uma vez que o movimento da placa superior ocorre na direção do eixo  $x$ , este resultado nos leva a crer que durante o cisalhamento as micelas podem estar sendo forçadas a uma reorientação no plano  $z \times x$ , agora na direção do fluxo.

Com a continuidade do cisalhamento a textura escura, volta a apresentar um novo clareamento, porém ainda marcada por defeitos (Fig. 5.8-c). O novo clareamento da textura denota que os raios ordinário e extraordinário novamente estão interferindo construtivamente. Em tese, este fenômeno só poderá ser tratado como um evento de pleocroísmo na hipótese de que as micelas experimentaram um giro no plano  $z \times x$ , impostas pela difusão de ordem induzido por fluxo, ou seja, pela tensão de cisalhamento (Fig. 5.8-c).

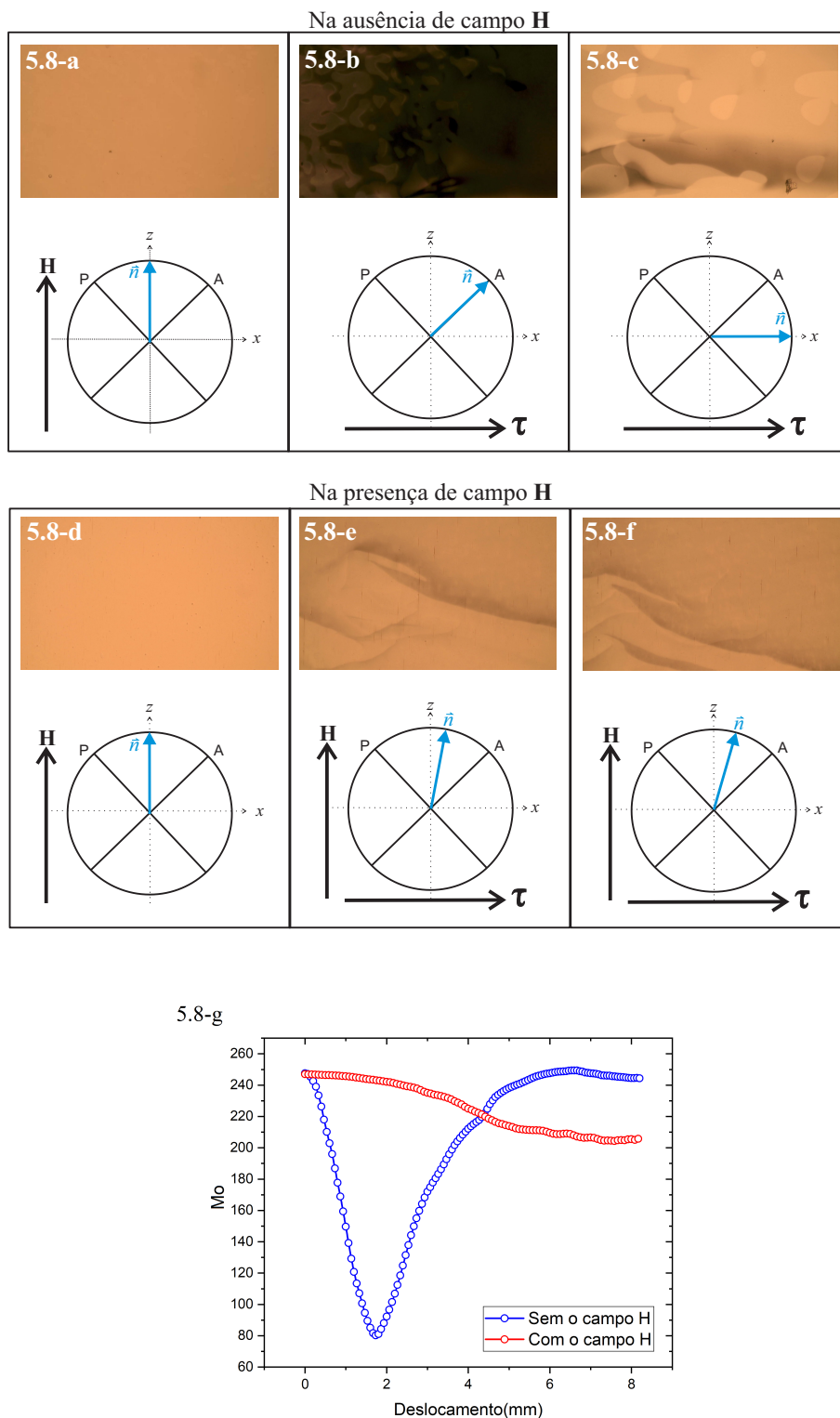
Ao compararmos as figuras 5.8-a e 5.8-c percebemos, exceto pelos defeitos remanescentes, que as texturas são semelhantes. Isto se deve ao fato de que, em ambos os casos, as micelas encontram-se em uma configuração de alinhamento planar. No primeiro caso com o diretor paralelo ao eixo  $z$  e no segundo paralelo a  $x$ . Do ponto de vista da mineralogia (pleocroísmo) as duas situações são equivalentes, tendo em vista que nas duas situações  $\vec{n}$  encontra-se inclinado de  $45^\circ$  em relação a  $P$  e a  $A$  respectivamente; em ambos os casos os raios ordinário e extraordinário que emanam da amostra estão interferindo

construtivamente.

Na presença de campo magnético e para a mesma taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma} = 0,026 \text{ s}^{-1}$ ) é possível verificar nas figuras 5.8-d e 5.8-f, que a textura outrora clara e uniforme foi se transformando progressivamente para uma textura muito menos escura do que no caso sem campo aplicado. A ausência de um escurecimento total da imagem nos mostra que o giro do diretor nemático no plano  $z \times x$  pode não ter alcançado a marca em que ele se encontra paralelo a  $P$  ou a  $A$ . Neste ensaio a placa superior foi movimentada, na direção do eixo  $x$  do laboratório, com velocidade constante ao longo de um deslocamento total de  $8,0 \text{ mm}$ , para o caso com campo magnético e o caso sem campo magnético aplicado. Durante este processo as texturas foram capturadas e processadas utilizando a técnica de processamento de imagem digital. Em se tratando de imagens com poucos defeitos o descritor utilizado não foi o desvio quadrático médio das cores ( $\sigma$ ) e sim o seu valor médio ( $M_o$ ). Do ponto de vista do processamento de imagem digital uma imagem uniforme e clara está associada a um valor de  $M_o$  elevado (próximo a 255 numa escala de 0 - 255 no padrão RGB). Analogamente, uma imagem uniforme e escura está associado a um valor de  $M_o$  baixo (próximo a 0).

O valor médio das diferentes tonalidades de cor das texturas (RGB canal vermelho), obtidas como função do deslocamento da placa superior ( $\dot{\gamma} = 0,026 \text{ s}^{-1}$ ), na presença e na ausência de campo magnético, é ilustrado na figura 5.8-g. É possível perceber no gráfico, que na ausência de campo magnético e para  $x = 0,0 \text{ mm}$  que o valor de  $M_o$  é elevado ( $M_o = 255$ ). Resultado esperado, uma vez que, na configuração inicial a imagem é clara e uniforme. Com o movimento da placa os valores de  $M_o$  diminuem, alcançando o valor mínimo  $M_o = 79$  em  $x = 1,8 \text{ mm}$ , ponto em que a textura exibiu o máximo escurecimento tendo em vista que o diretor se alinhou com a direção do  $A$  (Fig. 5.8-b). A partir deste ponto os valores de  $M_o$  tem um novo crescimento com o deslocamento subsequente. Na presença de campo magnético a diminuição dos valores de  $M_o$  também foi percebida de forma muito menos pronunciada. O mínimo alcançado foi  $M_o = 210$  para  $x = 7,5 \text{ mm}$ . Este resultado é coerente com a hipótese de que na presença de campo magnético, o giro do diretor no plano  $z \times x$  não alcançou a direção de  $A$ , como sugerido na ilustração da Fig. 5.8-f.

Os resultados acima demonstram que o pleocroísmo nemático foi afetado pela presença do campo magnético durante o cisalhamento. Fica evidente que o campo magnético externo dificultou o realinhamento das micelas para a direção do eixo  $x$  induzido pela difusão de ordem que é imposta pela tensão de cisalhamento. Uma competição entre  $\vec{H}$  e  $\vec{\tau}$  pode ter sido estabelecida.

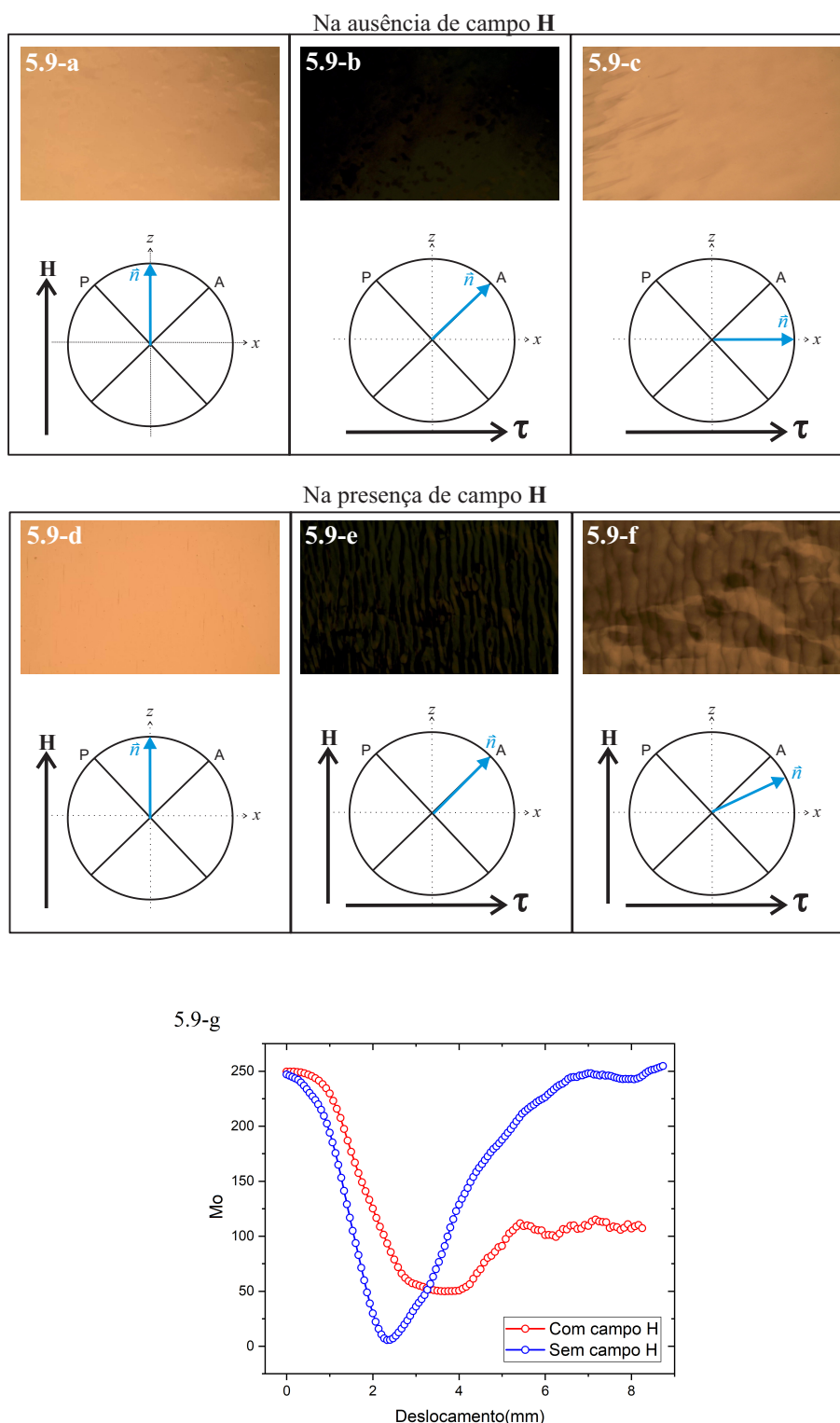


**Figura 5.8:** a) e d) Textura inicial do meio nemático e esquema da configuração inicial da orientação do vetor diretor das micelas; b) e e) Textura e configuração orientacional do meio nemático após  $1,8\text{mm}$  de cisalhamento; c) e f) Textura e configuração orientacional do meio nemático após  $8,0\text{mm}$  de cisalhamento. De a) à c) o ensaio fora realizado na ausência de campo magnético, já de d) à f) o ensaio fora realizado na presença de campo magnético. Ensaio realizado a taxa de cisalhamento de  $0,026\text{ s}^{-1}$ ; i) O valor médio das diferentes tonalidades de cor das texturas ( $RGB$ , canal vermelho) obtidas com a técnica de reologia óptica como função do deslocamento da placa superior para a mesma taxa de cisalhamento.

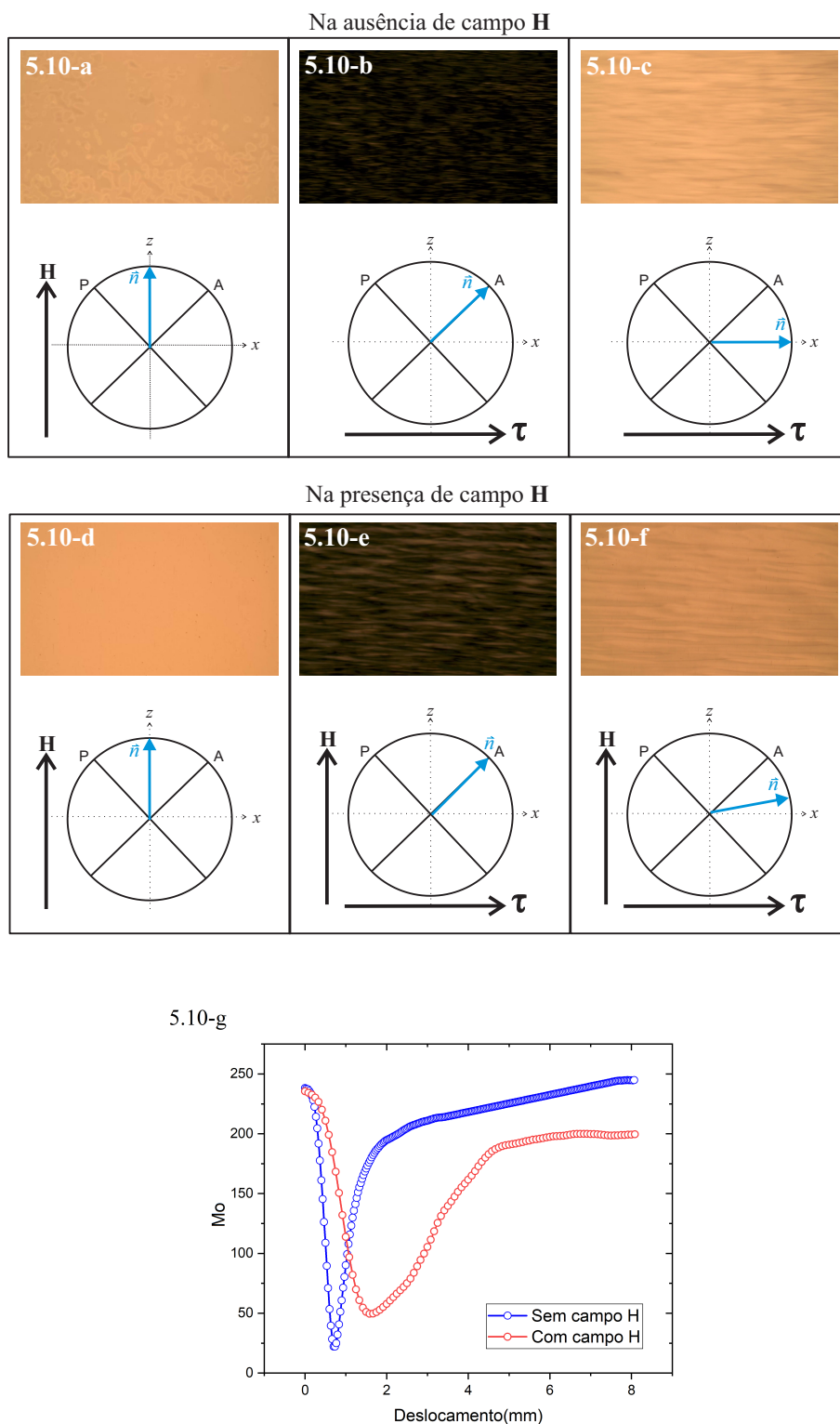
A fim de avaliar a influência da magnitude de  $\vec{\tau}$  no alinhamento induzido do diretor nemático, novos ensaios contemplando taxas de cisalhamento mais elevadas foram realizadas. Nas figuras 5.9 e 5.10 são ilustrados os resultados obtidos para as taxas de cisalhamento  $\gamma = 0,312s^{-1}$  ( $\tau = 40,65mPa$ ) e  $\gamma = 2,083s^{-1}$  ( $\tau = 241,63mPa$ ), respectivamente.

Na perspectiva do pleocroísmo, uma textura escura denota que o eixo ótico do meio se encontra alinhado a um dos polarizadores do microscópio. Para a taxa de cisalhamento  $\gamma = 0,312s^{-1}$ , e na ausência de campo magnético, percebemos um maior escurecimento da textura em  $x = 2,3mm$ , ponto no qual o diretor nemático encontra-se alinhado ao analisador do microscópio (Fig. 5.9-b). O mesmo comportamento foi observado na presença de campo magnético em  $x = 3,5mm$  (Fig. 5.9-e). Do ponto de vista do processamento de imagem digital, as texturas com maior escurecimento coincidem com valores mínimos de  $M_o$  (Fig. 5.9-g).

Este resultado, embora preliminar, é um forte indicativo de que durante o giro das micelas, imposto pelo movimento da placa, nem todas as micelas estarão alinhadas ao diretor quando este se alinha ao analisador do microscópio. Nesta perspectiva podemos associar a redução do valor de  $M_o$  no ponto de mínimo a um maior ordenamento das micelas. O aumento da taxa de cisalhamento / tensão de cisalhamento, por sua vez torna o processo de difusão de ordem mais efetivo. Os resultados exibidos na figura 5.10 para uma taxa de cisalhamento ainda maior  $\gamma = 2,083s^{-1}$  ( $\tau = 241,63mPa$ ) vão de encontro com o exposto acima.



**Figura 5.9:** a) e d) Textura inicial do meio nemático e esquema da configuração inicial da orientação do vetor diretor das micelas; b) Textura e configuração orientacional do meio nemático após  $2,1\text{mm}$  de cisalhamento; e) Textura e configuração orientacional do meio nemático após  $3,5\text{mm}$  de cisalhamento; c) e f) Textura e configuração orientacional do meio nemático após  $8,0\text{mm}$  de cisalhamento. De a) à c) o ensaio fora realizado na ausência de campo magnético, já de d) à f) o ensaio fora realizado na presença de campo magnético. Ensaio realizado a taxa de cisalhamento de  $0,312\text{ s}^{-1}$ ; i) O valor médio das diferentes tonalidades de cor das texturas ( $RGB$ , canal vermelho) obtidas com a técnica de reologia óptica como função do deslocamento da placa superior para a mesma taxa de cisalhamento.



**Figura 5.10:** a) e d) Textura inicial do meio nemático e esquema da configuração inicial da orientação do vetor diretor das micelas; b) Textura e configuração orientacional do meio nemático após  $0,8\text{mm}$  de cisalhamento; e) Textura e configuração orientacional do meio nemático após  $1,7\text{mm}$  de cisalhamento; c) e f) Textura e configuração orientacional do meio nemático após  $8,0\text{mm}$  de cisalhamento. De a) à c) o ensaio fora realizado na ausência de campo magnético, já de d) à f) o ensaio fora realizado na presença de campo magnético. Ensaio realizado a taxa de cisalhamento de  $2,083\text{ s}^{-1}$ ; i) O valor médio das diferentes tonalidades de cor das texturas ( $RGB$ , canal vermelho) obtidas com a técnica de reologia óptica como função do deslocamento da placa superior para a mesma taxa de cisalhamento.

Fazendo um comparativo das figuras 5.8-g, 5.9-g e 5.10-g, em especial no que diz respeito ao valor mínimo das curvas “na ausência de campo magnético” e “na presença de campo magnético” percebemos fato interessante. O aumento da taxa de cisalhamento fez com que o valor mínimo da curva “na presença de campo magnético” fosse observado para valores menores de  $x$ , conforme descrito na tabela 5.1.

$\dot{\gamma}(s^{-1})$	$\tau(mPa.s)$	<i>Campo magnético ausente</i>		<i>Campo magnético presente</i>	
		$M_o$	$x(mm)$	$M_o$	$x(mm)$
0,026	4,65	79	1,8	210	7,5
0,312	40,65	12	2,3	55	3,5
2,083	241,63	15	0,7	50	1,8

**Tabela 5.1:** Tabela com os valores mínimos da curva de  $M_o$ , na ausência e na presença de campo magnético para as diferentes taxas de cisalhamento  $\dot{\gamma}$  estudadas.

Esses resultados sugerem que a tensão de cisalhamento exerceu um importante papel na difusão de ordem por fluxo, que por sua vez, culminou na reorientação do meio nemático. A diminuição dos valores de  $x$ , para o qual  $M_o$  torna-se mínimo na presença de campo magnético, sugere a existência de uma possível competição entre a forças magnética, que atua no sentido de fazer com que as micelas se alinhem a direção do eixo  $z$ , e a tensão de cisalhamento, que atua no sentido de fazer com que as micelas se alinhem na direção do eixo  $x$ . O aumento da tensão de cisalhamento torna a ação do campo magnético menos efetiva. Isto torna evidente que a escolha apropriada de intensidade de campo magnético e tensão de cisalhamento pode nos dar controle sobre o giro da micela como acontece em um *display* de cristal líquido termotrópico. Abre-se, então, a perspectiva da construção de dispositivos eletromecânicos que utilizam de cristais líquidos liotrópicos nemáticos.

# Capítulo 6

## Conclusão

Neste trabalho o comportamento orientacional do meio nemático, afetado por diferentes interações, foi estudado. Utilizando um aparato que possibilita a visualização das texturas líquido cristalinas durante o cisalhamento, foi possível verificar a difusão de ordem induzida pela aplicação de uma tensão de cisalhamento. Este processo foi verificado quantitativamente a partir da técnica de processamento de imagem digital. O mesmo processo foi verificado pela ação de um campo magnético.

O pleocroísmo do meio foi verificado em todos os casos em que a orientação do diretor nemático em relação a um dos polarizadores foi modificada.

Na presença simultânea do campo magnético e da tensão de cisalhamento, o aumento da taxa de cisalhamento torna o processo de reorientação das micelas mais efetivo. Este resultado sugere a existência de uma competição entre as forças de natureza magnética e de cisalhamento. Isto traz como perspectiva a possibilidade de desenvolver um dispositivo eletromecânico capaz de exercer controle sobre a orientação do diretor nemático.



# Referências Bibliográficas

- [1] M. Larcera *Ciência Hoje*, 1987.
- [2] F. Reinitzer *Monatsch. Chem.*, vol. 4, no. 421, 1888.
- [3] Z. Lehmann, O. *Physik Chem.*, vol. 4, no. 462, 1889.
- [4] G. Friedel *Ann. Phys.*, vol. 18, no. 273, 1922.
- [5] H. Zocher and Z. F. Bierstein, V. *Physik. Chem.*, vol. 142A, no. 113, 1929.
- [6] T. J. Lawson, R.D. & Flautt *Am. Chem. Soc*, vol. 89, pp. 5489–5491, 1967.
- [7] 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.
- [8] A. Saupe, P. Boonbrahm, and L. Yu, “Biaxial nematic phases in amphiphilic systems,” *Journal de Chimie Physique*, vol. 80, pp. 7–13, 1983.
- [9] H.-R. Wenk and P. V. Houtte, “Texture and anisotropy,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 67, pp. 1367–1428, jul 2004.
- [10] I. H. Bechtold, *Efeitos de superfícies de contorno na orientação de cristais líquidos liotrópicos*. PhD thesis, Dissertação de Mestrado do Instituto de Física da USP/São Paulo, 2000.
- [11] T. V. *Acta Physico and Kin*, vol. A, no. 132, p. 13, 1942.
- [12] F. C. Frank, “I. liquid crystals. on the theory of liquid crystals,” *Discussions of the Faraday Society*, vol. 25, pp. 19–28, 1958.
- [13] P. G. De Gennes and n. e. Prost, J., *The physics of liquid crystals*, vol. 83. Oxford University Press, 1993.
- [14] E. Priestley, “Introduction to liquid crystals,” *Plenum Press, New York*, 1979.
- [15] S. R. De Groot and S. R. De Groot, *Thermodynamics of irreversible processes*, vol. 242. North-Holland Amsterdam, 1951.

- [16] C. Oseen, “The theory of liquid crystals,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 29, no. 140, pp. 883–899, 1933.
- [17] H. Zocher, “The effect of a magnetic field on the nematic state,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 29, no. 140, pp. 945–957, 1933.
- [18] A. Anzelius, “On the motion of anisotropic liquids,” *Uppsala Univ. Arsskr., Mat. och Naturvet*, vol. 1, pp. 1–84, 1931.
- [19] J. Ericksen and C. Truesdell, “Archs ration. mech,” *Analysis*, vol. 4, p. 231, 1960.
- [20] F. M. Leslie, “Some constitutive equations for anisotropic fluids,” *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*, vol. 19, no. 3, pp. 357–370, 1966.
- [21] O. J. Parodi *Phys(Paris)*, vol. 31, p. 581, 1970.
- [22] H. Goldstein, “Classical mechanics,” 1987.
- [23] L. Landau and F. M. Lifshitz, E.M., “Fluid mechanics.,” vol. 2nd ed., 1987.
- [24] J. Poiseuille *Compt. Rend.*, p. 112, 1841.
- [25] G. G. Stokes *Trans. Cambridge Phil. Soc.*, vol. 8, p. 287, 1849.
- [26] G. Schramm *et al.*, *A practical approach to rheology and rheometry*. Haake Karlsruhe, 1994.
- [27] 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.
- [28] A. G. Fredrickson, *Principles and applications of rheology*. Prentice-Hall, 1964.
- [29] L. G. Y. Figueiredo Neto, A. M.; Liebért *J. Phys. Chem.*, vol. 89, p. 3737, 1985.
- [30] S. Chandrasekhar *Liquid Crystals*, vol. 49, no. 7, pp. 587–588, 1994.
- [31] P. Dollings and M. Hird, “Introduction to liquid crystals,” *Taylor & Francis, London*, 1997.
- [32] A. R. Sampaio, “Estudos de parâmetros ópticos em fases nemáticas liotrópicas e reológicos nas fases nemática, colestérica e "blue phases" termotrópicas,” 2006.
- [33] I. Dierking, *Textures of liquid crystals*. John Wiley & Sons, 2003.
- [34] 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.

- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] J. Eccher, A. Sampaio, R. Viscovini, G. Conte, E. Westphal, H. Gallardo, and I. Bechtold, “Image processing as a tool for phase transitions identification,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 153, no. 2-3, pp. 162–166, 2010.
- [38] A. Tavares, G. D. Vilela, J. Toldo, P. F. Goncalves, J. Eccher, I. H. Bechtold, A. R. Sampaio, R. C. Viscovini, P. H. Schneider, and A. A. Merlo, “The 2: 1 cycloadducts from [3+ 2] 1, 3-dipolar cycloaddition of nitrile oxide and vinylacetic acid. synthesis and liquid crystal behaviour,” *Liquid Crystals*, vol. 39, no. 2, pp. 175–184, 2012.
- [39] W. Braga, O. Santos, D. Luders, A. Sampaio, N. Kimura, M. Simões, and A. Palangana, “Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate–decanol–d<sub>2</sub>o mixture,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 187, pp. 20–23, 2013.
- [40] G. Arcolezi, D. Luders, A. Sampaio, M. Simões, W. Braga, O. Santos, A. Palangana, and N. Kimura, “Computational method to determine the pitch length in cholesteric liquid crystals,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 298, p. 111752, 2020.