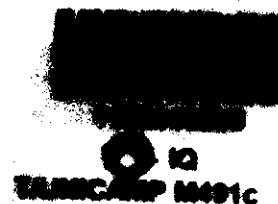


**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**



**CARACTERIZAÇÃO DE MESOFASES LIOTRÓPICAS NEMÁTICAS
CONTENDO BROMETO DE TETRADECILTRIMETILAMÔNIO POR
RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR E MICROSCOPIA ÓPTICA
SOB LUZ POLARIZADA.**

ANTONIO ALVES DE MELO FILHO
Tese de Doutorado

PROF. DR. FRED YUKIO FUJIWARA
Orientador

CAMPINAS – SP
Outubro – 2001

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

M491c

Melo Filho, Antonio Alves de

Caracterização de mesofases liotrópicas
nemáticas contendo brometo de tetradeciltrime-
tilamônio por ressonância magnética nuclear e
microscopia óptica sob luz polarizada / Antonio
Alves de Melo Filho. -- Campinas, SP: [s.n], 2001.

Orientador: Fred Yukio Fujiwara.

Tese (doutorado) – Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Cristal líquido. 2. Conoscopia. 3. RMN.
4. Graus de ordem. I. Fujiwara, Fred Yukio.
II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto
de Química. III. Título.

UNIDADE	IQ
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	M491c
V	
IMP. D. B.	48298
IMP.	16-837/02
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	16/04/02
Nº CPD	Unicamp

CM00166280-3

BIR ID 227858

Este trabalho foi realizado sob a orientação do Prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara, do Departamento de Físico-Química da Universidade Estadual de Campinas.

**A minha família, especialmente
minha mãe Sebastiana, pelo amor
e carinho de vida elonizado.**

**À minha esposa Cristina e minha
filha Marianna, pelo carinho,
paciência e incentivo durante todo
este tempo de doutorado.**

Mas o maior de todos os erros está em interpretar mal o objetivo final do conhecimento, pois alguns homens almejam o conhecimento em função de uma curiosidade natural e de temperamento inquiridor; alguns outros, para entreter a mente com variedade e deleite; outros, para fins de honraria e reputação; outros, aplicar o divino dom da razão em benefício e para uso da humanidade. Assim, alguns parecem buscar, no conhecimento, repouso para um espírito inquiridor; outros, um caminho para uma mente errante; outros, uma posição de grande destaque; outros, uma cidadela ou um posto de comando; e, outros ainda, uma loja para vendas ou lucros, ao invés de um patrimônio para a glória do criador e enriquecimento da vida humana. Mas aquilo que deve dignificar e exaltar o conhecimento é a mais íntima e estrita conjunção de contemplação e ação; uma conjunção como a de Saturno, o planeta de repouso e contemplação, e Júpiter, o planeta de sociedade leiga e ação. Mas, aqui, por uso e ação, não entendemos a aplicação do conhecimento para lucro, pois, isto embarga o progresso do conhecimento, assim como o pomo de ouro atirado diante de Atalanta que, ao se abaixar para apanhá-lo, perdeu a corrida.

Francis Bacon, 1561 – 1626.

A variância que existe no tempo, é uma derivação que o próprio espaço permite para que as pessoas sonhem e mostrem o seu espaço da mente.

Antonio Alves de Melo Filho, 1991.

AGRADECIMENTOS

Elonizo o meu pensamento para ascensão da Ciência, para que a humanidade possa viver em paz, porque para termos evolução consciente da nossa Ciência é preciso que nós, seres intelectuais, formemos elos em torno do seu direcionamento, porque é no passar dos anos, da sua progressão que iremos contemplar os efeitos, perante nós e a natureza. O mundo, sem dúvida alguma, pode irradiar energia positiva com a Ciência e Tecnologia, basta-nos tirarmos da nossa mente a selvajaria da era primitiva.

Agradecer é algo muito importante da própria pessoa, é saber conviver no caminhar em um determinado tempo e ter, principalmente, o respeito mútuo pelo próximo, pela Ciência, onde na minha concepção não há fronteira para se fazer Ciência. Isto me permite dizer: agradecer, respeitar, estudar, aprender, ensinar, pesquisar, é elonizar, é ter compromisso com a Ciência. A Ciência é vida, é viver o mundo microcósmico em elos com o macrocósmico e vice-versa. É descobrir algo de novo que temos oculto na natureza, que pode ser revelado aos pesquisadores e, por que não, também, aperfeiçoar o velho buscando transformações importantes diante do tempo.

Agradeço ao Prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara pela orientação da minha tese de doutorado.

Agradeço à Universidade Federal de Roraima (UFRR), em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade de afastamento a mim oferecida para cursar o doutorado, mediante o seu programa de qualificação de docentes.

Agradeço à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado a mim concedida, através do seu Programa Institucional de Capacitação Docente e Técnica (PICDT).

Agradeço à Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), em especial ao Instituto de Química, pelas excelentes condições de trabalho (pessoal técnico, equipamentos, biblioteca, sala de estudos, etc) a mim oferecida, durante o meu curso de doutorado.

Agradeço à Profa. Dra. Anita Jocelyne Marsaioli por ter cedido, gentilmente para mim, um lugar em seu laboratório de Química Orgânica.

Agradeço à Sonia Fanelli, à Sonia Crisóstomo e à Paula pela ajuda e seus ensinamentos no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear.

Agradeço ao Laboratório de Materiais e Baixa Temperatura, do Instituto de Física, especialmente, ao Prof. Dr. Gama e ao Roberto Câmara de Araújo por muitas vezes ter cedido, gentilmente para mim, um lugar em seu laboratório.

Agradeço ao Sérgio, Ricardo, Luis Antonio, Cláudio e Samisia pela ajuda e incentivo nas reações realizadas no laboratório de Orgânica.

Agradeço ao Instituto de Geociências, especialmente à Carolina, Profa. Dra. Jacinta e ao Prof. Dr. Asit Choudhuri por várias vezes ter cedido, gentilmente para mim, um lugar em seu laboratório para eu trabalhar com o microscópio óptico.

Por fim, agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho, meu muito obrigado.

RESUMO

Título: Caracterização de mesofases liotrópicas nemáticas contendo brometo de tetradeciltrimetilamônio por ressonância magnética nuclear e microscopia óptica sob luz polarizada.

Autor: Antonio Alves de Melo Filho, Químico e Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara.

Nível: Tese de Doutorado

Área: Físico-Química

Palavras-Chave: 1. cristal líquido 2. conosopia 3. biaxial 4. graus de ordem

O presente trabalho teve como objetivo principal a caracterização de mesofases liotrópicas nemáticas contendo brometo de tetradeciltrimetilamônio, através da aplicação das técnicas de RMN e microscopia polarizada (óptica e conosopia).

Neste trabalho foram construídos diagramas de fase detalhados dos sistemas brometo de tetradeciltrimetilamônio/NaBr/água e brometo de tetradeciltrimetilamônio/decanol/água em função da composição e da temperatura. No primeiro sistema, foi observada uma extensa região nemática calamítica (N_C^+). Foram observadas transições de primeira ordem de N_C^+ para mesofase hexagonal, com o aumento de temperatura, nas mesofases com concentrações de brometo de sódio até 3%. No segundo sistema, foram observadas quatro mesofases nemáticas: as mesofases nemáticas discótica (N_D^-) e nemática calamítica (N_C^+), e duas mesofases nemática biaxial (N_{BX}^+) e (N_{BX}^-) com sinais opostos da anisotropia diamagnética. Este trabalho foi o primeiro a identificar as duas mesofases biaxiais neste sistema e caracterizar as transições de fase entre as quatro mesofases nemáticas.

Os limites das regiões nemáticas e a caracterização das transições de fases foram determinados usando o desdobramento quadrupolar no espectro de RMN de 2H de HDO e de CD_3 do surfactante deuterado (TTAB- d_3), e RMN ^{23}Na do íon Na^+ . Foram observadas transições de segunda ordem entre as mesofases com o mesmo sinal de anisotropia diamagnética ($N_C^+ - N_{BX}^+$, $N_D^- - N_{BX}^-$) e transições de primeira ordem entre as mesofases $N_C^+ - N_{BX}^-$, $N_{BX}^+ - N_{BX}^-$ e $N_{BX}^+ - N_D^-$. A transição de N_D^- para a mesofase lamelar é de primeira ou de segunda ordem dependendo da concentração de decanol. As texturas das mesofases liotrópicas foram determinadas por microscopia óptica para identificar as mesofases. A conosopia foi utilizada para determinar os sinais ópticos das mesofases nemáticas e para identificar as mesofases biaxiais.

ABSTRACT

Title: Characterization of lyotropic nematic mesophases containing tetradecyltrimethylammonium bromide by nuclear magnetic resonance and optical microscopy by polarized light techniques.

Author: Antonio Alves de Melo Filho, Chemistry and Master of Chemistry.

Advisor: Prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara

Degree: Doctor Scientiae

Field: Physical Chemistry

Keywords: 1. liquid cristal 2. conoscopy 3. degrees of order 4. biaxial.

The principal aim of this work was to characterize the lyotropic nematic mesophases containing tetradecyltrimethylammonium bromide by nuclear magnetic resonance and optical microscopy using polarized light.

Phase diagram of the tetradecyltrimethylammoniumbromide/sodium bromide/water and tetradecyltrimethylammoniumbromide/decanol/water systems as a function of concentration and temperature were determined. In the first system, an extensive nematic region (N_C^+) was found which extend to exceptionally high electrolyte concentrations. Transitions to a hexagonal mesophase at higher temperatures were observed in mesophase with sodium bromide concentration up to 3%. In the second system, four nematic mesophases: discotic nematic (N_D^-) and calamitic nematic (N_C^+) mesophases, and two biaxial nematic mesophases (N_{BX}^-) and (N_{BX}^+) with opposite signs of the diamagnetic anisotropy were observed. This work was the first to identify the nematic biaxial positive and negative mesophases in this system and to characterize phase transitions between the four nematic mesophases.

The 2H NMR and ^{23}Na NMR quadrupolar splitting of HDO, CD_3 and $^{23}Na^+$ were used to determine the limits of the nematic regions and characterization the mesophases. First order transitions between mesophases with opposite signs of the ($N_C^+ - N_{BX}^-$, $N_{BX}^+ - N_{BX}^-$ e $N_{BX}^+ - N_D^-$) diamagnetic anisotropy and second order transitions between mesophases with the same sign of the diamagnetic anisotropy ($N_C^+ - N_{BX}^+$, $N_D^- - N_{BX}^-$) were observed. A first order and a second order transitions were observed between the N_D^- and lamellar mesophases. The textures of the lyotropic mesophases were determined by optical microscopy to identified the mesophases. The conoscopy technique was utilized to determined the sign of the optical anisotropy of the nematic mesophases and to identify biaxial mesophases.

CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS:

Nome: Antonio Alves de Melo Filho.

Data de Nascimento: 28 de julho de 1964.

Naturalidade: Recife – PE.

Nacionalidade: Brasileira.

Estado Civil: Casado.

FORMAÇÃO ACADÊMICA:

- Graduação:

UFRPE - Universidade Federal Rural de Pernambuco.

Curso: Licenciatura Plena em Ciências – Habilitação em Química.

Concluído: abril/1988

Recife – PE.

- Pós-Graduação

UFC – Universidade Federal do Ceará

Curso: Mestrado em Química Inorgânica.

Título da Dissertação: Estudo Químico da Colocasia esculenta Schott.

Orientador: Prof. Dr. Francisco de Assis Pereira Matos

Concluído: Agosto/1992

Fortaleza – CE.

- Pós-Graduação

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

Curso: Doutorado em Ciências. Área de Concentração: Físico-Química.

Ano da Defesa: 2001.

Título da Dissertação: Caracterização de Mesofases Liotrópicas Nemáticas Contendo Brometo de Tetradeciltrimetilamônio por Ressonância Magnética Nuclear e Microscopia Óptica sob Luz Polarizada.

Orientador: Prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara.

Campinas – SP.

ATIVIDADE PROFISSIONAL:

Cargo: Professor Assistente. **Nível:** 4 Serviço Público Federal.
Lotação: Departamento de Química. Centro de Ciências e Tecnologia.
Instituição: Fundação Universidade Federal de Roraima.
Admissão: 23 de março de 1993.
Município: Boa Vista **UF.:** RR. **País:** Brasil.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA:

Resumos publicados em encontros científicos (mais recentes):

Melo Filho, A. A.; Fujiwara, F. Y.: *"A Lyotropic Liquid Crystal System with two Biaxial Nematic Phases"*, VIII Encontro de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear, Mangaratiba – RJ, Brasil, 2001.

Melo Filho, A. A.; Fujiwara, F. Y.: *"Diagrama de Fase de Brometo de Tetradeciltrimetilamônio/decanol/ água a 22 °C"*, 23^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas – MG, Brasil, 2000.

Melo Filho, A. A.; Fujiwara, F. Y.: *"Phase Diagram of the Tetradecyltrimethylammonium bromide/sodium bromide/water Nematic Mesophase"*, VII Encontro de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear, Angra dos Reis – RJ, Brasil, 1999.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	XXV
ÍNDICE DE TABELAS.....	XXXIX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XLI
CONSTANTES FÍSICAS FUNDAMENTAIS.....	XLIII
PROPRIEDADES DE SPIN DE ALGUNS NÚCLEOS.....	XLV

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	SOLUÇÕES MICELARES.....	1
1.2.	MESOFASES.....	5
1.2.1.	MESOFASES LIOTRÓPICAS NEMÁTICAS UNIAXIAIS.....	8
1.2.2.	MESOFASE LIOTRÓPICA NEMÁTICA BIAxIAL.....	10
1.3.	FORMA DAS MICELAS.....	12
1.4.	ANISOTROPIA DE SUSCEPTIBILIDADE DIAMAGNÉTICA.....	17
1.5.	ESTUDOS DE SISTEMAS NEMÁTICOS COM BROMETO DE TETRADECILTRIMETILAMÔNIO.....	20
1.6.	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	22
1.6.1.	PRINCÍPIOS BÁSICOS DA RMN.....	22
1.6.2.	INTERAÇÃO QUADRUPOlar.....	25
1.6.3.	GRAUS DE ORDEM.....	29
1.6.4.	RELAXAÇÃO MAGNÉTICA NUCLEAR.....	32
1.6.5.	O MÉTODO DA INVERSÃO-RECUPERAÇÃO.....	37
1.6.6.	MOVIMENTOS MOLECULARES E MECANISMOS DE RELAXAÇÃO NUCLEAR.....	41

1.7.	MICROSCOPIA ÓPTICA SOB LUZ POLARIZADA.....	47
1.7.1.	TEXTURA.....	47
1.7.2.	DUPLA REFRAÇÃO, BIRREFRIGÊNCIA OU ANISOTROPIA ÓPTICA.....	48
2.	OBJETIVOS.....	52
3.	PARTE EXPERIMENTAL E METODOLOGIA.....	54
3.1	OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS.....	54
3.2.	DETERMINAÇÃO DA CMC DO SURFACTANTE BROMETO DE TETRADECILTRIMETILAMÔNIO.....	56
3.3.	PREPARAÇÃO E COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	59
3.4.	ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE DEUTÉRIO E DE SÓDIO.....	60
3.5.	ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DE TEMPERATURA.....	60
3.6.	DETERMINAÇÃO DA ANISOTROPIA DIAMAGNÉTICA DAS MESOFASES.....	61
3.7.	MEDIDA DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO LONGITUDINAIS (T_1) DE DEUTÉRIO.....	62
3.8.	CÁLCULO DOS GRAUS DE ORDEM.....	63
3.9.	MICROSCOPIA ÓPTICA SOB LUZ POLARIZADA.....	66
3.9.1.	CLASSIFICAÇÃO DAS MESOFASES ATRAVÉS DAS TEXTURAS.....	66
3.9.2.	ORIENTAÇÃO DAS MESOFASES E ANISOTROPIA ÓPTICA.....	67
3.10.	DIAGRAMAS DE FASE.....	68

4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
4.1.	SISTEMA TTAB/H₂O.....	69
4.2.	SISTEMA TTAB/NaBr/H₂O.....	71
4.2.1.	DIAGRAMA DE FASE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES.....	72
4.2.2.	SISTEMA TTAB/NaBr/H₂O, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	79
4.2.3.	GRAUS DE ORDEM E TEMPERATURA.....	87
4.2.4.	MICROSCOPIA ÓPTICA SOB LUZ POLARIZADA.....	91
4.3.	SISTEMA TTAB/n-DeOH/H₂O.....	94
4.3.1.	DIAGRAMA DE FASE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES.....	95
4.3.2.	SISTEMA TTAB/n-DeOH/H₂O, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	109
4.3.3.	GRAUS DE ORDEM E TEMPERATURA.....	123
4.3.4.	TEMPO DE RELAXAÇÃO LONGITUDINAL (T₁).....	128
4.3.5.	MICROSCOPIA ÓPTICA SOB LUZ POLARIZADA.....	131
4.3.5.1.	TEXTURAS.....	131
4.3.5.2	ANÁLISES CONOSCÓPICAS.....	136
5.	CONCLUSÕES.....	145
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	147
	APÊNDICE.....	154

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Formação do agregado micelar.....	2
Figura 1.2.	Representação bidimensional das regiões que formam uma micela iônica normal com estrutura esférica. X e O indicam as localizações relativas dos contra-íons e do grupo cabeça, respectivamente.....	4
Figura 1.3.	Representação esquemática da mesofase liotrópica hexagonal (a), constituída por micelas cilíndricas de extensão indefinida, em um arranjo hexagonal, separadas pela água intersticial e da mesofase liotrópica lamelar (b), com as bicamadas de tensoativo estendo-se indefinidamente e separadas pela água intersticial.....	7
Figura 1.4.	Representação esquemática, apresentando o alinhamento do eixo diretor $\vec{D}$ da mesofase com o campo magnético externo $\vec{B}_0$: a) mesofase liotrópica nemática calamítica (Tipo I, N_C) e b) mesofase liotrópica nemática discótica (Tipo II, N_D).....	12
Figura 1.5.	Representação esquemática da forma de micela elipsoidal: a) oblata, característica da mesofase nemática discótica (tipo II, N_D) e b) prolata, característica da mesofase nemática calamítica (tipo I, N_C).....	14

Figura 1.6.	Representação esquemática da forma da micela (plaqueta assimétrica) de uma mesofase liotrópica nemática biaxial. $a > b > c$, são os lados da micela; χ_l , χ_m e χ_n são as susceptibilidades diamagnéticas; $\vec{n}$, é o diretor longo; $\vec{m}$, é o diretor transversal e, o vetor unitário $\vec{l} = \vec{n} \times \vec{m}$. Para cada eixo da placa biaxial há uma permissividade dielétrica ϵ_i e uma susceptibilidade magnética χ_i	16
Figura 1.7.	Diagramas de energia para o núcleo de deutério ($I = 1$). a) em meio isotrópico; b) em meio anisotrópico; c) perfil do espectro em meio isotrópico e d) perfil do espectro em meio anisotrópico.....	27
Figura 1.8.	a) Diagrama de energia para um $I=3/2$ em um meio anisotrópico. b) espectro característico para este núcleo.....	28
Figura 1.9.	Sistemas de eixos cartesianos moleculares (X, Y e Z) e definição dos ângulos (θ_x , θ_y e θ_z) entre esses eixos e o diretor.....	29
Figura 1.10.	Representação do vetor magnetização $\vec{M}_0$ como resultante dos momentos magnéticos nucleares, polarizados na presença de um campo magnético externo $\vec{B}_0$ (1); Precessão da magnetização ao redor do campo r.f. $\vec{B}_1$ (2); Posição do vetor magnetização, depois de um pulso r.f. de 90° , aplicado ao longo do eixo x (3); Posição do vetor magnetização, depois de um pulso r.f. de 180° , aplicado ao longo do eixo x (4); Relaxação longitudinal (5) e Relaxação transversal (6).....	34

Figura 1.11.	Seqüência de pulsos e comportamento do vetor magnetização num experimento de inversão-recuperação: 1) Representação esquemática da seqüência $[180^0 - \tau - 90^0]$ de pulsos r.f. usada na inversão e recuperação para medir T_1 ; 2) Efeito do pulso r.f de 180^0 sobre a magnetização; 3) Relaxação spin-rede ou longitudinal durante o tempo τ ; 4) Efeito do pulso r.f. de 90^0 sobre a magnetização, após um tempo τ	38
Figura 1.12.	Variação da intensidade do sinal de RMN com o tempo τ , num experimento hipotético de inversão e recuperação $[180^0 - \tau - 90^0]$, para a hipótese de $T_1=1s$. Os pontos descrevem a curva exponencial dada pela Equação 1.22. A intensidade do sinal de RMN é zero quando $\tau = (\ln 2)T_1 \approx (0,693)T_1$	39
Figura 1.13.	(a) Variação da densidade espectral $J(\omega)$ em função da freqüência $\omega=2\pi\nu$, para o tempo de correlação τ_c longo, para τ_c intermediário e para o τ_c curto. (b) Variação de T_1 com os diferentes τ_c	45
Figura 1.14.	Representações das indicatrizes uniaxiais. (n_E) índice de refração extraordinário e (n_O) índice ordinário, e da figura de interferência, obtida quando o eixo óptico do cristal está paralelo ao eixo do conoscópio e entre polarizadores cruzados. a) indicatriz uniaxial positiva, b) indicatriz uniaxial negativa e c) figura de óptico uniaxial (isogiras).....	49
Figura 1.15.	Apresenta duas figuras de interferência. a) figura de bissetriz aguda, com o plano óptico paralelo a um dos polarizadores cruzados e b) figura de bissetriz aguda, com o plano óptico a 45^0 dos polarizadores.....	51

Figura 3.1.	Condutividades específicas normalizadas, K, de soluções aquosas de TTAB (recristalizado) obtidas em função da concentração do surfactante, a 25°C.....	57
Figura 3.2.	Apresenta o grau de ordem (S_{CD}) do eixo principal do gradiente de campo elétrico, na posição do deutério; grau de ordem (S_{ch}) do eixo ao longo do segmento rígido metilênico ($-CH_2-$) da cadeia hidrocarbônica do surfactante e os ângulos considerados no cálculo de S_{ch} , a partir do grau de ordem S_{CD} para as N-metilas deuteradas do TTAB.....	65
Figura 4.1.	Variação do desdobramento quadrupolar de 2H de HOD do sistema binário TTAB/ H_2O a 22°C. Os desdobramentos quadrupolares das mesofases correspondem a uma orientação do diretor paralelo à direção do campo magnético. A água está enriquecida com 10% de D_2O	69
Figura 4.2.	Diagrama de fase ternário parcial (% massa) para o sistema TTAB/ $NaBr/H_2O$ a 22°C. A água está enriquecida com 10% de D_2O . I - isotrópico, S-sólido, H-hexagonal e N_C^+ -nemática calamítica. Os pontos indicam as amostras identificadas com uma mesofase N_C^+	73
Figura 4.3.	Variação do desdobramento quadrupolar de 2H da água parcialmente deuterada (a) e das metilas deuteradas do TTAB- d_3 (b) no sistema TTAB/ $NaBr/H_2O$ a 22°C, em função da concentração do $NaBr$, com $[TTAB]/[H_2O]=0,040$	74
Figura 4.4.	Variação do desdobramento quadrupolar de 2H da HDO (a) e de ^{23}Na do íon Na^+ (b) no sistema TTAB/ $NaBr/H_2O$ a 22°C, em função da concentração do $NaBr$. A razão molar $[TTAB]/[H_2O]=0,042$	75

- Figura 4.5.** Variação do desdobramento quadrupolar de ^2H na água deuterada (a) e do íon Na^+ do ^{23}Na (b) no sistema TTAB/NaBr/ H_2O a 22°C , em função da concentração da água. A razão molar $[\text{NaBr}]/[\text{TTAB}] = 0,048$ 77
- Figura 4.6.** Diagrama de fase de TTAB/NaBr/ H_2O em função da temperatura. A razão molar $\frac{[\text{TTAB}]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 0,042$. Os pontos representam as amostras e temperaturas estudadas por RMN..... 80
- Figura 4.7.** Variação do desdobramento quadrupolar de RMN de a) ^2H de HDO e b) ^{23}Na do íon Na^+ , em função da temperatura da amostra N_C , com TTAB (41,82%), NaBr (0,61%) e H_2O (57,57%), % massa (amostra S32)..... 82
- Figura 4.8.** Variação do desdobramento quadrupolar de RMN de a) ^2H de HDO e b) ^{23}Na do íon Na^+ , em função da temperatura da amostra N_C , com TTAB (39,55%), NaBr (9,02%) e H_2O (51,43%), % massa (amostra S60)..... 83
- Figura 4.9.** Variação do desdobramento quadrupolar de RMN de ^2H da HOD (a) e CD_3 do TTAB- d_3 (b), em função da temperatura da amostra N_C , com TTAB (39,32%), TTAB- d_3 (3,57%), NaBr (4,11%) e H_2O (53,00%), % massa (amostra S240)..... 84
- Figura 4.10.** Variação do desdobramento quadrupolar de RMN do CD_3 do TTAB deuterado, em função da temperatura da amostra N_C , com TTAB (42,26%), TTAB- d_3 (0,88%), NaBr (0,61%) e H_2O (56,25%), % massa (amostra S239)..... 85

- Figura 4.11.** Variação do desdobramento quadrupolar de RMN de ^2H da HDO, em função da temperatura da amostra H, com TTAB (43,06%), TTAB- d_3 (1,16%), NaBr (0,64%) e H_2O (55,14%), % massa (amostra S241)..... 86
- Figura 4.12.** Textura característica de uma mesofase nemática calamítica, com TTAB (40,03%), TTAB- d_3 (0,32%), NaBr (3,99%), H_2O (55,66%). Aumento 100X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 25°C (amostra S89).... 92
- Figura 4.13.** Textura observada em um domínio planar, característica de uma mesofase nemática calamítica, depois de uma aplicação de um campo magnético de 1,4 T normal à superfície da placa, por 12 horas. Amostra S770, com TTAB (40,11%), NaBr (2,33%), H_2O (57,56%). Aumento 100X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 22°C..... 93
- Figura 4.14.** Diagrama de fase ternário TTAB/n-DeOH/ H_2O a 22°C. A água esta enriquecida com 10% de D_2O . Os pontos indicam as amostras estudadas..... 96
- Figura 4.15.** Diagrama de fase ternário parcial (% massa) para o sistema TTAB/n-DeOH/ H_2O a 22°C. A água está enriquecida com 10% de D_2O . I-isotrópico, L-lamelar, H-hexagonal, N_C^+ -nemática calamítica, N_D^- -nemática discótica, N_{BX}^+ -nemática biaxial positiva ($\Delta\chi > 0$) e N_{BX}^- -nemática biaxial negativa ($\Delta\chi < 0$)..... 97
- Figura 4.16.** Variação do desdobramento quadrupolar da HDO, em função da razão [DeOH]/[TTAB] a 22°C. A razão molar [TTAB]/[H_2O]=0,037..... 99

Figura 4.17.	Variação do desdobramento quadrupolar da HDO, em função da razão [DeOH]/[TTAB] a 22°C. A razão molar [TTAB]/[H ₂ O]=0,039.....	100
Figura 4.18.	Espectro experimental de RMN de deutério ² H da HDO, medido a temperatura de 22°C e a frequência de 46MHz, de duas mesofases em equilíbrio (N _{BX} ⁺ e N _{BX} ⁻) do sistema TTAB/DeOH/H ₂ O com [DeOH]/[TTAB]=0,288 e massa de água igual a 54,58%.....	101
Figura 4.19.	Variação do desdobramento quadrupolar da HDO, em função da razão [DeOH]/[TTAB] a 22°C. A razão molar [TTAB]/[H ₂ O]=0,044.....	102
Figura 4.20.	Variação do desdobramento quadrupolar da HDO, em função da concentração da água, com razão molar [DeOH]/[TTAB]=0,275. Temperatura 22°C.....	103
Figura 4.21.	Variação do desdobramento quadrupolar da HDO, em função da percentagem da água, com razão molar [DeOH]/[TTAB]=0,303.....	104
Figura 4.22.	Variação do desdobramento da HDO, em função da percentagem da água (a), com a razão molar [decanol]/[TTAB]=0,214 e em função da percentagem do decanol (b), com razão molar [TTAB]/[H ₂ O]=0,028.....	106
Figura 4.23.	Variação do desdobramento da HDO, em função da concentração da água (a), com a razão molar [decanol]/[TTAB]=0,349, em função da percentagem de água.....	107

Figura 4.24.	Diagrama de fase para o sistema TTAB/n-DeOH/H ₂ O. A água está enriquecida com 10% de D ₂ O. As amostras até 4,3% de decanol têm razão molar $\frac{[TTAB]}{[H_2O]}=0,031$ e acima de 4,3%, a razão molar $\frac{[TTAB]}{[H_2O]}=0,042$. I-isotrópico, H-hexagonal, L-lamelar, N _C ⁺ -nemática calamítica, N _D ⁻ -nemática discótica, N _{BX} ⁺ -nemática biaxial positiva e N _{BX} ⁻ -nemática biaxial negativa.....	109
Figura 4.25.	Variação do desdobramento quadrupolar de RMN de ² H da HOD (a) e CD ₃ do TTAB deuterado (b), em função da temperatura da amostra N _C , com TTAB (31,20%), TTAB-d ₃ (2,38%), n-DeOH (1,85%), H ₂ O (64,57%) (amostra S225).....	111
Figura 4.26.	Variação do desdobramento quadrupolar de RMN de ² H da HOD (a) e CD ₃ do TTAB deuterado (b), em função da temperatura da amostra N _C , com TTAB (31,15%), TTAB-d ₃ (2,50%), n-DeOH (2,05%), H ₂ O (64,30%) (amostra S226).....	112
Figura 4.27.	Variação do desdobramento quadrupolar de RMN de ² H da HOD (a) e CD ₃ do TTAB deuterado (b), em função da temperatura da amostra N _C , com TTAB (30,92%), TTAB-d ₃ (2,69%), n-DeOH (2,56%), H ₂ O (63,83%) (amostra S227).....	114
Figura 4.28.	Variação do desdobramento quadrupolar de RMN de ² H da HOD (a) e CD ₃ do TTAB deuterado (b), em função da temperatura da amostra S231 (N _D), com TTAB (33,58%), TTAB-d ₃ (1,25%), n-DeOH (5,20%), H ₂ O (62,97%).	116

Figura 4.29.	Variação do desdobramento quadrupolar ^2H do grupo HDO da amostra N_D , com TTAB (42,25%), n-DeOH (6,74%), H_2O (51,01%) (amostra S233).....	118
Figura 4.30.	Variação do desdobramento quadrupolar ^2H do grupo CD_3 do TTAB- d_3 da amostra N_D , com (a) TTAB (41,90%), TTAB- d_3 (1,33 %), n-DeOH (6,91%), H_2O (49,86%) (amostra S234) e da amostra lamelar S235 (b), com TTAB (43,43%), TTAB- d_3 (1,32%), n-DeOH (7,21%), H_2O (48,04%), em função da temperatura.....	119
Figura 4.31.	Variação do desdobramento quadrupolar ^2H da HDO com a variação do decanol, a 22°C	120
Figura 4.32.	Variação do desdobramento quadrupolar de RMN do grupo CD_3 do TTAB deuterado da amostra S243 (L), com TTAB (58,67%), TTAB- d_3 (1,67%), n-DeOH (11,66%), H_2O (28%), em função da temperatura. L- mesofase lamelar e I-isotrópico.....	121
Figura 4.33.	Variação do desdobramento quadrupolar de RMN do grupo CD_3 do TTAB deuterado da amostra S242 (H), com TTAB (39,08%), TTAB- d_3 (1,05%), n-DeOH (0,58%), H_2O (59,29%), em função da temperatura. Onde H- mesofase hexagonal e I - isotrópico.....	122
Figura 4.34.	Tempo de relaxação longitudinal T_1 a partir do grupo CD_3 do TTAB deuterado, em função da temperatura, da amostra S234 (nemática discótica), com composição TTAB (41,90%), TTAB- d_3 (1,33%), n-DeOH (6,91%), H_2O (49,86%). N_D^- - nemática discótica, L - mesofase Lamelar e I - isotrópica.....	129

- Figura 4.35.** Tempo de relaxação longitudinal T_1 a partir do grupo CD_3 do TTAB deuterado, em função da temperatura, da amostra S227(nemática calamítica), com composição TTAB (30,92%), TTAB- d_3 (2,69%), n-DeOH (2,56%), H_2O (63,83%). N_C^+ - nemática calamítica, H - mesofase hexagonal e I - isotrópica..... 130
- Figura 4.36.** Textura característica de uma mesofase hexagonal. Amostra S598, com TTAB (59,72%), n-DeOH (5,95%), H_2O (34,33%). Aumento: 200X. Espessura: 0,2mm.Temperatura: 25 °C..... 132
- Figura 4.37.** Textura característica de uma mesofase lamelar. Amostra S567, com TTAB (71,81%), n-DeOH (7,29%), H_2O (20,90%). Conhecida como textura mosaica. Aumento: 200X. Espessura: 0,2mm. Temperatura: 25°C..... 132
- Figura 4.38.** Textura característica de uma mesofase lamelar. Correntes e presença de esferulites. Amostra S535, com TTAB (36,00%), n-DeOH (6,84%), H_2O (57,17%). Aumento: 100X. Espessura:0,5mm. Temperatura: 25°C... 133
- Figura 4.39.** Textura característica de uma mesofase lamelar (esferulites) e parte preta (isotrópica). Amostra S235, com TTAB (44,76%), n-DeOH (7,2%), H_2O (48,04%). Aumento: 100X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 50 °C... 133
- Figura 4.40.** Textura característica de uma mesofase nemática calamítica. Conhecida como textura de Schlieren (textura nemática calamítica de Schlieren). Amostra S225, com TTAB (33,58%), n-DeOH (1,85%), H_2O (64,57%). Aumento: 100X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 22 °C..... 134

- Figura 4.41.** Textura característica de uma mesofase nemática discótica. Conhecida como textura costurada (textura nemática discótica de Schlieren). Aumento: 100X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 25°C. Amostra S735... **134**
- Figura 4.42.** Textura característica de uma mesofase nemática biaxial positiva (N_{BX}^+), aumento 100X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 22°C. Amostra S150, com TTAB (41,30%), n-DeOH (5,50%), H₂O (53,20%)(a) e nemática biaxial negativa (N_{BX}^-), aumento 100X, 25°C, com TTAB (41,33%), n-DeOH (5,53%), H₂O (53,14%) (b)..... **135**
- Figura 4.43.** Textura de uma mesofase nemática calamítica, da amostra S767, com TTAB (40,33%), n-DeOH (5,04%), H₂O (54,63%), observada após aplicação de um campo magnético de 1,4T perpendicular ao plano da lâmina para orientar o eixo óptico perpendicular à lâmina. Aumento: 100X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 22°C..... **136**
- Figura 4.44.** Observação conoscópica realizada sobre a amostra S767 da Figura 4.43. Aumento: 500X. 22°C. (a) Figura de interferência obtida quando o eixo óptico do cristal está paralelo ao eixo do conoscópio e entre polarizador e analisador cruzados (nicóis cruzados), (b) Figura de interferência uniaxial quando o eixo óptico do cristal está a 45° do eixo do conoscópio e entre polarizador e analisador cruzados (nicóis cruzados) e, (c) e (d) as Figuras 4.44(a) e 4.44(b), após a inserção da placa de gipso indicando, assim, sinal óptico negativo..... **137**
- Figura 4.45.** Textura de uma mesofase nemática discótica, da amostra S734, com TTAB (39,46%), n-DeOH (6,30%), H₂O (54,24%), observada após aplicação de um campo magnético de 1,4T no plano da lâmina. Aumento: 25X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 25°C..... **138**

- Figura 4.46.** Observação conoscópica realizada sobre a amostra S734 da Figura 4.45. Aumento: 500X. 25°C. (a) Figura de interferência obtida quando o eixo óptico do cristal está paralelo ao eixo do conoscópio e entre polarizador e analisador cruzados (nicóis cruzados), (b) Figura de interferência uniaxial quando o eixo óptico do cristal está a 45° do eixo do conoscópio e entre polarizador e analisador cruzados (nicóis cruzados) e, (c) e (d) as Figuras 4.46(a) e 4.46(b), após a inserção da placa de gipso indicando, assim, sinal óptico positivo..... **139**
- Figura 4.47.** Textura de uma mesofase nemática biaxial negativa, da amostra S155, com TTAB (42,29%), n-DeOH (5,65%), H₂O (52,06%), observada após aplicação de um campo magnético de 1,4T no plano da lâmina. Aumento: 25X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 25°C..... **140**
- Figura 4.48.** Observação conoscópica realizada sobre a amostra S155 da Figura 4.47. Aumento: 500X. 25°C. (a) Figura de interferência obtida Quando o eixo óptico do cristal está paralelo ao eixo do conoscópio e entre polarizador e analisador cruzados (nicóis cruzados), (b) Figura de interferência biaxial quando o eixo óptico do cristal está a 45° do eixo do conoscópio e entre polarizador e analisador cruzados (nicóis cruzados) e, (c) e (d) as Figuras 4.48(a) e 4.48(b), após a inserção da placa de gipso indicando, assim, sinal óptico positivo (amarelo entre as isogiras).. **141**
- Figura 4.49.** Textura de uma mesofase nemática biaxial positiva, da amostra S764, com TTAB (39,91%), n-DeOH (5,33%), H₂O (54,76%), observada após aplicação de um campo magnético de 1,4T perpendicular ao plano da lâmina. Aumento: 100X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 22°C..... **142**

Figura 4.50. Observação conoscópica realizada sobre a amostra S764 da Figura 4.49. Aumento: 500X. 22°C. (a) Figura de interferência obtida Quando o eixo óptico do cristal está paralelo ao eixo do conoscópio e entre polarizador e analisador cruzados (nicóis cruzados), (b) Figura de interferência biaxial quando o eixo óptico do cristal está a 45° do eixo do conoscópio e entre polarizador e analisador cruzados (nicóis cruzados) e, (c) e (d) as Figuras 4.50(a) e 4.50(b), após a inserção da placa de gipso, indicando, assim, sinal óptico negativo (azul entre as isogiras)..... **143**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Concentrações micelares críticas (CMC) e o grau de ionização (α) de TTAB (25°C) em água.....	58
Tabela 4.3. Variação dos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d ₃ e os graus de ordem do tensoativo, com a temperatura na mesofase nemática N _C , com TTAB (41,56%), TTAB-d ₃ (1,23%), NaBr (4,27%) e H ₂ O (52,94%), % massa (amostra S86).....	88
Tabela 4.4. Variação dos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d ₃ e os graus de ordem do tensoativo, com a temperatura na mesofase nemática N _C , com TTAB (42,25%), TTAB-d ₃ (0,88%), NaBr (0,61%) e H ₂ O (56,26%), % massa (amostra S239).....	89
Tabela 4.5. Variação dos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d ₃ e os graus de ordem do tensoativo, com a temperatura na mesofase hexagonal H, com TTAB (43,06%), TTAB-d ₃ (1,16%), NaBr (0,64%) e H ₂ O (55,14%), % massa (amostra S241).....	90
Tabela 4.6. Variação dos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d ₃ e os graus de ordem do tensoativo, com a temperatura na mesofase nemática N _C , com TTAB (31,15%), TTAB-d ₃ (2,50%), n-DeOH (2,05%), H ₂ O (64,30%), % massa (amostra S226).....	123
Tabela 4.7. Variação dos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d ₃ e os graus de ordem do tensoativo, com a temperatura na mesofase nemática N _C , com TTAB (30,92%), TTAB-d ₃ (2,69%), n-DeOH (2,56%), H ₂ O (63,83%), % massa (amostra S227).....	124

Tabela 4.8. Variação dos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d ₃ e os graus de ordem do tensoativo, com a temperatura na mesofase nemática N _D , com TTAB (33,58%), TTAB-d ₃ (1,25%), n-DeOH (5,20%), H ₂ O (62,97 %), % massa (amostra S231).....	125
---	------------

Tabela 4.9. Variação dos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d ₃ e os graus de ordem do tensoativo, com a temperatura na mesofase nemática discótica, com TTAB (41,90%), TTAB-d ₃ (1,33%), n-DeOH (6,91%), H ₂ O (49,86%), % massa, em função da temperatura (amostra S234).....	126
--	------------

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

H	Mesofase Hexagonal
L	Mesofase Lamelar
N_C	Mesofase Nemática Calamítica
N_D	Mesofase Nemática Discótica
N_{BX}⁺	Mesofase Nemática Biaxial Positiva
N_{BX}⁻	Mesofase Nemática Biaxial Negativa
I	Fase Isotrópica
TTAB	Brometo de Tetradeciltrimetilamônio $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
TTAB-d₃	Brometo de Tetradeciltrimetilamônio deuterado $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CD}_3)_3\text{Br}$
τ_c	Tempo de Correlação Molecular
C.M.C	Concentração Micelar Crítica
α	Grau de ionização
S	Grau de Ordem
T₁	Tempo de Relaxação Longitudinal ou Spin-Rede
T₂	Tempo de Relaxação Transversal ou Spin-Spin
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
$\Delta\chi$	Anisotropia da Susceptibilidade Diamagnética
Δn	Anisotropia Óptica
T	Tesla

CONSTANTES FÍSICAS FUNDAMENTAIS (*)

Constante	Símbolo	Magnitude	Unidade S.I
Magnéton Nuclear	μ_N	$5,0508 \times 10^{-27}$	JT^{-1}
Permeabilidade do Vácuo	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$	$J\ s^2C^{-2}m^{-1}$
Constante de Avogadro	N_A	$6,02214 \times 10^{23}$	mol^{-1}
Constante de Boltzmann	k	$1,3806 \times 10^{-23}$	JK^{-1}
Constante de Planck	h	$6,62608 \times 10^{-34}$	$J\ s$
Carga elementar	e	$1,602177 \times 10^{-19}$	C

(*) **Dados obtidos da referência:** Cohen, R. E.; Taylor, B. N.; *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **1987**, 92, 95.

PROPRIEDADES DE SPIN DE ALGUNS NÚCLEOS ^(a)

Isótopo	spin	Abundância	Razão	Momento	Momento	
Frequência						
	I	Natural	magnetogírica ^(b)	magnético ^(c)	Quadrupolar ^(d)	RMN ^(e)
		C/ %	$\gamma / 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$	μ / μ_N	Q / barn	ν / MHz
¹ H	1/2	99,985	26,75221	4,8374	-	100,000
¹³ C	1/2	1,100	6,728284	1,2166	-	25,145
¹⁵ N	1/2	0,366	-2,712618	-0,4905	-	10,137
² H	1	0,015	4,106628	1,2126	0,002860	15,351
¹⁴ N	1	99,634	1,933779	0,5710	0,0201	7,226
¹⁷ O	5/2	0,038	-3,62808	-2,2408	-0,02558	13,556
²³ Na	3/2	100	7,080849	2,8630	0,1006	26,452
³³ S	3/2	0,750	2,055685	0,8312	-0,0678	7,670

(a) Dados obtidos da referência: Mills, I.; Civitas, T.; Homann, N.; Kutchitsu: *Quantities, units and symbols in physical chemistry*; Blackwell Scientific Publications; Oxford, 1993, pp.98 -104.

(b) $1\text{T} = 1\text{JsC}^{-1}\text{m}^{-2} = 10^4 \text{ gauss}$.

(c) Em unidades de magnéton nuclear (μ_N).

(d) $1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$

(e) para um valor de indução magnética ($B_0 \cong 2,25 \text{ T}$) em que os hidrogênios (¹H) do tetrametilsilano (TMS) entrem em ressonância exatamente à frequência de 100MHz.

1. INTRODUÇÃO

1.1. SOLUÇÕES MICELARES

Surfactantes ou tensoativos são substâncias anfífilas, que contêm uma cadeia hidrocarbônica longa (região hidrofóbica, apolar) e um grupo polar (região hidrófila) que pode ser iônico ou não iônico. Devido a essas características, o estudo e a aplicação dos surfactantes são muito importantes para o desenvolvimento de várias áreas tecnológicas, como farmácia, detergentes, extração de petróleo, indústria têxtil e membranas biológicas.^{1,2,3,4} A depender das características do grupo polar, também denominado “cabeça” polar, as moléculas anfífilas podem ser classificadas como catiônicas, aniônicas, não iônicas e anfotéricas.

Os surfactantes catiônicos possuem um grupo polar com carga positiva. Os principais surfactantes catiônicos são os sais de alquilamônio, alquilpiridínio e alquilpiperidínio, contendo cadeias hidrocarbônicas na faixa de C₈ a C₁₈. Enquanto os sais de alquilamônio quaternário permanecem dissociados em solução em todos os valores de pH, os sais de alquilamônio primário, secundário e terciário, solubilizam-se somente em meio ácido, precipitando em pH alto. Estes compostos são importantes como fármacos, devido à sua ampla ação bactericida.¹

Os surfactantes aniônicos possuem um grupo polar com carga negativa. Por exemplo, os sabões de ácidos graxos, R-COO⁻ X⁺, onde R = cadeia hidrocarbônica (C₁₀ a C₂₀) e X⁺ = Na⁺, K⁺ ou NH₄⁺ são usados no preparo de emulsões do tipo óleo em água. Um dos exemplos mais comuns é o dodecanoato (laurato) de potássio, CH₃(CH₂)₁₀ COO⁻ K⁺. Precipitam em pH baixo, pois o ácido graxo formado tende a ser insolúvel na água. Os detergentes R-OSO₃⁻Na⁺, onde o exemplo mais comum é o dodecilsulfato de sódio (SDS), CH₃(CH₂)₁₁OSO₃⁻ Na⁺. Uma mistura de alquilsulfato de sódio, com SDS como principal componente, é um bactericida eficiente contra bactérias do tipo gram-positivas, sendo usada na limpeza da pele em procedimentos pré-operatórios, em xampus medicinais e, geralmente, são solúveis em água, em uma ampla faixa de pH.¹

Os surfactantes não iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno (compostos com alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ésteres de carboidratos, amidas de álcoois graxos e óxidos de amidas graxas. Exemplos são hexaetilenoglicol dodeciléter, $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$ e óxido de decildimetilamina, $C_{10}H_{21}N(CH_3)_2O$.

Os surfactantes anfotéricos possuem ambos os grupos aniônicos e catiônicos como, por exemplo, fosfatidilcolina (lecitina), $[C_{12}H_{25}CO_2]C_2H_3CH_2PO_4^-(CH_2)_2N^+(CH_3)_3$; carboxibetaínas, $R'N^+R_2(CH_2)_nCO_2^-$ onde R' e R são grupos alquila e n , o número de grupos metilênicos e sulfobetáínas, $R'N^+R_2(CH_2)_nSO_3^-$.

1.1.1. MONÔMEROS, CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA E MICELAS.

As micelas são agregados moleculares que espontaneamente formam-se em solução aquosa a partir de uma determinada concentração micelar crítica (C.M.C). Abaixo da CMC, o surfactante permanece individualmente em solução, na forma de monômeros; quando a concentração está acima da CMC, há um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (Figura 1.1).⁵

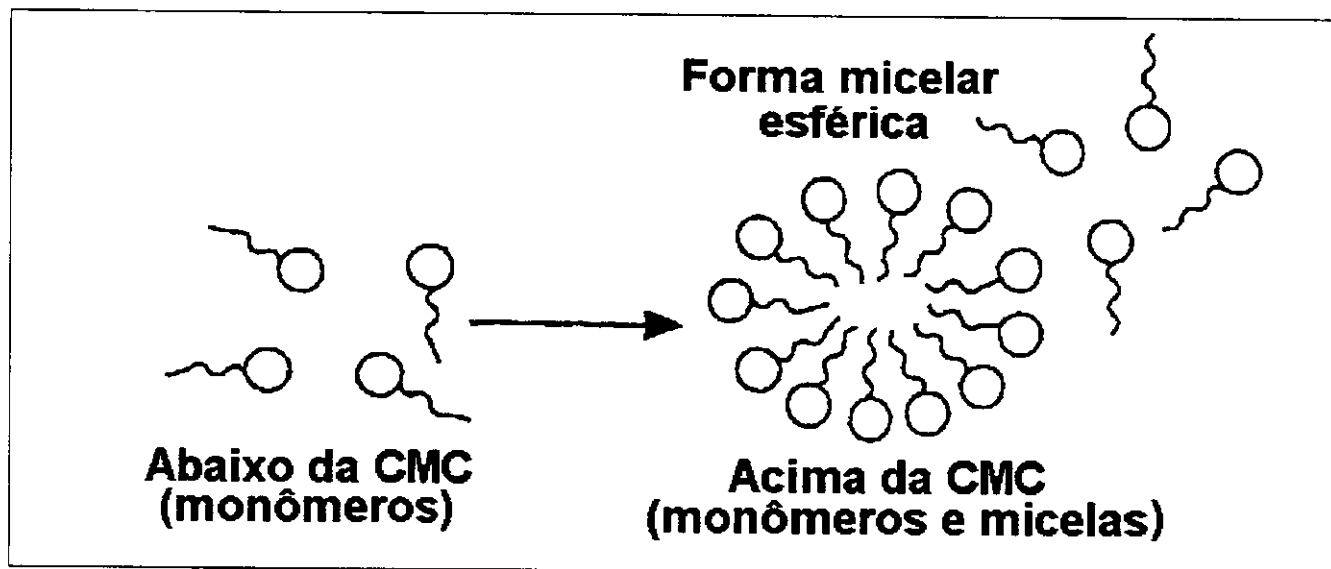


Figura 1.1. Formação do agregado micelar.

A CMC depende da estrutura do surfactante (tamanho da cadeia do hidrocarboneto e a cabeça polar) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura, etc). As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis e são destruídas pela diluição com água quando a concentração do surfactante fica abaixo da CMC.⁶

O processo de formação dos agregados micelares pode ser detectado pela variação brusca produzida em determinadas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do surfactante, tais como tensão superficial, pressão osmótica e condutividade.⁷

O termo interface indica o limite entre as duas fases imiscíveis, e o termo superfície indica uma interface onde uma fase é líquida e a outra é gasosa, geralmente ar. A quantidade mínima de trabalho para criar a interface é denominada de energia interfacial livre, medida por unidade de área.

Quando uma molécula de surfactante é dissolvida em um determinado solvente, a parte liofóbica produz distorções desfavoráveis na estrutura do solvente, o que faz com que a energia livre do sistema aumente. A água é um solvente que mantém sua coesão através de pontes de hidrogênio. Se uma molécula de surfactante é dissolvida na água, para acomodar a parte apolar, pontes de hidrogênio têm que ser quebradas, de modo que uma cavidade grande o suficiente seja criada para acomodar a cadeia hidrofóbica. É claro que a formação de cavidades ocorre quando da dissolução de qualquer substância em água, mas no caso de substâncias hidrofílicas, a energia consumida na formação da cavidade é compensada pela hidratação do soluto (surfactante).^{8,9,10}

A acomodação da parte hidrofóbica de uma molécula de surfactante na cavidade oriunda pela quebra das pontes de hidrogênio dá início a interações desfavoráveis entre o solvente (água, no caso) e o soluto apolar e conseqüentemente reordenação das moléculas de água, que formam estruturas entropicamente desfavoráveis, as quais “engaiolam” a parte apolar. Essas “gaiolas”, cujas estruturas são consideravelmente complexas, são denominadas de clatratos (são compostos moleculares em que moléculas de um tipo estão incluídas nos buracos de uma rede formada por moléculas de outro tipo) e o efeito de “engaiolamento”, hidratação hidrofóbica.

Cada micela é composta por um certo número de moléculas de surfactante, denominado número de agregação, que rege geralmente o tamanho e a geometria da micela.¹¹ O termo micela normal é utilizado para se referir a agregados micelares de surfactantes em meio aquoso, conforme Figura 1.2.

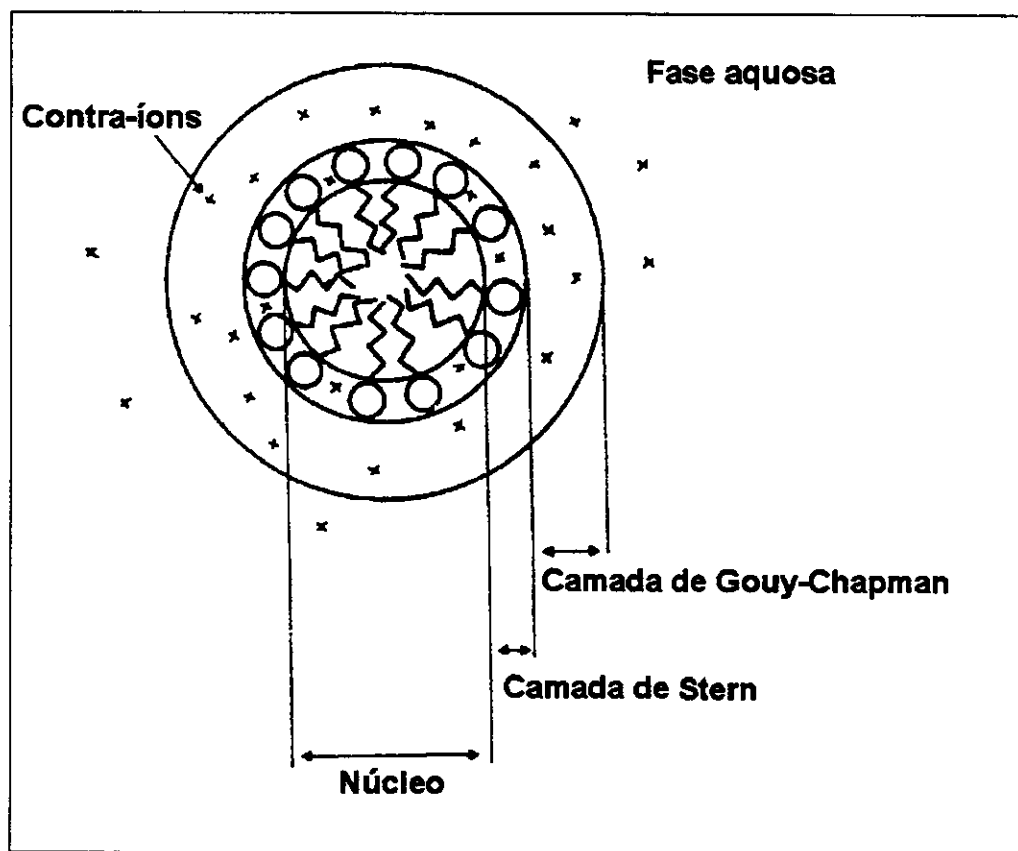


Figura 1.2. Representação bidimensional das regiões que formam uma micela iônica normal com estrutura esférica.¹² X e O indicam as localizações relativas dos contra-íons e do grupo cabeça, respectivamente.

A estrutura da micela normal formada indica que o grupo cabeça hidrofílico está direcionado para o contato com a solução aquosa formando uma superfície polar, separando as cadeias (cauda) da água.¹³ A formação de agregados micelares pode também ocorrer em diversos solventes não-polares; neste caso, os agregados dos surfactantes são denominados de micelas reversas ou micelas invertidas.^{13,14}

1.2. MESOFASES

Em 1888, o botânico Reinitzer^{15,16} observou, pela primeira vez, o estado líquido-cristalino. Este estado intermediário, por apresentar a fluidez dos líquidos e anisotropia óptica dos sólidos cristalinos, foi caracterizado, em 1889, por Lehman, através de estudos com microscopia polarizada de *cristal líquido*,¹⁷ que é denominado também de estado mesomórfico ou mesofase. Os cristais líquidos podem ser divididos em duas classes: ***mesofases termotrópicas e liotrópicas***.

As mesofases termotrópicas são constituídas por substâncias puras, geralmente moléculas orgânicas de forma alongada que, ao serem submetidas ao calor a partir do estado sólido, primeiro passam pelo estado líquido-cristalino e depois para a fase isotrópica. Segundo a nomenclatura originariamente proposta por Friedel,¹⁸ as mesofases termotrópicas podem ser classificadas em três tipos diferentes: esméctica, nemática e colestérica. Essa classificação foi baseada nas suas propriedades ópticas, estruturais e termodinâmicas. São compostos muito utilizados em pesquisa básica e em aplicações tecnológicas, tais como mostradores digitais para relógios, “displays” de calculadoras eletrônicas, telas para computadores e televisores.

As mesofases liotrópicas são líquidos anisotrópicos produzidos pela ação de um solvente e as mais comuns são soluções aquosas de uma substância tensoativa, tais como sabão, detergente e lipídeos. Em concentrações maiores do que a C.M.C, soluções destes tensoativos espontaneamente formam micelas, que são aglomerados de moléculas ou íons com um centro hidrofóbico e uma dupla camada elétrica.¹⁹ Em alta concentração, um arranjo de micelas não esféricas dá origem a um líquido com propriedades anisotrópicas. Existem vários trabalhos na literatura que descrevem a formação e as propriedades desses sistemas.²⁰⁻²⁴

É importante salientar que existem também mesofases liotrópicas não-aquosas. Por exemplo, mesofases formadas pela dissolução de certos polipeptídeos, como poli- γ -benzil-L-glutamato (PBLG), em solventes orgânicos²⁵⁻³¹ formam uma mesofase colestérica.

Mesofases aquosas também formam fases colestéricas quando as moléculas do soluto são quirais. A primeira mesofase colestérica aquosa foi preparada pela adição do detergente opticamente ativo, 2-decilsulfato de sódio a mesofase decilsulfato de sódio, decanol, sulfato de sódio e água.³² Outros exemplos de mesofases colestéricas induzidas são as preparadas pela adição de colesterol, ácido tartárico e sulfato de brucina a mesofase de cloreto de decilamônio.³³

Em 1980, obteve-se pela primeira vez uma mesofase colestérica chamada “intrínseca” porque é formada somente por um surfactante opticamente ativo.³⁴ Os estudos iniciais nesta área indicaram que uma mistura racêmica dos detergentes opticamente ativos resulta numa mesofase liotrópica nemática Tipo II. A partir de então, várias outras mesofases colestéricas foram estudadas com micelas na forma de discos e na forma de cilindros.³⁵⁻³⁹

Luzatti e colaboradores^{31, 40-42} estudaram os sistemas binários surfactante/água, por difração de raios x e por microscopia óptica com luz polarizada e caracterizaram as estruturas das mesofases liotrópicas lamelar e hexagonal (Figura 1.3).

Foram reportados na literatura diversos diagramas de fase para os sistemas binários surfactante/água e sistemas ternários, surfactante/álcool/água, apresentando as mesofases liotrópica lamelar e hexagonal.^{43,44} A mesofase hexagonal (Figura 1.3a) consiste num arranjo hexagonal de micelas cilíndricas compridas, distribuídas paralelamente entre si, separadas pela água intersticial. Os cilindros apresentam um diâmetro em torno de 10% menor do que duas vezes o comprimento da cadeia hidrocarbônica estendida do tensoativo. A distância entre os cilindros adjacentes depende da quantidade de água, mas pode variar de 0,8 a 5,0nm.

A mesofase lamelar (Figura 1.3b) consiste numa série de bicamadas de tensoativo, paralelas entre si, separadas pela água intersticial. A espessura da bicamada até 30% menor do que duas vezes o comprimento da cadeia hidrocarbônica estendida do tensoativo. A espessura da camada de água varia de 0,8 a 10,0nm.

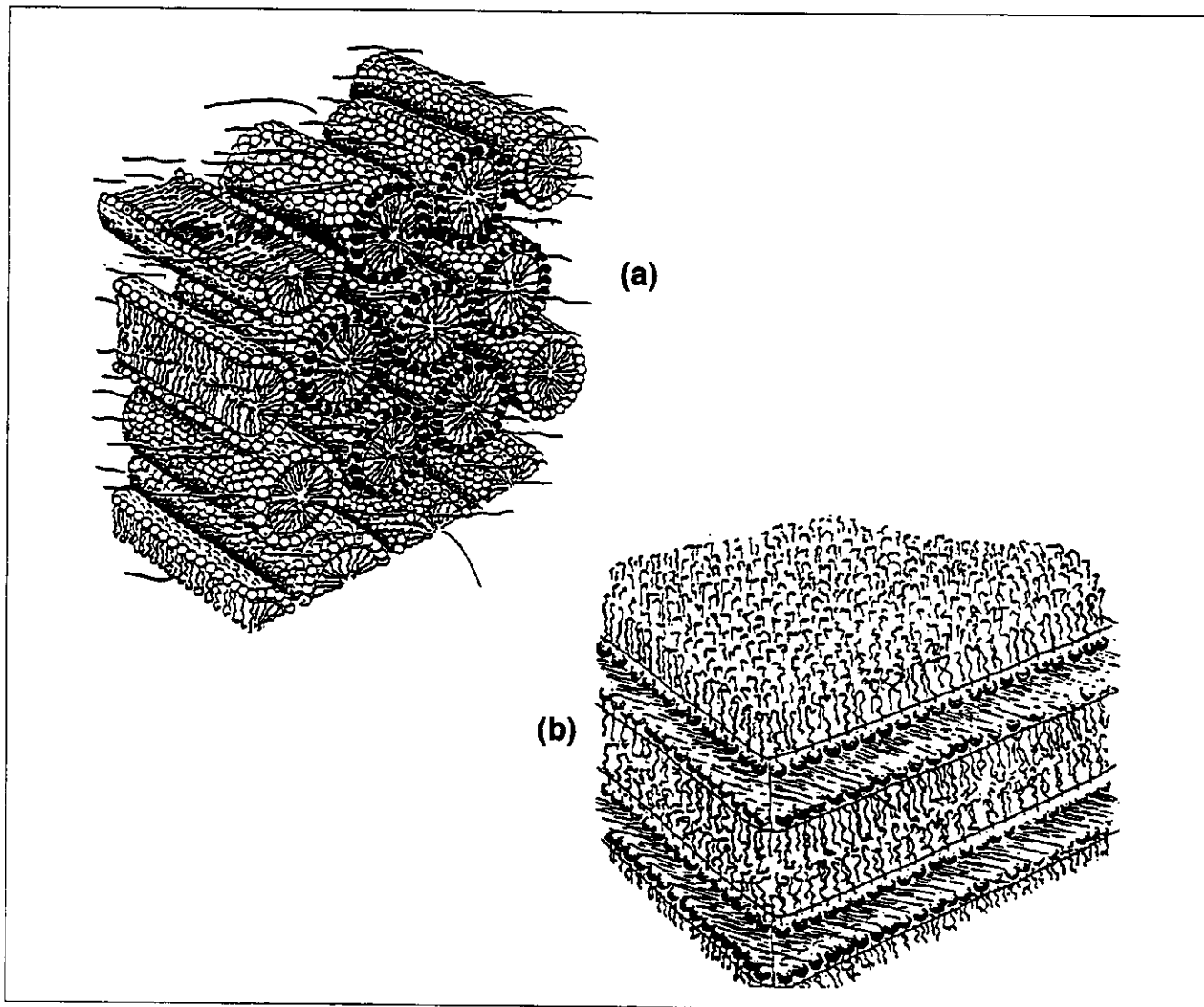


Figura 1.3. Representação esquemática da mesofase liotrópica hexagonal (a), constituída por micelas cilíndricas de extensão indefinida, em um arranjo hexagonal, separadas pela água intersticial e da mesofase liotrópica lamelar (b), com as bicamadas de tensoativo estendo-se indefinidamente e separadas pela água intersticial.⁴⁵

Estas duas mesofases liotrópicas hexagonais e lamelares são as mais comuns,⁴³ mas existem outros tipos de mesofases, tais como: mesofase cúbica, que é conhecida como isotrópica viscosa, onde o meio contínuo é a água e sua estrutura envolve um empacotamento de arranjo cúbico⁴⁴. Esta fase ocorre geralmente para composições entre mesofases hexagonal ou lamelar e fase isotrópica. As mesofases hexagonais inversas foram caracterizadas nos sistemas ternários⁴⁴, onde as cadeias hidrocarbônicas do tensoativo e o terceiro componente ocupam os espaços entre os empacotamentos hexagonais cilíndricos de água. Na literatura existem outras mesofases que têm sido propostas por observações experimentais,^{44,46-49} mas que ainda não foram bem caracterizadas.

1.2.1. MESOFASES LIOTRÓPICAS NEMÁTICAS UNIAXIAIS

A primeira mesofase liotrópica nemática foi observada, em 1967, por Lawson e Flaut,⁵⁰ no sistema quaternário: decilsulfato de sódio, sulfato de sódio, n-decanol e água. Eles descobriram que as mesofases deste sistema se orientavam espontaneamente e homogeneamente em campos magnéticos. Subseqüentemente, várias outras mesofases liotrópicas que se orientam em campos magnéticos foram descobertas, principalmente por Reeves e colaboradores.⁵¹⁻⁵⁴ A partir destes trabalhos foram identificados dois tipos de mesofases uniaxiais, classificadas de acordo com o sinal de sua anisotropia diamagnética ($\Delta\chi = \chi_{||} - \chi_{\perp}$): tipo I, com anisotropia diamagnética positiva ($\Delta\chi > 0$, quando o diretor da mesofase alinha ao longo do campo magnético) e tipo II, com anisotropia diamagnética negativa ($\Delta\chi < 0$, quando o diretor da mesofase alinha perpendicular ao campo magnético).

A mesofase liotrópica nemática Tipo II teve sua estrutura determinada por difração de raios x de baixo ângulo,⁵⁵⁻⁵⁷ para o sistema quaternário decilsulfato de sódio/n-decanol/sulfato de sódio/água. Esta mesofase liotrópica é composta por micelas em forma de discos, com o tensoativo em um arranjo do tipo de bicamada (Figura 1.4, página 12), separadas pela água e orientadas, em média, paralelamente umas com as outras, mas sem ordem posicional. Nesta mesofase, o diretor corresponde à direção média dos eixos dos discos.

A mesofase liotrópica tipo I teve sua estrutura determinada por difração de raios x em baixo ângulo, ⁵⁸ para os sistemas dodecanoato de potássio/cloreto de potássio/água e decilsulfato de cézio/nitrato de cézio/água. Esta mesofase é composta por micelas na forma cilíndrica, com comprimentos finitos, separadas pela água e orientadas em média paralelamente entre si, mas sem ordem posicional. O diretor desta mesofase corresponde à direção média do eixo de simetria das micelas cilíndricas e a anisotropia de susceptibilidade diamagnética é positiva.

Por analogia as mesofases termotrópicas, as mesofases do Tipo I e Tipo II são classificadas como nemáticas.⁵⁹ Hendrikx e colaboradores ⁶⁰ classificaram a mesofase do Tipo I de mesofase liotrópica nemática calamítica ou mesofase N_C e mesofase Tipo II de mesofase liotrópica discótica ou mesofase N_D .

As mesofases nemáticas uniaxiais N_C e N_D estão localizadas no diagrama de fase entre as mesofases hexagonal ou lamelar e a fase isotrópica.⁶¹ Aparentemente uma pequena mudança de composição dos componentes e ou temperatura provoca uma diminuição nas estruturas micelares da mesofase hexagonal ou lamelar, acarretando a formação de mesofases N_C ou N_D caracterizadas por micelas relativamente menores. A adição de pequenas quantidades de álcool de cadeia longa, por exemplo decanol, ou de eletrólito, pode induzir uma mudança da estrutura e da organização das micelas. Com isso conclui-se que deve haver um equilíbrio muito delicado entre as forças intermoleculares que determinam a forma das micelas.

Os sistemas nemáticos mais estudados são os da família dos alquilsulfatos, por exemplo, decilsulfato de sódio/n-decanol/água⁶²⁻⁶⁵ e dodecilsulfato/n-decanol/água⁶⁶⁻⁶⁹ e, os da família de sais de ácidos graxos, como laurato de potássio/n-decanol/água deuterada. ^{61,62,70,71}

1.2.2. MESOFASE LIOTRÓPICA NEMÁTICA BIAXIAL

Estudos teóricos sobre biaxialidade das fases nemáticas foram realizados por Freiser⁷² e Alben⁷³, mas foram os pesquisadores Yu e Saupe⁷⁰ que provaram experimentalmente, pela primeira vez, a formação de uma mesofase liotrópica nemática biaxial, no sistema laurato de potássio/n-decanol/água deuterada, usando RMN e microscopia óptica. A partir deste trabalho, outros pesquisadores começaram a estudar em outros sistemas a mesofase nemática biaxial e as possíveis transições entre as mesofases nemáticas. Bartolino e colaboradores⁷⁴ estudaram o sistema decilsulfato de sódio/n-decanol/água e identificaram as três mesofases nemáticas (N_C , N_D e N_{BX}) através de observações conoscópica e ortoscópica usando um microscópio polarizado e, mediram a birrefringência, em função da temperatura, usando um refratômetro Abbe. Neste trabalho, não foi observada uma descontinuidade na birrefringência da passagem de N_D - N_{BX} - N_D , por isso foi proposta uma transição de segunda ordem entre as mesofases uniaxial e biaxial.

Galerne e colaboradores⁶² estudaram as três mesofases nemáticas, no sistema laurato de potássio/n-decanol/água deuterada e decilsulfato de sódio/n-decanol/água deuterada. Neste trabalho a temperatura de transição foi obtida por microscopia óptica e conoscopia, e as diferentes mesofases N_C , N_D e N_{BX} foram estudadas por medidas de difração de raios-X. Foi proposto, ainda, que as transições entre as mesofases nemáticas N_D - N_{BX} - N_C , são de segunda ordem. O sistema laurato de potássio/cloreto de decilamônio/água deuterada foi estudado por Oliveira e colaboradores⁷⁵ e comparados com o sistema laurato de potássio/n-decanol/água deuterada, obtendo resultados semelhantes. Ho, Goetz e El-Aasser⁷⁶ examinaram as três mesofases nemáticas (N_C , N_D e N_{BX}) por microscopia polarizada e por meios conoscópicos, no sistema dodecilsulfato de sódio/hexadecanol/água.

Em 1995, Quist⁶⁷ estudou o sistema dodecilsulfato de sódio/n-decanol/água usando RMN e microscopia polarizada e, examinaram as mesofases nemáticas. Além das duas mesofases uniaxiais (N_C , N_D) foram identificadas duas mesofases nemáticas biaxiais N_{BX}^+ ($\Delta\chi > 0$) e N_{BX}^- ($\Delta\chi < 0$) e que as transições entre as mesofases N_D , N_{BX} e N_C , são de primeira ordem. Amaral⁷⁷ ressalta que, experimentalmente, há evidência de transições de

primeira ordem como uma função da concentração e transições de segunda ordem como uma função da temperatura.

Foi observada também a formação de mesofases biaxiais no sistema quaternário decilsulfato de sódio/n-decanol/sulfato de sódio/água.^{65,78}

As mesofases nemáticas biaxiais estão localizadas entre as mesofases nemática calamítica e discótica. O uso da técnica de difração de raios-X⁷⁹ em baixo ângulo permitiu uma observação mais precisa das mesofases biaxiais e a partir da análise dos dados obtidos foi proposto que as mesofases biaxiais são compostas de micelas na forma de plaquetas assimétricas, separadas pela água e com ordem orientacional também nas duas direções perpendiculares ao diretor.

1.3. FORMA DAS MICELAS

A forma e o tamanho das micelas nas mesofases nemáticas, até hoje, ainda é uma matéria em discussão. No primeiro modelo proposto, as mesofases nemáticas calamíticas são formadas por micelas na forma cilíndrica, separadas pela água e orientadas, em média, paralelamente entre si, mas sem ordem posicional.^{56,58,80} O diretor destas mesofases nemáticas calamíticas alinha ao longo do campo magnético aplicado (Figura 1.4a). A mesofase liotrópica nemática discótica é composta por micelas em forma de discos, com o tensoativo em um arranjo do tipo de bicamada, separadas pela água e orientadas, em média, paralelamente umas com as outras, mas sem ordem posicional.⁵⁸ O diretor desta mesofase nemática discótica se alinha perpendicular ao campo magnético aplicado (Figura 1.4b).

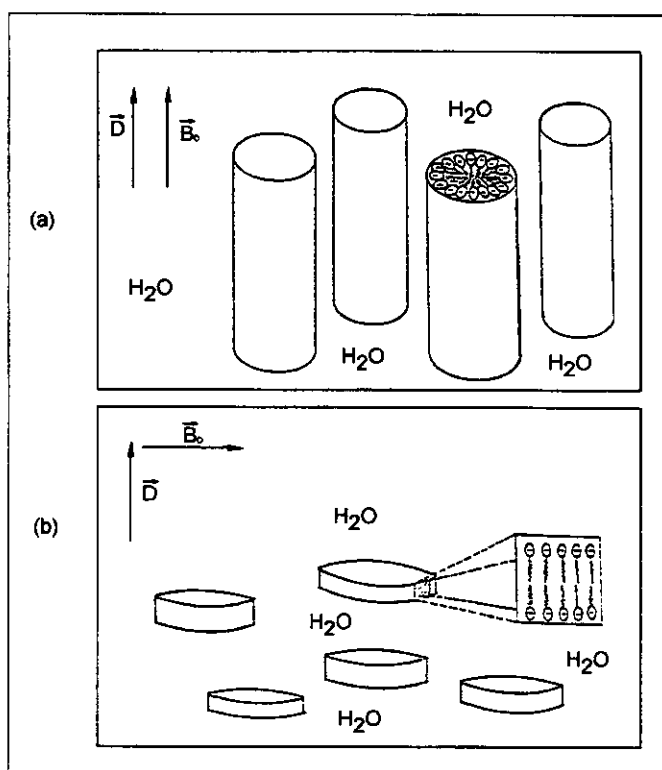


Figura 1.4. Representação esquemática, apresentando o alinhamento do eixo diretor $\vec{D}$ da mesofase com o campo magnético externo $\vec{B}_0$: a) mesofase liotrópica nemática calamítica (Tipo I, N_C) e b) mesofase liotrópica nemática discótica (Tipo II, N_D).

Uma outra hipótese da forma das micelas das mesofases liotrópicas nemáticas é que as micelas das mesofases nemáticas discóticas N_D tenham a forma de um elipsóide oblato e que as micelas das mesofases nemáticas calamíticas N_C tenham a forma de um elipsóide prolato (Figura 1.5). Estudos mais recentes de Quist, Halle e Furo⁸¹ e Furo e Halle⁷¹ sobre estas hipóteses das micelas das mesofases nemáticas N_C e N_D , formadas a partir do sistema ternário decilsulfato de sódio, decanol e água, usando a relaxação quadrupolar longitudinal e os desdobramentos quadrupolares de ^{23}Na e ^2H , concluíram que as micelas não têm uma forma muito anisotrópica. Os resultados desses estudos apresentaram que a razão $\rho=b/a$ (Figura 1.5) varia entre 3 e 4 em ambas mesofases, N_C e N_D . Neste trabalho também foi mostrado que a razão $\rho=b/a$ é próximo de 6, nas mesofases, em temperaturas pouco abaixo da temperatura de transição para a mesofase isotrópica e que o valor da razão $\rho=b/a$ passa a ser 8, em mesofase isotrópica, em temperaturas pouco acima da temperatura de transição de fase. Formoso e colaboradores,⁸² através de medidas feitas com espalhamento de nêutrons, não detectaram mudanças significativas no tamanho e nas formas das micelas, na transição de fase nemático-isotrópico.

Radley e colaboradores⁸³ constataram para o sistema decilsulfato de sódio, n-decanol e água, através de estudos por RMN de ^{23}Na , ^{133}Cs e ^2H que a troca do íon sódio, por cério, rubídio, potássio, amônio ou etilamônio, fazem com que a mesofase nemática N_C (Tipo I) transforme-se numa mesofase N_D (Tipo II). Foi observado, em outro trabalho, que uma pequena quantidade de eletrólito pode converter a mesofase nemática N_C em N_D .⁸⁴ No diagrama de fase desse sistema ternário,^{70,85} as mesofases isotrópicas, hexagonal e lamelar encontram-se em volta das mesofases nemáticas Tipo I e II, o que leva à conclusão de que há um balanço delicado entre as forças intermoleculares que determinam a forma das micelas.

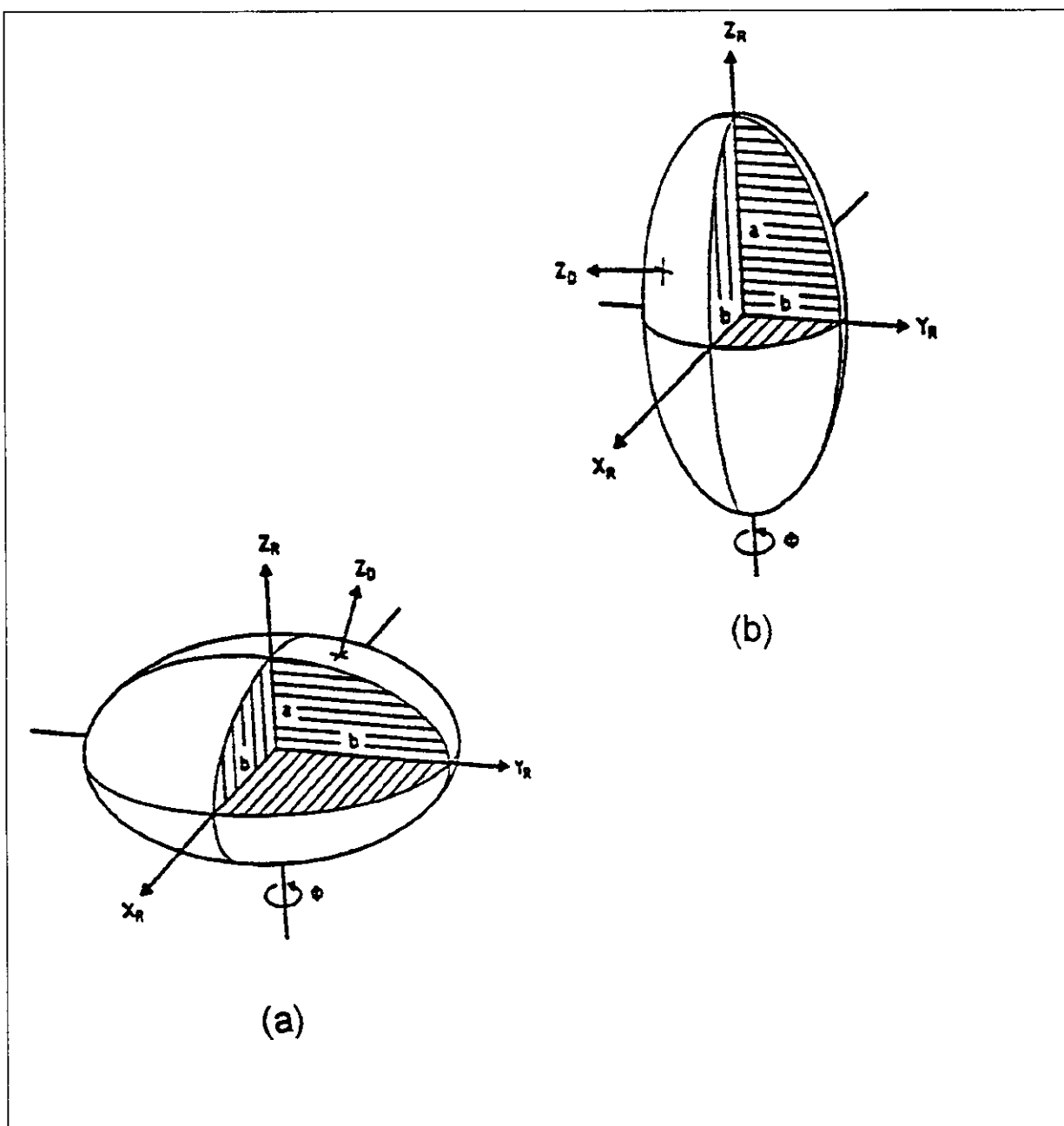


Figura 1.5. Representação esquemática da forma de micela elipsoidal: a) oblata, característica da mesofase nemática discótica (tipo II, N_D) e b) prolata, característica da mesofase nemática calamítica (tipo I, N_C).

A descoberta da existência das mesofases biaxiais ajuda a compreender melhor porque uma pequena mudança de concentração ou de temperatura em uma mesofase uniaxial pode conduzir a uma mudança na estrutura supermolecular. O uso da técnica de raios-x de alta resolução usando radiação síncroton permitiu uma análise mais detalhada das mesofases uniaxiais e biaxiais. A partir dos dados obtidos desta análise, foi proposto que as mesofases nemáticas biaxiais^{71,86} são compostas de micelas na forma de plaquetas assimétricas, separadas pela água e com ordem orientacional também nas duas direções perpendiculares ao diretor. Foi proposto, ainda, que as transições entre as mesofases nemáticas examinadas no sistema laurato de potássio/n-decanol/água deuterada, como função da temperatura, são de segunda ordem. Portanto, diante de evidências e argumentos experimentais, Figueiredo Neto e colaboradores,⁸⁶ propuseram que as três mesofases nemáticas são compostas de micelas biaxiais (plaquetas assimétricas), com as mesofases uniaxiais correspondendo a flutuações em torno de eixos diferentes do mesmo objeto. Recentemente, trabalhos de Quist⁶⁷ e de Amaral e colaboradores,⁶⁸ com o sistema dodecilsulfato de sódio/n-decanol/água deuterada apresentam evidências experimentais que as mesofases nemáticas possuem formas diferentes (N_C , N_D e N_{BX}) e que as transições entre elas são de primeira ordem. Recentemente, Henriques e colaboradores⁶⁴ apresentam no seu trabalho teórico, que para o caso de um sistema monodisperso, a transição entre as mesofases uniaxiais é de primeira ordem e para caso de um sistema com micelas dispersas, a transição entre as mesofases uniaxiais-biaxiais, é de segunda ordem.

Carlsson e Leslie⁸⁷ apresentam no seu trabalho teórico, que a simetria da mesofase biaxial pode ser visualizada como uma placa de lados a , b e c (Figura 1.6), sendo $a > b > c$ e para descrever a ordem desta placa biaxial, eles introduziram três vetores ortogonais: $\vec{n}$, $\vec{m}$ e $\vec{l}$. Desses três vetores, somente dois são suficientes para especificar a ordem do sistema e foram escolhidos o eixo da dimensão maior, $\vec{n}$, que corresponde essencialmente ao diretor de uma mesofase uniaxial e o eixo transversal, $\vec{m}$, que determina a rotação da placa biaxial em torno do eixo de dimensão maior. Estes estudos apresentam, ainda, que para descrever as propriedades dielétricas e magnéticas é necessário introduzir três permissividades dielétricas e três susceptibilidades magnéticas, uma para cada eixo principal da placa biaxial (Figura 1.6).

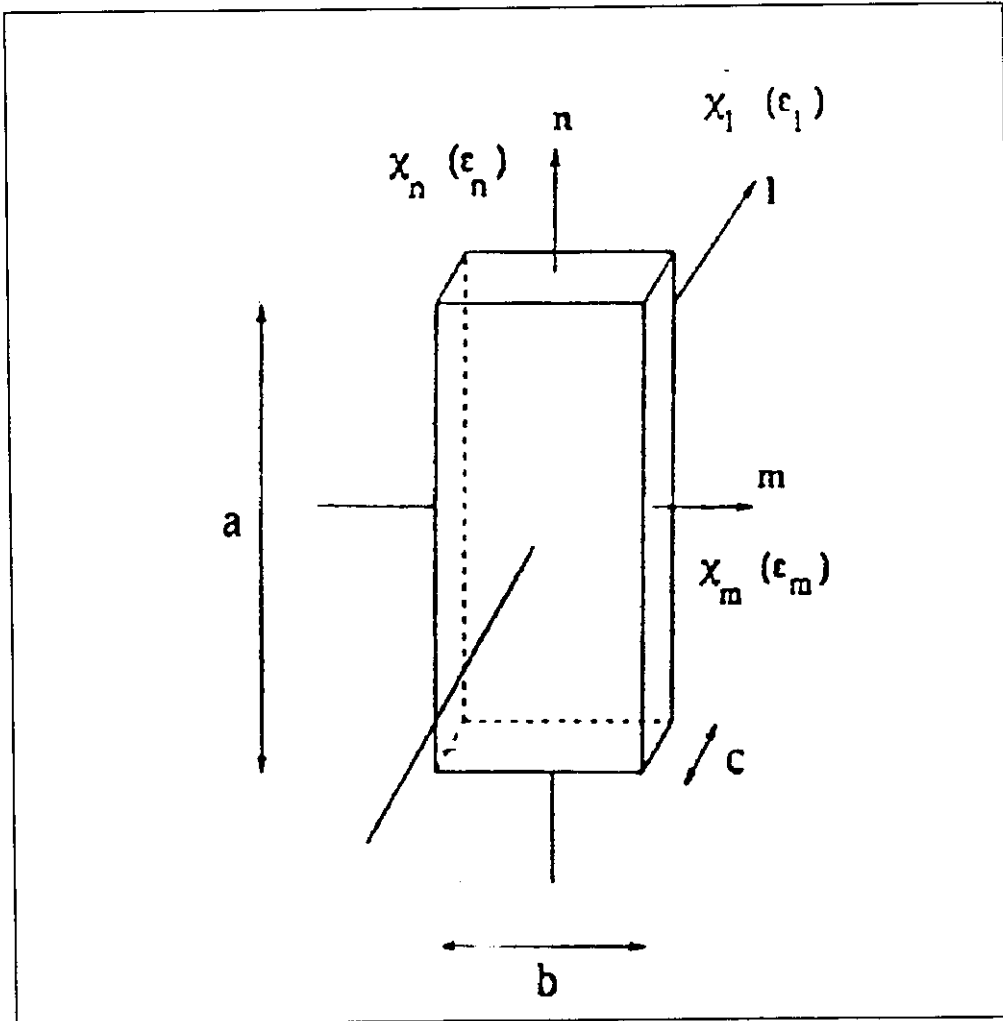


Figura 1.6. Representação esquemática da forma da micela (plaqueta assimétrica)⁷¹ de uma mesofase liotrópica nemática biaxial.⁹⁵ $a > b > c$, são os lados da micela; χ_l , χ_m e χ_n são as susceptibilidades diamagnéticas; $\vec{n}$, é o diretor longo; $\vec{m}$, é o diretor transversal e o vetor unitário $\vec{l} = \vec{n} \times \vec{m}$. Para cada eixo da placa biaxial há uma permissividade dielétrica ϵ_i e uma susceptibilidade magnética χ_i .

1.4. ANISOTROPIA DE SUSCEPTIBILIDADE DIAMAGNÉTICA

As mesofases liotrópicas hexagonal e lamelar (página 7) possuem muita resistência à orientação na presença de campos magnéticos e normalmente não se orientam em campos magnéticos. As mesofases liotrópicas nemáticas, ao contrário das mesofases hexagonal e lamelar, orientam bem mais facilmente, na presença de um campo magnético externo.

Na presença de um campo magnético de intensidade $\vec{H}_0$, uma porção de matéria adquire uma magnetização $\vec{M}_0$, que é seu momento de dipolo magnético macroscópico, por unidade de volume. A magnetização da amostra é proporcional à intensidade do campo magnético externo: $\vec{M}_0 = \chi \cdot \vec{H}_0$, sendo χ a susceptibilidade magnética da amostra. A indução magnética $\vec{B}_0$ na amostra é dada por: $\vec{B}_0 = \mu_0 \cdot (1 + \chi) \vec{H}_0$, onde μ_0 é a constante de permeabilidade do vácuo. As amostras paramagnéticas apresentam uma susceptibilidade magnética positiva ($\chi > 0$), sendo que a magnetização $\vec{M}$ aumenta a indução $\vec{B}_0$ na amostra. As amostras diamagnéticas apresentam uma susceptibilidade magnética negativa ($\chi < 0$), sendo que a magnetização $\vec{M}$ diminui a indução $\vec{B}_0$ na amostra. Normalmente, na Física e na RMN é comum denominar $\vec{B}_0$ de campo magnético, entretanto, historicamente, essa denominação cabe oficialmente ao vetor $\vec{H}_0$.^{88,89}

Para mesofases uniaxiais, a anisotropia diamagnética é definida como $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$, onde $\chi_{//}$ e $\chi_{\perp}$ são as susceptibilidades diamagnéticas na direção paralela e perpendicular ao eixo diretor da mesofase, respectivamente. Um campo magnético aplicado produz um torque $\tau = -\frac{1}{2}(\Delta\chi \cdot B_0^2 \cdot \sin 2\Omega)$, onde Ω é o ângulo entre o diretor da mesofase e o campo magnético. Este torque orienta o eixo com maior susceptibilidade da mesofase, na sua direção (Figura 1.4, página 12). As forças viscosas do meio opõem-se ao torque magnético, dificultando a orientação em alguns casos e impedindo a mesma, em outros casos.

Para mesofases uniaxiais, a configuração de menor energia é dada com o diretor paralelo ao campo magnético, quando a anisotropia diamagnética for positiva e com o diretor perpendicular ao campo, quando a anisotropia diamagnética for negativa.⁹⁰⁻⁹²

Mesofases biaxiais têm três valores diferentes da susceptibilidade diamagnética χ_{11} , χ_{22} e χ_{33} . Pode-se definir a anisotropia diamagnética de uma mesofase biaxial como

$$\Delta\chi = \chi_{33} - \left(\frac{\chi_{11} + \chi_{22}}{2} \right), \text{ onde } \chi_{11} \text{ e } \chi_{22} \text{ são as susceptibilidades diamagnéticas com a}$$

menor diferença entre si. Para uma mesofase biaxial N_{BX}^+ , a anisotropia diamagnética

$$\Delta\chi = \chi_{33} - \left(\frac{\chi_{11} + \chi_{22}}{2} \right) > 0. \text{ Consequentemente, esta mesofase alinha com o eixo de maior}$$

susceptibilidade magnética paralelo à direção do campo magnético e o espectro de RMN tem as características de uma mesofase uniaxial com o diretor alinhado paralelo ao campo magnético. Entretanto, para uma mesofase biaxial N_{BX}^- , a anisotropia

$$\text{diamagnética pode ser definida como } \Delta\chi = \chi_{33} - \left(\frac{\chi_{11} + \chi_{22}}{2} \right) < 0 \text{ e o eixo de}$$

susceptibilidade diamagnética χ_{33} alinha perpendicular ao campo magnético. O espectro de RMN tem o comportamento de uma mesofase uniaxial com o diretor alinhado perpendicular ao campo magnético.⁹³

A orientação de mesofases biaxiais e o efeito da rotação em volta do eixo perpendicularmente ao campo magnético foram estudados.^{67,87}

A anisotropia diamagnética macroscópica de uma mesofase é uma consequência das contribuições das anisotropias diamagnéticas moleculares dos componentes parcialmente orientados. Em mesofases compostas por substâncias tensoativas que contêm cadeias hidrocarbônicas, a anisotropia diamagnética é oriunda da contribuição da anisotropia diamagnética molecular das cadeias dos tensoativos que estão orientadas, em média, normal à interface da micela.⁹⁴ A susceptibilidade diamagnética molecular das cadeias hidrocarbônicas é menor (mais negativa) ao longo do eixo cadeia estendida,⁹⁵ logo, nas mesofases uniformemente orientadas, as cadeias dentro das micelas estão predominantemente perpendiculares ao campo magnético.

Os outros componentes da mesofase como água e eletrólito, apresentam uma anisotropia diamagnética pequena e um baixo grau de orientação; portanto, não apresentam uma grande contribuição à anisotropia diamagnética macroscópica da mesofase. Logo, para micelas com estrutura na forma cilíndrica (N_C), o diretor orienta-se ao longo do campo magnético e para micelas em forma de discos (N_D), o diretor orienta-se normal ao campo magnético.

O sinal da anisotropia diamagnética macroscópica de uma mesofase liotrópica pode ser invertido, pela adição de certos solutos, notadamente os compostos aromáticos.⁹⁶⁻⁹⁸ Os anéis aromáticos apresentam grandes valores de anisotropia diamagnética molecular, sendo a susceptibilidade diamagnética perpendicular ao anel, muito maior, em valor absoluto, que as componentes no plano do anel. Assumindo-se que um aromático monossustituído, por exemplo, benzenossulfonato, seja incorporado à micela, com o eixo C_2 perpendicular à interface, temos que a contribuição da anisotropia diamagnética molecular do íon será oposta à das cadeias hidrocarbônicas do surfactante e pode inverter o sinal da anisotropia diamagnética da mesofase, sem mudar a forma da micela. No entanto, a inversão do sinal da anisotropia diamagnética macroscópica só ocorre quando a concentração do íon aromático adicionado estiver acima de um determinado valor.

1.5. ESTUDOS DE SISTEMAS NEMÁTICOS COM BROMETO DE TETRADECILTRIMETILAMÔNIO.

Na revisão bibliográfica, observa-se que foram estudados sistemas nemáticos com o tensoativo brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB), mas não foram apresentados trabalhos com diagramas de fase detalhados e não foram identificados, em nenhum trabalho, mesofases biaxiais.

Boden, Radley e Holmes⁹⁹, em 1981, investigaram os sistemas TTAB/água, TTAB/n-decanol/brometo de amônio/água, benzenossulfonato de tetradeciltrimetilamônio/ água e TTAB/benzenossulfonato de tetradeciltrimetilamônio/n-decanol/brometo de amônio/ água, utilizando RMN e microscopia óptica, a relação entre a estrutura micelar e a anisotropia diamagnética das mesofases nemáticas e descobriram que o sinal de anisotropia diamagnética das moléculas constituintes é que domina a propriedade magnética da mesofase. Os referidos autores determinam que os sinais da anisotropia diamagnética para os sistemas estudados são respectivamente, + - - +, que correspondem as mesofases nemáticas N_C^+ , N_D^- , N_C^- e N_D^+ . Há, na literatura, outros sistemas contendo surfactante diferentes, com o mesmo tipo de comportamento.¹⁰⁰⁻¹⁰²

Warnhein e Jonsson,¹⁰³ em 1988, usando análise térmica diferencial (DTA) e microscopia óptica, construíram um diagrama de fase do sistema TTAB/água variando a concentração de TTAB (20-80%) e de temperatura (10 -120°C) e, observaram as fases lamelares, hexagonais, cúbicas, isotrópicas, mas não observaram mesofases nemáticas.

Photinos, Xu e Saupe,¹⁰⁴ em 1990, realizaram medidas de condutividade elétrica, birrefringência e densidade do sistema TTAB/água deuterada. Eles estudaram este sistema em função da temperatura e concentração. Na temperatura ambiente, às concentrações entre 34,5% e 36,5% (% massa) de TTAB, são mesofases nemáticas do Tipo N_C^+ e depois variaram a temperatura nas seguintes concentrações: 35,5%, N_C (31,2°C) e I (34,8°C); 36%, N_C (32,9°C) e I (36,8°C); 36,5%, N_C (35,5°C), H+I (37,8°C) e I (41,8°C).

Em 1991, Arabia e colaboradores¹⁰⁵ estudaram 11 mesofases nemáticas, usando RMN e microscopia óptica, sendo uma nemática calamítica (N_C^+), no sistema TTAB/água deuterada (20-32°C) e dez mesofases nemáticas discóticas (N_D^-) no sistema TTAB/decanol/água deuterada (29-50°C). Em 1991, Saupe e colaboradores¹⁰⁶ trabalharam com o sistema TTAB/n-decanol/água deuterada e construíram dois diagramas de fase, em função da temperatura e da concentração, com razão molar (TTAB+decanol)/D₂O=0,032. Foi observado que até a razão molar TTAB/decanol=3,9, o sistema apresenta a formação de mesofases nemáticas N_C e acima desta razão tem-se a formação de mesofases nemáticas discóticas N_D . Nos dois diagramas de fase, não foram identificadas mesofases nemáticas biaxiais, mas observaram com o efeito da temperatura que as transições de nemática calamítica para discótica e de nemática calamítica para hexagonal são de primeira ordem e a transição de nemática discótica para lamelar é de segunda ordem.

Nesrullajev e Kazanci,⁷⁸ em 1998, usaram microscopia óptica e condutividade elétrica para estudar o sistema TTAB/n-decanol/água deuterada, mas estudaram somente mesofases discóticas (N_D).

1.6. RESSONÂNCIA MÁGNÉTICA NUCLEAR

A espectroscopia de RMN é uma técnica extraordinariamente versátil, que foi iniciada na Física e durante 50 anos vem sendo difundida com excelente sucesso nas áreas de Química, Bioquímica, Fisiologia, Medicina, Geofísica e Arqueologia.¹⁰⁷

O poder da RMN reside na grande variedade de experiências acessíveis através da escolha quase ilimitada de seqüências de pulsos utilizados para perturbar e então observar sistemas de spin nucleares.

Uma descrição básica dos princípios da RMN observar-se-á no próximo item.

1.6.1. PRINCÍPIOS BÁSICOS DA RMN

Spins nucleares têm um momento angular intrínseco $\vec{I}$ com magnitude dada por:

$$|\vec{I}| = \hbar [I(I+1)]^{1/2} \quad (1.1)$$

onde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ e h é a constante de Planck e o número quântico I pode ter valores inteiros ou semi-inteiros

O vetor momento magnético $\vec{\mu}$ do núcleo pode ser expressado a partir do produto da razão magnetogírica γ , que é uma constante característica de cada núcleo e o momento angular.

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (1.2)$$

Todo núcleo dotado de um momento magnético quando submetido a um campo magnético externo $\vec{B}$, interage com o mesmo (isto é denominado Efeito de Zeeman) e a energia desta interação é dada por:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (1.3)$$

Num campo magnético homogêneo com $\vec{B} = (0, 0, B_0)$:

$$E_m = -m \cdot \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (1.4)$$

onde $m = -I, -I + 1, 0, I - 1, +I$

Dessa maneira, a separação entre dois desses estados separados por $\Delta m = 1$ será:

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (1.5)$$

A distribuição populacional entre os estados energéticos em uma amostra colocada em um campo magnético B_0 obedece à distribuição de Boltzmann. Se fornecer energia ao sistema, pode-se induzir transições entre esses estados obedecendo à regra de seleção ($\Delta m = \pm 1$). Nos campos magnéticos usados, a energia necessária corresponde à radiação eletromagnética na faixa de radiofrequência. Portanto, toda vez que $h \cdot \nu = \Delta E$ (denominado condição de Bohr), tem-se uma transição. Então:

$$\begin{aligned} \Delta E &= h \cdot \nu \\ \gamma \cdot \hbar \cdot \vec{B}_0 &= h \cdot \nu \\ \nu &= \gamma \cdot \vec{B}_0 \end{aligned} \quad (1.6)$$

A equação (1.6) é a chamada condição de ressonância, ou seja, é a condição para que um núcleo dotado de um momento magnético e submetido a um campo magnético externo $\vec{B}$ absorva energia e sofra uma transição, mas para que isso ocorra é necessário que seja aplicado sobre este núcleo, uma radiação eletromagnética de frequência

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \vec{B}_0 \text{ ou } \nu = \gamma \cdot \vec{B}_0.$$

Até o momento tratou-se de núcleos isolados e desprovidos de eletrosfera. Na prática, a existência de elétrons em volta do núcleo é capaz de induzir campos locais que podem somar-se ou subtrair-se ao campo magnético externo aplicado $\vec{B}_0$. Assim, o campo magnético “sentido” pelo núcleo não é mais aquele campo gerado pelo magneto externo, mas um campo efetivo que leva em conta a blindagem provocada pela vizinhança eletrônica do núcleo. Então, a condição de ressonância passa a ser:

$$\nu = \gamma \cdot B_0 \cdot (1 - \sigma) \quad (1.7)$$

onde B_0 , é o campo externo gerado pelo ímã e σ é a constante de blindagem que varia com a vizinhança eletrônica do núcleo.

1.6.2. INTERAÇÃO QUADRUPOLAR

Um núcleo com um número quântico de spin nuclear $I \geq 1$ apresenta uma distribuição não esférica de carga elétrica. Este núcleo tem um momento de quadrupolo elétrico (Q , em unidades de m^2 , no S.I.) que interage com o gradiente de campo elétrico. Esta interação produz uma interação quadrupolar em sólidos e cristais líquidos e pode ser descrita pelo hamiltoniano ($\tilde{H}_Q$), dado pela expressão:

$$\hat{H}_Q = \left[\frac{e \cdot Q}{(2I-1) \cdot h} \right] \cdot \hat{I} \cdot \tilde{V} \cdot \hat{I} \quad (1.8)$$

onde e , é a carga elementar, $\hat{I} = (\hat{I}_X, \hat{I}_Y, \hat{I}_Z)$, é o operador vetorial de momento angular de spin nuclear e $\tilde{V}$, é um tensor de segunda ordem, chamado tensor de gradiente de campo elétrico, que no sistema de eixos principais é dado por:

$$\tilde{V} = \begin{pmatrix} V_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & V_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & V_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

onde $(V_{XX}, V_{YY}, V_{ZZ}) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 U}{\partial y^2}, \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \right)$ são as segundas derivadas parciais do potencial elétrico U em relação às coordenadas espaciais, na posição do núcleo. Por convenção, assume-se que a componente V_{ZZ} possua a maior magnitude.

Para um núcleo com $I \geq 1$, quando a interação de Zeeman for muito maior que interação quadrupolar, o hamiltoniano desta interação é dado por:

$$\bar{H}_Q = \frac{\chi \cdot h}{4I(2I-1)} \cdot \left[3\hat{I}_Z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_X^2 + \hat{I}_Y^2) \right] \quad (1.10)$$

onde $\chi = \frac{e \cdot Q \cdot V_{ZZ}}{h}$, é a constante de acoplamento quadrupolar nuclear (em unidades de s^{-1} , no S.I.) e $\eta = \frac{(V_{XX} - V_{YY})}{V_{ZZ}}$, é o parâmetro de assimetria do gradiente de campo elétrico (adimensional). Neste caso, uma transição no espectro de RMN é desdobrada em $2I$ transições, com separação dada por:

$$\Delta\nu_Q = \frac{3\chi}{2I(2I-1)} \left[S'_{ZZ} + \frac{\eta}{3}(S'_{XX} - S'_{YY}) \right] \quad (1.11)$$

onde S'_{ZZ} , é grau de ordem do eixo da componente de maior magnitude V_{ZZ} do gradiente de campo elétrico e S'_{XX} e S'_{YY} , são os graus de ordem dos dois eixos perpendiculares, em relação ao campo magnético. Os graus de ordem estão definidos na próxima seção.

Para hidrocarbonetos deuterados, o eixo de V_{ZZ} é bem próximo do eixo da ligação C-D e na prática, assume-se como sendo iguais. Para o caso do núcleo de deutério 2H ($I = 1$), em meios isotrópicos, as transições são coincidentes e dão origem a um sinal singlete, Figura 1.7c, mas em meios anisotrópicos, onde as moléculas estão orientadas, o sinal de RMN aparecerá com um dubleto, cuja separação é a medida do desdobramento quadrupolar ($\Delta\nu_Q$), Figura 1.7d.

Para o caso do núcleo de sódio ^{23}Na ($I = 3/2$), em meios isotrópicos não se observa o desdobramento quadrupolar, porque os graus de ordem são nulos, mas nos cristais líquidos podem ser observadas três transições, que não são coincidentes.¹⁰⁸ O sinal de RMN aparecerá com um tripleto de intensidades 3:4:3 e o desdobramento quadrupolar do

^{23}Na do íon Na^+ (derivado da distorção dos íons esféricos que produz o efeito anisotrópico), 109 é medido pela separação entre os dois satélites, Figura 1.8b.

Hidrocarbonetos saturados geralmente apresentam parâmetro de assimetria η muito pequeno. Na prática, pode-se fazer a aproximação $\eta=0$, que simplifica a Equação 1.11, permitindo, assim, calcular o valor de S_{zz} diretamente, a partir do desdobramento quadrupolar $\Delta\nu_Q$.

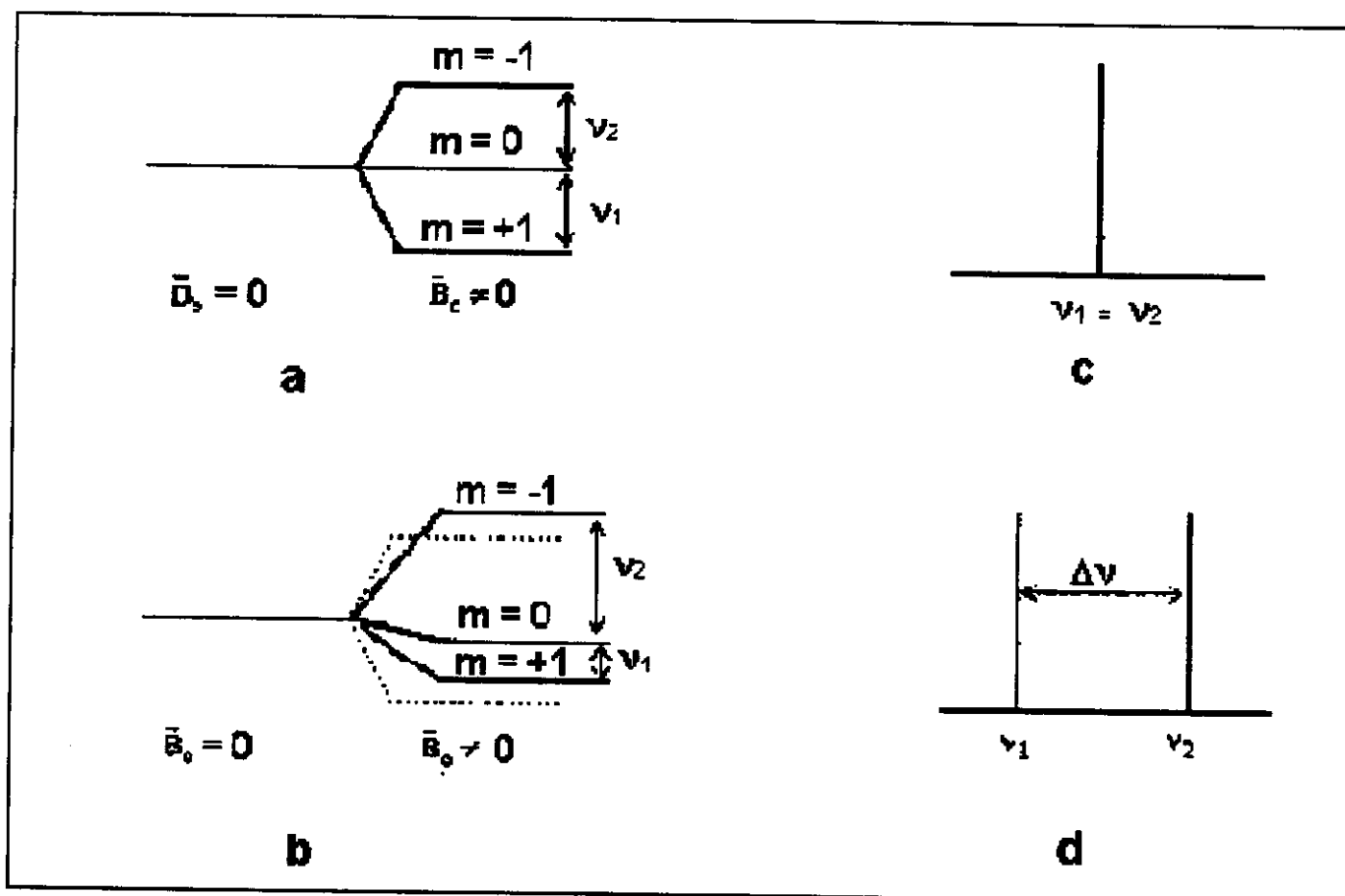


Figura 1.7. Diagramas de energia para o núcleo de deutério ($I = 1$). a) em meio isotrópico; b) em meio anisotrópico; c) perfil do espectro em meio isotrópico e d) perfil do espectro em meio anisotrópico.

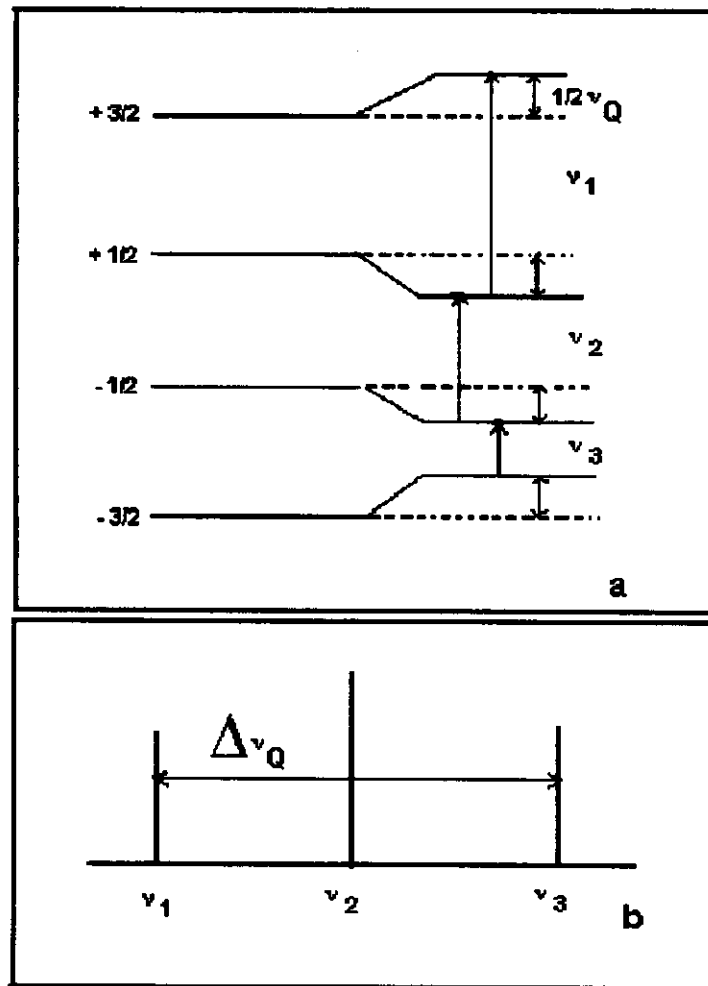


Figura 1.8. a) Diagrama de energia para um $I=3/2$ em um meio anisotrópico. b) espectro característico para este núcleo.

1.6.3. GRAUS DE ORDEM ¹¹⁰

Nos cristais líquidos a orientação de uma molécula na rede não é rígida. O eixo principal de uma molécula, flutua no espaço e no tempo, à volta de uma certa direção preferencial, representada pelo diretor $\vec{D}$ da mesofase. A orientação de uma molécula pode ser descrita em função de três ângulos θ_x , θ_y e θ_z entre os eixos cartesianos (X,Y e Z) fixos na molécula (Figura 1.9).

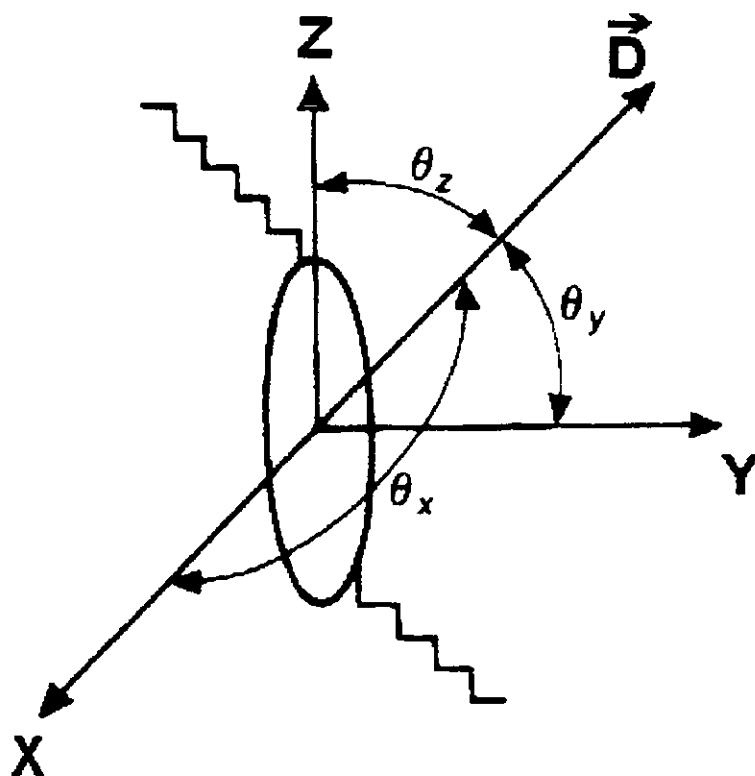


FIGURA 1.9. Sistemas de eixos cartesianos moleculares (X, Y e Z) e definição dos ângulos (θ_x , θ_y e θ_z) entre esses eixos e o diretor.

É necessário definir parâmetros que representem, como média estatística, o grau de orientação molecular, em torno do diretor da mesofase. Estes parâmetros de ordem orientacional são definidos por um tensor $\tilde{S}$ de segunda ordem, que é representado por uma matriz 3 x 3, denominada matriz de ordem de Saupe.¹¹¹

$$\tilde{S} = \begin{pmatrix} S_{XX} & S_{XY} & S_{XZ} \\ S_{YX} & S_{YY} & S_{YZ} \\ S_{ZX} & S_{ZY} & S_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

onde os nove elementos, desta matriz, são denominados de graus de ordem e são dados por:

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos \theta_\alpha \cos \theta_\beta - \delta_{\alpha\beta} \rangle \quad (1.13)$$

onde $(\alpha, \beta = x, y, z)$ e $\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 0 & \text{quando } \alpha \neq \beta \\ 1 & \text{quando } \alpha = \beta \end{cases}$

O sinal $\langle \rangle$, na Equação 1.13 representa a média sobre as orientações de uma molécula rígida no meio anisotrópico. A matriz de ordem tem traço nulo, $S_{XX} + S_{YY} + S_{ZZ} = 0$ e é simétrica, $S_{XY} = S_{YX}$, $S_{XZ} = S_{ZX}$ e $S_{YZ} = S_{ZY}$. Logo, a matriz apresenta no máximo cinco elementos independentes. Para moléculas com simetria C_{2v} , pode-se encontrar um sistema de eixos moleculares, denominado sistema de eixos principais, em que o tensor $\tilde{S}$ seja diagonal:

$$\tilde{S} = \begin{pmatrix} S_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & S_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & S_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

Considerando que o eixo C_2 esteja definido com o eixo y, o tensor $\tilde{S}$ terá apenas dois elementos independentes: S_{YY} e $(S_{XX} - S_{ZZ})$. Para simetria cilíndrica, assumindo que

o eixo de simetria esteja definido com o eixo y, o tensor $\tilde{S}$ apresentará apenas um elemento independente: $S_{xx} = S_{zz} = -\frac{1}{2} S_{yy}$.

Pode-se relacionar o grau de ordem S_{ij} de um eixo internuclear ij com os graus de ordem $S_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) dos eixos moleculares, através da equação:

$$S_{ij} = \sum_{\alpha, \beta} \cos \phi_{\alpha}^{ij} \cdot \cos \phi_{\beta}^{ij} \cdot S_{\alpha\beta} \quad (1.15)$$

onde ϕ_{α}^{ij} é o ângulo entre o eixo internuclear ij e o eixo molecular α .

Os graus de ordem dos eixos moleculares podem ser obtidos a partir de um espectro de ressonância magnética nuclear (RMN). O espectro de RMN depende da orientação da molécula em relação ao campo magnético externo. Por isso, os graus de ordem $S'_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) são medidos em relação ao campo magnético externo, podendo ser expressos em termos dos graus de ordem $S_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$), com respeito ao diretor da mesofase, pela expressão:

$$S'_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \Omega - 1) \cdot S_{\alpha\beta} \quad (1.16)$$

onde Ω é o ângulo entre o diretor da mesofase e a direção do campo magnético externo.

A probabilidade representada pela função $P(\theta, \phi)$ por unidade de ângulo sólido de que o diretor da mesofase assuma os ângulos θ e ϕ , com o sistema de eixos moleculares, possui uma relação com os elementos do tensor de ordem $\tilde{S}$. A função $P(\theta, \phi)$ pode ser expandida em harmônicas esféricas $Y_{L,m}(\theta, \phi)$:

$$P(\theta, \phi) = \sum_{L,m} a_{L,m} Y_{L,m}(\theta, \phi) \quad (1.17)$$

e os coeficientes do tensor $\tilde{S}$ podem ser relacionados aos coeficientes da expansão. A discussão mais aprofundada desta relação pode ser encontrada na literatura.¹¹²⁻¹¹⁵

1.6.4. RELAXAÇÃO MAGNÉTICA NUCLEAR ^{110,116}

Os estudos do fenômeno da relaxação em RMN, por vários anos, couberam quase que exclusivamente à Física. Mas, foi durante as últimas décadas que a medida de tempo de relaxação de spins nucleares (T_1 e T_2) e sua interpretação em termos moleculares se tornou popular no campo da Química e da Bioquímica, com importantes aplicações na área da Medicina, através da técnica de tomografia por RMN, que permite a obter imagens de tecidos do interior do corpo humano, além de dar informações a respeito da dinâmica dos processos químicos que ocorrem nesses tecidos. Vale ressaltar que este avanço só foi possível através do desenvolvimento de novos espectrômetros de RMN usando a técnica de pulso, em vez de se proceder com a variação contínua de frequência de radiação, e a técnica de análise matemática conhecida como transformada de Fourier, que se tornou viável determinar mais um parâmetro importante de RMN, os tempos de relaxação. Em casos favoráveis é possível determinar todas as constantes necessárias para descrever o processo de difusão rotacional através dos tempos de relaxação. Algumas aplicações podem ser citadas, como análise estrutural e conformacional de moléculas, o estudo de interações intermoleculares, a determinação da barreira de rotação interna e a determinação da constante de acoplamento quadrupolar.

A interpretação dos parâmetros da relaxação (T_1 e T_2) é bem diferente dos outros parâmetros de RMN, tais como o deslocamento químico e a constante de acoplamento de spins nucleares. Enquanto que os tempos de relaxação estão relacionados com as propriedades dinâmicas de um conjunto de núcleos magnéticos interagindo com o ambiente requerendo, com isso, métodos de estudo termodinâmicos e estatísticos. Os dois últimos estão relacionados com a estrutura das moléculas.

Quando uma amostra é colocada na presença de um campo magnético B_0 , este suprime a degenerescência energética dos níveis de Zeeman nucleares. Nesse instante, todos os níveis de Zeeman estão ainda igualmente povoados e o sistema não se encontra em equilíbrio. Para atingi-lo o sistema terá que relaxar transmitindo o seu excesso de energia ao ambiente, descrito de modo geral pela palavra rede (termo apropriado aos primeiros estudos de relaxação realizados em amostras sólidas cristalinas).

O processo de relaxação não implica emissão espontânea, uma vez que a probabilidade de emissão espontânea é muito pequena para níveis de energia muito próximos. Trata-se de transições induzidas por campos magnéticos flutuantes locais, de apropriada frequência, que têm origem na agitação térmica do meio. O relaxamento do sistema de spins implica que a rede experimenta um aumento de temperatura, mantendo constante a energia total. Este aumento de temperatura é extremamente pequeno, e não se detecta diretamente. Deste modo, a variação da temperatura em função do tempo é substituída pela medida da componente (M_z) da magnetização macroscópica do sistema de spins segundo a direção do campo magnético B_0 . Este processo de relaxação descrito acima é chamado de relaxação longitudinal ou spin-rede (uma vez que a direção do eixo z é a mesma de B_0). Todavia, o processo de relaxação implica não somente variações em M_z mas, também, nas componentes transversais M_x e M_y .

Na presença de um campo magnético rotativo B_1 (unido a uma rádio-frequência), girando com velocidade angular ω_0 , a magnetização M afasta-se da direção z por um ângulo θ produzindo componentes M_x e M_y no plano $x'y'$ (coordenadas girantes). Estes valores não nulos das componentes transversais resultam de alguma coerência de fase na precessão dos momentos magnéticos individuais em volta do eixo z . Retirado B_1 , subitamente, o sistema, inicialmente no estado estacionário ($M_x \neq 0$, $M_y \neq 0$ e $M_z < M_0$), evolui para a situação de equilíbrio ($M_x = M_y = 0$ e $M_z = M_0$). O decaimento de M_x e M_y , para zero com o tempo é conhecido como relaxação transversal ou spin-spin, pois em muitos casos de amostras sólidas a perda de coerência de fase é devido à interação direta entre os momentos magnéticos de spins individuais, sem qualquer participação da rede. A Figura 1.10 apresenta o efeito da radiofrequência e da relaxação sobre a magnetização M de um sistema de spins.

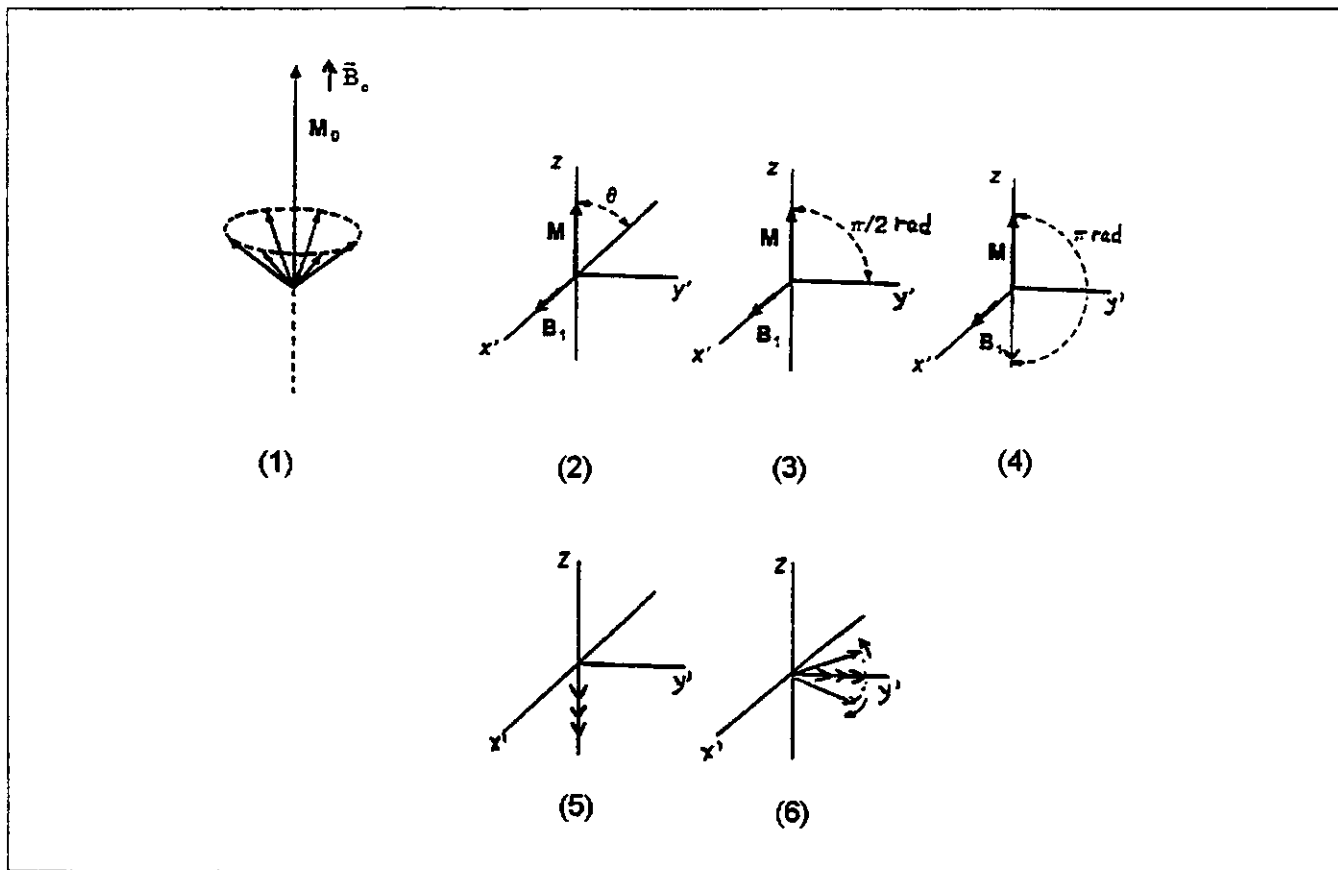


Figura 1.10. Representação do vetor magnetização $\vec{M}_0$ como resultante dos momentos magnéticos nucleares, polarizados na presença de um campo magnético externo $\vec{B}_0$ (1); Precessão da magnetização ao redor do campo r.f. $\vec{B}_1$ (2); Posição do vetor magnetização, depois de um pulso r.f. de 90° , aplicado ao longo do eixo x (3); Posição do vetor magnetização, depois de um pulso r.f. de 180° , aplicado ao longo do eixo x (4); Relaxação longitudinal (5) e Relaxação transversal (6).

Um pulso r.f. cuja duração seja suficiente para girar a magnetização para o plano xy é denominado pulso de 90° . Um pulso de 180° leva a magnetização para sentido contrário do campo $\vec{B}_0$, isto é, para $-z$. As Figuras 1.10.3 e 1.10.4 apresentam essas situações.

Na relaxação spin-spin ou transversal considera-se as componentes no plano $x'y'$ (M_x e M_y) do vetor magnetização, em um sistema de coordenadas girantes. Assumindo que depois de um pulso r.f. de 90° , a magnetização esteja no eixo y' . Neste caso, o valor da magnetização (M_y) é máximo.

Durante a relaxação transversal ou spin-spin, o valor desta componente decresce até o valor zero (Figura 1.10.6), conforme a expressão diferencial de primeira ordem a seguir:

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2} \quad (1.18)$$

onde T_2 é denominado tempo de relaxação spin-spin ou transversal. Integrando a expressão 1.18 e utilizando a condição inicial $M_y(0) = M_0$, determina o decaimento exponencial da componente M_y em função do tempo:

$$\frac{M_{y'}(t)}{M_0} = \exp\left[-\frac{t}{T_2}\right] \quad (1.19)$$

Microscopicamente, a relaxação transversal caracteriza-se pela perda de coerência de fase dos momentos magnéticos nucleares no plano $x'y'$, que corresponde a um aumento na entropia do sistema. Portanto, a relaxação spin-spin ou transversal é completamente diferente da relaxação spin-rede ou longitudinal.

A largura de um sinal de RMN, de forma Lorentziana, irá depender do valor de T_2 . Considerando uma aplicação de um campo magnético externo homogêneo a largura, $\Delta\nu_{1/2}$, à meia-altura, do sinal de RMN é expressa por:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad (1.20)$$

Na prática observa-se que a falta de homogeneidade do campo magnético externo produz um alargamento adicional no sinal de RMN. Portanto, a medida da largura do sinal de RMN não se constitui em uma medida direta e confiável de T_2 .

1.6.5. O MÉTODO DA INVERSÃO-RECUPERAÇÃO.

O método mais usado e conhecido em RMN para determinar o tempo de relaxação T_1 é o de inversão e recuperação.^{117,118} Este método consiste na sequência $[180^\circ - \tau - 90^\circ]$ de pulsos de r.f., conforme apresentado na Figura 1.11.1. Primeiro, um pulso de r.f. de 180° inverte o vetor magnetização, com intensidade inicial M_0 (em equilíbrio), colocando-o na direção $-z$ (INVERSÃO) (Figura 1.11.2). A seguir, a relaxação longitudinal ou spin-rede começa a ocorrer (Figura 1.11.3), fazendo com que a componente M_z , de intensidade $-M_0$ aumente, passando pelo zero ($M_z=0$) e retornando ao seu valor de equilíbrio M_0 (RECUPERAÇÃO). Integrando a Equação 1.21 e utilizando a condição inicial $M_z(0) = -M_0$, determina o crescimento exponencial da componente M_z em função do tempo, nesse experimento, obtém-se a Equação 1.22:

$$\frac{dM_z}{d\tau} = \left[\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \right] \quad (1.21)$$

$$\frac{M_z(\tau)}{M_0} = 1 - 2 \exp\left[-\frac{\tau}{T_1}\right] \quad (1.22)$$

Se τ segundos depois do pulso de 180° , for aplicado outro pulso de 90° , a magnetização será girada para o plano $x'y'$, no sentido $-y'$ (Figura 1.11.1). Um sinal de RMN pode ser medido, sendo sua intensidade proporcional a $M_z(\tau)$. Depois da medida, deve-se esperar M_z . Após a medida, deve-se esperar um tempo suficiente para a determinação retornar ao valor de equilíbrio, antes de se aplicar um novo pulso de 180° . A equação 1.22 pode ser utilizada para calcular um tempo de espera conveniente. Por exemplo, para um tempo de espera $\tau = 3T_1$, tem-se que $(M_z/M_0) \approx 0,95$ e para um tempo de espera $\tau = 5T_1$, tem-se que $(M_z/M_0) \approx 0,99$. A Figura 1.12 apresenta dados de um experimento fictício, onde a intensidade do sinal de RMN, medida no tempo τ , é colocada num gráfico, em função do tempo τ , considerando um caso em que o tempo de relaxação seja $T_1=1s$.

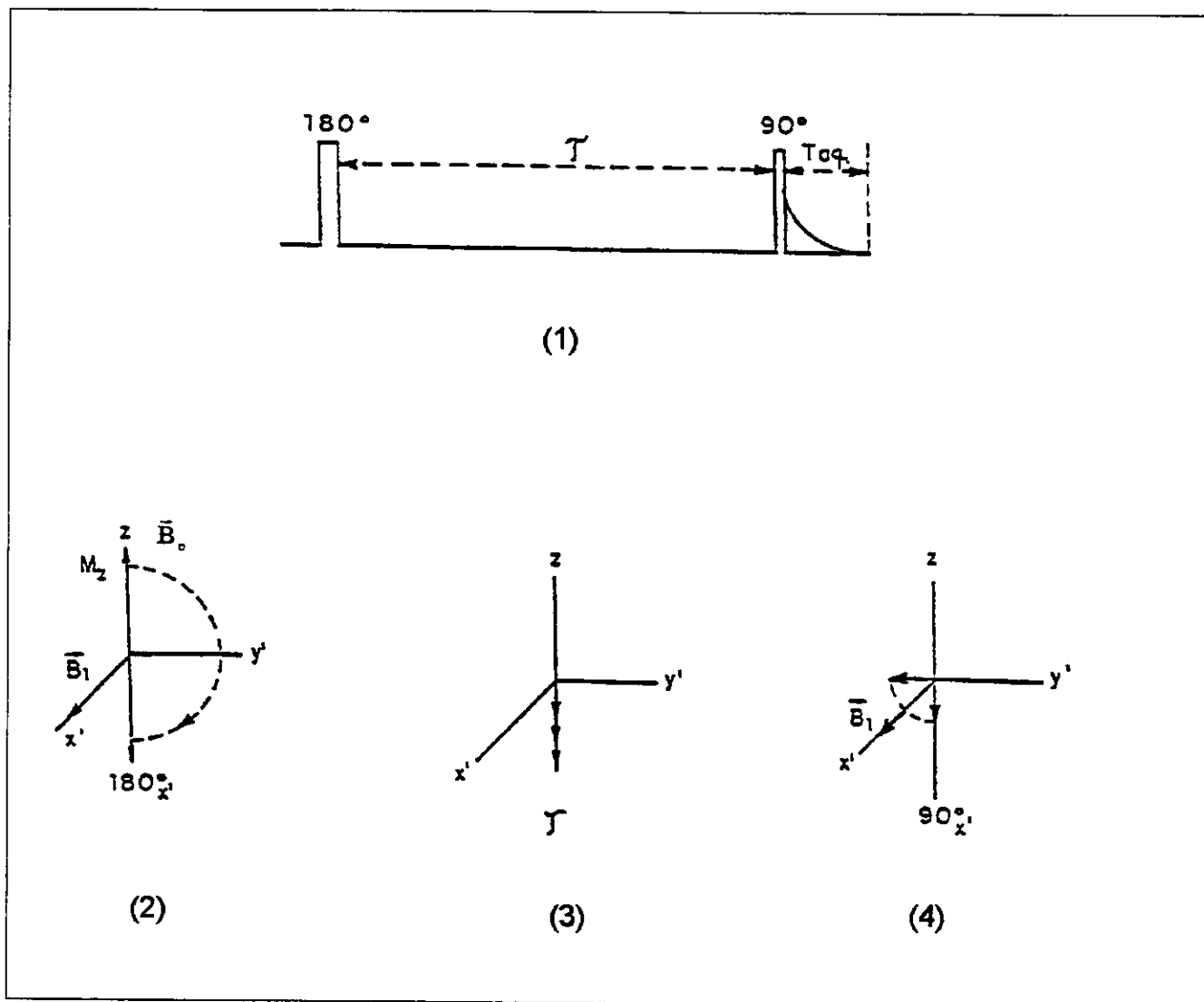


Figura 1.11. Seqüência de pulsos e comportamento do vetor magnetização num experimento de inversão-recuperação: 1) Representação esquemática da seqüência $[180^\circ - \tau - 90^\circ]$ de pulsos r.f. usada na inversão e recuperação para medir T_1 ; 2) Efeito do pulso r.f. de 180° sobre a magnetização; 3) Relaxação spin-rede ou longitudinal durante o tempo τ ; 4) Efeito do pulso r.f. de 90° sobre a magnetização, após um tempo τ .

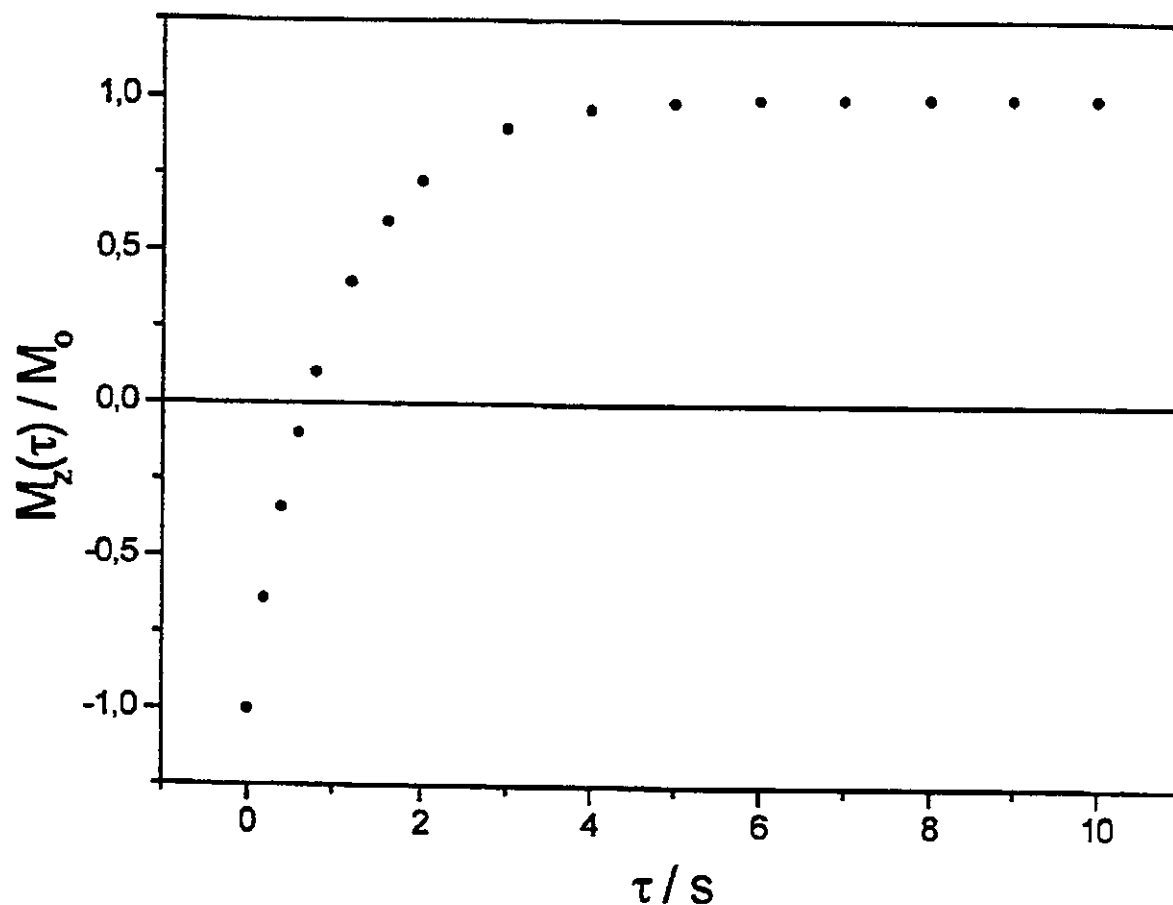


Figura 1.12. Variação da intensidade do sinal de RMN com o tempo τ , num experimento hipotético de inversão e recuperação $[180^\circ - \tau - 90^\circ]$, para a hipótese de $T_1=1s$. Os pontos descrevem a curva exponencial dada pela Equação 1.22. A intensidade do sinal de RMN é zero quando $\tau = (\ln 2)T_1 \approx (0,693)T_1$.

Os pontos descrevem a curva de crescimento exponencial dada pela Equação 1.22. Esse gráfico apresenta que a intensidade do sinal de RMN é zero quando $\tau = (\ln 2)T_1$, resultado este que pode ser derivado a partir da Equação 1.22. Com isso, esse determinado ponto é usado somente para medir T_1 . Num experimento real, obtém-se um gráfico semelhante ao da Figura 1.12.

Para evitar a necessidade de determinar com precisão a altura do sinal de RMN no estado estacionário, utiliza-se para o cálculo de T_1 uma análise de regressão não linear que usa uma função teórica de três parâmetros, descrita por:

$$S(\tau) = A + Be^{(-\tau.C)} \quad (1.23)$$

onde $S(\tau)$ é a altura do sinal de RMN para o valor τ . **A** e **B** são constantes e $C = 1/T_1$. A vantagem dessa análise de três parâmetros é que não se precisa determinar separadamente com exatidão o valor de **A**. Além disso, o método evita problemas de determinar com precisão a quantidade M_0 usada numa análise linear.

1.6.6. MOVIMENTOS MOLECULARES E MECANISMOS DE RELAXAÇÃO NUCLEAR¹¹⁹

A relaxação de spin nuclear consiste em transições, entre os estados de spin nuclear, estimulados por campos magnéticos (ou elétricos, para núcleos quadrupolares) locais com uma dependência temporal periódica, a frequências apropriadas. Os movimentos moleculares são responsáveis por esses campos locais com flutuação temporal. Estes campos flutuantes podem ser resolvidos, por análise de Fourier, em várias componentes que oscilam a diferentes frequências, refletindo a imensa gama de frequências dos movimentos moleculares. Então, uma condição essencial para que ocorra a relaxação é que os movimentos moleculares ocorram dentro de uma determinada escala temporal adequada. Para a ressonância magnética nuclear, esta escala temporal é definida pela frequência de Larmor ν_0 , que nos equipamentos de hoje, está na ordem de 10^7 a 10^8 s^{-1} .

Um campo magnético local, $\vec{h}$, pode ser expresso pelas suas componentes cartesianas (h_x, h_y, h_z), num sistema de coordenadas de eixos x' e y' que giram em torno de z , com frequência de Larmor denominado de referencial rotativo. Assim tem-se:

$$\vec{h} = h_x \hat{i} + h_y \hat{j} + h_z \hat{k} \quad (1.24)$$

onde $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ são os vetores unitários nas direções x', y' e z , respectivamente. No referencial rotativo (x', y', z), as componentes do campo local $\vec{h}$ são estáticas, ou seja, não dependem do tempo. Entretanto, no referencial do laboratório (x, y, z) as componentes h_x, h_y giram em torno do eixo z apresentando, assim, dependência temporal. Já a componente h_z é estática em ambos os referenciais.

A descrição subsequente será para demonstrar que os movimentos moleculares importantes para a relaxação de spins nucleares ocorrem às frequências $\nu_0, 2\nu_0$ e **zero**. Considerando que o campo magnético externo $\vec{B}_0$ esteja definido com o eixo z do laboratório, então $h_z \hat{k}$ é paralelo a $\vec{B}_0$, enquanto que $h_x \hat{i}$ e $h_y \hat{j}$ são perpendiculares ao campo magnético. Supondo que o vetor magnetização $\vec{M}$, do sistema

de spins nucleares, seja deslocado de sua posição de equilíbrio, terá componentes (M_x e M_y) no plano $x'y'$ e M_z . Para termos relaxação, o campo local $\vec{h}$ terá de exercer um torque sobre $\vec{M}$, dado pelo o produto vetorial a seguir:

$$(\vec{h} \times \vec{M})_{rot} = (h_y M_z - h_z M_y) \hat{i} + (h_z M_x - h_x M_z) \hat{j} + (h_x M_y - h_y M_x) \hat{k} \quad (1.25)$$

onde o índice rot indica que o torque é considerado no referencial rotativo.

No referencial rotativo, como visto na Equação (1.25), a componente h_x causa a relaxação de M_y e M_z , enquanto que a componente h_y provoca a relação de M_x e M_z . Portanto, h_x e h_y são eficientes para os processos de relaxação longitudinal ou spin-rede (T_1) e relaxação transversal ou spin-spin (T_2). No entanto, a componente h_z interage apenas com M_x' e M_y' , sendo eficiente apenas para o processo de relaxação (T_2).

Desde que a componente estática de h_z na direção z (referencial rotativo) é também estática no referencial do laboratório, existe uma contribuição à frequência zero (denominada também de contribuição adiabática ou secular) para a relaxação transversal ou spin-spin (T_2). Neste caso, não existe troca de energia do sistema de spins nucleares com as vizinhanças, mas somente alterações com o valor de $\vec{B}_0$, provocando modulações da interação de Zeeman e, portanto, alterações da largura do sinal de RMN. É esta contribuição à frequência nula que faz com que o tempo de relaxação T_1 nunca seja inferior ao tempo de relaxação T_2 .

As componentes estáticas do campo local $\vec{h}$, segundo as direções x' e y' , que oscilam à frequência Larmor no referencial de laboratório, induzem transições entre os níveis de energia de spin nuclear, originando uma contribuição não-adiabática, ou não-secular, para as relaxações T_1 e T_2 . A contribuição para o tempo de relaxação longitudinal ou spin-rede (T_1) resulta da alteração das populações dos níveis de energia, causada pelas transições de spin nuclear. A contribuição para o tempo de relaxação transversal ou spin-spin (T_2) resulta da redução dos tempos de vida dos níveis de spins nucleares envolvidos na transição, o que acarreta no aumento da incerteza das suas energias. Existe uma outra contribuição para T_1 e T_2 à frequência $2\nu_0$, resultante do efeito Doppler molecular.

Existem vários tipos de interação que são capazes de produzir campos flutuantes na posição do núcleo, constituído de mecanismos possíveis para a relaxação de spins nucleares, tais como a interação dipolar (DD), a interação anisotrópica do deslocamento químico (ADQ), a interação de acoplamento escalar (AE), a interação spin-rotação (SR) e a interação quadrupolar (Q). Uma vez que a velocidade de relaxação ($1/T_1$ ou $1/T_2$) proveniente de cada mecanismo, é aditiva e pode-se escrever:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1(DD)} + \frac{1}{T_1(ADQ)} + \frac{1}{T_1(AE)} + \frac{1}{T_1(SR)} + \frac{1}{T_1(Q)} \quad (1.26)$$

Os processos de relaxação nuclear dependem da existência dos movimentos moleculares que produzem campos magnéticos flutuantes no tempo $(\vec{h})$; então, é possível obter informações desses movimentos a partir dos tempos de relaxação medidos experimentalmente. Logo, é necessário que se obtenha relações quantitativas entre os tempos de relaxação (T_1 e T_2) e os parâmetros que caracterizam os movimentos moleculares.

O campo magnético local com intensidade $h(t)$ apresenta, aleatoriamente, suas flutuações temporais com média zero, $\overline{h(t)} = 0$. Com isso, pode-se definir uma função caracterizada por $G(\tau)$ de função de autocorrelação, dado pela média de $h(t + \tau)h(t)$, para um conjunto de spins nucleares, como apresentado na Equação 1.27.¹¹²

$$G(\tau) = \overline{h(t + \tau)h(t)} \quad (1.27)$$

A função de autocorrelação, geralmente, é expressa por um decaimento exponencial,¹¹⁸ como apresentado na equação a seguir:

$$G(\tau) = \overline{h^2(t)} \exp\left[-\frac{\tau}{\tau_c}\right] \quad (1.28)$$

onde o parâmetro τ_c é definido como o tempo de correlação. No caso de $G(\tau)$ decair para zero em um tempo curto, o movimento molecular será caracterizado por um tempo de correlação τ_c curto, implicando um movimento rápido. Da mesma maneira, se o tempo de

correlação τ_C for longo implica um movimento lento. Nos líquidos não muito viscosos, o tempo de correlação molecular (τ_C) apresenta valores da ordem de $10^{-12} - 10^{-11}$ s.

A transformada de Fourier da função $G(\tau_C)$ é conhecida como função de densidade espectral $J(\omega)$, descreve a distribuição da frequência ($\omega=2\pi\nu$) e a magnitude das flutuações no campo local $h(t)$.

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) \cdot e^{i \cdot \omega \cdot \tau} d\tau, \quad i = \sqrt{-1} \quad (1.29)$$

No caso de um decaimento exponencial $J(\omega)$ pode-se ser definido pela equação 1.30:

$$J(\omega) = \overline{h^2(t)} \cdot \frac{2\tau_C}{(1 + \omega^2 \tau_C^2)} \quad (1.30)$$

A função de densidade espectral $J(\omega)$ tem um máximo em $\omega=0$, igual a $2 \cdot \overline{h^2(t)} \cdot \tau_C$. Quando $\omega_0 \cdot \tau_C \ll 1$, que é denominado de condição de estreitamento extremo, a densidade espectral $J(\omega)$ é constante e igual a $2 \cdot \overline{h^2(t)} \cdot \tau_C$.

A Figura 1.13 mostra a densidade espectral em função da frequência para os movimentos lentos, quando $\omega_0 \cdot \tau_C \gg 1$; para os movimentos intermediários, quando $\omega_0 \cdot \tau_C \approx 1$ e para os movimentos rápidos, quando $\omega_0 \cdot \tau_C \ll 1$.

Desde que a função espectral $J(\omega)$ expressa a magnitude do campo flutuante local, pode-se concluir que a relaxação será mais eficiente no caso em que a frequência do movimento molecular for comparável com a frequência de Larmor ($\omega_0=2\pi\nu_0$).

A Figura 1.13a mostra que o maior valor de $J(\omega)$ à frequência ω_0 é para o caso dos movimentos intermediários ($\omega_0=1/\tau_C$). O valor acima de ω_0 , a densidade espectral $J(\omega)$ é aproximadamente zero e, abaixo deste valor, a densidade espectral $J(\omega)$ é essencialmente constante.

A extensão da região constante de $J(\omega)$ é denominada como o limite de estreitamento extremo. Portanto, para o caso de τ_c muito curto ou longo às componentes de Fourier à frequência ω_0 será pequena e o tempo de relaxação longitudinal T_1 será longo. Na região intermediária $\omega_0 \cdot \tau_c \approx 1$, $J(\omega)$ é máximo, e T_1 será mínimo. A Figura 1.13b apresenta a relação entre T_1 e τ_c .

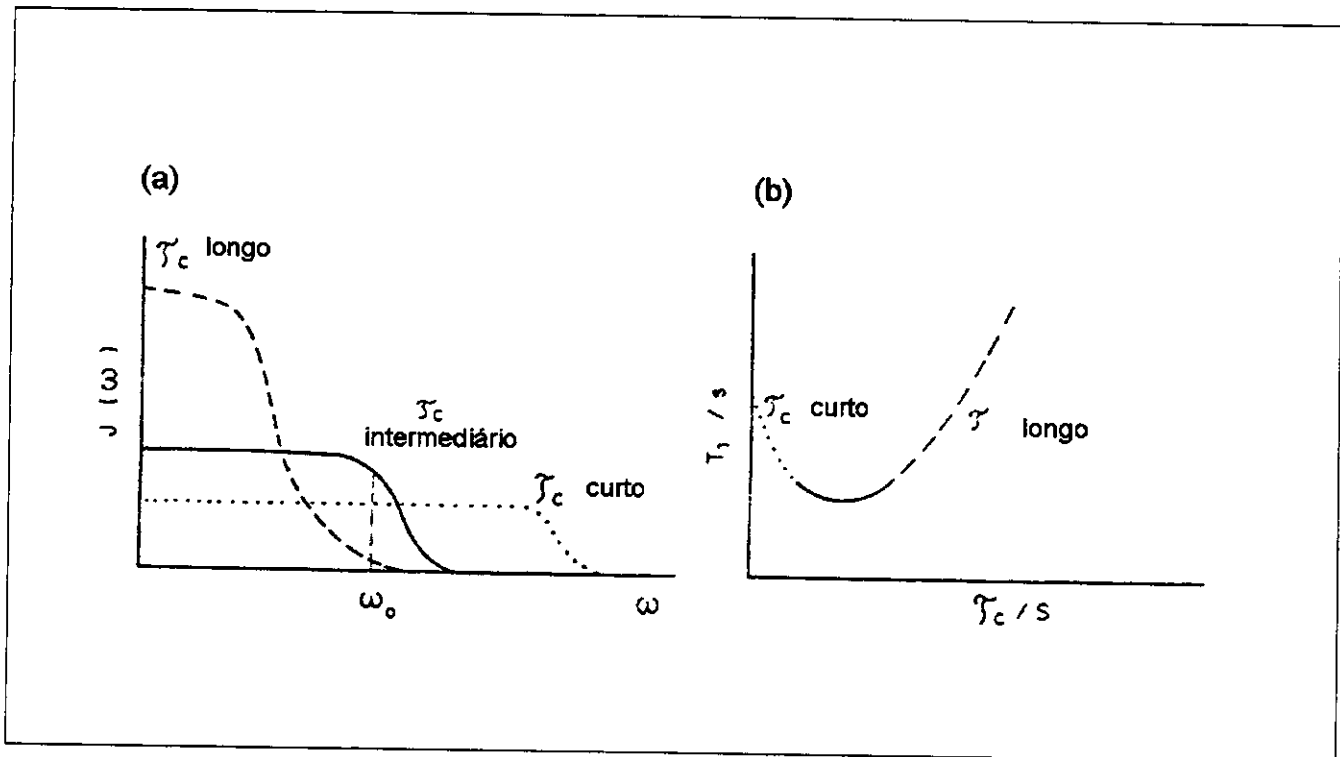


Figura 1.13. (a) Variação da densidade espectral $J(\omega)$ em função da frequência $\omega=2\pi\nu$, para o tempo de correlação τ_c longo, para τ_c intermediário e para τ_c curto. (b) Variação de T_1 com os diferentes τ_c .

O modelo simples de Debye-Einstein, que descreve a difusão rotacional de moléculas em um meio homogêneo e contínuo, não é adequado para descrever o movimento de surfactante em soluções micelares. Entretanto, modelos mais adequados têm sido aplicados para interpretar a difusão rotacional de surfactante através dos tempos de relaxação de RMN. O modelo mais aplicado, que foi introduzido por Halle e Wennerstrom,¹¹⁹ é conhecido como o modelo de duas etapas “two-step model”. Um outro modelo bem similar a este é o modelo de parâmetros independentes “model-free approach”, desenvolvido por Lipari e Szabo.¹²⁰ Esses modelos têm em comum a separação dos movimentos moleculares na escala de tempo. Eles incluem um tempo de correlação rápido, associado aos movimentos conformacionais das cadeias hidrocarbônicas do surfactante superposto a um tempo de correlação lento associado à rotação da micela e à difusão do surfactante dentro da micela. A viabilidade do modelo de duas etapas tem sido investigada em vários estudos de soluções micelares.¹²¹⁻¹²⁴

Nos estudos das soluções micelares têm sido analisados não somente o comportamento dos surfactantes, mas também os contra-íons e de água de hidratação. Em volta da micela há uma distribuição não homogênea de contra-íons com uma concentração muito mais alta próxima à interface e, portanto, vários parâmetros de RMN podem dar informações acerca da distribuição dos contra-íons e das interações iônicas específicas. O desdobramento quadrupolar do ^2H da HDO e de CD_3 de surfactante deuterados e, também, de contra-íons inorgânicos ($^{23}\text{Na}^+$ e $^{39}\text{K}^+$) tem sido um dos parâmetros usados para investigar os sistemas micelares. A obtenção do desdobramento quadrupolar permite caracterizar as fases formadas, estudar a orientação e dinâmica dos contra-íons na micela, bem como de outras moléculas solubilizadas.^{44,125} Através dos desdobramentos quadrupolares, graus de ordem e medidas de tempos de relaxação permitem obter informações acerca da forma e tamanho micelar.^{53,67,81,105,126-130}

1.7. MICROSCOPIA ÓPTICA SOB LUZ POLARIZADA

A microscopia óptica sob luz polarizada tem sido muito utilizada na caracterização do estado líquido-cristalino. Desde os trabalhos clássicos de Friedel¹⁸ para mesofases termotrópicas e de Rosevear¹³¹ para mesofases liotrópicas, a observação das texturas para identificar as mesofases, especialmente aquelas associadas a sistemas liotrópicas, tem usufruído considerável avanço. Entende-se por textura os padrões característicos e repetitivos de um sistema quando observado em um microscópio polarizado. Usualmente, as observações são feitas com amostras acondicionadas em capilares chatos e finos de paredes paralelas ou entre lâminas.

1.7.1. TEXTURA

A textura de mesofases nemáticas chamadas textura de Schlieren é caracterizada pela presença de filamentos escuros que se cruzam em alguns pontos (denominados núcleos). Esse padrão caracteriza a existência de microdomínios de ordem e os núcleos são, na realidade, defeitos de orientação.^{132,133} Além desta textura descrita, muitas outras podem e são observadas, como por exemplo, as focais cônicas¹³⁴, texturas poligonais ou leque “fan like textures”,^{131,135} são características de fases hexagonais e lamelares.

Quando um sistema anisotrópico é observado entre polarizadores cruzados na direção do eixo óptico, observa-se uma extinção que é chamada de textura homeotrópica ou pseudo-isotrópica. Sob determinadas condições, consegue-se orientar o eixo óptico paralelo à direção de propagação da luz. Amostras orientadas dessa forma mostram um campo completamente escuro quando observadas ao microscópio óptico sob luz polarizada. Dentro do campo escuro normalmente observa-se pequenas regiões birrefringentes devido a defeitos de orientação. As isogiras dessa extinção persistem em mesofases uniaxiais ou se afastam em mesofases biaxiais quando é girada a platina. As isogiras são áreas negras ou cinzentas que parecem estar sobrepostas sobre as curvas coloridas e têm sido denominadas de curvas de direção de igual vibração.¹³⁶

1.7.2. DUPLA REFRAÇÃO, BIRREFRIGÊNCIA OU ANISOTROPIA ÓPTICA

A birrefringência (Δn) de um material uniaxial é definida como a diferença entre os índices de refração para o raio extraordinário (n_E) e ordinário (n_O): $\Delta n = n_E - n_O$. Se n_E é maior que n_O , temos birrefringência positiva, caso contrário, negativa. Essas propriedades ópticas podem ser facilmente representadas pela chamada indicatriz óptica do sistema, mostrada na Figura 1.14.

Os cristais uniaxiais recebem esta denominação por apresentarem uma única direção de propagação na qual uma onda apresenta apenas uma velocidade, ou seja, um único índice de refração. A esta direção de propagação denomina-se eixo óptico. Cada onda incidente apresentará dois índices de refração, isto é, dois conjuntos de trens de ondas com velocidades diferentes, exceto quando a incidência for paralela ao eixo óptico. A anisotropia óptica para os cristais uniaxiais é $\Delta n = n_E - n_O \neq 0$ e pode ser positiva ($\Delta n > 0$) ou negativa ($\Delta n < 0$), conforme Figuras 1.14a e 1.14b.

Um microscópio devidamente adaptado transforma-se em conoscópio.¹³⁶ No conoscópio uma amostra de cristal uniaxial, entre o polarizador e abalizador cruzados, pode apresentar a figura de interferência, conforme Figura 1.14c. A figura de interferência constitui-se de isogiras e curvas isocromáticas.

As isogiras são negras ou cinzentas que podem ou não se deslocar quando a platina do conoscópio é girada.

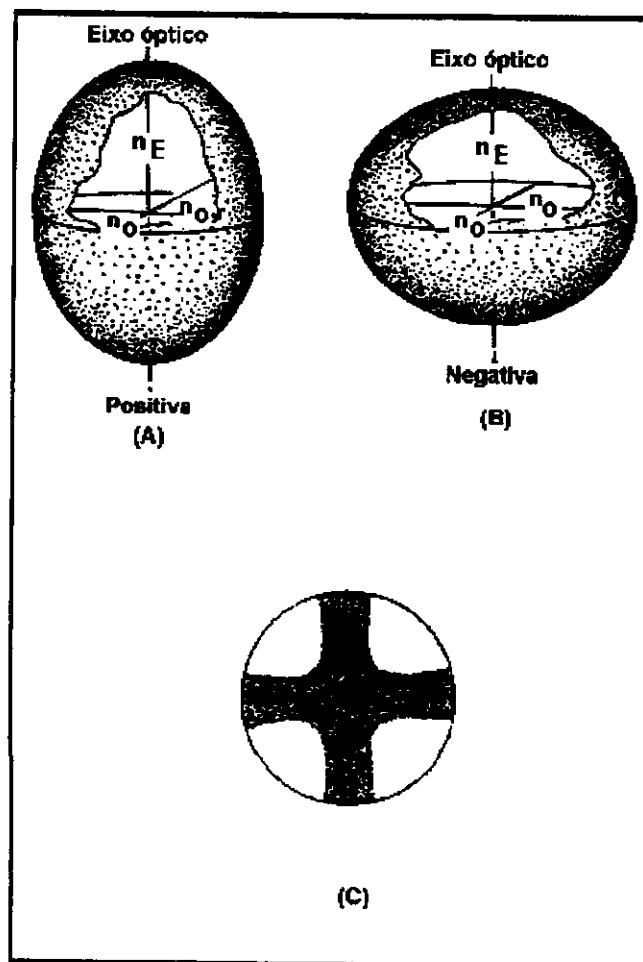


Figura 1.14. Representações das indicatrizes uniaxiais. (n_E) índice de refração extraordinário e (n_o) índice ordinário, e da figura de interferência, obtida quando o eixo óptico do cristal está paralelo ao eixo do conoscópio e entre polarizadores cruzados. a) indicatriz uniaxial positiva, b) indicatriz uniaxial negativa e c) figura de óptico uniaxial (isogiras).

Os cristais biaxiais recebem esta denominação por apresentarem três direções de propagação nas quais uma onda, independente da direção de vibração, apresenta velocidades diferentes. Estas direções de propagação denominam-se eixos ópticos. Os três índices de refração principais, para as ondas em suas direções de vibração, são definidos como n_x , n_y e n_z e são iguais, respectivamente, aos semi-eixos OX, OY e OZ do elipsóide; será o índice mínimo, n_x , o intermediário, n_y , e o máximo, n_z . Em cristais biaxiais positivos, quando o n_y se aproxima de n_x , a indicatriz aproxima-se da forma de um elipsóide de revolução alongado na direção dos pólos – a forma de uma indicatriz uniaxial positiva ($\Delta n > 0$). Nos cristais biaxiais negativos, quando n_y se aproxima de n_z , a indicatriz toma a forma de uma indicatriz uniaxial negativa ($\Delta n < 0$) apoiada sobre o seu lado – em uma posição tal que seu eixo óptico é horizontal.

Estando o plano óptico do cristal paralelo ao polarizador ou ao analisador do conoscópio, a figura de interferência se apresentará com as isogiras centradas sobrepostas as curvas isocromáticas, posição de extinção, como mostrado na Figura 1.15a. Partindo da condição anterior, se a platina do conoscópio for girada as isogiras se afastarão, e a distância máxima entre elas será atingida na posição 45° , como mostra a Figura 1.15b.

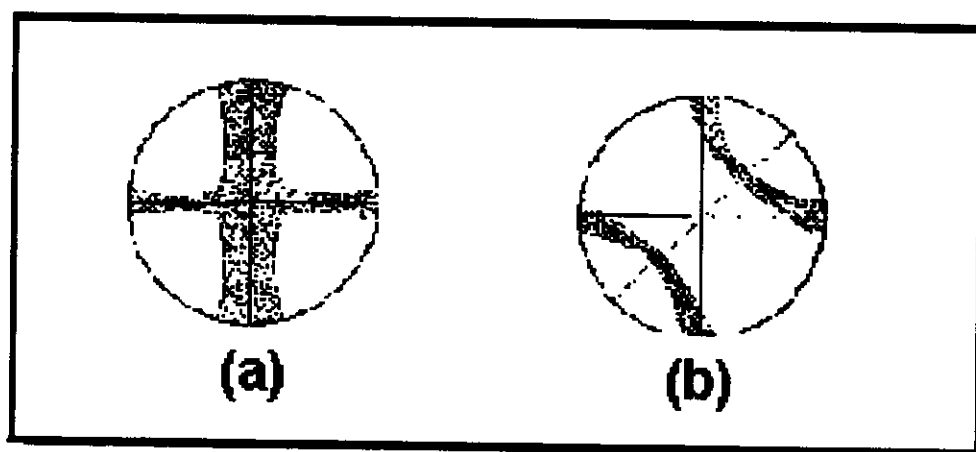


Figura 1.15. Apresenta duas figuras de interferência. a) figura de bissetriz aguda, com o plano óptico paralelo a um dos polarizadores cruzados e b) figura de bissetriz aguda, com o plano óptico a 45° dos polarizadores.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal caracterizar as mesofases liotrópicas nemáticas contendo TTAB, através da aplicação das técnicas de ressonância magnética nuclear e microscopia óptica sob luz polarizada e conosopia dos sistemas TTAB /brometo de sódio/água e TTAB/n-decanol/água.

Os estudos experimentais desenvolvidos por Fujiwara e Reeves (1980)⁵³, Forrest e Reeves (1980)¹²⁶, Saupe e colaboradores (1980 e 1991)^{85,106}, Amaral e colaboradores (1990 e 1997)^{68,77}, Quist (1995)⁶⁷, Figueiredo Neto e colaboradores (1985, 2000)^{86,93}, Pinto e colaboradores (1998)⁶⁵ e Alcântara e colaboradores (2001)³⁶ com sistemas nemáticos contendo sais de laurato ou alquilsulfatos apresentam a formação de mesofases nemáticas e estudos teóricos de Freiser (1970),⁷² Alben (1973),⁷³ Carlsson e Leslie (1991)⁵⁸ e Henriques e colaboradores (1997)⁶⁴ mostram que a pesquisa acerca dos cristais líquidos nemáticos é relevante e está ativa.

A forma das micelas e as transições entre as mesofases nemáticas N_D , N_{BX} e N_C , até hoje, é uma matéria em discussão. Na literatura, há proposta que as três mesofases nemáticas são compostas de micelas biaxiais e que as transições entre elas, são de segunda ordem. Por outro lado, há trabalhos que afirmam também transições de primeira ordem entre as três mesofases nemáticas N_D - N_{BX} - N_C e que elas variam de forma.

As formações de sistemas nemáticos uniaxiais e biaxiais não são muito comuns. Os estudos mais detalhados foram feitos para os sistemas laurato de potássio/n-decanol/água e dodecilsulfato de sódio/n-decanol/água, ou seja, sistemas formados a partir de sais de ácidos graxos e alquilsulfatos.

A revisão bibliográfica apresentada na seção anterior mostra que o estudo sobre a forma, variação e transições entre os agregados micelares continua sendo uma área ativa de pesquisa. Portanto, é viável e relevante analisar o comportamento de cadeias de surfactante e, também, de alguns aspectos de solubilização de moléculas pequenas nas soluções micelares, até porque, poucos são os estudos, com novas descobertas, com os sistemas nemáticos formados a partir de TTAB.

Com base nestas considerações resolveu-se estudar os sistemas TTAB/H₂O, TTAB/NaBr/H₂O e TTAB/n-DeOH/H₂O. Este trabalho pode ser dividido em duas partes: 1. definir as regiões nemáticas dos três sistemas, através de diagramas de fase, em função da concentração e temperatura, utilizando a RMN, microscopia óptica sob luz polarizada e conosopia e, 2. investigar a forma e tamanho dos agregados micelares e as transições entre as mesofases nemáticas, em função da concentração e temperatura, através dos desdobramentos quadrupolares, graus ordem, tempos de relaxação de ²H das N-metilas deuterada do tensoativo, RMN de ²³Na do íon Na⁺, microscopia óptica sob luz polarizada e conosopia.

3. PARTE EXPERIMENTAL E METODOLOGIA

3.1. OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1. Brometo de Tetradeciltrimetilamônio (TTAB)

O surfactante brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB, Aldrich, 99%) foi recristalizado, duas vezes, a partir da mistura de etanol (Merck, P.A.) e acetato de etila (Merck, P.A.) (1:1) (v/v) e secado sob vácuo, por 96h.

3.1.2. Brometo de Tetradeciltrimetilamônio deuterado (TTAB-d₃)

O surfactante de brometo tetradeciltrimetilamônio deuterado foi preparado a partir das seqüências a seguir:

1. Dissolveu-se 0,61g ($2,87 \cdot 10^{-3}$ mol) de tetradecilamina (Aldrich, 96%) em 9mL de metanol (Merck, P.A.) em um balão de 25mL. Em seguida, adicionou-se 0,58g de bicarbonato de potássio (Carlo Erba, P.A.) e 0,54mL de iodometano-d₃ ($2,87 \cdot 10^{-3}$ mol) (Aldrich, 96,5%). Agitou-se por 48h a 5°C e o solvente foi filtrado e evaporado (sendo que depois de 24h de reação sobre agitação, adicionou-se cerca de 1,00mL de CH₃I (Aldrich, P.A.), para completar a reação de metilação). Recristalizou-se o produto com a mistura acetato de etila (Merck, P.A.) e etanol (Merck, P.A.).

2. Foram dissolvidos 0,5g de iodeto de tetradeciltrimetilamônio em 5mL de metanol. Adicionou-se 2mL de água e 0,30g óxido de prata (Carlo Erba, 92%). O produto foi agitado por 2h e depois filtrado. O filtrado foi neutralizado com HBr (Merck, 47%). Em seguida, o solvente foi evaporado e o produto foi lavado por 2x10mL da mistura com acetato de etila/metanol para remover a água. Novamente, o solvente foi evaporado e o produto final foi recristalizado com acetato de etila. O rendimento do produto final foi de 82% e através da análise de espectros de RMN foi confirmada a formação de TTAB-d₃.

3.1.3. n-decanol (n-DeOH)

O n-decanol (Eastman Kodak) foi destilado à temperatura de 190°C, sob vácuo da trompa de água, antes do uso.

3.1.4. OUTROS

Os sais de brometo de sódio (Ecibra, P.A.) e cloreto de sódio (Vetec, P.A.) foram secados antes do uso, em estufa à temperatura de 100 °C, por 24h.

Ácido clorídrico, HCl 12M (Merck, 37%); água deuterada (Isotec, 99,9% e Aldrich, 99,996%), hidróxido de sódio, NaOH (Merck, P.A.) e água deionizada.

3.2. DETERMINAÇÃO DA CMC DO SURFACTANTE BROMETO DE TETRADECILTRIMETILAMÔNIO.

Curvas de condutividade específica, K , em função da concentração de TTAB foram obtidas para determinar a concentração micelar crítica (CMC) e para estimar o grau de ionização, α , das micelas.

No preparo das soluções foi empregada água deionizada com condutividade específica sempre inferior a $0,65 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, produzida no momento do uso por um sistema da família Milli-Q (Millipore).

As curvas de K versus concentração de TTAB foram obtidas mediante titulação por diluição¹³⁷ de soluções concentradas de TTAB/água com água deionizada. As concentrações iniciais das soluções contendo TTAB (Aldrich, 99%) e TTAB recristalizado foram de $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $4,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

Uma cela termostatzada a 25°C , mantida sob agitação controlada, foi empregada na obtenção de valores de K , lidos após 3 min da adição de cada incremento do titulante, os quais foram corrigidos pela subtração do valor da condutividade específica da água. As medidas foram feitas com um condutivímetro automático Micronal B330 e uma cela de condutividade Ingold, com constante nominal de $0,998 \text{ cm}^{-1}$. Periodicamente, a constante da cela era calibrada com uma solução de KCl $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($K=1,1408 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, a 25°C),¹³⁸ preparada a partir do sal previamente seco em estufa, a 120°C , por 2h. Os experimentos foram feitos, no mínimo, em triplicata de amostras.

A CMC do TTAB foi estimada a partir da determinação do ponto de inflexão aparente, dado pela interseção entre as duas porções lineares das curvas de K versus [TTAB]. O valor de α foi estimado a partir de métodos que empregam os valores das inclinações das duas porções lineares das curvas de K versus [TTAB] (Figura 3.1).

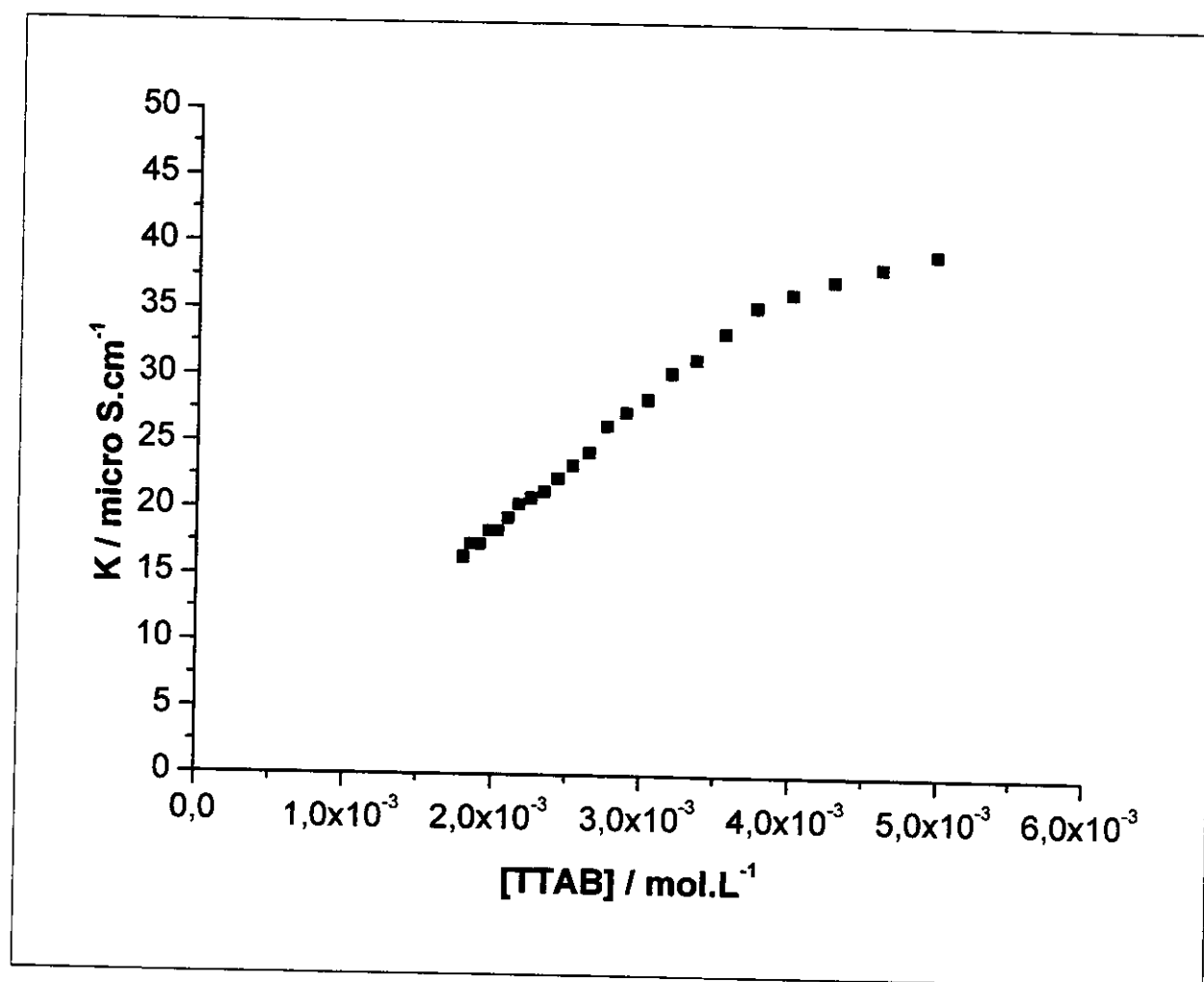


Figura 3.1. Condutividades específicas normalizadas, K, de soluções aquosas de TTAB (recristalizado) obtidas em função da concentração do surfactante, a 25°C.

A Tabela 3.1 mostra que o valor de $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ obtido para a CMC e 0,28 obtido para o grau de ionização tanto para o TTAB (Aldrich) quanto para o recristalizado, encontra-se dentro da faixa de valores que relata a literatura,¹³⁹⁻¹⁴⁴ para o surfactante TTAB com um alto grau de pureza.

Tabela 3.1. Concentrações micelares críticas (CMC) e o grau de ionização (α) de TTAB (25°C) em água.

CMC, mol.L^{-1}	Grau de ionização, α	Referências
$3,4 \cdot 10^{-3}$	—	139
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,27 0,20	140
$3,5 \cdot 10^{-3}$	—	141
$3,6 \cdot 10^{-3}$	—	142
$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,28	este trabalho
$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,24	143
$4,0 \cdot 10^{-3}$	—	144

3.3. PREPARAÇÃO E COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

As mesofases liotrópicas foram preparadas pela pesagem dos componentes em tubos de ensaio, usando balança analítica, com precisão de 10^{-4} g. Foi feita a agitação manual das amostras, até a completa homogeneização, utilizando uma pequena vara de aço inoxidável, sob aquecimento entre 50 e 60 °C (em banho de água), para facilitar a dissolução. Os tubos foram fechados com parafilme, a fim de evitar a saída de vapor de água pelo aquecimento. Foi necessário centrifugar as amostras para remover a espuma resultante da agitação manual.

As mesofases, observadas entre polarizadores cruzados, foram estudadas em temperaturas entre 25 e 30 °C. A observação de birrefringência indicou a presença de mesofase liotrópica. A observação da textura e do aparecimento de cores, quando a amostra fluía pelas paredes interna do tubo de ensaio, indicou a presença de mesofase liotrópica nemática. As soluções micelares isotrópicas e as regiões de duas fases foram preparadas da mesma forma que as mesofases nemáticas.

As composições expressadas em percentagem em massa e em percentagem molar, para os diversos sistemas usados neste trabalho estão apresentadas no Apêndice.

3.4. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE DEUTÉRIO E DE SÓDIO.

Os espectros de RMN de deutério (^2H) da água parcialmente deuterada HDO e do grupo CD_3 de TTAB- d_3 , os espectros de RMN de ^{23}Na do íon Na^+ foram medidos à temperatura de 22°C , em tubos de RMN de 5mm e 10mm, em um espectrômetro Varian, modelo Gemini 2000, com um campo magnético de indução $B_0=7,06\text{Tesla}$, na frequência de 300MHz para o hidrogênio ^1H , de 46MHz para o deutério e de 79,4MHz para o ^{23}Na , pela técnica da transformada de Fourier.

A maioria dos espectros de deutério e de sódio foram registrados numa largura espectral entre 8000Hz a 16000Hz. O tempo de aquisição usado foi de 0,8s para o deutério e 0,3s para o sódio. Utilizou-se um tempo de espera de 0s entre os pulsos. Para a obtenção dos espectros de ^2H da HDO e do CD_3 de TTAB- d_3 utilizou-se acumulações de 160 transientes, enquanto que para os espectros do ^{23}Na do íon Na^+ utilizou-se acumulações de 128 transientes.

3.5. ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DE TEMPERATURA.

Os espectros de RMN de ^2H das amostras foram obtidos em função da temperatura. As amostras foram alinhadas no campo magnético, inicialmente, por 20min à 22°C . Depois de cada troca da temperatura e estabilizada, efetuava-se uma aquisição. Um tempo de 10min foi estabelecido para cada aquisição de espectros. Foi observado que os sistemas de uma ou duas fases estavam em equilíbrio, durante este intervalo de 10min, tanto para aumento quanto para a diminuição de temperatura, quando os desdobramentos quadrupolares permaneciam constantes ou próximos.

3.6. DETERMINAÇÃO DA ANISOTROPIA DIAMAGNÉTICA DAS MESOFASES.

Os espectros de RMN de ^2H e de ^{23}Na do íon Na^+ das amostras nemáticas foram obtidos usando um espectrômetro Varian, modelo Gemini 2000 de 7,06 T, conforme item 3.4. Foi observado através dos espectros que as amostras nemáticas se orientam muito rápido dificultando, assim, a observação antes e depois da orientação. Conseqüentemente, não se podia determinar o sinal da anisotropia diamagnética destas amostras nemáticas que determina o ângulo de orientação entre o diretor da mesofase e o campo magnético aplicado. Então, efetuou-se o seguinte procedimento:

1. As mesofases nemáticas foram alinhadas, num eletroímã do espectrômetro Varian, modelo T-60 de 1,6 Tesla, cujo campo magnético aplicado é perpendicular ao eixo do tubo, durante dois dias. Têm-se aqui duas possibilidades:
 - a) O diretor da mesofase se alinha ao longo do campo magnético aplicado e o ângulo de orientação entre o diretor da mesofase e o eixo do tubo é 90° ($\Delta\chi > 0$).
 - b) O diretor da mesofase se alinha perpendicular ao campo magnético ($\Delta\chi < 0$). Quando o tubo está girando em volta de seu eixo, o diretor se alinha também paralelo ao eixo do tubo.
2. Quando essas mesofases alinhadas são colocadas, no Gemini, cujo campo magnético é aplicado paralelo ao eixo do tubo, observa-se através dos espectros uma das seguintes possibilidades.
 - a) O diretor da mesofase está inicialmente perpendicular ao campo magnético ($\Omega = 90^\circ$), e a mesofase apresenta um espectro com um dubleto com separação $\Delta\nu_Q$ ($\Omega = 90^\circ$) e depois a mesofase alinha paralelo ao campo e passa a ter o dobro da separação inicial, $\Delta\nu_Q$ ($\Omega = 0^\circ$). Então, esta mesofase

apresenta anisotropia diamagnética $\Delta\chi>0$, pois o diretor das mesofases alinha paralelo a $\vec{B}_0$.

- b) O diretor da mesofase está inicialmente paralelo ao campo magnético ($\Omega=0^\circ$) e a mesofase apresenta um espectro com um dubleto com separação $\Delta\nu_Q$ ($\Omega=0^\circ$) e depois a mesofase alinha perpendicular ao campo e passa a ter a metade da separação inicial, $\Delta\nu_Q$ ($\Omega=90^\circ$). Então, esta mesofase apresenta anisotropia diamagnética $\Delta\chi<0$, pois o diretor das mesofases alinha perpendicular a $\vec{B}_0$.

3.7. MEDIDA DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO LONGITUDINAIS (T_1) DE DEUTÉRIO

Os tempos de relaxação longitudinais (T_1) para o deutério (^2H) do grupo CD_3 do surfactante deuterado TTAB- d_3 (cerca de 0,03g), nas mesofases liotrópicas e isotrópicas foram medidos em um espectrômetro Varian, modelo Gemini 2000, com um campo magnético de indução $B_0=7,06\text{T}$, na frequência de 46MHz para o deutério, através do método da inversão-recuperação (vide seção 1.6.6, página 41), na faixa de temperaturas de 20°C a 80°C , usando tubos de RMN de 5mm de diâmetro. Para obter os espectros foram utilizados um tempo de aquisição entre 0,1 e 0,4s, largura espectral de 8000Hz, 160 transientes, $d_1=0,15\text{s}$ e o tempo de espera em cada temperatura foram de 20min, após sua estabilização.

Neste método, que usa a seqüência de pulsos [d_1 - 180° - τ - 90°], variou-se o tempo τ e mediram-se as intensidades dos sinais de RMN de ^2H , para cada valor τ . Em cada experimento, mediram-se entre 5 e 12 pontos, correspondendo aos diferentes valores de τ . A seguir efetuou-se uma regressão não-linear dos pontos experimentais, a fim de determinar os tempos de relaxação T_1 , usando o programa computacional instalado no espectrômetro.

3.8. CÁLCULO DOS GRAUS DE ORDEM

Através dos espectros de RMN de deutério das metilas deuteradas (NCD_3) do surfactante TTAB- d_3 , em mesofases liotrópicas orientadas, pode-se calcular o grau de ordem ($S_{\text{C-D}}$) do eixo principal (V_{ZZ}) do gradiente de campo elétrico, na posição do deutério (vide seção 1.6.2, página 25). Para tanto, utilizou-se os desdobramentos quadrupolares ($\Delta\nu_Q$), medidos nos espectros de RMN e assumindo a constante quadrupolar de 170KHz,¹⁴⁵ o parâmetro de assimetria $\eta=0$ e que o eixo principal do gradiente do campo elétrico coincida com a ligação CD. Assim, usando as equações 1.11 (Seção 1.6.2, página 25) e 1.16 (Seção 1.6.3, página 29), obtém-se a equação 1.31:

$$\Delta\nu_Q = \frac{3}{2} \chi \cdot S_{\text{CD}} \cdot \frac{1}{2} (3 \cos^2 \Omega - 1) \quad (1.31)$$

Onde S_{CD} é dado em relação ao diretor da mesofase e Ω é o ângulo entre o diretor e o campo magnético aplicado.

A partir do grau de ordem S_{CD} , pode ser determinado através da Equação 1.32 o grau de ordem $S_{\text{N-CD}_3}$ do eixo entre o nitrogênio e o grupo metila, e o grau de ordem $S_{\text{C-N}}$ do eixo entre o carbono α e o nitrogênio usando a Equação 1.33, devido à simetria cilíndrica destes grupos. Assumindo que a cadeia tem efetivamente uma simetria cilíndrica local, pode-se calcular o grau de ordem S_{ch} mostrado na Figura 3.2 do eixo do segmento $\text{C}_\beta\text{-C}_\alpha\text{-N}$, usando a Equação 1.34. Foram assumidos que θ_1 , θ_2 e θ_3 são ângulos tetraédricos.

$$S_{\text{N-CD}_3} = \frac{S_{\text{CD}}}{\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_1 - 1)} \quad (1.32)$$

$$S_{C-N} = \frac{S_{N-CD_3}}{\frac{1}{2}(3\cos^2\theta_2 - 1)} \quad (1.33)$$

$$S_{ch} = \frac{S_{C-N}}{\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)} \quad (1.34)$$

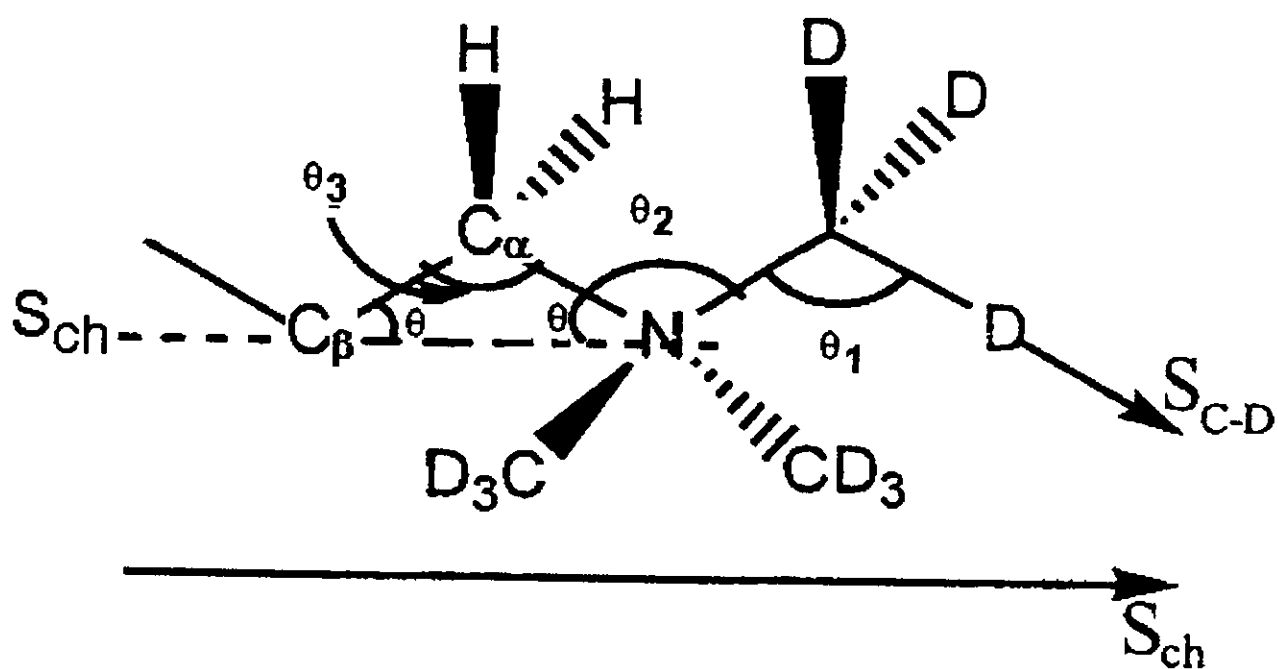


Figura 3.2. Grau de ordem (S_{CD}) do eixo principal do gradiente de campo elétrico, na posição do deutério; grau de ordem (S_{ch}) do eixo ao longo do segmento rígido metilênico ($-CH_2-$) da cadeia hidrocarbônica do surfactante e os ângulos considerados no cálculo de S_{ch} , a partir do grau de ordem S_{CD} para as N-metilas deuteradas do TTAB.

3.9. MICROSCOPIA ÓPTICA SOB LUZ POLARIZADA

3.9.1. CLASSIFICAÇÃO DAS MESOFASES ATRAVÉS DAS TEXTURAS

Para observar as texturas das mesofases, foi utilizado um microscópio óptico Olympus com luz polarizada, modelo CBA-K, com máquina fotográfica da Olympus, modelo PM-6 e com exposímetro, modelo EMM-7, Olympus. As amostras foram acomodadas entre lâminas separadas por fios de cobre de espessura 0,2mm e entre lâminas usadas em ensaios biológicos (estas lâminas contêm uma cavidade no centro, cuja profundidade varia de 0-0,5mm, 16mm de diâmetro e raio igual a 8mm) e lamínulas, seladas com parafilme. As fases acondicionadas desta forma podem ter sua estabilidade preservada por até 3 dias.

Os filmes empregados para fotografar as amostras foram coloridos de 35mm, 100ASA, disponíveis no mercado Kodak e revelados no equipamento, modelo Minilab color finco 1025. As fotos foram obtidas com o tempo de exposição variando de 1/4 a 1/30s. A imagem fotografada é a chamada intermediária, isto é, aquela observada diretamente da objetiva.

As cores vistas nas fotos da textura das mesofases, não correspondem exatamente às observadas, mas não se afastam muito das reais, de forma que constituem um bom testemunho do padrão observado, além do que as peculiaridades texturais estão todas claramente visíveis.

3.9.2. ORIENTAÇÃO DAS MESOFASES E ANISOTROPIA ÓPTICA.

As amostras foram acomodadas entre lâminas, seladas com parafilme (conforme item 3.9.1) e alinhadas em um eletroímã da Varian, modelo Fiedial Mark II de 1,6 Tesla (do Laboratório de Materiais e Baixa Temperatura do Instituto de Física), por 12 horas e em seguida era realizada a observação conoscópica para determinar a anisotropia óptica. Para a mesofase nemática calamítica e a mesofase biaxial positiva, com anisotropia diamagnética positiva, o campo magnético foi aplicado perpendicular à superfície das lâminas, para se obter o diretor destas mesofases perpendicular à superfície da placa. Entretanto, para a mesofase nemática discótica e mesofase biaxial negativa, que apresentam anisotropias diamagnéticas negativas, o campo magnético foi aplicado paralelo à superfície das lâminas, para se obter o diretor destas mesofases perpendicular à superfície da placa.

A anisotropia óptica dos cristais pode ser determinada através de observações conoscópicas. Nas observações conoscópica foi utilizado um microscópio petrográfico da Zeiss, modelo Axiophot do Instituto da Geociências.

Existem vários acessórios ópticos, mas dentre tantos, a cunha de quartzo, a placa de mica e a placa de gipso são os mais usados.¹³⁶ A escolha da placa de gipso baseou-se no fato ser o acessório óptico recomendado para meios ópticos que têm pequena espessura e/ou baixa birrefringência. A placa de gipso é composta de cristal birrefringente, que divide a onda da luz incidente em dois conjuntos de ondas que vibram em planos perpendiculares entre si. Considerando que os dois conjuntos percorrem a placa com velocidades diferentes, eles são distinguidos como direção rápida, associado ao menor índice de refração, e a direção lenta, associado ao maior índice de refração.

Na prática, quando a direção rápida da placa de gipso está paralela a direção rápida do cristal em análise, a cor vermelha da placa de gipso sobe na escala de Newton passando para azul ($\Delta n > 0$), e quando a direção rápida da placa de gipso coincide com a direção lenta do cristal, a cor vermelha da placa de gipso diminui na escala de Newton, indo para o amarelo ($\Delta n < 0$).

A determinação do sinal óptico das mesofases foi feita através das cores de interferência da figura de interferência (ver item 1.7.2, página 48) para mesofases uniaxiais (Figura 1.14c, página 49) e para mesofases biaxiais (Figura 1.15b, página 51),

com auxílio da placa de gipso. Para uma mesofase uniaxial, ao inserir a placa de gipso, na Figura 1.14c (página 49), se os 1°. e 3°. quadrantes ficarem amarelos e os 2°. e 4°. quadrantes ficarem azuis dizemos que esta mesofase uniaxial apresenta anisotropia negativa ($\Delta n < 0$), caso contrário, dizemos que a mesofase uniaxial apresenta anisotropia positiva ($\Delta n > 0$). Para uma mesofase biaxial, após inserir a placa de gipso, na Figura 1.15b (página 51) e obtivermos amarelo entre as isogiras ($\Delta n < 0$) e se obtermos azul entre as isogiras ($\Delta n > 0$).¹³⁶

3.10. DIAGRAMAS DE FASE

Neste trabalho foram preparadas mais de 570 amostras (no Apêndice encontram-se parte destas amostras) e foram obtidos mais que 800 espectros de RMN, 200 fotos de texturas e 60 fotos de observações conoscópica (neste trabalho encontram-se algumas fotos) para construir diagramas de fase, estudar transições de fase, efeito da temperatura, efeito da composição dos componentes, limites das regiões nemáticas, graus de ordem e tempo de relaxação longitudinal. Foram determinados os limites da região nemática nos sistemas: TTAB/H₂O, TTAB/NaBr/H₂O e TTAB/n-DeOH/H₂O. As mesofases nemáticas dos 1°. e 2°. sistemas foram caracterizados como (N_C^+), através de RMN de ²H da HDO orientada na superfície micelar e as mesofases nemáticas do 3°. sistema foi caracterizado como N_C^+ , N_D^- , N_{BX}^+ e N_{BX}^- , através de RMN de ²H da HDO e análises conoscópicas.

Em geral foram identificadas mesofases hexagonal (H), lamelar (L), isotrópica (I), nemática calamítica (N_C^+), nemática discótica (N_D^-), nemática biaxial positiva (N_{BX}^+) e nemática biaxial negativa (N_{BX}^-), mudanças de fase usando RMN e microscopia óptica sob luz polarizada e conoscopia.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. SISTEMA TTAB/H₂O

Mesofases nemáticas normalmente não são encontradas em sistemas binários. Há poucos exemplos na literatura.^{65,78,102} Geralmente, nos sistemas binários são encontradas mesofases hexagonais ou lamelares.^{31,40-44,53}

A Figura 4.1 mostra o desdobramento quadrupolar de ²H da HDO de 19 mesofases do sistema binário TTAB/H₂O a 22°C.

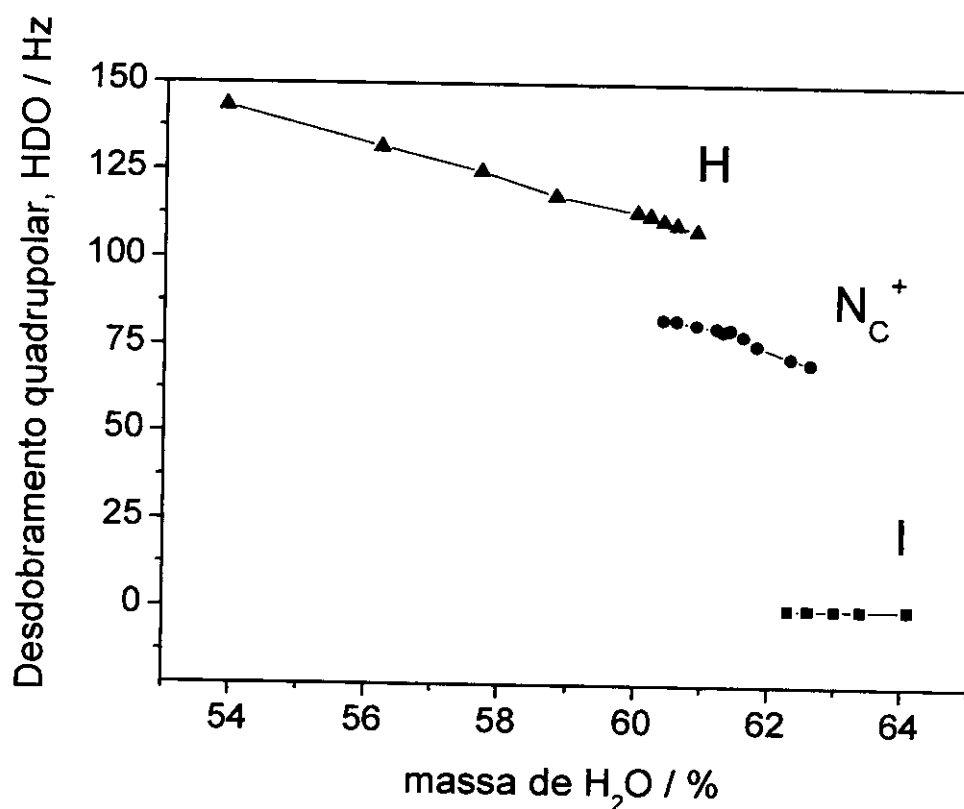


Figura 4.1. Variação do desdobramento quadrupolar de ²H de HOD do sistema binário TTAB/H₂O a 22°C. Os desdobramentos quadrupolares das mesofases correspondem a uma orientação do diretor paralela à direção do campo magnético. A água está enriquecida com 10% de D₂O.

O sistema binário TTAB/água, estudado em nosso laboratório, contendo menos que 27% de água enriquecida com 10% de D₂O apresenta uma mistura muito viscosa em que o TTAB não se dissolveu completamente. A faixa de 27 até 60,2% de água obteve-se a mesofase hexagonal (H).¹⁰⁴ Estas mesofases são muito viscosas, por isso não se alinham na presença de um campo magnético. A região de duas fases (N_C⁺+H) está entre 60,2 até 60,9% de água. Entretanto, a faixa de concentração das mesofases nemáticas é muito estreita e está entre 60,9 até 62,3% de água. A outra faixa de duas fases (N_C⁺+I) está entre 62,3 até 62,6% de água. Enfim, maior que 62,6% de água tem-se soluções micelares. A sequência de transição H-H+N_C-N_C⁺-N_C⁺+I-I, com o aumento da concentração de água, é normal. Os desdobramentos quadrupolares da HDO dessas mesofases diminuem com o aumento da concentração de água. Isto pode ser explicado, através do aumento de moléculas livres de água no sistema micelar acarretando, assim, mudanças no ordenamento, forma e dimensões micelar. As transições entre as mesofases hexagonal – nemática – isotrópica são de primeira ordem. A mesofase nemática é uniaxial e apresenta anisotropia diamagnética positiva ($\Delta\chi > 0$), isto é, o diretor da mesofase se alinha ao longo do campo magnético externo. Estes resultados confirmam e estão compatíveis com os da literatura.^{100,104}

Os pesquisadores Boden, Radley e Holmes⁹⁹ foram os primeiros a observar a mesofase nemática no sistema binário TTAB/água deuterada. A mesofase nemática encontrada contém 64% de água deuterada e apresenta $\Delta\chi > 0$. Photinos, Xu e Saupe¹⁰⁴ estudaram também o sistema binário TTAB/água deuterada. Neste trabalho, à concentração inferior a 63% de água deuterada foi caracterizada como mesofase hexagonal, através da microscopia óptica como uma textura em forma de leque irregular. Esta mesofase não alinha em um campo magnético devido a sua alta viscosidade. Foi definido que a faixa entre 63,5 e 65,5% de D₂O apresenta mesofases nemáticas, na temperatura ambiente. Foi reportado ainda que a mesofase nemática do sistema TTAB e água apresenta anisotropia óptica positiva ($\Delta n > 0$) como o sistema brometo de cetiltrimetilamônio/água deuterada que também tem $\Delta n > 0$.¹⁴⁶

Uma das dificuldades nos trabalhos científicos dos sistemas nemáticos é a reprodução de uma determinada amostra, faixa ou regiões nemáticas. Analisando os resultados desta tese, a faixa da região nemática, do sistema TTAB/água, depois de corrigir para diferença de massa molecular de H_2O e D_2O , estão compatíveis com os resultados da literatura.^{99,104}

4.2. SISTEMA TTAB/NaBr/ H_2O

Os estudos com sistemas ternários nemáticos contendo eletrólitos são muito poucos. Foram estudados os sistemas de surfactante/eletrólito/água usando laurato de potássio, decilsulfato de sódio e cloreto de decilamônio.^{53,54,84,126,147,148} No levantamento bibliográfico, não foi encontrado nenhum trabalho com o sistema ternário nemático TTAB/brometo de sódio/água.

A construção dos diagramas de fase com o sistema ternário TTAB/NaBr/água, em função da composição e da temperatura tem como objetivo definir a região nemática e determinar as transições de fase. Um aspecto notável nos diagramas de fase deste sistema ternário é que eles apresentam uma extensa região nemática (N_C^+). O limite da região nemática e as duas transições de primeira ordem entre mesofases $H-N_C^+-I$ foram determinadas usando o desdobramento quadrupolar no espectro de RMN de 2H de HDO e de CD_3 do surfactante deuterado (TTAB- d_3), e RMN ^{23}Na do íon Na^+ .

Os tempos de relaxação longitudinal (T_1) e os graus de ordem das metilas deuteradas de TTAB- d_3 foram determinados em função da temperatura e da composição das mesofases nemáticas para estudar mudanças na forma e tamanho dos agregados micelares. As texturas das mesofases liotrópicas foram determinadas por microscopia óptica para identificar a mesofase. A conosopia foi utilizada para determinar o sinal óptico da mesofase nemática.

4.2.1. DIAGRAMA DE FASE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES.

O diagrama de fase do sistema TTAB/NaBr/H₂O (Figura 4.2) tem três regiões monofásicas: H, N_C⁺, I e três regiões de duas fases, as regiões (N_C⁺+I) e (N_C⁺+H) que foram determinadas por ressonância magnética nuclear de deutério e de sódio e, (S+I) que foi observada visualmente no laboratório. Foram visualmente observadas no laboratório a separação de fases nos sistemas com duas fases.

O aspecto notável, neste diagrama, é que a fase nemática se estende a concentração muito alta de eletrólito. A faixa formada desta região vai até 19% de eletrólito que é em torno de 3,6 mol eletrólito/kg da água. Acima desse 19% de eletrólito temos a formação de duas fases, sólido (S) + solução isotrópica (I). As transições das fases hexagonal – nemática – isotrópica são de primeira ordem.

A Figura 4.3 mostra os desdobramentos quadrupolares de ²H da HDO e de CD₃ do TTAB-d₃, em função da concentração do eletrólito e a Figura 4.4 mostra os desdobramentos quadrupolares de ²H da HDO e de ²³Na do íon Na⁺, em função da concentração do eletrólito.

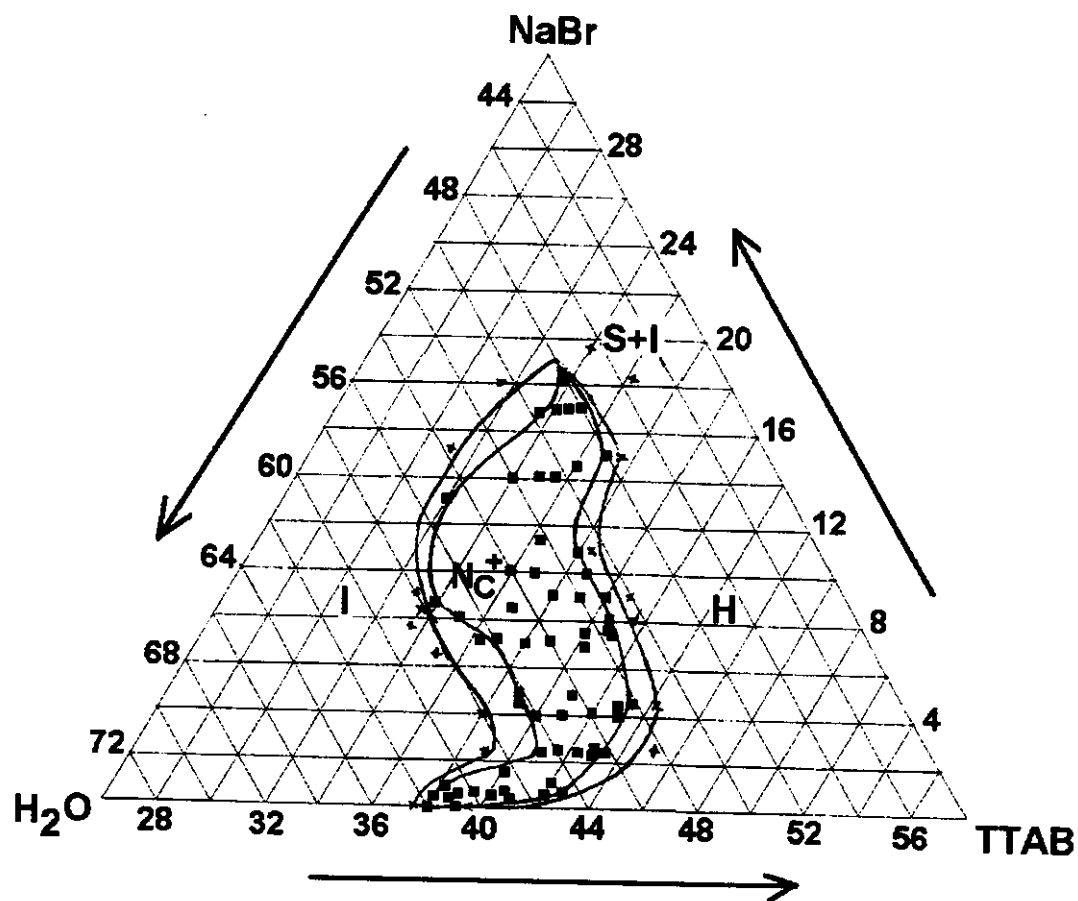
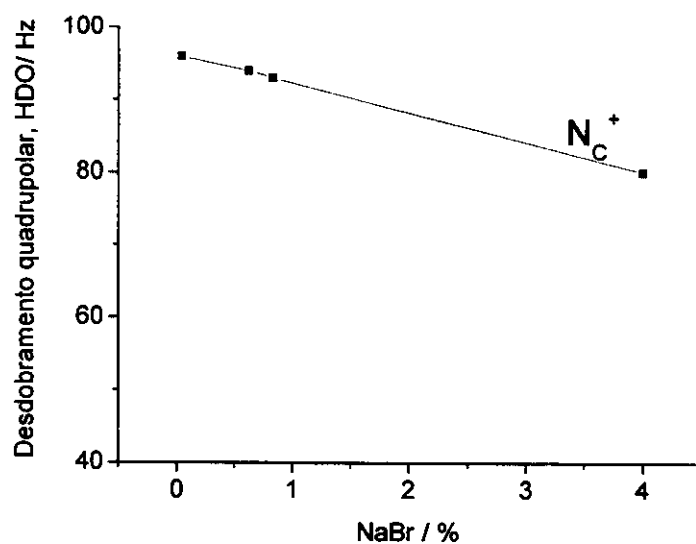
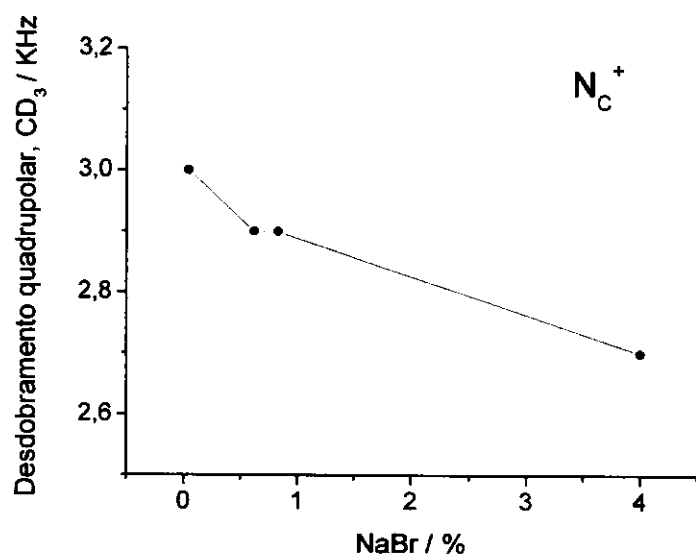


Figura 4.2. Diagrama de fase ternário parcial (% massa) para o sistema TTAB/NaBr/H₂O a 22°C. A água está enriquecida com 10% de D₂O. I – isotrópico, S – sólido, H – hexagonal e N_c⁺ - nemática calamítica. Os pontos indicam as amostras identificadas com uma mesofase N_c⁺.

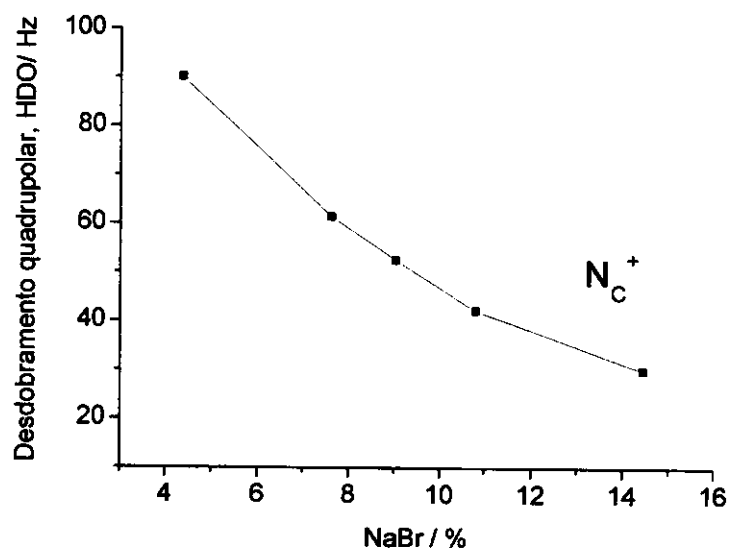


(a)

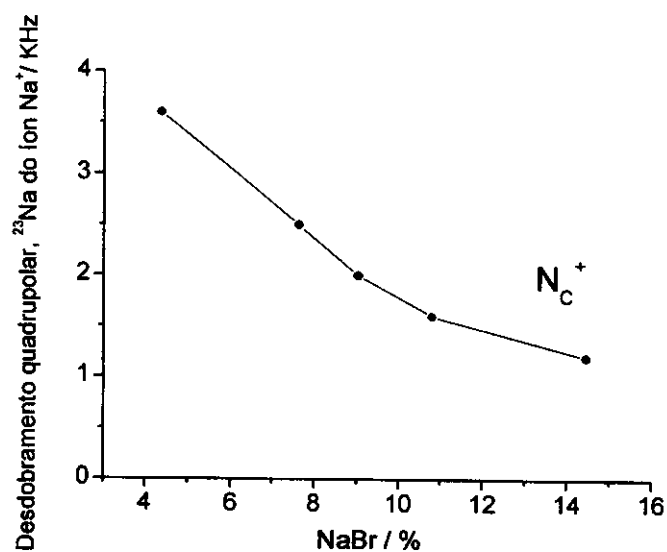


(b)

Figura 4.3. Variação do desdobramento quadrupolar de ^2H da água parcialmente deuterada (a) e das metilas deuteradas do TTAB- d_3 (b) no sistema TTAB/NaBr/ H_2O a 22°C , em função da concentração do NaBr, com a razão molar $[\text{TTAB}]/[\text{H}_2\text{O}]=0,040$.



(a)



(b)

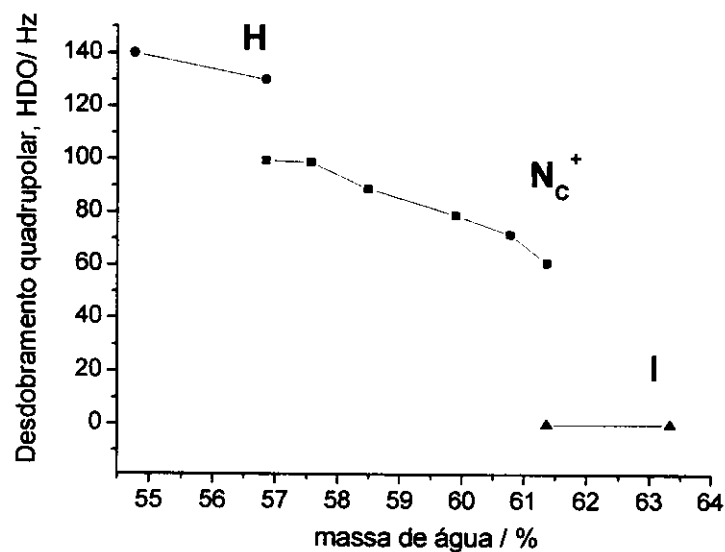
Figura 4.4. Variação do desdobramento quadrupolar de ^2H da HDO (a) e de ^{23}Na do íon Na^+ (b) no sistema TTAB/NaBr/ H_2O a 22°C , em função da concentração do NaBr. A razão molar $[\text{TTAB}]/[\text{H}_2\text{O}]=0,042$.

Em todos os gráficos temos a diminuição dos desdobramentos quadrupolares quando aumentamos a concentração do eletrólito. Na Figura 4.3, onde a variação do eletrólito é de 0 a 4%, a taxa da diminuição dos desdobramentos quadrupolares, varia muito pouco, cerca de 10%. Enquanto que, na Figura 4.4 observamos um intervalo maior de eletrólito (4-15%) e a diminuição dos desdobramentos quadrupolares chega a um fator de 3.

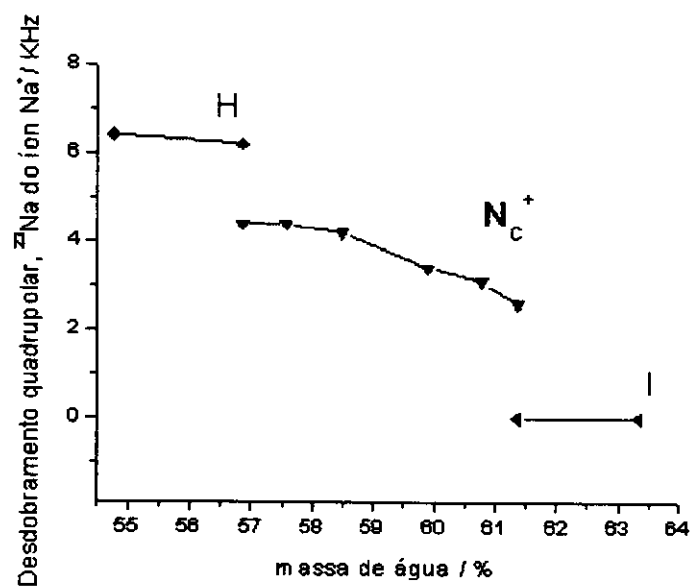
A diminuição dos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d₃, com o aumento da concentração de eletrólito quando a razão surfactante/água está mantida constante, indica que há uma diminuição do tamanho das micelas e/ou uma maior liberdade de movimento das micelas em relação ao diretor, devido a uma redução na repulsão entre as micelas. A diminuição dos desdobramentos quadrupolares de ²H da HDO, que é parcialmente orientada na superfície da micelar, e a diminuição distorção dos íons de Na⁺, com o aumento de eletrólito é consistente com esta hipótese.

Observou-se visualmente que com o aumento da concentração do eletrólito aumentou a viscosidade do sistema. Porém, a viscosidade microscópica da mesofase nem sempre tem uma relação simples com a difusão rotacional de componentes e micelas nestes sistemas. Também, observou-se a formação de mesofases nemáticas em sistemas muito concentrados com outros eletrólitos como NaCl, HCl e NaOH. As composições das mesofases nemáticas são apresentadas no Apêndice.

A Figura 4.5, mostra a variação dos desdobramentos quadrupolares de ²H da HDO e de ²³Na do íon Na⁺, em função da concentração de água.



(a)



(b)

Figura 4.5. Variação do desdobramento quadrupolar de ^2H na água deuterada (a) e do íon Na^+ do ^{23}Na (b) no sistema TTAB/ $\text{NaBr}/\text{H}_2\text{O}$ a 22°C , em função da concentração da água. A razão molar $[\text{NaBr}]/[\text{TTAB}] = 0,048$.

Com o aumento da concentração de água no sistema diminui o desdobramento quadrupolar de ^2H de HDO e de ^{23}Na do íon Na^+ , como mostrado na Figura 4.5. Isto é esperado. As transições observadas entre as mesofases H-N_C -I são de primeira ordem. Os desdobramentos quadrupolares da HDO dessas mesofases diminuem com o aumento da concentração de água. Isto pode ser explicado, através do aumento de moléculas livres de água no sistema micelar acarretando, assim, mudanças no ordenamento, forma e dimensões micelar; conseqüentemente, o sistema nemático sofre uma transição para a fase isotrópica. Pode ser explicado também pelo processo de diluição. Aumentando a quantidade de água no sistema irá favorecer uma diminuição nas interações intermicelares que, por sua vez, irá diminuir a repulsão eletrostática entre as micelas. Já a diminuição dos desdobramentos quadrupolares do ^{23}Na do íon Na^+ , pode ser explicada através da diminuição da distorção dos íons esféricos no sistema micelar ou pelo processo de diluição, onde os íons de Na^+ , também, irão ficar mais livres, diminuindo a repulsão eletrostática. Estes resultados indicam que não ocorreu diminuição no tamanho micelar, nos sistemas nemáticos, com o aumento da concentração de água.

A construção de diagramas de fase, em função da concentração, carece um tempo maior de dedicação para concluí-lo, por isso a maior parte de diagramas de fase encontrados na literatura, é em função da temperatura.

Estes estudos foram relevantes pois, foi descoberto que o sistema ternário TTAB/NaBr/ H_2O apresenta uma extensa região nemática, com um grande teor de NaBr. Também, foi descoberta a formação de mesofases nemáticas quando se usou no lugar de NaBr, os eletrólitos NaCl, HCl e NaOH. Foi observado a formação de mesofases nemáticas com altas concentrações de HCl e NaOH. O diretor destas mesofases nemáticas se alinham ao longo do campo magnético aplicado. Portanto, a anisotropia da susceptibilidade diamagnética destas mesofases é positiva ($\Delta\chi > 0$).

4.2.2. SISTEMA TTAB/NaBr/H₂O, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

Foi estudado o efeito da temperatura nas mesofases nemáticas deste sistema ternário (TTAB/NaBr/H₂O) usando ressonância magnética nuclear de deutério e de sódio, com intuito de investigar a variação da forma, tamanho e as possíveis transições das mesofases nemáticas.

O diagrama de fase do sistema TTAB/NaBr/H₂O, em função da temperatura apresentado na Figura 4.6 mostra uma extensa região nemática N_C⁺. A mesofase nemática é estável, aproximadamente, de 2°C até em torno de 60°C. Acima desta temperatura ocorre mistura de fases. As transições entre mesofases nemáticas para mesofases hexagonais e mesofases nemáticas para fases isotrópicas são de primeira ordem. Observa-se também, que as transições de mesofases nemáticas para as mesofases hexagonais, ocorrem até em torno de 3% de eletrólito e acima deste percentual não há formação de uma mesofase hexagonal em altas temperaturas.

Foi realizado um intenso estudo numa série de amostras para observar as possíveis transições com o efeito da temperatura e através dos desdobramentos quadrupolares de ²H da HDO e do grupo CD₃ do TTAB-d₃ e de RMN de ²³Na⁺ obter informações acerca do tensoativo e das micelas. Estes resultados estão apresentados nas Figuras 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11.

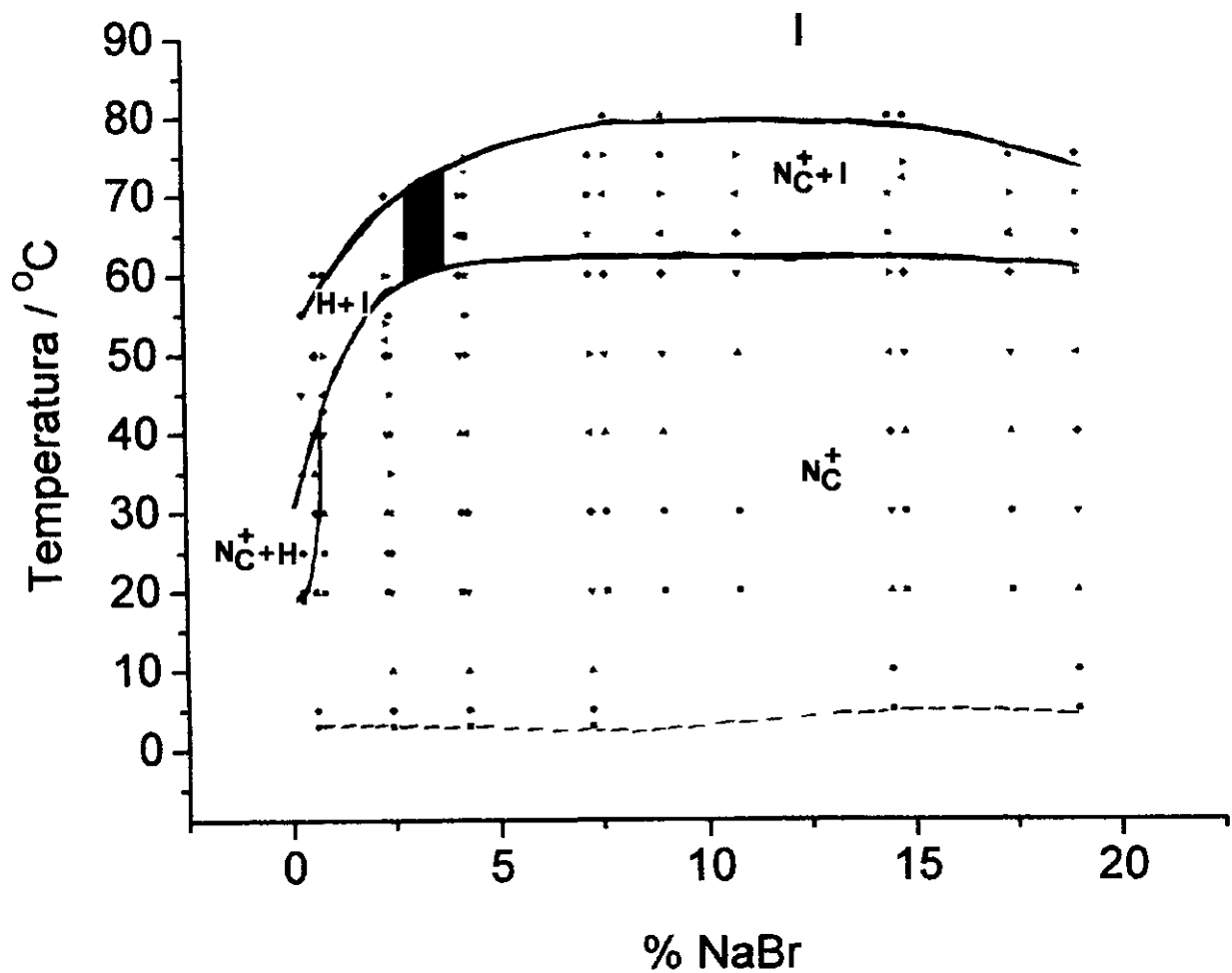


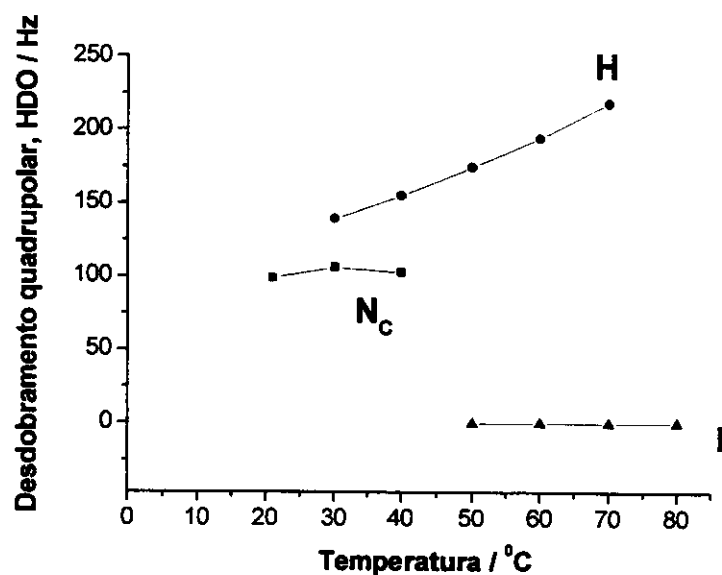
Figura 4.6. Diagrama de fase de TTAB/NaBr/H₂O em função da temperatura. A razão molar $\frac{[TTAB]}{[H_2O]} = 0,042$. Os pontos representam as amostras e temperaturas estudados por RMN.

A Figura 4.7 mostra que os desdobramentos quadrupolares tanto do ^2H da HDO quanto do $^{23}\text{Na}^+$ nemática não sofrem variações significativas até 30°C e depois sofre uma pequeno decréscimo até 40°C . A 30°C tem-se a formação de mesofase hexagonal. De 40 a 70°C , a mesofase hexagonal apresenta variações grande nos desdobramentos quadrupolares. A fase isotrópica aparece a 50°C . A razão entre os desdobramentos quadrupolares da mesofase nemática, em relação a mesofase hexagonal na região de duas fases, na Figura 4.7a e 4.7b é 0,76 e 0,67, respectivamente.

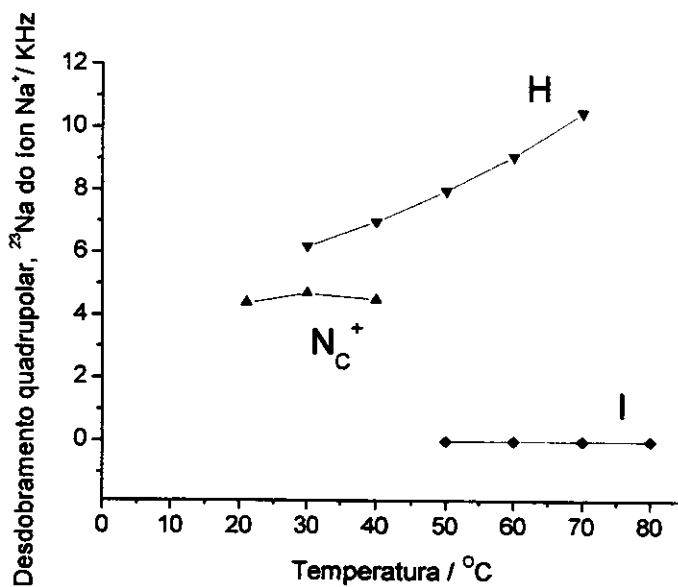
A Figura 4.8 mostra que os desdobramentos quadrupolares de ^2H da HDO crescem com o aumento de temperatura. Este comportamento poderia ser relacionado com o aumento de moléculas de água adsorvidas na superfície micelar ou um aumento no grau de ordem da micela.¹²⁷ A Figura 4.9b mostra a variação do desdobramento quadrupolar do grupo $-\text{CD}_3$ de TTAB- d_3 em função da temperatura. Nota-se que o desdobramento quadrupolar da mesofase apresenta um pequeno decréscimo com temperatura, indicando que não há uma grande mudança na forma ou mobilidade das micelas, até a transição de primeira ordem para fase isotrópica.

A Figura 4.10 mostra que o desdobramento quadrupolar da mesofase nemática não sofre variação significativa até 30°C e depois sofre um pequena decréscimo até 40°C . A 30°C tem-se a formação de mesofase hexagonal. De 30 a 55°C , a mesofase hexagonal não apresenta variações muito grande nos desdobramentos quadrupolares. A fase isotrópica aparece a 45°C . A razão entre os desdobramentos quadrupolares da mesofase nemática, em relação a mesofase hexagonal na região de duas fases é 0,79. Este valor é comparável com as razões observado para o desdobramento quadrupolar de HDO e $^{23}\text{Na}^+$, conforme Figura 4.7.

A Figura 4.11 apresenta os desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB- d_3 , de uma mesofase hexagonal em função da temperatura. Observe que não há variação grande nos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas, com o aumento da temperatura. Isto indica, que a dimensão das micelas e o movimento do surfactante dentro da micela permanecem quase inalterados.

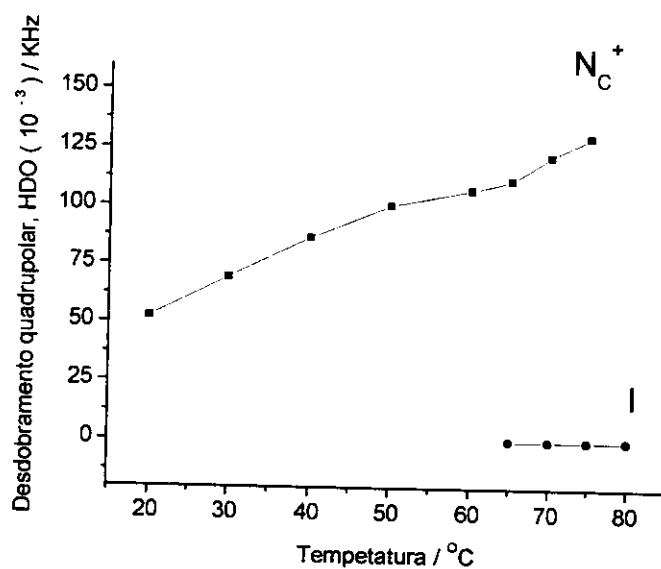


(a)

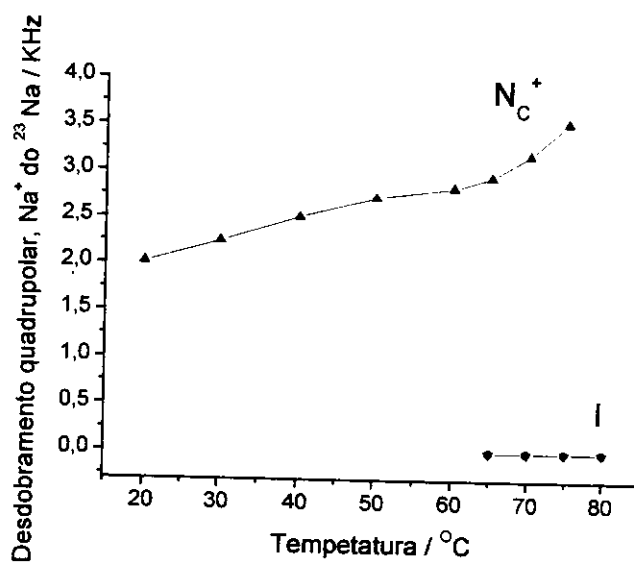


(b)

Figura 4.7. Variação do desdobramento quadrupolar de RMN de a) ^2H de HDO e b) ^{23}Na do ion Na^+ , em função da temperatura da amostra N_c, com TTAB (41,82%), NaBr (0,61%) e H₂O (57,57%), % massa (amostra S32).

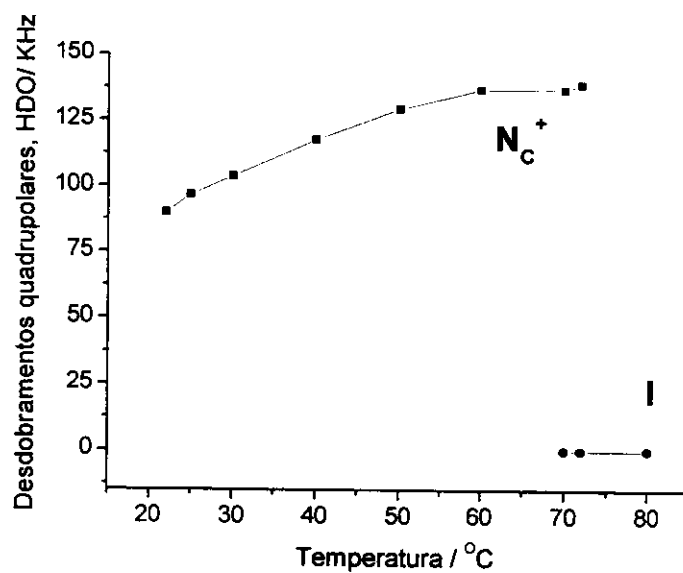


(a)

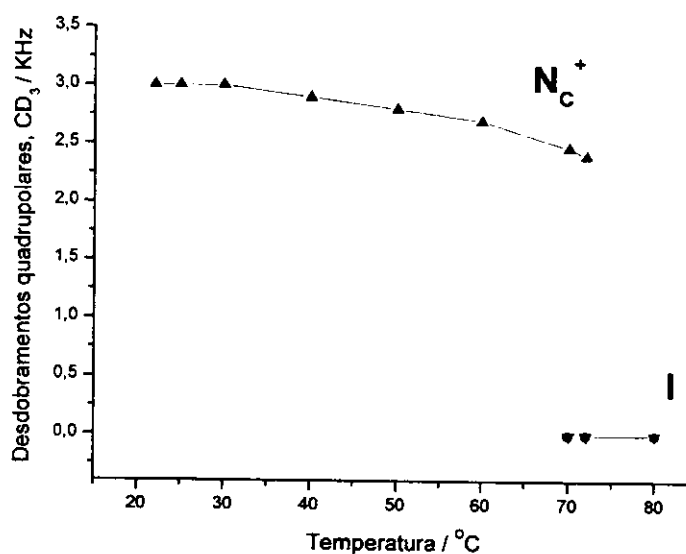


(b)

Figura 4.8. Variação do desdobramento quadrupolar de RMN de a) ^2H de HDO e b) ^{23}Na do íon Na^+ , em função da temperatura da amostra N_C , com TTAB (39,55%), NaBr (9,02%) e H_2O (51,43%), % massa (amostra S60).



(a)



(b)

Figura 4.9. Variação do desdobramento quadrupolar de RMN de ^2H da HOD (a) e CD_3 do TTAB- d_3 (b), em função da temperatura da amostra N_c , com TTAB (39,32%), TTAB- d_3 (3,57%), NaBr (4,11%) e H_2O (53,00%), % massa (amostra S240).

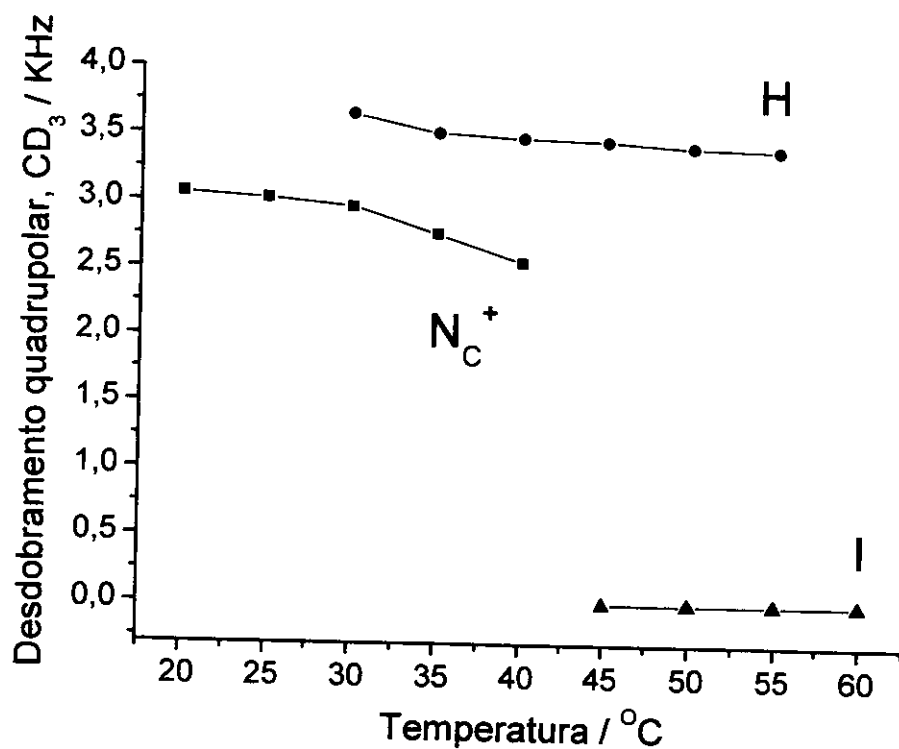


Figura 4.10. Variação do desdobramento quadrupolar de RMN do CD_3 do TTAB deuterado, em função da temperatura da amostra N_C , com TTAB (42,26%), TTAB- d_3 (0,88%), NaBr (0,61%) e H_2O (56,25%), % massa (amostra S239).

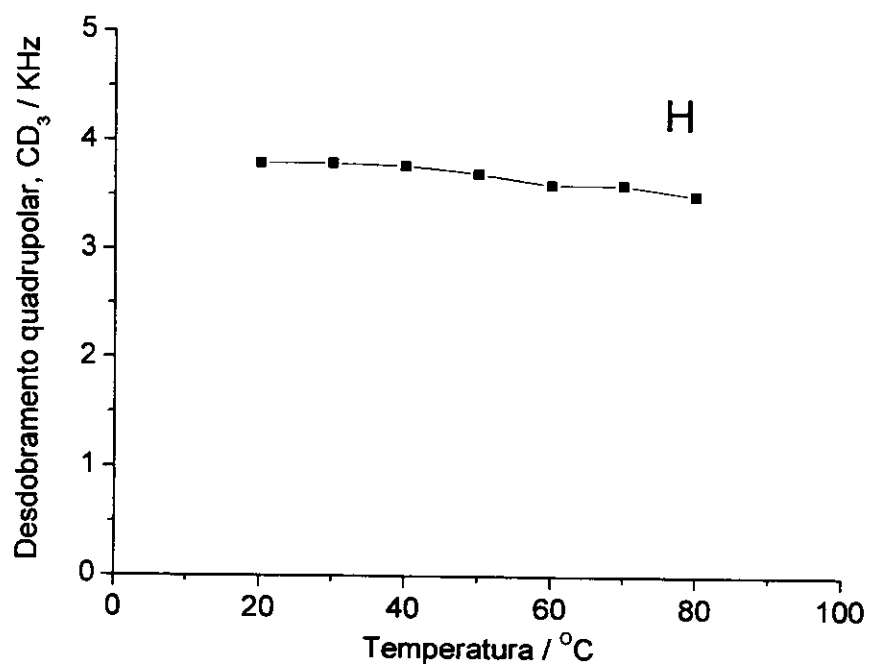


Figura 4.11. Variação do desdobramento quadrupolar de RMN de 2H da HDO, em função da temperatura da amostra H, com TTAB (43,06%), TTAB- d_3 (1,16%), NaBr (0,64%) e H_2O (55,14%), % massa (amostra S241).

Analisando as Figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 observa-se que o aumento de temperatura leva as mesofases nemáticas deste sistema a misturas de fases $N_C^+ + H$ (Figuras 4.7 e 4.10) e $N_C^+ + I$ (Figuras 4.7 e 4.8). A formação de uma mesofase mais ordenada com o aumento de temperatura é inesperada. Os estudos acerca deste tipo de comportamento foram primeiro comunicados por Fujiwara e Reeves.⁵³

O aumento do desdobramento quadrupolar da HDO com aumento de temperatura, poderia ser atribuído com o aumento de moléculas de água adsorvidas pela superfície micelar,¹²⁷ devido à liberação de íons brometo para o meio aquoso. Portanto, está maior dissociação dos contra-íons aumentaria a densidade de carga elétrica na superfície e com isso irá aumentar as repulsões intermicelares, favorecendo um arranjo hexagonal. Esta hipótese foi sugerida por Saupe e colaboradores⁶³ para explicar a formação de uma mesofase hexagonal em temperatura elevada no sistema TTAB/DeOH/D₂O. Portanto, neste mesmo sistema (Figura 4.8) nota-se que para amostras acima de 3% de eletrólito, não se observa transições de mesofases nemáticas para mesofase hexagonais, com o aumento da temperatura. Isto poderia ser atribuído a uma blindagem maior entre as micelas, devido à força iônica elevada evitando, assim, o aumento da repulsão elétrica e desfavorecendo a formação de mesofases hexagonais.

4.2.3. GRAUS DE ORDEM E TEMPERATURA

A partir dos desdobramentos quadrupolares $\Delta\nu_Q$, medidos para os deutérios ligados ao grupo N-metila deuterado do surfactante catiônico TTAB, pode-se calcular os graus de ordem da ligação C-D. Os cálculos foram feitos usando a Equação 1.33 e assumindo que o gradiente de campo elétrico da ligação C-D tenha simetria cilíndrica ($\eta=0$). Devido à simetria local cilíndrica do grupo CD₃, N(CD₃)₃ e C-N(CD₃)₃, é possível determinar o grau de ordem da ligação C_α-N a partir do desdobramento quadrupolar do grupo C-D usando a Equação 1.33. Pode-se calcular o grau de ordem S_{ch} do eixo no plano do grupo C_β-C_α-N, que é perpendicular ao plano do grupo C_αH₂, assumindo-se que este segmento tenha uma simetria efetivamente cilíndrica. Esta aproximação é muito usada para caracterizar o grau de ordem da cadeia hidrocarbônica, através do desdobramento quadrupolar dos grupos -CD₂-. Os resultados dos graus de ordem S_{ch} do

eixo no plano do grupo $C_\beta - C_\alpha - N$ e os desdobramentos quadrupolares variando com a temperatura das mesofases nemáticas e hexagonais encontram-se nas Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5.

Tabela 4.3. Variação dos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d₃ e os graus de ordem do tensoativo, com a temperatura na mesofase nemática N_C, com TTAB (41,56%), TTAB-d₃ (1,23%), NaBr (4,27%) e H₂O (52,94%), % massa (amostra S86).

Temperatura (°C)	$\Delta\nu_Q$ / kHz	S_{ch}
20	2,95	0,209
25	2,94	0,208
30	2,93	0,207
35	2,92	0,206
40	2,91	0,205
45	2,83	0,200
50	2,77	0,196
55	2,72	0,192
60	2,66	0,188
70	2,40	0,169

Tabela 4.4. Variação dos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d₃ e os graus de ordem do tensoativo, com a temperatura na mesofase nemática N_c, com TTAB (42,25%), TTAB-d₃ (0,88%), NaBr (0,61%) e H₂O (56,26%), % massa (amostra S239).

Temperatura(°C)	$\Delta\nu_Q/\text{kHz}$ N _c	$\Delta\nu_Q/\text{kHz}$ H	S _{ch} N _c ⁺	S _{ch} H
20	3,06		0,216	
25	3,02		0,213	
30	2,96	3,60	0,209	0,254
35	2,76	3,51	0,195	0,248
40	2,55	3,48	0,180	0,246
45		3,46		0,245
50		3,42		0,242
55		3,40		0,240

Tabela 4.5. Variação dos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d₃ e os graus de ordem do tensoativo, com a temperatura na mesofase hexagonal H, com TTAB (43,06%), TTAB-d₃ (1,16%), NaBr (0,64%) e H₂O (55,14%), % massa (amostra S241).

Temperatura (°C)	$\Delta\nu_Q / \text{kHz}^{**}$ H	S_{ch} H
20	3,79	0,268
30	3,79	0,268
40	3,77	0,266
50	3,70	0,262
60	3,60	0,254
70	3,60	0,254
80	3,50	0,247

****** As medidas dos desdobramentos quadrupolares (Tabela 4.5) desta mesofase correspondem a uma orientação do diretor paralela à direção do campo magnético.

Analisando os resultados das Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5, percebe-se que os graus de ordem S_{ch} do eixo no plano do grupo C _{β} -C _{α} -N, das mesofases nemáticas e das mesofases hexagonais não têm grande variações com a temperatura. Na Tabela 4.4 temos uma região de duas fases em equilíbrio. Uma comparação entre os graus de ordem de micelas em duas mesofases em equilíbrio de mesma simetria, é um importante teste para se utilizar como modelos de membranas. Pode-se estimar, também, o efeito sobre os graus de ordem dos movimentos das micelas em ambas mesofases. Se a razão entre os graus de ordem entre estas duas fases for constante, pode ser concluído que os movimentos das cadeias carbônicas do tipo trans/gauche são idênticas. ¹²⁶

A razão dos graus de ordem S_{ch} entre a mesofase nemática e hexagonal do sistema TTAB/NaBr/H₂O é cerca de 0,79 (Tabela 4.4.). Mesofases nemáticas N_C do sistema laurato de potássio/cloreto de potássio/água apresenta também esta razão.^{51,126} Os graus de ordem S_{ch} calculado para o grupo α CD₂ na mesofase formada com o sistema laurato de potássio/cloreto de potássio/água, foi de 0,24 para H e de 0,16 a 0,18 para N_C, a 31°C.

Comparando estes valores com os graus de ordem S_{ch} das mesofases H e N_C do sistema TTAB/NaBr/H₂O, percebe-se que os graus de ordem S_{ch} destas mesofases são comparáveis com os graus de ordem da literatura.

4.2.4. MICROSCOPIA ÓPTICA SOB LUZ POLARIZADA

As texturas das mesofases liotrópicas foram determinadas por microscopia óptica sob luz polarizada para identificar as mesofases pela comparação com texturas existentes na literatura.^{46,56-57,84,109-118} A Figura 4.12, mostra uma textura característica de uma mesofase nemática calamítica. A amostra para observação microscópica foi colocada em lâmina de vidro, com uma concavidade no centro (profundidade variando de 0-0,5mm, raio de 8mm e diâmetro de 16mm). Após ter colocado a amostra nesta concavidade, foi colocada por cima uma laminula e logo em seguida foi vedada com parafilme.

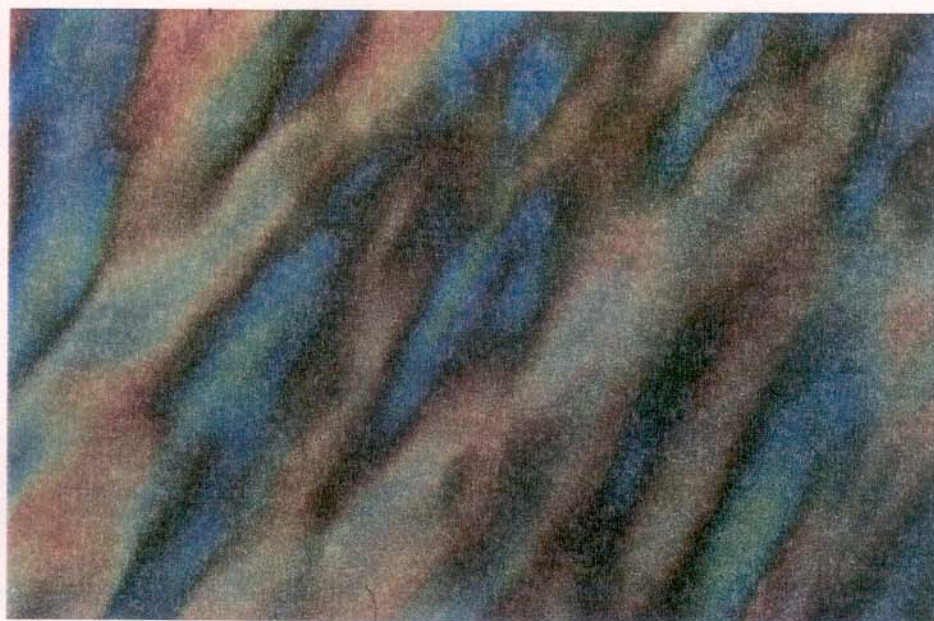


Figura 4.12. Textura característica de uma mesofase nemática calamítica, com TTAB (40,03%), TTAB-d₃ (0,32%), NaBr (3,99%), H₂O (55,66%). Aumento: 100X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 25°C (amostra S89).

Esta textura foi obtida para caracterizar as mesofases nemáticas N_C do sistema TTAB/NaBr/H₂O e documentar através de fotomicrografia. A textura nemática é caracterizada em dois tipos: textura de Schlieren de mesofase nemática discótica N_D (textura costurada) que iremos observar no próximo sistema estudado e textura de Schlieren de mesofase nemática calamítica N_C (textura não costurada, textura transiente) (Figura 4.12).

A amostra S770 foi colocada num campo magnético normal à superfície da placa, para tentar alinhar o diretor perpendicular à superfície e depois submeter a uma análise conoscópica, para identificar o sinal óptico. A textura observada na Figura 4.13 mostra um domínio planar, indicando assim, que o diretor da mesofase está alinhado paralelo à superfície da placa, devido ao efeito da superfície. Assim, não se pode observar o sinal óptico desta mesofase. O alinhamento por efeito de superfície de mesofases N_C^+ , é com o diretor paralelo à superfície da placa e, portanto, o sinal da anisotropia óptica não pode ser diretamente demonstrado.⁵⁷



Figura 4.13. Textura observada em um domínio planar, característica de uma mesofase nemática calamítica, depois de uma aplicação de um campo magnético de 1,4 Tesla normal à superfície da placa, por 12 horas. Amostra S770, com TTAB (40,11%), NaBr (2,33%), H₂O (57,56%). Aumento 100X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 22°C.

A mesofase hexagonal dos sistemas estudado foi caracterizada como textura “fanlike texture”, ou seja, textura em forma de leques. Um dos trabalhos mais completo sobre estudos das texturas é o trabalho de Rosevear.¹³¹ No próximo sistema TTAB/DeOH/H₂O estudado, será mostrada uma fotomicrografia desta textura.

4.3. SISTEMA TTAB/n-DeOH/H₂O

Há muitos estudos com sistemas nemáticos contendo decanol, como cossurfactante. Entretanto, em relação ao número de surfactantes, são poucos. As famílias dos alquilsulfatos e lauratos são as que têm mais trabalhos na literatura, como exemplo, os sistemas dodecilsulfato de sódio/decanol/água,^{66,67,69,77,81} decilsulfato de sódio/decanol/água,^{57,74,83,84} decilsulfato de sódio/decanol/sulfato de sódio/água,^{50,57,65} laurato de potássio/decanol/água,^{61,70,77,86,146} TTAB/decanol/água,^{78,105,106} TTAB/decanol/cloreto de amônio/água.⁹⁹ Foi verificado que a maioria dos estudos envolve a família dos alquilsulfatos e lauratos. No levantamento bibliográfico, foram encontrados alguns trabalhos com o sistema ternário TTAB/decanol/água,^{78,105,106} mas em nenhum dos estudos foram observadas mesofases nemáticas biaxiais.

A construção dos diagramas de fase com o sistema ternário TTAB/decanol/água, em função da composição e da temperatura tem como objetivo definir a região nemática e caracterizar as transições de fase. Nestes diagramas foram observadas quatro mesofases nemáticas: as mesofases nemática calamítica N_C^+ e discótica N_D^- e duas mesofases nemáticas biaxiais N_{BX}^+ e N_{BX}^- com sinais opostos da anisotropia diamagnética. As regiões nemáticas, a caracterização das fases e transições entre mesofases nemáticas foram estudadas através dos desdobramentos quadrupolares nos espectros de RMN de ²H de HDO e de CD₃ do surfactante deuterado (TTAB-d₃), e RMN ²³Na do íon Na⁺. Os tempos de relaxação longitudinal (T_1) e os graus de ordem das metilas deuteradas de TTAB-d₃ foram determinados em função da temperatura e da composição das mesofases nemáticas para estudar mudanças na forma e tamanho dos agregados micelares.

As texturas das mesofases liotrópicas foram determinadas por microscopia óptica para identificar as mesofases. A conosopia foi utilizada para determinar os limites entre as mesofases nemáticas, determinar os sinais ópticos das mesofases nemáticas e para identificar as mesofases biaxiais.

4.3.1. DIAGRAMA DE FASE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES.

Os diagramas de fase mostrados nas Figuras 4.14 e 4.15 apresentam sete regiões monofásicas: N_C^+ (nemática calamítica), N_D^- (nemática discótica), N_{BX}^+ (nemática biaxial positiva), N_{BX}^- (nemática biaxial negativa), H (hexagonal), L (lamelar) e I (isotrópica). Através de intensas investigações neste sistema, para definir as regiões nemáticas N_C^+ e N_D^- , descobrimos duas mesofases nemáticas biaxiais N_{BX}^+ e N_{BX}^- entre as mesofases uniaxiais (Figuras 4.14 e 4.15). A mesofase biaxial N_{BX}^+ tem $\Delta\chi = \chi_{33} - \left(\frac{\chi_{11} + \chi_{22}}{2}\right) > 0$, onde χ_{11} e χ_{22} são as susceptibilidades diamagnéticas com a menor diferença entre si. Conseqüentemente, esta mesofase alinha com o eixo de maior susceptibilidade diamagnética paralelo à direção do campo magnético e o espectro de RMN tem as características de uma mesofase uniaxial com o diretor paralelo ao campo magnético. A mesofase biaxial N_{BX}^- tem $\Delta\chi = \chi_{33} - \left(\frac{\chi_{11} + \chi_{22}}{2}\right) < 0$ e o eixo com a menor susceptibilidade diamagnética χ_{33} alinha perpendicular ao campo magnético. O espectro de RMN tem o comportamento de uma mesofase uniaxial com o diretor alinhado perpendicular ao campo magnético.

A mesofase nemática N_C^+ , que se forma até em torno da razão molar [decanol]/[TTAB]=0,273 e N_D^- , que é formada em concentrações maiores de decanol (Figura 4.14 e 4.15). A Figura 4.14 mostra o diagrama de fase do sistema ternário TTAB/n-decanol/ H_2O , em função da percentagem da massa de água e com a razão molar de [Decanol]/[TTAB] e a Figura 4.15 mostra o diagrama de fase do sistema ternário TTAB/n-DeOH/ H_2O , em função da percentagem em peso dos três componentes.

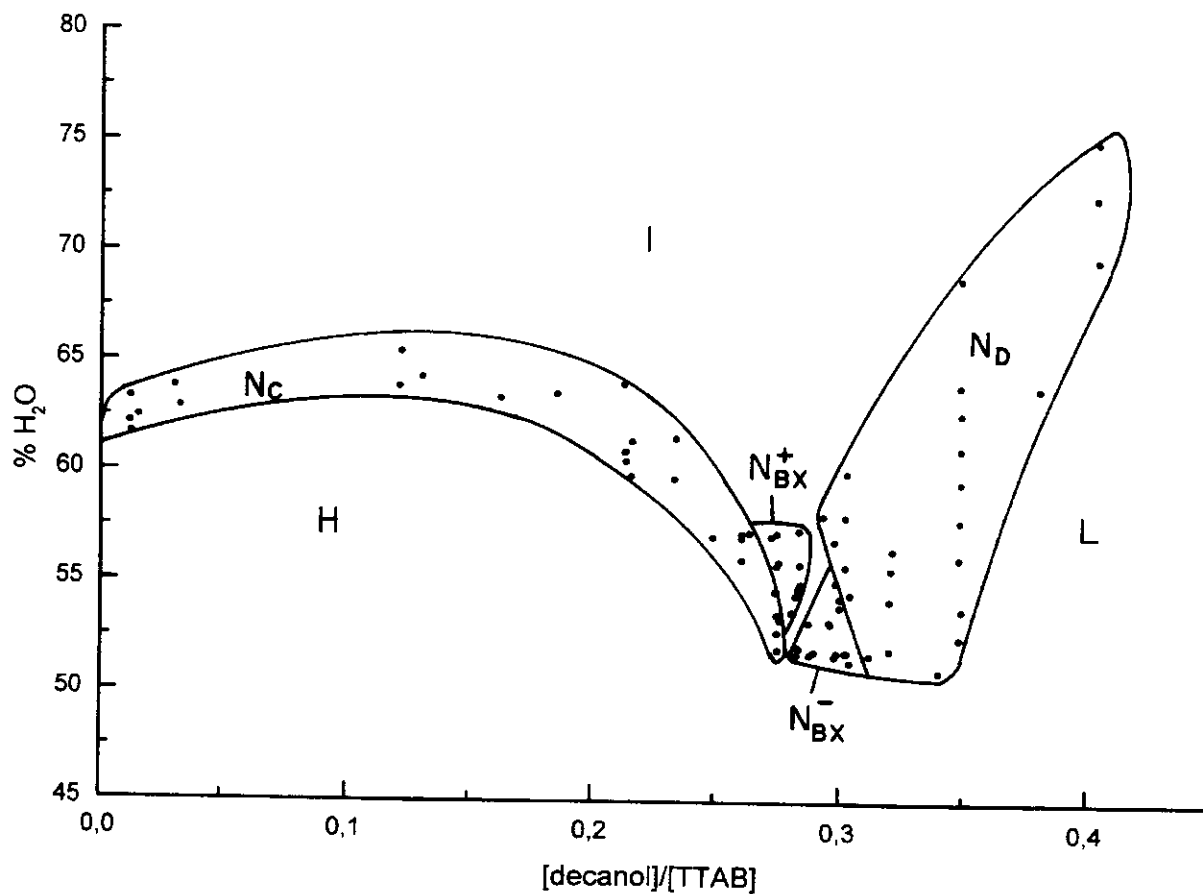


Figura 4.14. Diagrama de fase ternário TTAB/n-DeOH/H₂O a 22°C. A água está enriquecida com 10% de D₂O. Os pontos indicam as amostras estudadas.

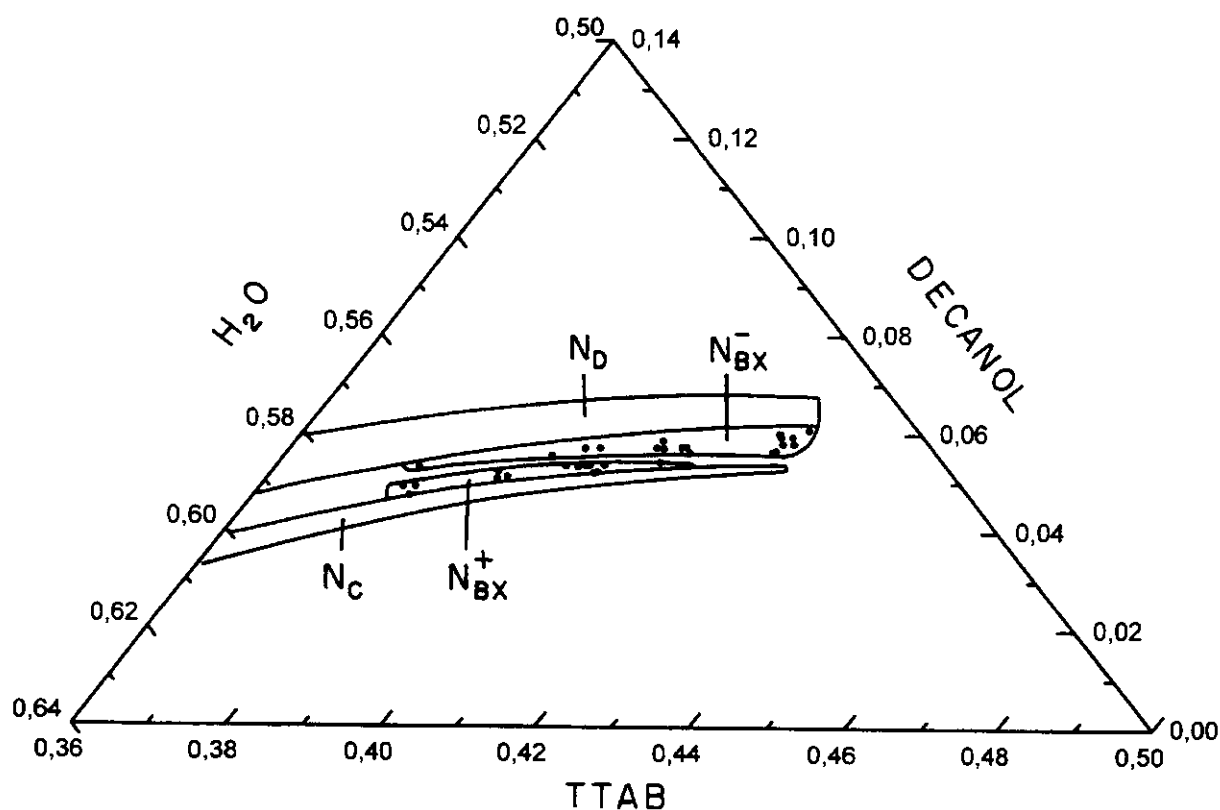


Figura 4.15. Diagrama de fase ternário parcial (% massa) para o sistema TTAB/decanol/H₂O a 22°C. A água está enriquecida com 10% de D₂O. I – isotrópico, L – lamelar, H – hexagonal, N_C⁺ - nemática calamítica, N_D⁻ - nemática discótica, N_{BX}⁺ - nemática biaxial positiva ($\Delta\chi > 0$) e N_{BX}⁻ - nemática biaxial negativa ($\Delta\chi < 0$).

Os limites das mesofases nemáticas foram caracterizados por RMN ^2H da HDO e as mesofases foram identificadas por microscopia óptica e conosopia. Na literatura existem alguns trabalhos do sistema TTAB/n-decanol/água acerca das mesofases nemáticas N_C e N_D , mas nenhum definiu a extensão das regiões nemáticas.^{93,106} A birrefringência negativa para N_C e positiva para N_D determinada neste trabalho é igual ao reportado na literatura,^{65,67,70,74,78,85} para outras mesofases nemáticas. A anisotropia diamagnética das mesofases nemáticas biaxiais N_{BX}^+ e N_{BX}^- , que têm sinais opostos da anisotropia diamagnética foi determinado conforme item 3.6 (página 61).

As transições entre as mesofases nemáticas foram estudadas por RMN, através de desdobramento quadrupolar de ^2H da HDO e as mesofases biaxiais foram identificadas pelas observações conoscópicas. A Figura 4.16 (página 99) mostra as transições de fase observado quando a razão $[\text{DeOH}]/[\text{TTAB}]$ foi variada em amostras contendo razão molar $[\text{TTAB}]/[\text{H}_2\text{O}]=0,037$. Uma transição de segunda ordem foi observada entre as mesofases N_C^+ e N_{BX}^+ e uma transição de primeira ordem entre as mesofases N_{BX}^+ e N_D^- . A Figura 4.17 (página 100) mostra as mudanças de fase observadas numa amostra com razão molar $[\text{TTAB}]/[\text{H}_2\text{O}]=0,039$, com o aumento de decanol. Foi observada uma transição de primeira ordem entre as mesofases N_{BX}^+ e N_{BX}^- e, transições de segunda ordem entre as mesofases N_C^+ e N_{BX}^+ , e entre N_{BX}^- e N_D^- . A Figura 4.18 (página 101) mostra os desdobramentos quadrupolares de ^2H da HDO, indicando duas mesofases em equilíbrio (N_{BX}^+ e N_{BX}^-) do sistema TTAB/DeOH/ H_2O com $[\text{DeOH}]/[\text{TTAB}]=0,288$ e massa de água igual a 54,58%. A Figura 4.19 (página 102) mostra as variações de fase observado numa amostra com razão molar $[\text{TTAB}]/[\text{H}_2\text{O}]=0,044$, com o aumento de decanol. Foi observada uma transição de primeira ordem entre as mesofases N_C^+ e N_{BX}^- , e transições de segunda ordem entre as mesofases N_{BX}^- e N_D^- . A Figura 4.20 (página 103) mostra uma transição de segunda ordem entre as mesofases N_C^+ e N_{BX}^+ , quando se varia a concentração de água num sistema com uma razão molar $[\text{DeOH}]/[\text{TTAB}]=0,303$ e a Figura 4.21 (página 104) mostra uma outra transição N_{BX}^- e N_D^- que é aparentemente de segunda ordem.

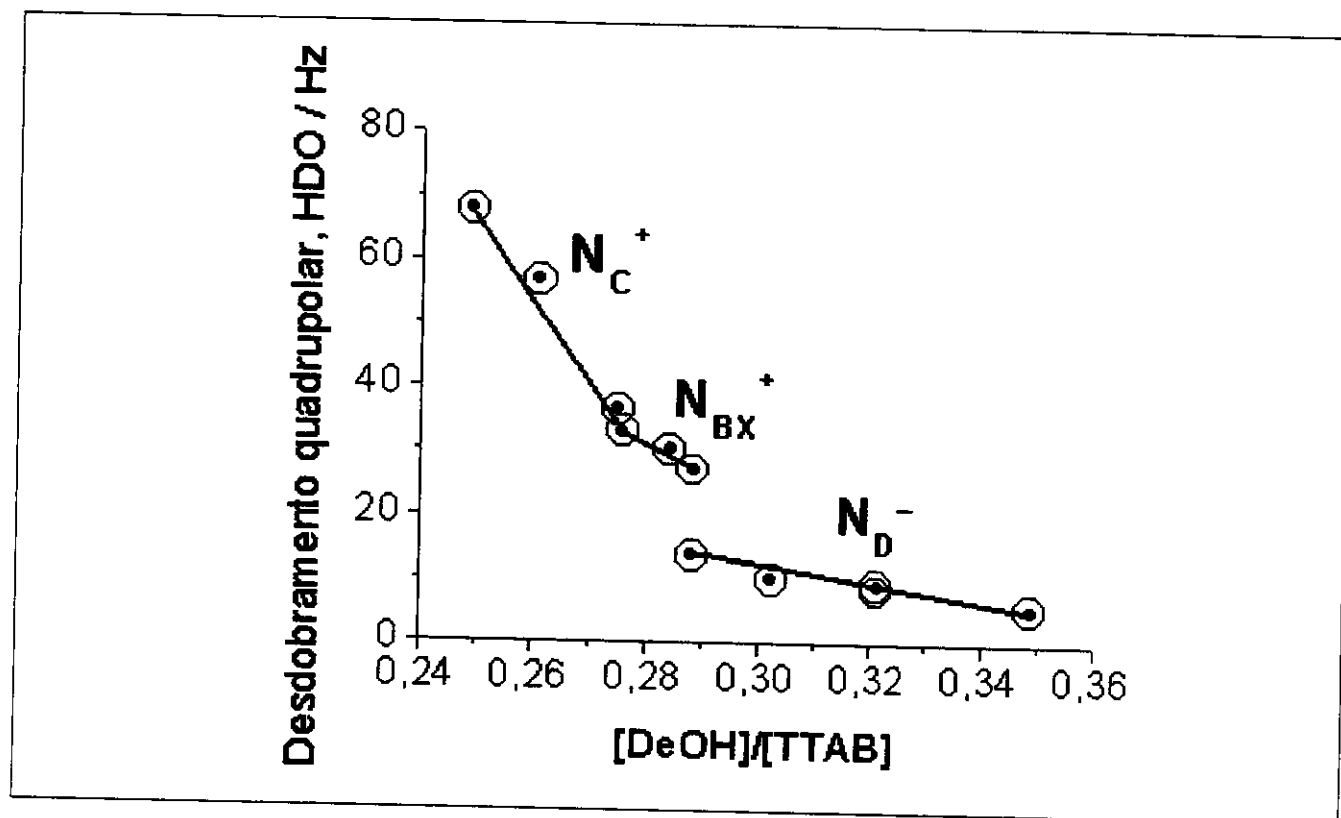


Figura 4.16. Variação do desdobramento quadrupolar da HDO, em função da razão molar $[DeOH]/[TTAB]$ a 22°C . A razão molar $[TTAB]/[H_2O]=0,037$.

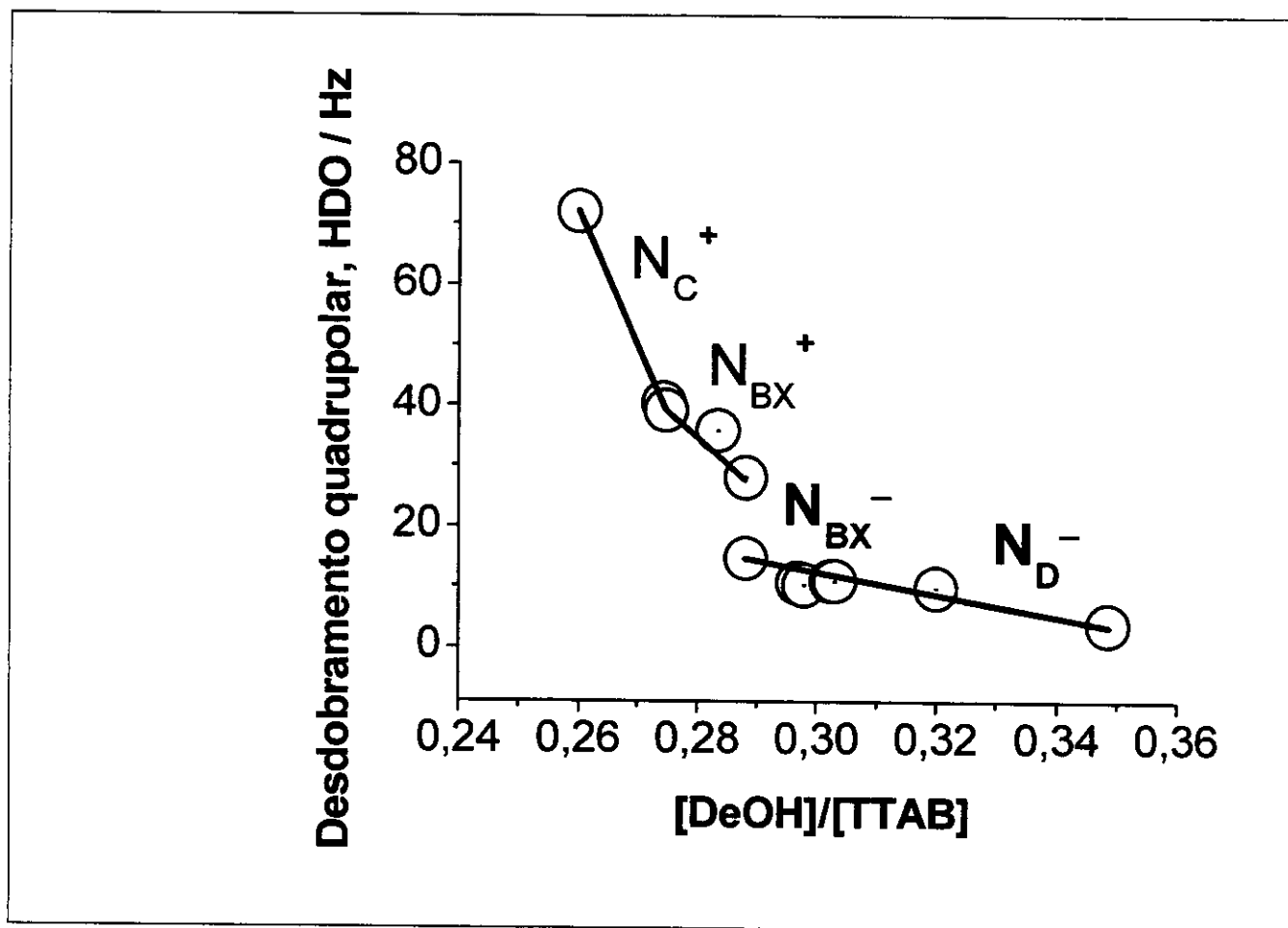


Figura 4.17. Variação do desdobramento quadrupolar da HDO, em função da razão molar $[DeOH]/[TTAB]$ a 22°C . A razão molar $[TTAB]/[H_2O]=0,039$.

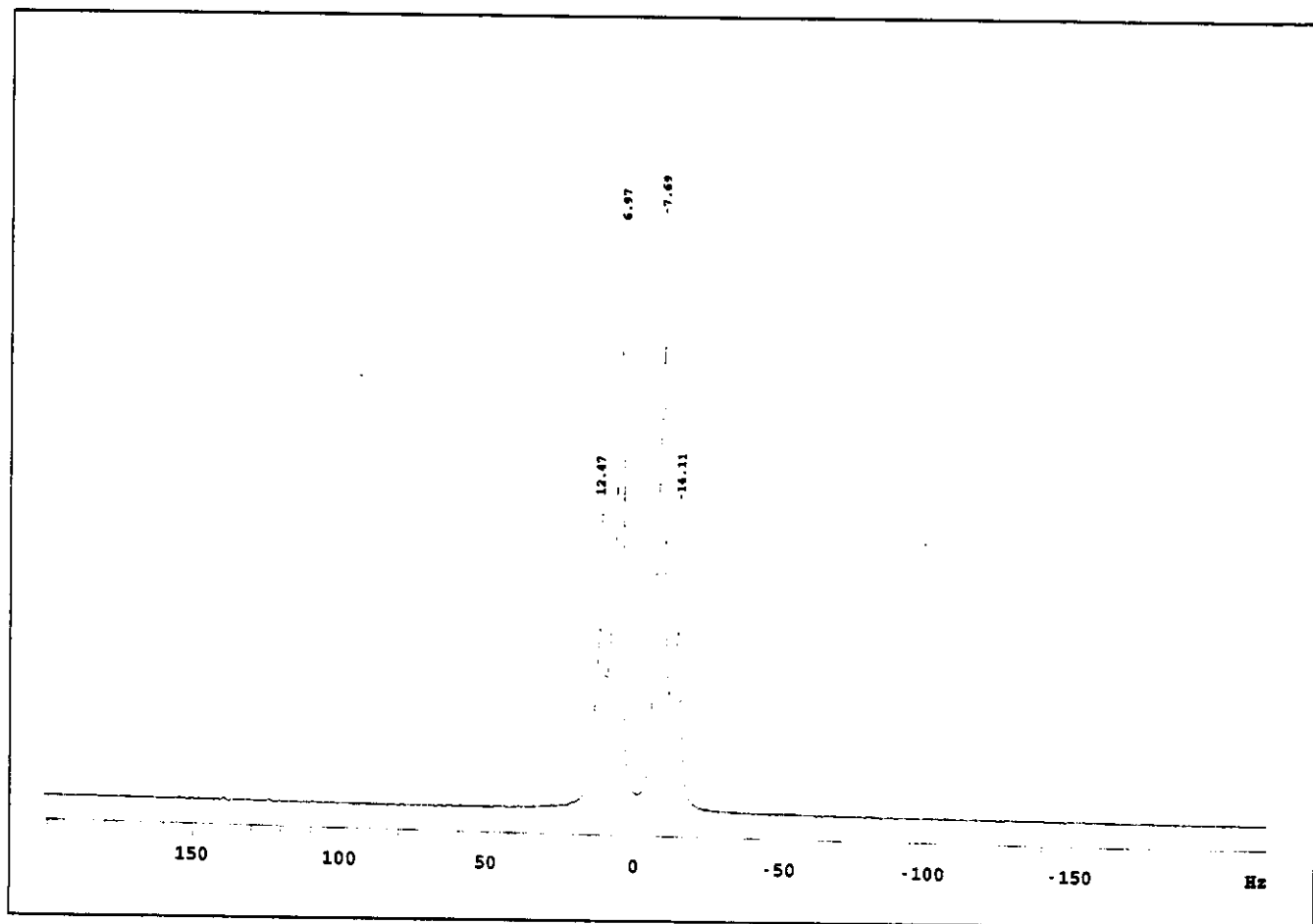


Figura 4.18. Espectro experimental de RMN de deutério ^2H da HDO, medido à temperatura de 22°C e à frequência de 46MHz, de duas mesofases em equilíbrio (N_{BX}^+ e N_{BX}^-) do sistema TTAB/DeOH/ H_2O com razão molar $[\text{DeOH}]/[\text{TTAB}]=0,288$ e percentual massa de água igual a 54,58%.

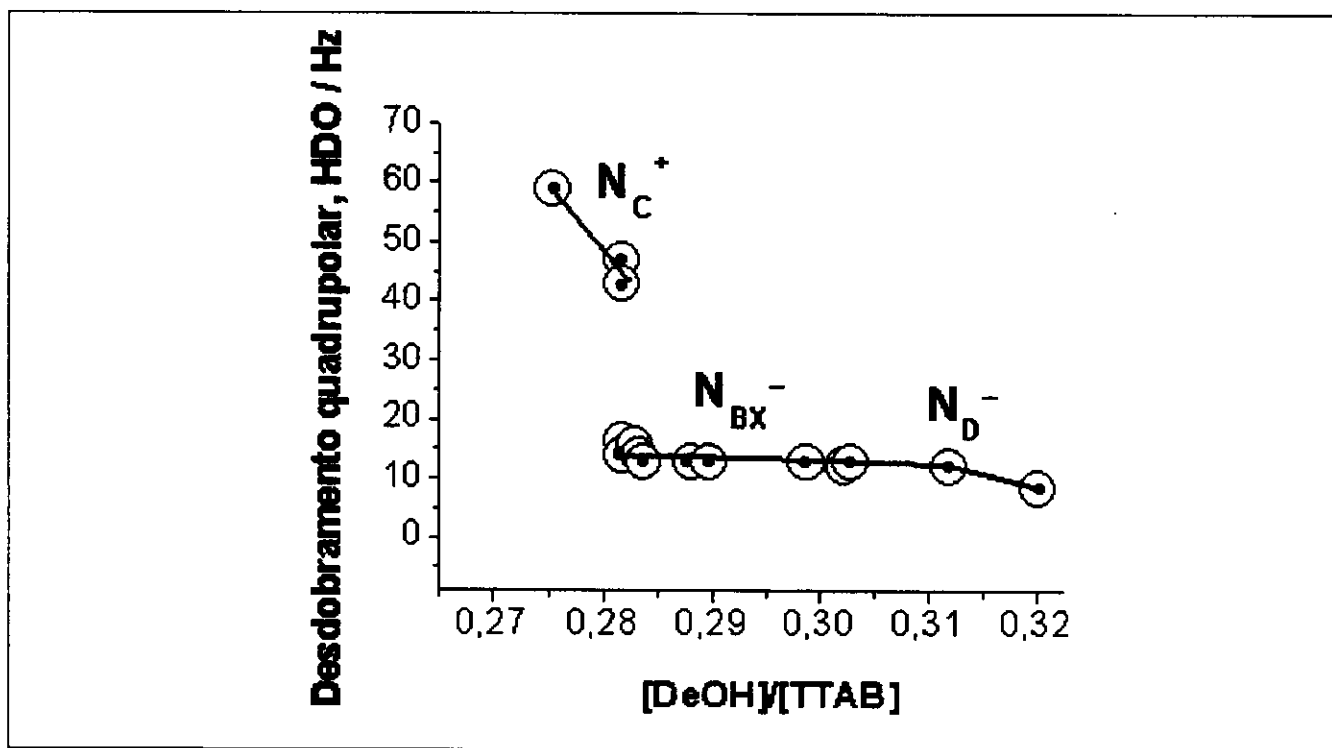


Figura 4.19. Variação do desdobramento quadrupolar da HDO, em função da razão molar $[DeOH]/[TTAB]$ a 22°C . A razão molar $[TTAB]/[H_2O]=0,044$.

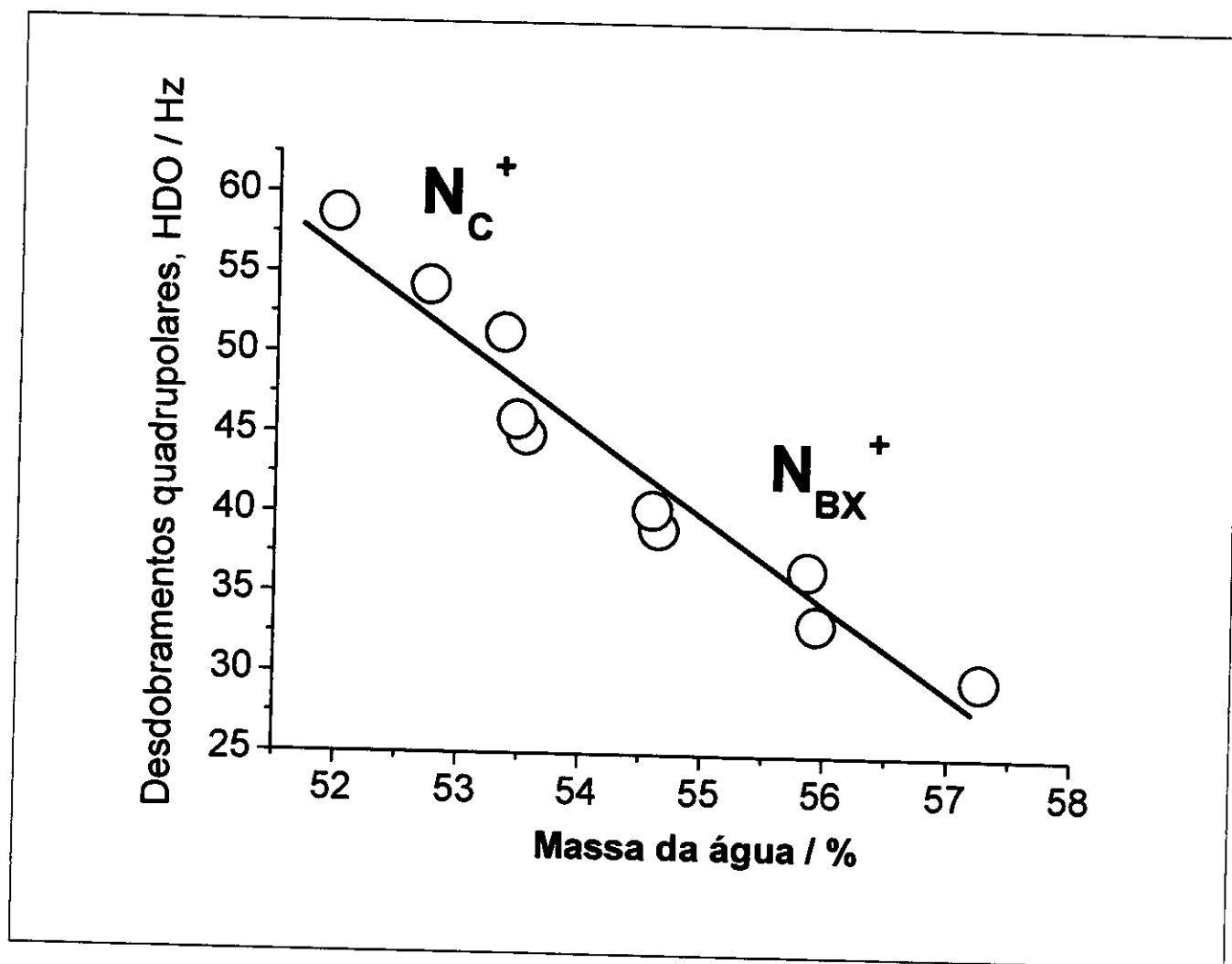


Figura 4.20. Variação dos desdobramentos quadrupolares da HDO, em função da concentração da água, com razão molar $[DeOH]/[TTAB] = 0,275$. Temperatura $22^{\circ}C$.

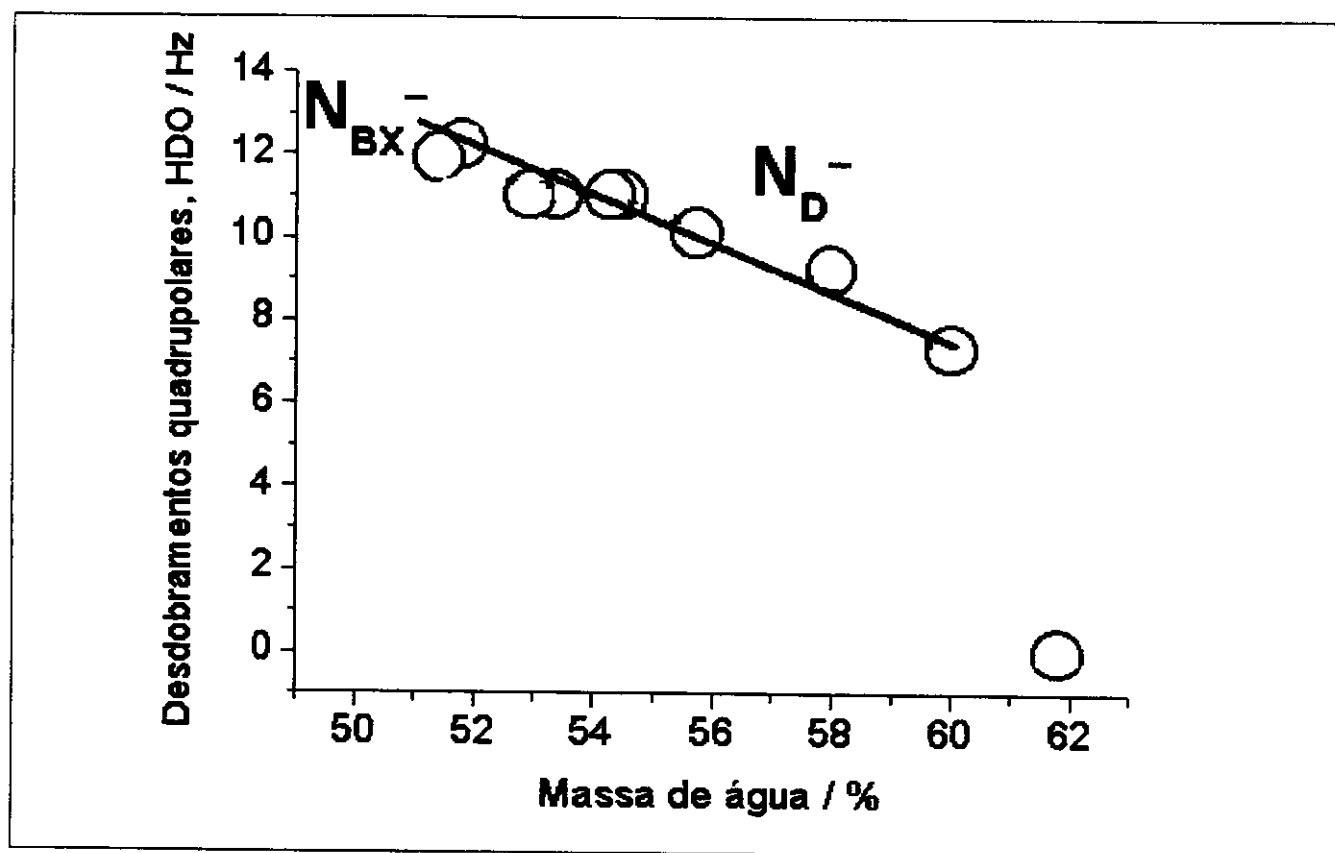
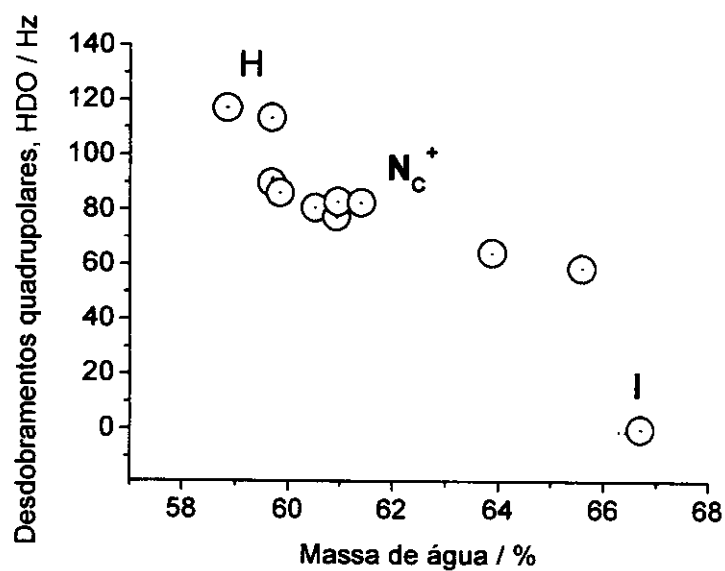


Figura 4.21. Variação dos desdobramentos quadrupolares da HDO, em função da percentagem da água, com razão molar $[DeOH]/[TTAB] = 0,303$.

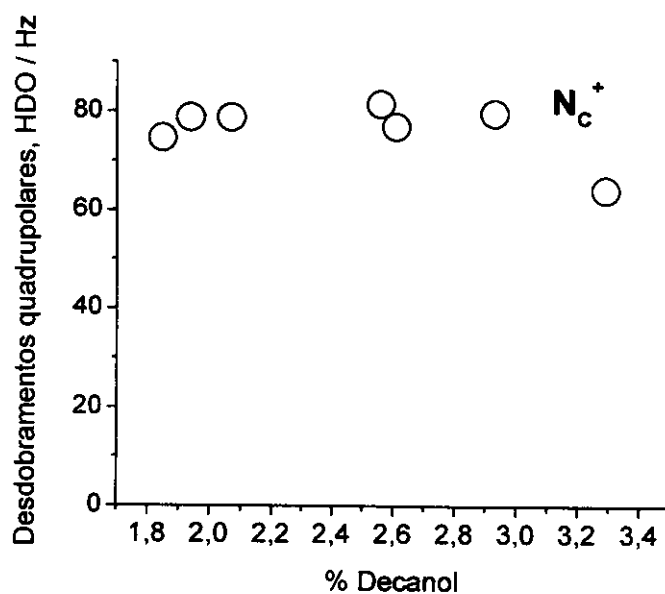
Analisando os dados, foram observadas transições de 1ª ordem entre as mesofases N_C^+ para N_{BX}^- , N_{BX}^+ para N_D^- e N_{BX}^- para N_{BX}^+ e transições de 2ª. ordem foram observadas entre as mesofases N_C^+ para N_{BX}^+ e N_{BX}^- para N_D^- .

O resultado dos estudos das mesofases liotrópicas nemáticas biaxiais vem a contribuir com a literatura sobre a natureza das transições entre as mesofases nemáticas. Há trabalhos na literatura que observaram transições de 1ª ordem^{67,69} e transições de 2ª ordem^{69,149-151} entre as fases nemáticas e biaxiais.

A Figura 4.22 (página 106) mostra os desdobramentos quadrupolares da HDO, em função da concentração da água e do decanol e, a Figura 4.23 (página 107) apresenta os desdobramento quadrupolar da HDO, com razão molar $[TTAB]/[H_2O]=0,349$, variando a concentração de água.



(a)



(b)

Figura 4.22. Variação do desdobramento da HDO, em função da percentagem da água (a), com a razão molar $[\text{decanol}]/[\text{TTAB}]=0,214$ e em função da percentagem do decanol (b), com razão molar $[\text{TTAB}]/[\text{H}_2\text{O}]=0,028$.

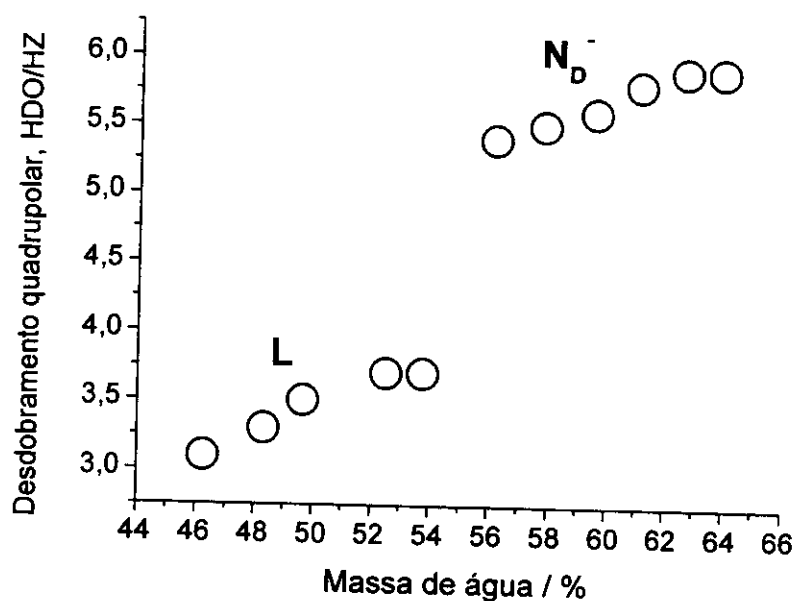


Figura 4.23. Variação do desdobramento quadrupolar da HDO com a razão molar [decanol]/[TTAB]=0,349, em função da percentagem de água.

Com o aumento da concentração de água ou decanol diminui muito pouco o desdobramento quadrupolar de ^2H da HDO (Figura 4.22a) e não sofre variações grandes (Figura 4.22b). As transições observadas entre as mesofases $\text{H-N}_\text{C-I}$ são de primeira ordem. Os desdobramentos quadrupolares da HDO dessas mesofases diminuem com o aumento da concentração de água. Isto pode ser explicado, através do aumento de moléculas livres de água no sistema micelar, podendo acarretar, assim, mudanças no ordenamento, forma e dimensões micelares. Aumentando a quantidade de água no sistema irá favorecer uma diminuição nas interações intermicelares, que por sua vez irá diminuir a repulsão eletrostática entre as micelas. O desdobramento quadrupolar da água inicialmente aumenta ligeiramente no sistema com o aumento da concentração de decanol no sistema. O aumento de decanol poderia aumentar o tamanho das micelas. A Figura 4.23 mostra que os desdobramentos quadrupolares da HDO aumentam muito pouco, mas dá para observar uma transição de primeira ordem de lamelar para nemática discótica. Este tipo de transição é esperado. Aumentando a concentração de água irá diminuir a repulsão intermicelar, favorecendo a mesofase de fraca curvatura. Esta transição é confirmada quando se varia a temperatura.

O sistema ternário TTAB/DeOH/H₂O apresenta quatro regiões nemáticas. Neste sistema tem-se as seqüências de transição de $N_C^+-N_{BX}^+-N_D^-$, $N_C^+-N_{BX}^--N_D^-$, $N_C^+-N_{BX}^+-N_{BX}^--N_D^-$. Foi observado, que as transições de primeira ordem ocorrem entre mesofases com o sinal da anisotropia diamagnética opostos e as transições de segunda ordem, ocorrem com as mesofases nemáticas de mesmo sinal da anisotropia diamagnética. A análise desses resultados, para os sistemas nemáticos do sistema TTAB/DeOH/H₂O é uma interseção entre dois relevantes estudos acerca da forma micelar. Foi proposto que as micelas das mesofases nemáticas ($N_C^+-N_{BX}^+-N_D^-$), do sistema laurato de potássio/DeOH/água, são basicamente idênticas^{62,79,152} e que as transições entre as mesofases nemáticas são de segunda ordem, não havendo variação na forma dos agregados micelares, mas diferente apenas na ordem de longo alcance.^{62,79} Por outro lado, Quist⁶⁷ trabalhando com o sistema dodecilsulfato de sódio/DeOH/água sugeriu, que as transições entre as mesofases nemáticas deste sistema são de primeira ordem e que há uma variação na forma micelar.

Segundo Quist⁶⁷, sob diluição com a água há seqüência N_D^- -[N_{BX}^- para N_{BX}^+]- N_C^+ e foi também observado a seqüência [N_{BX}^- para N_{BX}^+]- N_C^+ , quando aumenta a temperatura. Assumindo que os agregados micelares tenham a forma fixa, então é necessário introduzir as barreiras rotacionais para explicar a diferença entre as fases.^{62,79} Neste trabalho, Quist⁶⁷ conclui que a forma micelar na região nemática em torno das fases biaxiais no sistema dodecilsulfato de sódio/DeOH/água varia com a temperatura e composição. Esta mudança de curvatura dos agregados micelares é possível, desde que se tenha caracter e magnitude similares. A forma da micela muda de oblato uniaxial ou oblato biaxial (na fase N_D^-), através das micelas biaxiais (na fase biaxial) junto do limite prolato uniaxial (na fase N_C^+) sobre diluição aquosa. A partir destes trabalhos, Amaral e colaboradores⁶⁸ propõem um modelo para explicar a mudança dos objetos micelares. O decanol preferencialmente divide em compartimentos (ou divisões em seções) nas zonas de baixa curvatura das micelas tem sido observado experimentalmente.⁶² Neste trabalho, Amaral e colaboradores⁶⁸ observaram experimentalmente que as transições entre N_C e N_D estão correlacionadas com a troca da forma micelar, induzida pela energia de interação micelar. Tais mudanças intrínsecas da forma micelar podem ser uma base para ocorrer transições de fase.⁷⁷

4.3.2. SISTEMA TTAB/n-DeOH/H₂O, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

Foi estudado o efeito da temperatura nas mesofases nemáticas deste sistema ternário (TTAB/DeOH/H₂O) usando ressonância magnética nuclear de deutério, com intuito de investigar a variação da forma, tamanho e as possíveis transições das mesofases nemáticas. O diagrama de fase do sistema TTAB/DeOH/H₂O, em função da temperatura está apresentado na Figura 4.24.

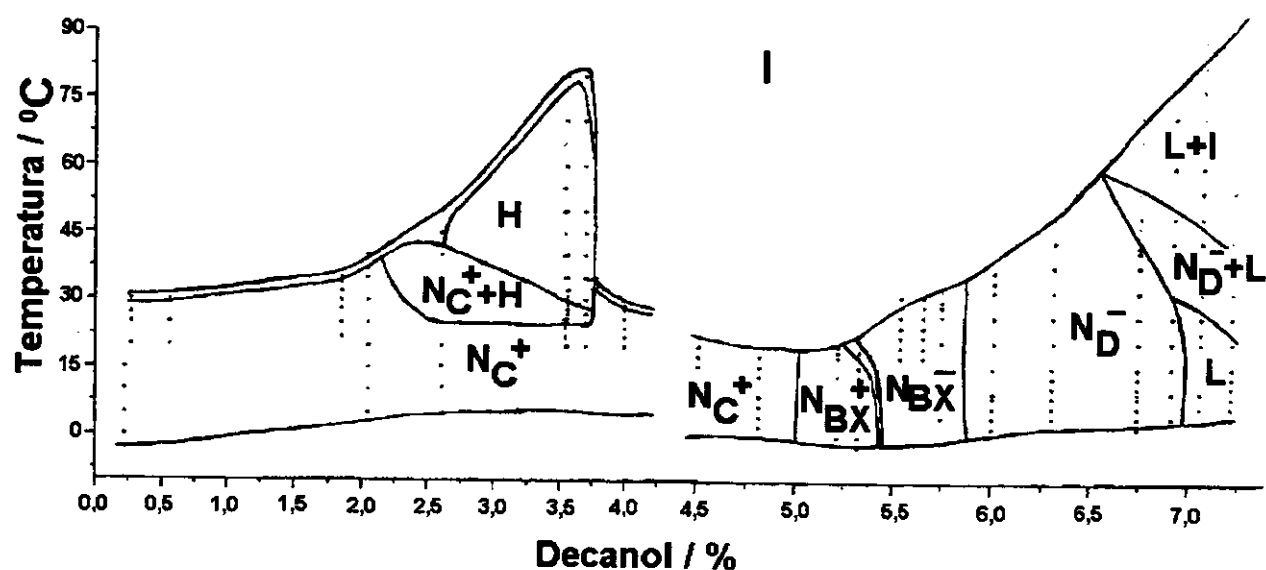
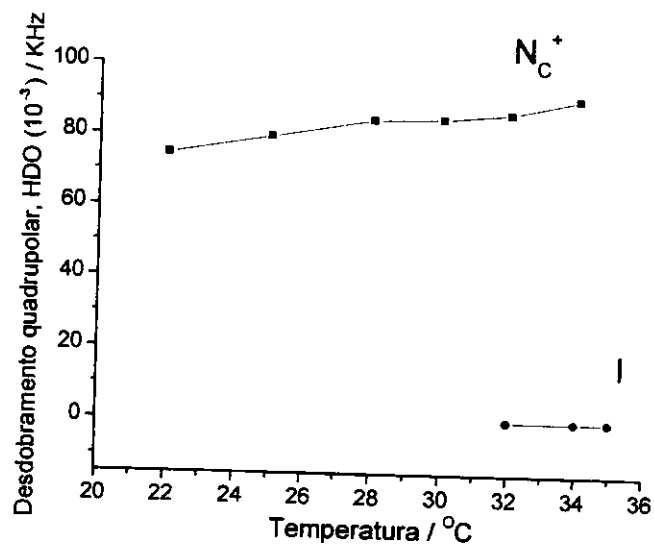


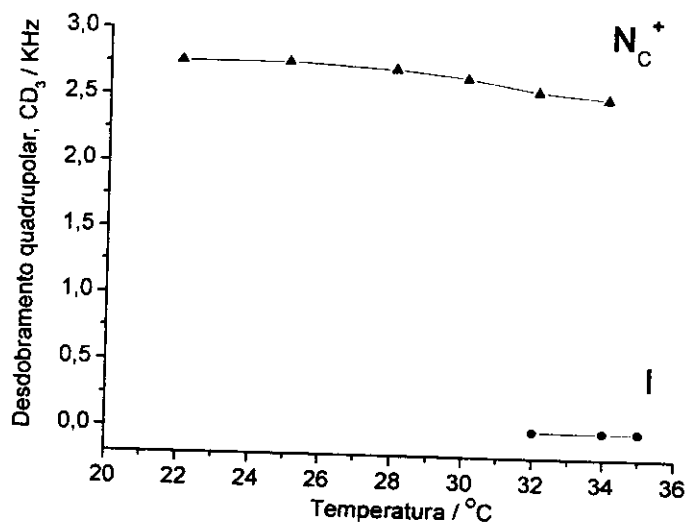
Figura 4.24. Diagrama de fase para o sistema TTAB/n-DeOH/H₂O. A água está enriquecida com 10% de D₂O. As amostras até 4,3% de decanol têm razão molar $\frac{[TTAB]}{[H_2O]} = 0,031$ e acima de 4,3%, a razão molar $\frac{[TTAB]}{[H_2O]} = 0,042$. I – isotrópico, H – hexagonal, L – lamelar, N_C⁺ - nemática calamítica, N_D⁻ - nemática discótica, N_{BX}⁺ - nemática biaxial positiva e N_{BX}⁻ - nemática biaxial negativa.

Nos sistemas com $[\text{TTAB}]/[\text{H}_2\text{O}] = 0,031$ (Figura 4.24), a mesofase hexagonal se forma com concentração entre 2,5-3,7% de decanol e entre 25-75°C. Com o aumento da concentração de decanol, a mesofase hexagonal desaparece a partir 3,8% de decanol. As transições entre as mesofases N_C -H-I, são de primeira ordem. Nos sistemas com $[\text{TTAB}]/[\text{H}_2\text{O}] = 0,042$ (Figura 4.24), a mesofase N_C se forma até em torno de 4,9% decanol e a partir de 5,8% decanol, temos a formação de mesofase N_D . Portanto, entre estas duas mesofases foi observada a existência de duas mesofases biaxiais. Acima de 7% de decanol temos a formação de mesofases lamelares. As transições entre as mesofases N_D -L-I e L - N_D -I são de primeira ordem. Saupe e colaboradores¹⁰⁷ trabalharam com o sistema TTAB/n-decanol/água deuterada e construíram dois diagramas de fase, em função da temperatura e da concentração. Foi observada a formação de mesofases nemáticas N_C e N_D . Nos dois diagramas de fase não foram identificadas mesofases nemáticas biaxiais, mas observaram com o aumento da temperatura que as transições de nemática calamítica para discótica e de nemática calamítica para hexagonal são de primeira ordem e a transição de nemática discótica para lamelar é de segunda ordem.

As Figuras 4.25 e 4.26 mostram a variação dos desdobramentos quadrupolares de deutério da HDO e do grupo CD_3 de TTAB- d_3 , em função da temperatura.

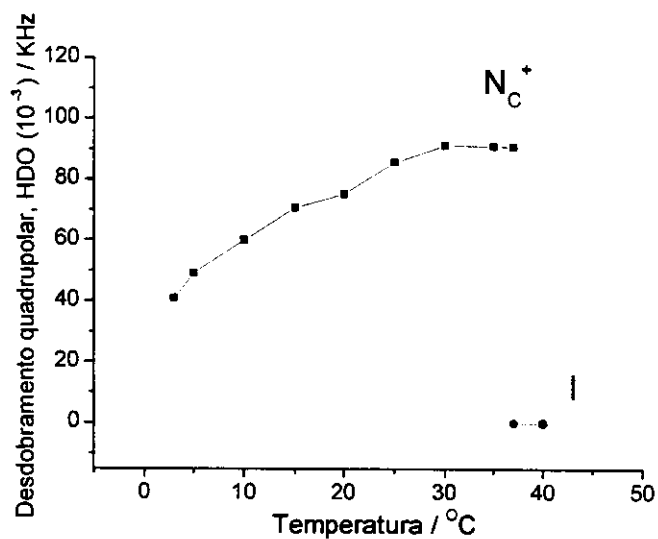


(a)

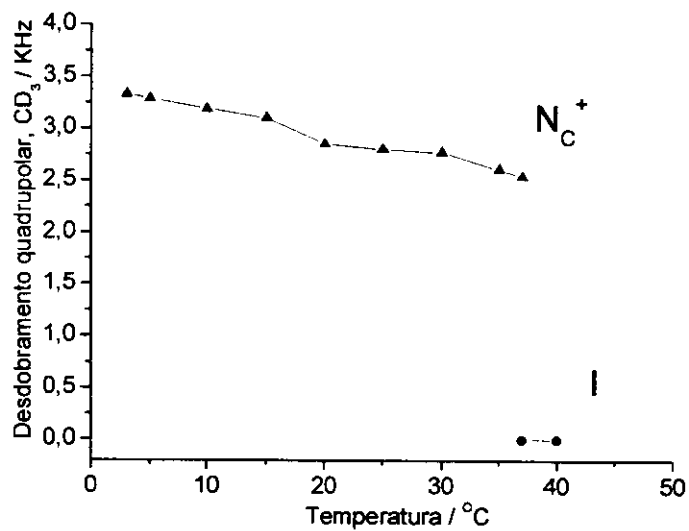


(b)

Figura 4.25. Variação do desdobramento quadrupolar de RMN de ^2H da HOD (a) e CD_3 do TTAB deuterado (b), em função da temperatura da amostra N_C , com TTAB (31,20%), TTAB- d_3 (2,38 %), n-DeOH (1,85 %), H_2O (64,57 %) (amostra S225).



(a)

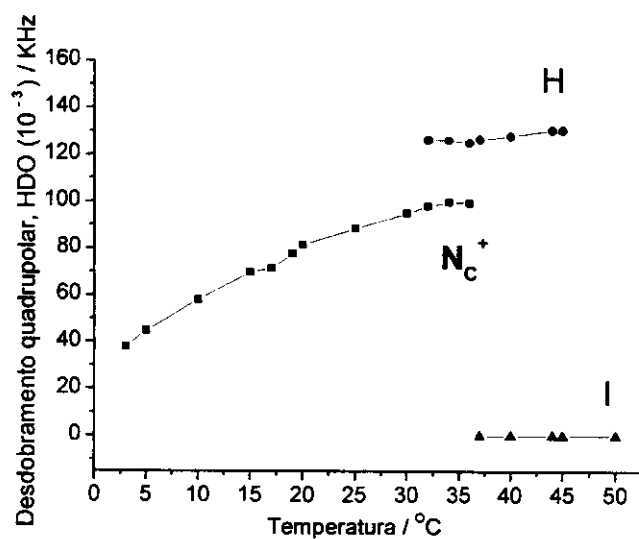


(b)

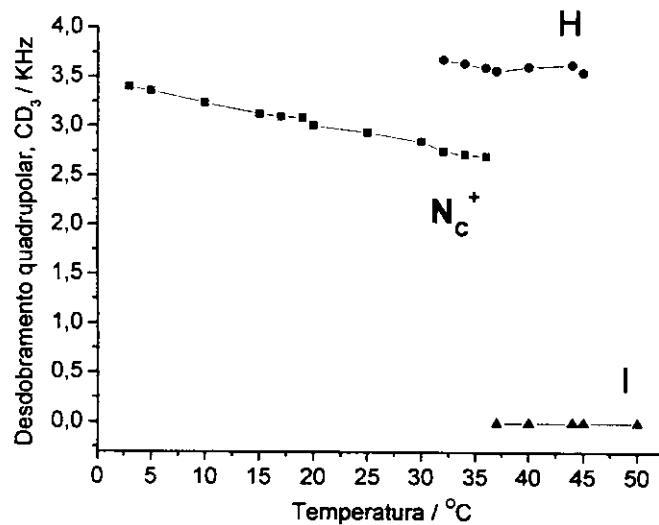
Figura 4.26. Variação do desdobramento quadrupolar de RMN de ^2H da HOD (a) e CD_3 do TTAB deuterado (b), em função da temperatura da amostra N_C , com TTAB (31,15%), TTAB- d_3 (2,50 %), n-DeOH (2,05%), H_2O (64,30%) (amostra S226).

As Figuras 4.25 e 4.26 mostram que os desdobramentos quadrupolares da HDO crescem com o aumento de temperatura. Este comportamento está relacionado com o aumento de moléculas de água absorvidas na superfície micelar.¹²⁷ Entretanto, as curvas apresentadas nas Figuras 4.25 e 4.26 referentes aos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d₃ diminuem com o aumento da temperatura. A análise dos dados das metilas fornece informações mais direta acerca do comportamento do tensoativo dentro das micelas e, conseqüentemente, das micelas. Nota-se que as curvas apresentam um decaimento com o aumento da temperatura. Este decaimento indica uma diminuição de 10% dos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d₃, entre as temperaturas de 20-40°C. Normalmente, para considerar uma diminuição no tamanho micelar, através dos desdobramentos quadrupolares, a queda da curva tem que ser grande, por exemplo na proporção 3:1,⁵³ como observado nas mesofases nemáticas discóticas deste trabalho. A transição da mesofase nemática para isotrópica é de primeira ordem.

A Figura 4.27 mostra o comportamento dos desdobramentos quadrupolares de ²H da HDO, orientada na superfície micelar e do grupo CD₃ do TTAB-d₃, com o aumento da temperatura.



(a)



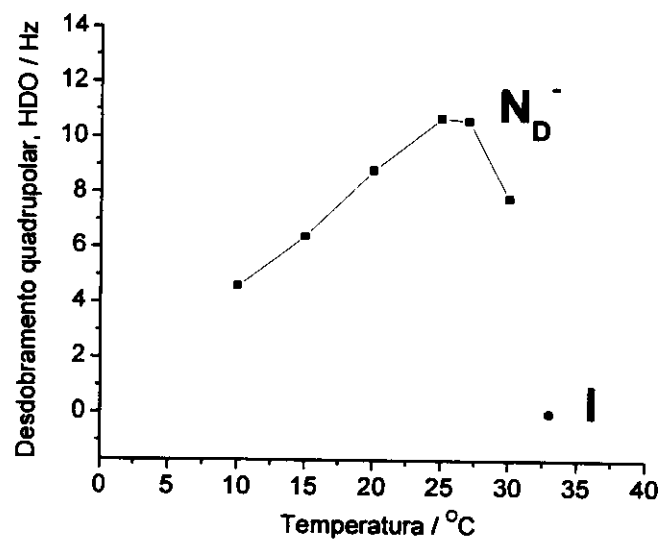
(b)

Figura 4.27. Variação do desdobramento quadrupolar de RMN de ²H da HOD (a) e CD₃ do TTAB deuterado (b), em função da temperatura da amostra N_c, com TTAB (30,92%), TTAB-d₃ (2,69%), n-DeOH (2,56%), H₂O (63,83%) (amostra S227).

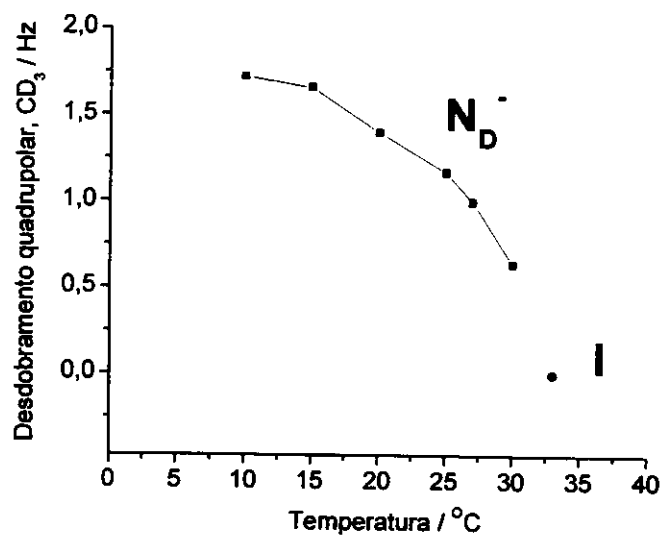
Analisando a Figura 4.27 observa-se que o aumento de temperatura leva as mesofases nemáticas deste sistema a misturas de fases $N_C^+ + H$. De 32 a 45°C, a mesofase hexagonal não apresenta variações muito grande nos desdobramentos quadrupolares. A fase isotrópica aparece a 37°C e termina a 45°C. Nas temperaturas de 32 até menor que 37°C temos as mesofases $N_C + H$, em equilíbrio e nas temperaturas de 37 a 45°C temos $H + I$, em equilíbrio.

O aumento de desdobramento quadrupolar da HDO com o aumento de temperatura pode ser atribuído com o aumento de moléculas de água adsorvidas pela superfície micelar;¹²⁷ conseqüentemente, há liberação de íons brometo para o meio aquoso. Portanto, está ocorrendo uma troca de moléculas de água por íons brometos. Com isso irá aumentar as repulsões intermicelares favorecendo um arranjo hexagonal neste sistema. Segundo Saupe e colaboradores,⁶³ a formação de uma mesofase hexagonal em temperatura elevada é possível, devido ao crescimento da repulsão elétrica causada por uma aumento da dissociação dos contra-íons. Também, foi sugerida que a transição de sistemas nemáticos para mesofases hexagonais, é devido a um aumento da flexibilidade micelar com o aumento da temperatura.⁶⁹

A Figura 4.28 mostra o comportamento dos desdobramentos quadrupolares de 2H da HDO e do grupo CD_3 do TTAB- d_3 , com o aumento da temperatura.



(a)



(b)

Figura 4.28. Variação do desdobramento quadrupolar de RMN de ^2H da HOD (a) e CD_3 do TTAB deuterado (b), em função da temperatura da amostra S231 (N_D), com TTAB (33,58%), TTAB- d_3 (1,25%), n-DeOH (5,20%), H_2O (62,97 %).

A Figura 4.28a mostra que os desdobramentos quadrupolares da HDO crescem com o aumento de temperatura. Este comportamento pode estar relacionado com o aumento de moléculas de água adsorvidas na superfície micelar.¹²⁷ Entretanto, a curva apresentada na Figuras 4.28b referente aos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d₃ mostra uma forte diminuição com o aumento da temperatura, indicando uma diminuição do tamanho da micela e/ou aumento no movimento orientacional das micelas.

Nota-se que a curva apresenta um grande decaimento com o aumento da temperatura. Este decaimento de ordem de um fator de três nos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d₃, entre as temperaturas de 10-30°C.

A Figura 4.29 mostra o comportamento dos desdobramentos quadrupolares de ²H da HDO com o aumento da temperatura. A Figura 4.30 mostra o comportamento dos desdobramentos quadrupolares de ²H da HDO e do grupo CD₃ do TTAB-d₃, com o aumento da temperatura e a Figura 4.31 apresenta uma transição de primeira ordem entre N_{BX}⁺-N_{BX}⁻, uma aparente transição de segunda ordem entre N_{BX}⁻-N_D⁻ e entre N_D⁻-L.

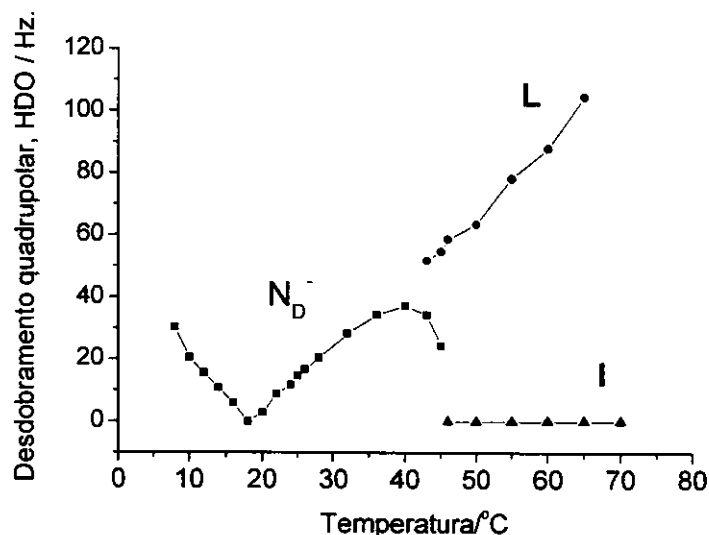
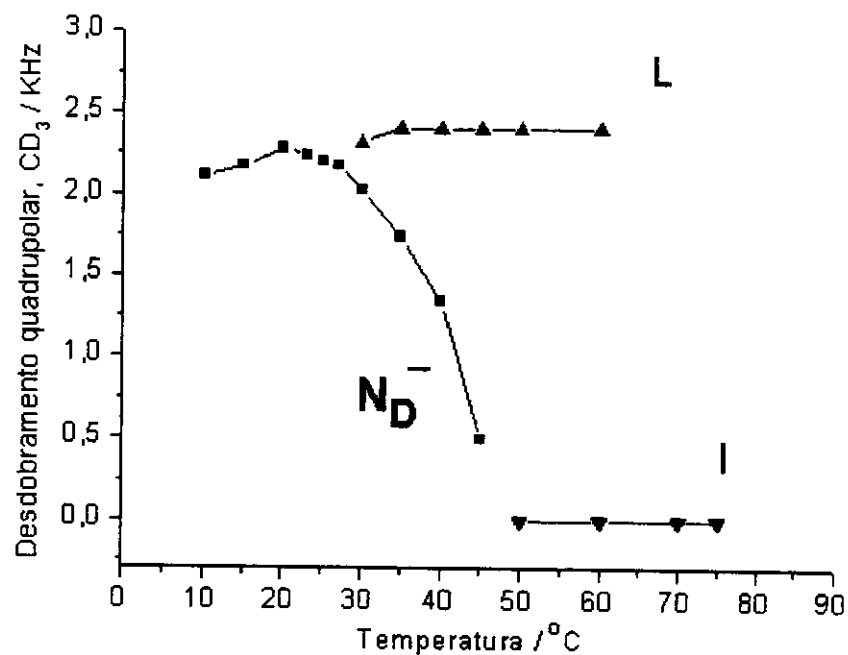
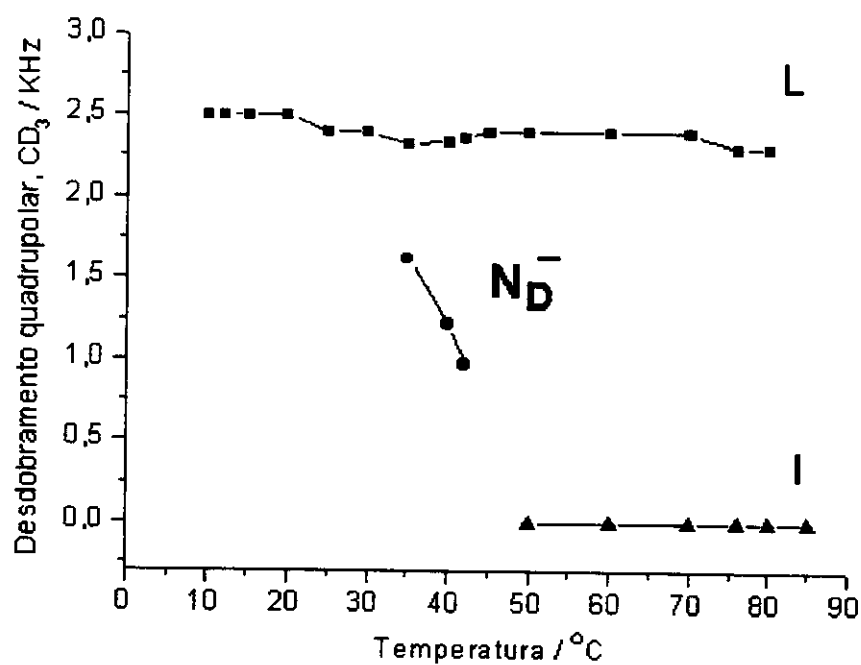


Figura 4.29. Variação do desdobramento quadrupolar ^2H do grupo HDO da amostra N_D , com TTAB (42,25%), n-DeOH (6,74%), H_2O (51,01%) (amostra S233).

Na Figura 4.29, observa-se que os desdobramentos quadrupolares de ^2H da HDO está diminuindo, vai para zero em 18°C e depois começa a crescer com o aumento da temperatura. Este tipo de comportamento foi também observado por Arabia e colaboradores,¹⁰⁵ trabalhando com este mesmo sistema. Hakala e Wong¹²⁷ observaram também este comportamento no sistema brometo de hexadeciltriethylamônio, pentanol e água. Esse comportamento indica que há uma mudança no sinal do grau de ordem da água com o aumento de temperatura. Isto pode ser atribuído a uma mudança na distribuição orientacional das moléculas de água entre sítios com graus de ordem de sinais opostos. Com o aumento da temperatura, ocorre uma transição de N_D -L. A transição de mesofase nemática para uma fase mais ordenada, com o aumento de temperatura, pode ser atribuída ao crescimento da repulsão elétrica por causa da forte dissociação do contra-íons.



(a)



(b)

Figura 4.30. Variação do desdobramento quadrupolar 2H do grupo CD_3 do TTAB- d_3 da amostra N_D , com (a) TTAB (41,90%), TTAB- d_3 (1,33%), n-DeOH (6,91%), H_2O (49,86%) (amostra S234) e da amostra lamelar S235 (b), com TTAB (43,43%), TTAB- d_3 (1,32%), n-DeOH (7,21%), H_2O (48,04%), em função da temperatura.

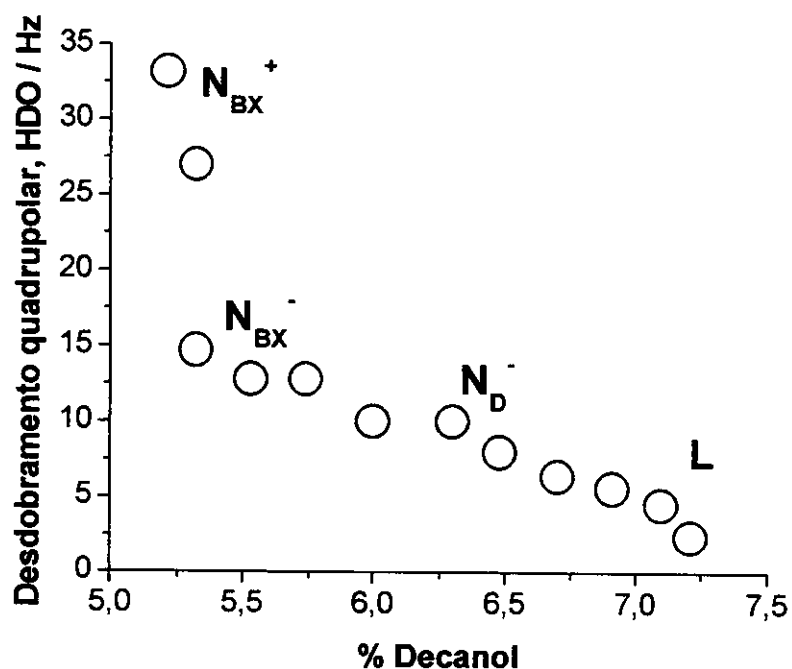


Figura 4.31. Variação do desdobramento quadrupolar ^2H da HDO com a variação do decanol, a 22°C .

A Figura 4.30a contém 6,91% de decanol e forma uma mesofase N_D , à temperatura baixa. Com o aumento de temperatura aparece a formação de uma mesofase lamelar em equilíbrio com a mesofase N_D . A amostra da Figura 4.30b contém 7,21% de decanol e forma uma mesofase lamelar em baixa temperatura. Com o aumento de temperatura, há formação de um sistema bifásico com as mesofases L e N_D e depois um sistema com a mesofase L e solução isotrópica se formam.

A Figura 4.31 mostra que os desdobramentos quadrupolares da HDO diminui quando aumenta a concentração de decanol. Isto é esperado. O aumento de decanol no sistema favorece a mesofases com fraca curvatura.

As Figuras 4.32 e 4.33 mostram o comportamento dos desdobramentos quadrupolares de ^2H do grupo CD_3 do TTAB- d_3 , com o aumento da temperatura.

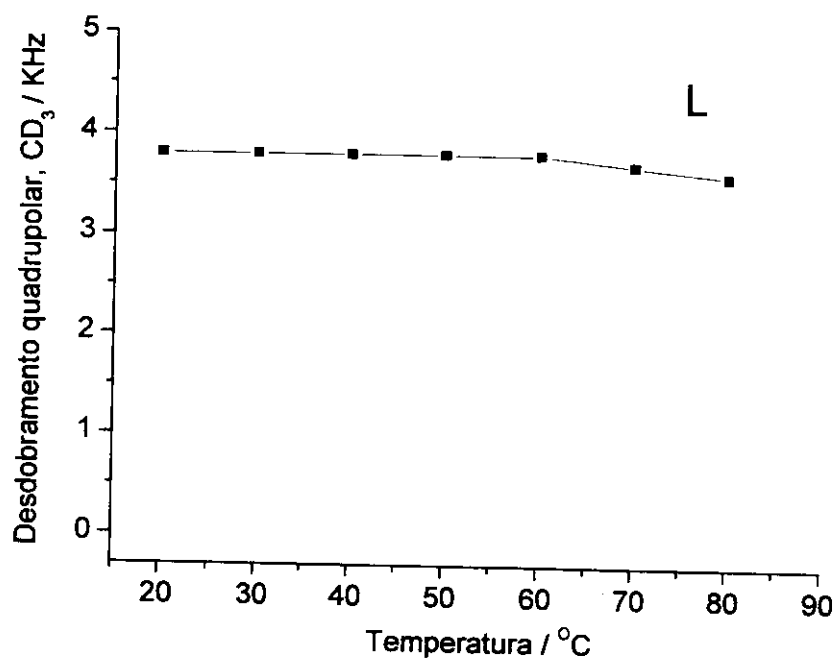


Figura 4.32. Variação do desdobramento quadrupolar de RMN do grupo CD₃ do TTAB deuterado da amostra S243 (L), com TTAB (58,67%), TTAB-d₃ (1,67%), n-DeOH (11,66%), H₂O (11,66%), em função da temperatura. L-mesofase lamelar e I-isotrópica.

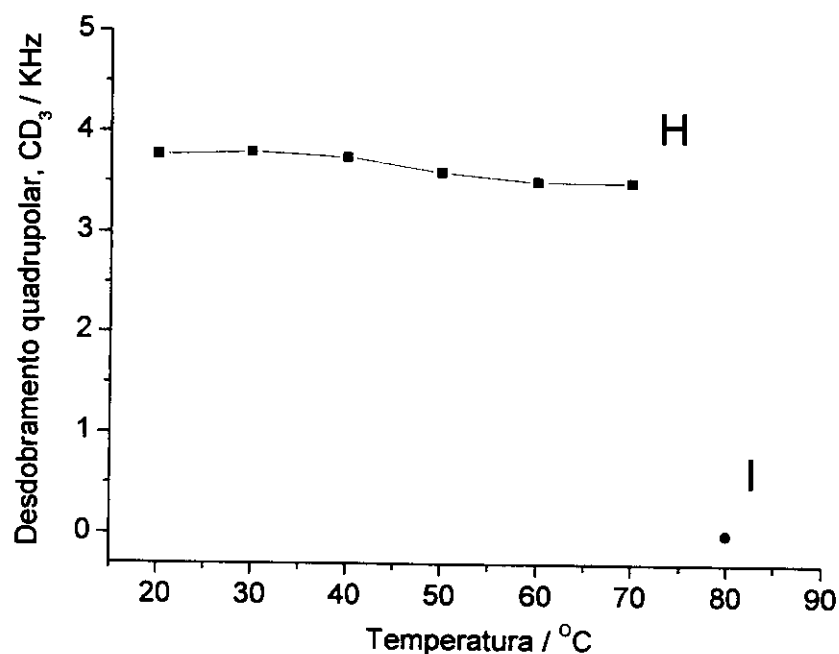


Figura 4.33. Variação do desdobramento quadrupolar de RMN do grupo CD₃ do TTAB deuterado da amostra S242 (H), com TTAB (39,08%), TTAB-d₃ (1,05%), n-DeOH (0,58%), H₂O (59,29%), em função da temperatura. H – mesofase hexagonal e I – isotrópico.

Analisando a curva dos desdobramentos quadrupolares das metilas do TTAB-d₃, nas Figuras 4.32 e 4.33, nota-se que não há grandes mudanças com o aumento da temperatura nas mesofases lamelares e hexagonais. Isto indica, que a dimensão e o movimento das micelas do surfactante dentro da micela permanecem quase inalterados.

4.3.3. GRAUS DE ORDEM E TEMPERATURA

A partir dos desdobramentos quadrupolares $\Delta\nu_Q$, medidos para os deutérios ligados ao grupo N-metila deuterado do surfactante catiônico TTAB, pode-se calcular os graus de ordem do C-D. Os cálculos foram feitos usando a Equação 1.32 e assumindo que o gradiente de campo elétrico da ligação C-D tenha simetria cilíndrica ($\eta=0$). Devido à simetria cilíndrica do grupo CD_3 , $N(CD_3)_3$ e $C-N(CD_3)_3$, é possível determinar o grau de ordem da ligação $C_\alpha-N$ a partir do desdobramento quadrupolar do grupo C-D usando a Equação 1.32. Pode-se calcular o grau de ordem S_{ch} do eixo no plano do grupo $C_\beta-C_\alpha-N$, que é perpendicular ao plano do grupo $C_\alpha H_2$, assumindo-se que este segmento tenha uma simetria efetivamente cilíndrica. Os resultados de cada grau de ordem e os desdobramentos quadrupolares variando com a temperatura das mesofases nemáticas calamítica, discótica, hexagonal e lamelar encontram-se nas Tabelas 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9.

Tabela 4.6. Variação dos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d₃ e os graus de ordem do tensoativo, com a temperatura na mesofase nemática N_C, com TTAB (31,15%), TTAB-d₃ (2,50 %), n-DeOH (2,05%), H₂O (64,30%) % massa (amostra S226).

Temperatura /°C	$\Delta\nu_Q$ / kHz (NCD ₃)	S_{ch}
3	3,33	0,235
5	3,29	0,233
10	3,19	0,225
15	3,1	0,219
20	2,85	0,201
25	2,8	0,198
30	2,77	0,196
35	2,61	0,184
37	2,54	0,180

Tabela 4.7. Variação dos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d₃ e os graus de ordem do tensoativo, com a temperatura na mesofase nemática N_C, com TTAB (30,92%), TTAB-d₃(2,69%), n-DeOH(2,56%), H₂O (63,83%), % massa (amostra S227).

Temp./°C	$\Delta\nu_Q/\text{kHz}$ N _C	$\Delta\nu_Q/\text{kHz}$ H	S _{Ch} N _C ⁺	S _{Ch} H
3	3,40		0,240	
5	3,36		0,237	
10	3,24		0,229	
15	3,13		0,221	
20	3,01		0,213	
25	2,94		0,208	
30	2,85		0,201	
32	2,75	3,70	0,194	0,262
34	2,70	3,71	0,191	0,262
36	2,61	3,60	0,184	0,254
40		3,60		0,254
44		3,60		0,254
45		3,50		0,247

Tabela 4.8. Variação dos desdobramentos quadrupolares das metilas deuteradas do TTAB-d₃ e os graus de ordem do tensoativo, com a temperatura na mesofase nemática N_D, com TTAB (33,58%), TTAB-d₃ (1,25%), n-DeOH (5,20%), H₂O (62,97 %) % massa (amostra S231).

Temperatura / °C	$\Delta\nu_Q$ / kHz N_D	S_{ch}
10	1,72	0,243
15	1,66	0,235
20	1,40	0,198
25	1,17	0,165
27	1,00	0,141
30	0,64	0,090

Tabela 4.9. Variação do desdobramento quadrupolar das metilas deuteradas do TTAB-d₃ e os graus de ordem do tensoativo, com a temperatura na mesofase nemática discótica, com TTAB (41,90%), TTAB-d₃ (1,33 %), n-DeOH (6,91%), H₂O (49,86%), % massa, em função da temperatura (amostra S234).

T/C°	$\Delta\nu_Q$ / kHz N_D	$\Delta\nu_Q$ / kHz L	S_{ch} N_D	S_{ch} L
10	2,11		0,298	
15	2,17		0,307	
20	2,27		0,321	
25	2,20		0,311	
30	2,03		0,287	
35	1,74	2,32	0,246	0,328
40	1,34	2,35	0,189	0,332
45	0,455	2,40	0,064	0,339
50		2,39		0,338
60		2,43		0,344
70		2,42		0,342

Analizando a variação de cada grau de ordem calculado para o eixo ao longo do segmento rígido C_{β} - C_{α} -N, da cadeia hidrocarbônica do tensoativo, percebe-se que não há uma grande variação, para a mesofase nemática calamítica (Tabela 4.6) e para mesofase hexagonal (Tabela 4.7); portanto, não há indícios de mudança de tamanho micelar. Entretanto, nesta amostra S227(Tabela 4.7) existe uma transição de fase de N_C -H, com o aumento de temperatura. Portanto, o aumento de temperatura nestes sistemas favorece a formação de mesofases mais ordenadas. Na região de duas fases a razão do grau de ordem da mesofase N_C e H é cerca de 0,73. Este resultado está próximo à razão observada para o sistema TTAB/NaBr/H₂O.

As Tabelas 4.8 e 4.9 apresentam os graus de ordem de uma mesofase N_D . Temos uma grande variação do grau de ordem calculado para o eixo ao longo do segmento rígido C_{β} - C_{α} -N, da cadeia hidrocarbônica do tensoativo, em função do aumento da temperatura. Este resultado sugere uma mudança de tamanho micelar com a temperatura. Este comportamento é típico de mesofases N_D . Na região duas fases, a razão entre as mesofases N_D e L, decrescem com o aumento de temperatura são 0,74, 0,57 e 0,19. O grau de ordem S_{ch} calculado para cloreto de decilamônio (N_D) dos primeiros metilênicos da cadeia hidrocarbônica foi de (0,09 – 0,3)¹⁴⁷. Outro exemplo é a mesofase de decilsulfato de sódio. O valor do S_{ch} observado foi de (0,12 – 0,22)⁵³. Os resultados determinados neste trabalho estão próximos aos da literatura.

Os estudos do desdobramentos quadrupolar de tensoativos deuterados mostram que a cabeça iônica e os primeiros grupos metilênicos apresentam os maiores graus de ordem. O S_{ch} representa a orientação parcial do eixo perpendicular às duas ligações C-D do grupo metilênico da cadeia carbônica. Portanto, os valores de graus de ordem S_{ch} de N_C^+ , 0,21 e H, 0,24 para as mesofases de TTAB/NaBr/H₂O e de N_D^- , 0,20 e L, 0,30 para as mesofases de TTAB/DeOH/H₂O são típicos da região próxima à interface micelar.

4.3.4. TEMPO DE RELAXAÇÃO LONGITUDINAL (T_1)

Mediram-se os tempos de relaxação longitudinais (T_1) das N-metilas deuteradas do surfactante catiônico TTAB, em mesofases nemáticas calamíticas (N_C^+) e nemáticas discóticas (N_D^-) do sistema TTAB/n-DeOH/H₂O e de sistemas nemáticos calamíticos (N_C^+) e discóticos (N_D^-) do sistema TTAB/n-DeOH/H₂O.

Estudou-se a variação de T_1 do deutério do grupo CD₃ em função da temperatura nestes sistemas e os resultados estão apresentados nas Figuras 4.34 e 4.35. Verificou-se que o tempo de relaxação longitudinal T_1 aumenta quando se varia a temperatura nas mesofases nemáticas e isotrópicas, mas na região de duas fases (N_C+H) e (N_D+L) há uma diferença muito pequena entre os tempos de relaxação dessas mesofases. Foi observado, também, que os tempos de relaxação nas mesofases lamelar (Figura 4.34) e hexagonal (Figura 4.35), não sofrem mudanças, ou seja, permanecem praticamente inalterados.

Nas regiões de duas fases, os tempos de relaxação são quase que iguais. Isto indica que o movimento do surfactante dentro da micela e o movimento rotacional das micelas são quase iguais nas duas mesofases. O maior tempo de relaxação da fase isotrópica, em relação a mesofase hexagonal ou lamelar é provavelmente devido ao movimento rotacional das micelas na fase isotrópica.

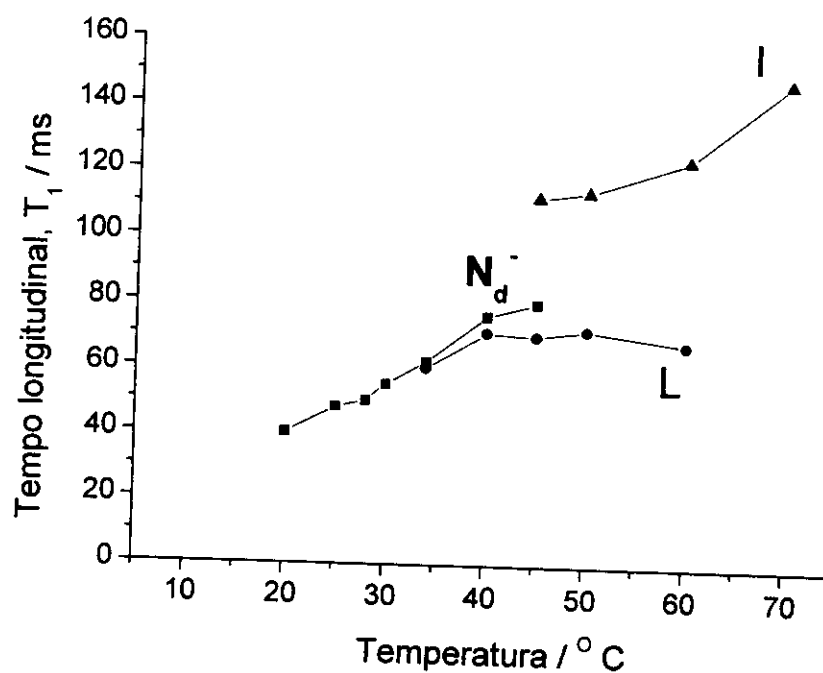


Figura 4.34. Tempo de relaxação longitudinal T_1 relativo ao grupo CD_3 do TTAB deuterado, em função da temperatura, da amostra S234 (nemática discótica), com composição TTAB (41,90%), TTAB- d_3 (1,33%), n-DeOH (6,91%), H_2O (49,86%). N_d - nemática discótica, L - mesofase Lamelar e I - isotrópica.

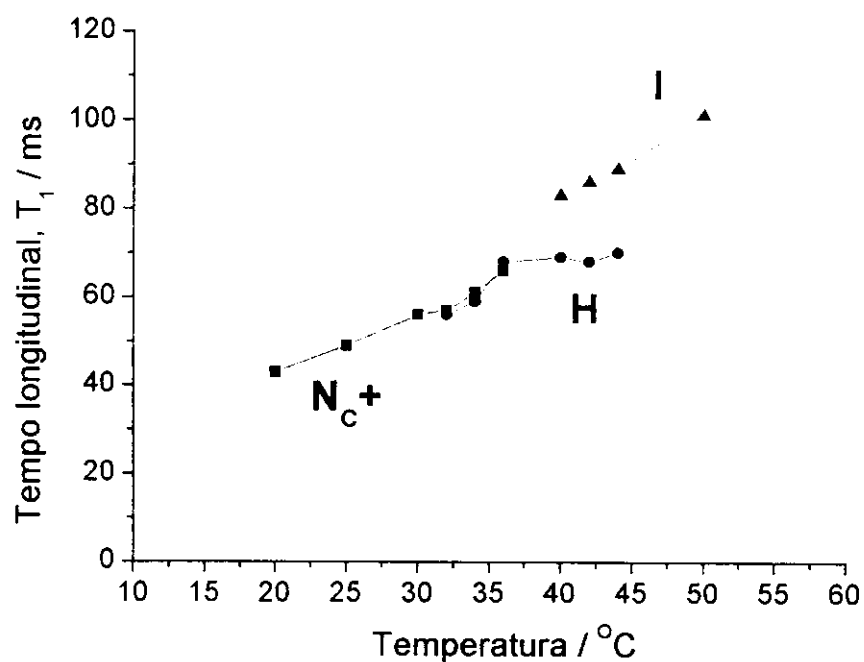


Figura 4.35. Tempo de relaxação longitudinal T_1 relativo ao grupo CD_3 do TTAB deuterado, em função da temperatura, da amostra S227 (nemática calamítica), com composição TTAB (30,92%), TTAB- d_3 (2,69%), n-DeOH (2,56%), H_2O (63,83%). N_c^+ - nemática calamítica, H - mesofase hexagonal e I - isotrópica.

4.3.5. MICROSCOPIA ÓPTICA SOB LUZ POLARIZADA

As texturas das mesofases liotrópicas foram caracterizadas por microscopia óptica e por comparação com as fotomicrografias existentes da literatura.^{34,57,78,130,131,153-159}

Os limites entre as mesofases nemáticas liotrópicas e a anisotropia óptica foram observados por análises conoscópicas.

4.3.5.1. TEXTURAS

Os padrões característicos e repetitivos de um sistema quando observado em um microscópio polarizado denomina-se textura. Usualmente, as observações são feitas com as amostras acondicionadas em capilares chatos e finos de paredes paralelas ou entre lâmina e lamínula. Foram observadas algumas fotomicrografias de texturas estudadas no sistema TTAB/DeOH/H₂O, conforme as Figuras **4.36**, **4.37**, **4.38**, **4.39**, **4.40** e **4.41**.

A Figura **4.36** é uma textura de uma mesofase hexagonal conhecida como “fan like”, ou seja, textura em leque. As Figuras **4.37**, **4.38** e **4.39** são denominadas de lamelares, pois os esferulites as caracterizam. A Figura **4.37** é conhecida como textura mosaica. A Figura **4.38**, também apresenta os esferulites caracterizando a fase lamelar e a Figura **4.39** apresenta os esferulites que caracteriza a fase lamelar e parte escura é a fase isotrópica. As Figuras **4.40** e **4.41** são denominadas de texturas de Schlieren. O que diferencia uma da outra, é que a Figura **4.41** é conhecida como uma textura do tipo costurada.

As Figuras **4.42** e **4.43** são as texturas observadas para as mesofases biaxiais positiva ($\Delta\chi > 0$) e negativa ($\Delta\chi < 0$). A textura da biaxial negativa tem uma certa aparência da nemática discótica. Espera-se que a biaxial positiva tenha uma aparência da nemática calamítica.

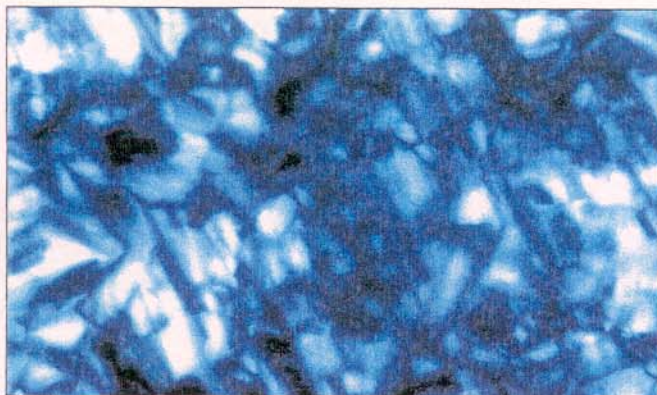


Figura 4.36. Textura característica de uma mesofase hexagonal. Amostra S598, com TTAB (59,72%), n-DeOH (5,95%), H₂O (34,33%). Aumento: 200X. Espessura: 0,2mm. Temperatura: 25 °C.

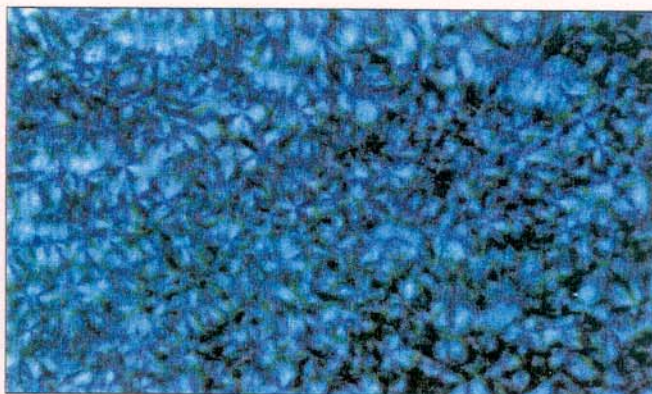


Figura 4.37. Textura característica de uma mesofase lamelar. Amostra S567, com TTAB (71,81%), n-DeOH (7,29%), H₂O (20,90%). Conhecida como textura mosaica. Aumento: 200X. Espessura: 0,2mm. Temperatura: 25°C.

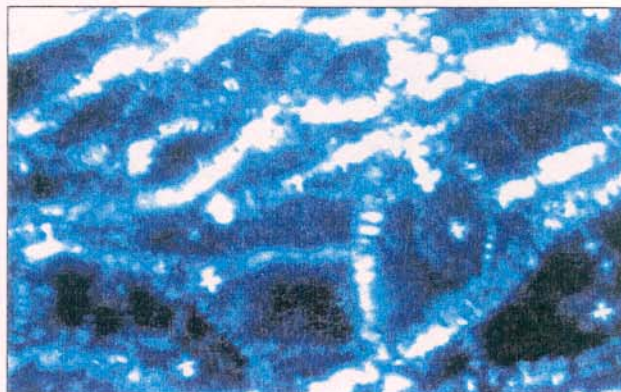


Figura 4.38. Textura característica de uma mesofase Lamelar. Correntes e presença de esferulites. Amostra S535, com TTAB(36,00%), n-DeOH (6,84%), H₂O (57,17%). Aumento: 100X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 25 °C.



Figura 4.39. Textura característica de uma mesofase lamelar (esferulites) + isotrópica (parte preta), aumento 100X. Espessura:0,5mm. Temperatura: 50°C, amostra S235, com TTAB (44,755%), n-DeOH (7,21%), H₂O (48,04%).



Figura 4.40. Textura característica de uma mesofase nemática calamítica. Conhecida como textura de Schlieren (textura nemática calamítica de Schlieren). Amostra S225, com TTAB (33,58%), n-DeOH (1,85%), H₂O (64,57%). Aumento: 100X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 22 °C.

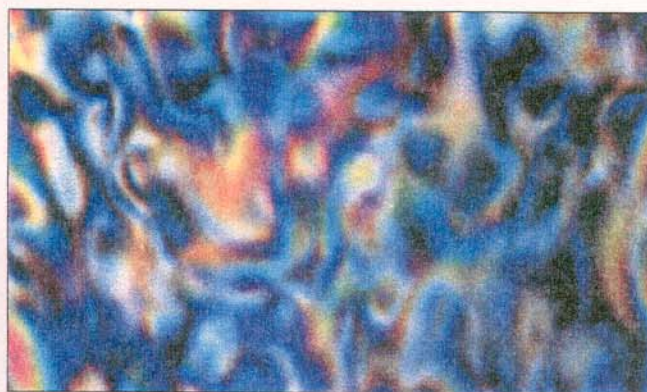
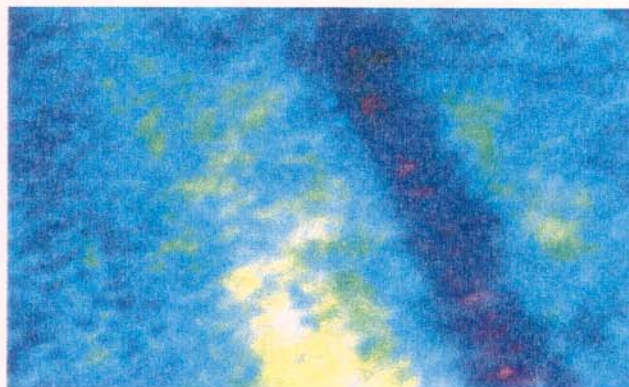
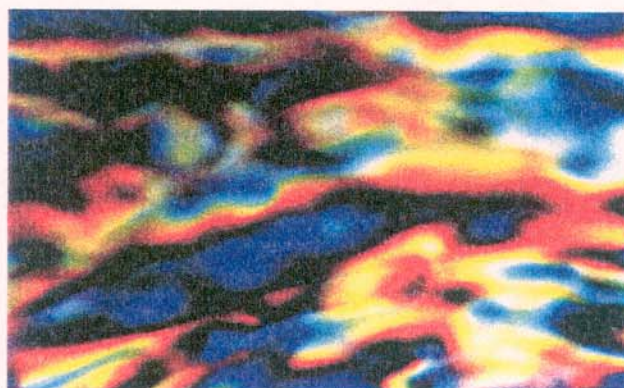


Figura 4.41. Textura característica de uma mesofase nemática discótica. Conhecida como textura costurada (textura nemática discótica de Schlieren). Aumento: 100X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 25°C. Amostra S735.



(a)



(b)

Figura 4.42. Textura característica de uma mesofase nemática biaxial positiva (N_{BX}^+), aumento 100X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 23°C. Amostra S150, com TTAB (41,30%), n-DeOH (5,50%), H₂O (53,20%)(a) e nemática biaxial negativa (N_{BX}^-), aumento 100X, 25°C, com TTAB (41,33%), n-DeOH (5,53%), H₂O (53,14%) (b).

4.3.5.2. ANÁLISES CONOSCÓPICAS ¹³⁶

As Figuras 4.43, 4.45, 4.47 e 4.49 mostram as texturas das amostras depois de serem submetidas a um campo magnético externo (B_0) de 1,4T, por 12 horas a 22 °C e logo em seguida foram feitas as análises conoscópicas das mesofases nemáticas, conforme as Figuras 4.44, 4.46, 4.48, e 4.50.

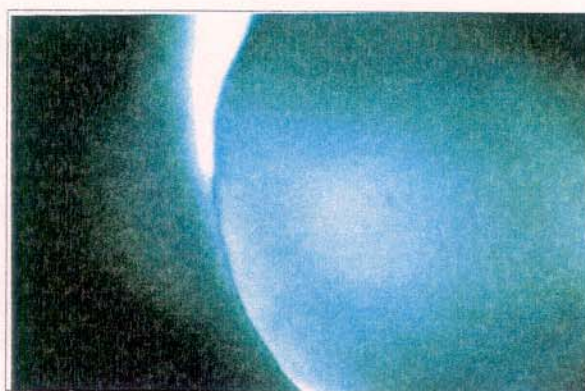


Figura 4.43. Textura de uma mesofase nemática calamítica, da amostra S767, com TTAB (40,33%), n-DeOH (5,04%), H₂O (54,63%), observada após aplicação de um campo magnético de 1,4T perpendicular ao plano da lâmina para orientar o eixo óptico perpendicular à lâmina. Aumento: 100X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 22°C

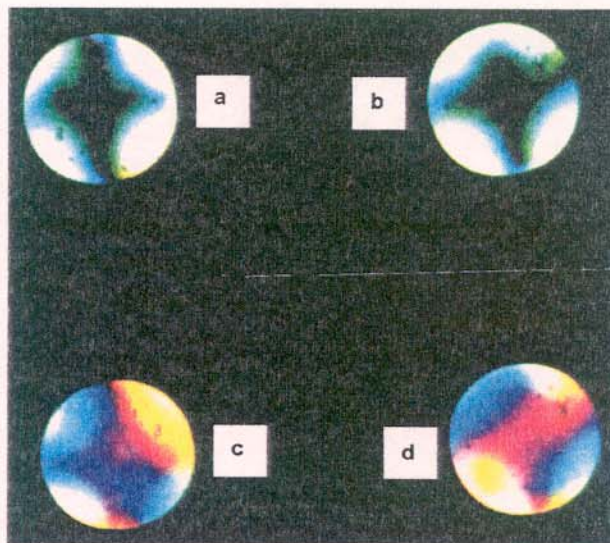


Figura 4.44. Observação conoscópica realizada sobre a amostra S767 da Figura 4.43. Aumento: 500X. 22°C. (a) Figura de interferência obtida quando o eixo óptico do cristal está paralelo ao eixo do conoscópio e entre polarizador e analisador cruzados (nicóis cruzados), (b) Figura de interferência uniaxial quando o eixo óptico do cristal está a 45° do eixo do conoscópio e entre polarizador e analisador cruzados (nicóis cruzados) e, (c) e (d) as Figuras 4.44(a) e 4.44(b), após a inserção da placa de gipso indicando, assim, sinal óptico negativo.

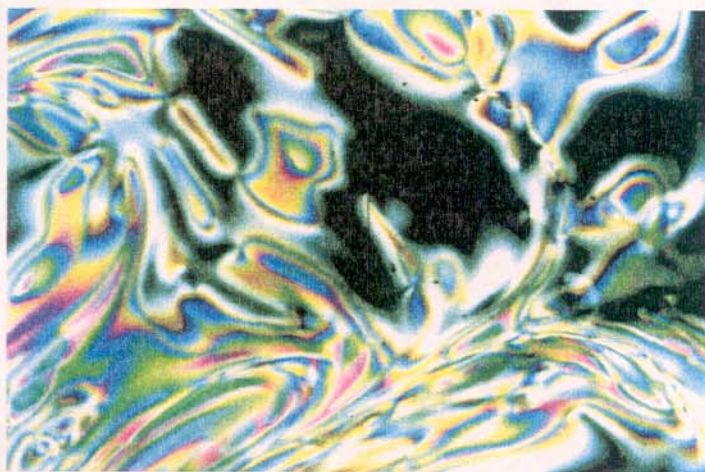


Figura 4.45. Textura de uma mesofase nemática discótica, da amostra S734, com TTAB (39,46%), n-DeOH (6,30%), H₂O (54,24%), observada após aplicação de um campo magnético de 1,4T no plano da lâmina. Aumento: 25X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 25°C.

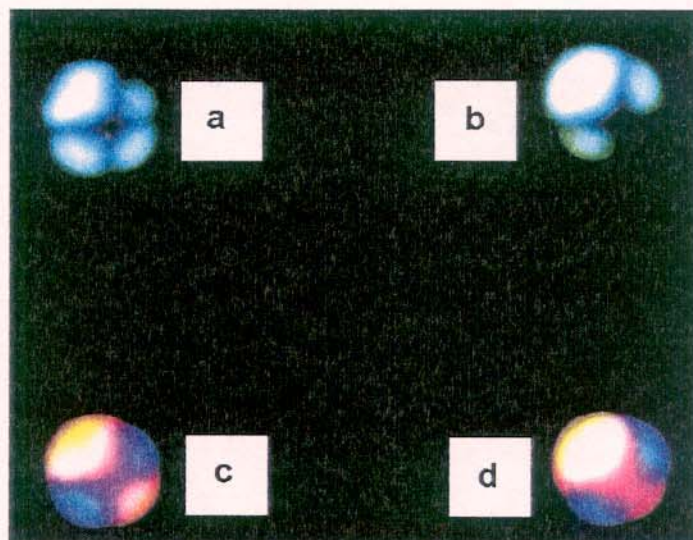


Figura 4.46. Observação conoscópica realizada sobre a amostra S734 da Figura 4.45. Aumento: 500X. 25°C. (a) Figura de interferência obtida quando o eixo óptico do cristal está paralelo ao eixo do conoscópio e entre polarizador e analisador cruzados (nicóis cruzados), (b) Figura de interferência uniaxial quando o eixo óptico do cristal está a 45° do eixo do conoscópio e entre polarizador e analisador cruzados (nicóis cruzados) e, (c) e (d) as Figuras 4.46(a) e 4.46(b), após a inserção da placa de gipso indicando, assim, sinal óptico positivo.



Figura 4.47. Textura de uma mesofase nemática biaxial negativa, da amostra S155, com TTAB (42,29%), n-DeOH (5,65%), H₂O (52,06%), observada após aplicação de um campo magnético de 1,4T no plano da lâmina. Aumento: 25X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 25°C.

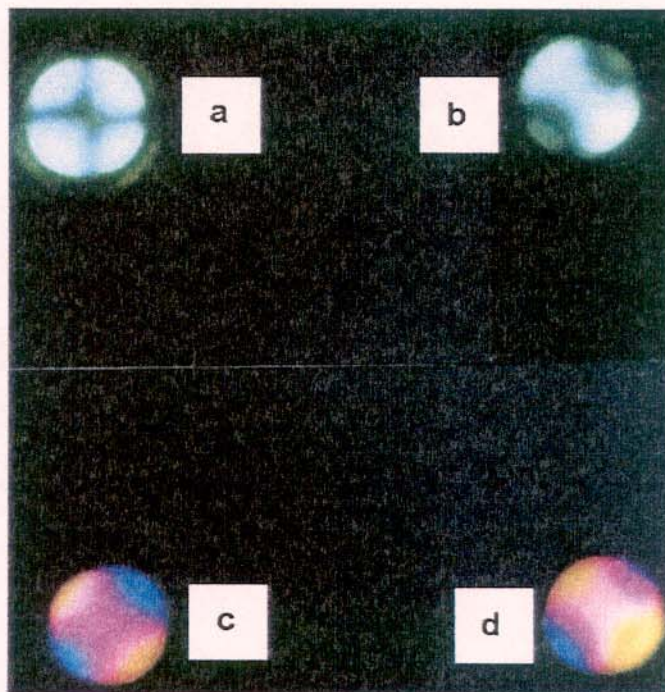


Figura 4.48. Observação conoscópica realizada sobre a amostra S155 da Figura 4.47. Aumento: 500X. 25°C. (a) Figura de interferência obtida quando o eixo óptico do cristal está paralelo ao eixo do conoscópio e entre polarizador e analisador cruzados (nicóis cruzados), (b) Figura de interferência biaxial quando o eixo óptico do cristal está a 45° do eixo do conoscópio e entre polarizador e analisador cruzados (nicóis cruzados) e, (c) e (d) as Figuras 4.48(a) e 4.48(b), após a inserção da placa de gipso indicando, assim, sinal óptico positivo (amarelo entre as isogiras).



Figura 4.49. Textura de uma mesofase nemática biaxial positiva, da amostra S764, com TTAB (39,91%), n-DeOH (5,33%), H₂O (54,76%), observada após aplicação de um campo magnético de 1,4T perpendicular ao plano da lâmina. Aumento: 100X. Espessura: 0,5mm. Temperatura: 22°C.

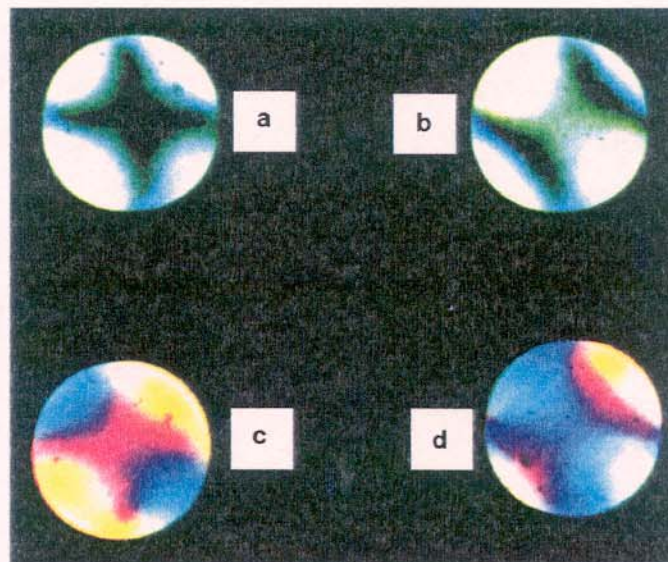


Figura 4.50. Observação conoscópica realizada sobre a amostra S764 da Figura 4.49. Aumento: 500X. 22°C. (a) Figura de interferência obtida quando o eixo óptico do cristal está paralelo ao eixo do conoscópio e entre polarizador e analisador cruzados (nicóis cruzados), (b) Figura de interferência biaxial quando o eixo óptico do cristal está a 45° do eixo do conoscópio e entre polarizador e analisador cruzados (nicóis cruzados) e, (c) e (d) as Figuras 4.50(a) e 4.50(b), após a inserção da placa de gipso, indicando, assim, sinal óptico negativo (azul entre as isogiras).

As amostras (Figuras **4.48a** e **4.50a**) são submetidas a um giro na platina universal de 45° , observa-se que as isogiras se afastam (Figuras **4.48b** e **4.50b**) confirmando, assim, que estas mesofases são biaxiais. Para saber o sinal óptico, é só inserir a placa de gipso no conoscópio. Se obtiver a cor amarela entre as isogiras (anisotropia óptica positiva) ou a cor azul (anisotropia óptica negativa). Nas mesofases uniaxiais (Figuras **4.4a** ou **4.4b** e **4.46a** ou **4.46b**), ao inserir a placa de gipso no conoscópio, na direção 45° Noroeste obtém-se as seguintes cores: 1° e 3° quadrantes, azuis e, 2° e 4° quadrantes, amarelos. Dizemos que a mesofase possui anisotropia óptica positiva; caso contrário, anisotropia óptica negativa.

Os dados mostram que a mesofase N_C^{+} tem uma anisotropia óptica negativa e a mesofase N_D^{-} tem anisotropia óptica positiva. Quando o mesmo procedimento foi aplicado às mesofases biaxiais, N_{BX}^{+} e N_{BX}^{-} , observa-se um comportamento como as mesofases N_C^{+} e N_D^{-} , respectivamente.

5. CONCLUSÕES

A região nemática dos sistemas ternários brometo de tetradeciltrimetilamônio/brometo de sódio/água e brometo de tetradeciltrimetilamônio/decanol/água foi definida, em função da concentração e temperatura usando as técnicas de ressonância magnética nuclear e microscopia óptica sob luz polarizada.

O sistema TTAB/NaBr/H₂O apresenta uma extensa região nemática calamítica (N_C^+). Esta região se forma até 19% de brometo de sódio. Também, foi observada a formação de mesofases nemáticas em sistemas muito concentrado com HCl e NaOH. A transição de uma mesofase nemática para hexagonal foi observada com o aumento da temperatura, em mesofases com até 3% de eletrólito. Uma explicação para tal transição foi baseada na hipótese de Saupe e colaboradores,⁶³ para explicar a formação de fases hexagonais no sistema TTAB/DeOH/D₂O, em temperaturas elevadas, poderia ser o aumento do grau de dissociação dos contra-íons que aumentaria a repulsão eletrostática entre as micelas. No sistema TTAB/NaBr/H₂O, não foram observadas transições de mesofases nemáticas para mesofases hexagonais, com aumento de temperatura, com amostras acima de 3% de NaBr. A ausência de transições nesta região foi atribuída a uma blindagem maior entre as micelas, devido à força iônica elevada, evitando o crescimento da repulsão elétrica e desfavorecendo a formação de mesofases hexagonais. A razão dos graus de ordem S_{ch} , entre a mesofase nemática e hexagonal em equilíbrio, é cerca de 0,79. Este resultado é comparável com os de outros sistemas com eletrólito.^{51,126} A razão dos graus de ordem S_{ch} é constante. Então, pode ser concluído que os movimentos das cadeias carbônicas dentro das micelas são iguais nas duas mesofases.¹²⁶

O sistema TTAB/DeOH/H₂O apresenta quatro regiões nemáticas: as mesofases nemáticas calamítica (N_C^+) e discótica (N_D^-) e, duas mesofases biaxiais (N_{BX}^+) e (N_{BX}^-) com sinais opostos da anisotropia de susceptibilidade diamagnética. Neste sistema com decanol também foi observada uma transição da mesofase N_C^+ para uma mesofase hexagonal com aumento da temperatura, nas mesofases com 2,1 a 3,7% de decanol. Foram observadas transições entre as mesofases N_C^+ , N_{BX}^+ , N_{BX}^- , N_D^- e L, com aumento de decanol. Transições de segunda ordem foram observadas para as fases N_C^+ e N_{BX}^+ e N_D^- e N_{BX}^- entre mesofases com a mesma anisotropia de susceptibilidade diamagnética. A

transição entre as mesofases biaxiais N_{BX}^{+} e N_{BX}^{-} é de primeira ordem. A transição entre as mesofases N_D^{-} e lamelar com aumento de temperatura é de 1ª ou 2ª ordem dependendo da concentração de decanol.

O resultado dos estudos das mesofases liotrópicas nemáticas biaxiais vem contribuir com a literatura sobre a natureza das transições entre as mesofases nemáticas. Há trabalhos na literatura que observaram transições de 1ª ordem^{67,69} e transições de 2ª ordem^{69,79,149-151} entre as fases nemáticas e biaxiais. Foram observadas transições de 2ª ordem entre as fases N_C^{+} , N_{BX} e N_D^{-} nos sistemas laurato de potássio/decanol/água deuterada e decilsulfato de sódio/decanol/água deuterada.⁶² Resultados deste estudo indicam que talvez haja uma transição de primeira ordem entre N_{BX}^{+} e N_{BX}^{-} , que não havia sido detectada nestes sistemas.

As texturas das mesofases liotrópicas foram determinadas por microscopia óptica para identificar as mesofases. Foram observadas texturas características das quatro mesofases nemáticas. A conosopia foi utilizada para determinar os sinais ópticos das mesofases nemáticas e para identificar as mesofases biaxiais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Attwood, D.; Florence, A. T.; *Surfactant systems – Their chemistry, pharmacy and biology*; Chapman and Hall, London, 1983.
- ² Shinoda, K.; Nakagawa, T.; Tamamushi, B.; Isemura, T.; *Colloidal surfactants – some physicochemical properties*; Academic Press, New York, 1963.
- ³ Shaw, D. J.; *Introduction to colloid and surface chemistry*, four edition, Butterworth Heinemann, Oxford, 1992.
- ⁴ Datner, A.; *Surfactants in textile processing*; Marcel Dekker, New York, 1983.
- ⁵ Hartley, G.S.; *Aqueous solutions of paraffin-chain salts*; Hermann et Cie, Paris, 1936.
- ⁶ Quina, F. H.; Hinze, W. L.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 4150.
- ⁷ Elworthy, P.H.; Florence, T.A.; Macfarlane, C.B.; *Solubilization by surface active agents and its applications in chemistry and the biological sciences*; Chapman and Hall, London, 1968.
- ⁸ Vold, M. J.; Vold, R. D.; *Colloid chemistry. The science of large molecules, small particles and surface*; Chapman and Hall, Reinhold Publishing, London, 1964.
- ⁹ Israelachvili, J. N.; *Intermolecular and surface forces*; Academic Press, London, 1989.
- ¹⁰ Dickinson, E.; *An Introduction to food colloids*; Oxford University Press, Oxford, p. 51-78, 1992.
- ¹¹ Mukerjee, P.; Mysels, K. J.; *Critical micelles concentration of aqueous surfactant systems*, Washington, 1975.
- ¹² Fendler, J. H.; *Membrane mimetic chemistry*; John Wiley Ed., New York, 1992.
- ¹³ Rosen, M. J.; *Surfactants and interfacial phenomena*; Wiley-Interscience Ed., New York, 1978.
- ¹⁴ Pilpel, N.; *Chem. Rev.* **1963**, 63, 221.
- ¹⁵ Reinitzer, F.; *Monatscheft fur Chemie* **1888**, 9, 412.
- ¹⁶ Reinitzer, F.; *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 1. (tradução em inglês)
- ¹⁷ Lehmann, O.; *Physik. Chem.* **1889**, 4, 462.
- ¹⁸ Friedel, G.; *Ann. Phys.* **1922**, 18, 273.
- ¹⁹ Tranford, C.; in *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes*; Wiley-Interscience Ed., New York, 1973.
- ²⁰ Lawrence, A.S. C.; *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **1969**, 7, 1.

-
- ²¹ Winsor, P. A.; *Chem. Rev.* **1968**, 68, 1.
- ²² Stewart, G. T.; *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **1969**, 7, 75.
- ²³ Stewart, G. T.; *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **1966**, 1, 563.
- ²⁴ Ekwall, P.; Mandell, L.; Fontell, K.; *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **1969**, 8, 157.
- ²⁵ Flautt, T. J.; Lawson, K. D.; *Advan. Chem. Ser.* **1967**, 63, 26.
- ²⁶ Robison, C.; *Trans. Faraday Soc.* **1956**, 52, 571.
- ²⁷ Parry, D. A.; Ellit, A.; *Nature* **1957**, 206, 616.
- ²⁸ Robison, C.; *Mol. Cryst.* **1966**, 1, 467.
- ²⁹ Panar, M.; Phillips, W. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3880.
- ³⁰ We, E.; Miller, W. G. J.; *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 1446.
- ³¹ Luzzati, V.; Mustacchi, H.; Skoloulios, A.; *Disc. Faraday Soc.* **1958**, 25, 43.
- ³² Diehl, P.; Tracey, A. S.; *FEBS Letters* **1975**, 59, 131.
- ³³ Radley, K.; Saupe, A.; *Mol. Phys.* **1978**, 35, 1405.
- ³⁴ Acimis, M.; Reeves, L. W.; *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 1533.
- ³⁵ Forrest, B. J.; Reeves, L. W.; Vist, M. R.; Rodger, C.; Marcondes Helene, M. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 690.
- ³⁶ Alcântara, M. R.: Tese de Doutorado IQ – USP, São Paulo, 1988.
- ³⁷ Alcântara, M. R.; Fernandes, E.G.; *J. Colloid Surface A* **2001**, 177, 75.
- ³⁸ Covell, P. S.; Forrest, B. J.; Vist, M. R.; Rodger, C.; Marcondes Helene, M. E.; *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 176.
- ³⁹ Felipe Junior, O.: Tese de Doutorado IQ – USP, São Paulo, 1995.
- ⁴⁰ Luzzati, V.; Mustacchi, H.; Skoloulios, A.; Husson, F. R.; *Acta Cryst.* **1960**, 13, 660.
- ⁴¹ Luzzati, V.; Mustacchi, H.; Husson, F. R.; *Acta Cryst.* **1960**, 13, 668.
- ⁴² Luzzati, V.; Husson, F. R.; *Acta Cryst.* **1964**, 68, 3504.
- ⁴³ Mc Bain, J. W.; Sierichs, W. C.; *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **1948**, 25, 221.
- ⁴⁴ Ekwall, P.; *in Advanced liquid crystal*; G.H.Brown, Academic Press Ed., London, cap.1, v.1, 1975.
- ⁴⁵ Khetrpal, C. L.; Kunwar, A. C.; Tracey, A. S.; Diehl, P.; *Lyotropic liquid crystals: in NMR-basic principles and progress*; vol. 9; Diehl, P.; Fluck, E.; Kosfeld, R.; Springer-Verlag, New York, 1975.
- ⁴⁶ Ekwall, P.; Mandell, L.; Fontell, K.; *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, 31, 508.

-
- ⁴⁷ Tiddy, G. J. T.; *Faraday* **1972**, *1*, 369.
- ⁴⁸ Forge, A.; Lydon, J. L.; Tiddy, G. J. T.; *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *59*, 186.
- ⁴⁹ Stefan, G.; Quist, Per-Ola; *J. Colloid. Interface Sci.* **1996**, *180*, 564.
- ⁵⁰ Lawson, K. D.; Flautt, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5489.
- ⁵¹ Radley, K.; Reeves, L.W.; *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2998.
- ⁵² Fujiwara, F. Y.; Reeves, L. W.; Suzuki, M.; Vanin, J. A.; In *solution chemistry of surfactants*, vol.1; Mittal, K. L.; Plenum Publishing Corp., New York, p.63, 1979.
- ⁵³ Fujiwara, F. Y.; Reeves, L. W.; *J. Phys.Chem.* **1980**, *84*,653.
- ⁵⁴ Forrest, J. B.; Reeves, L. W.; *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 1.
- ⁵⁵ Amaral, L. Q.; Pimentel, C. F.; Tavares, M. R.; *Acta Cryst.* **1978**, *A34*, S-188.
- ⁵⁶ Amaral, L. Q.; Pimentel, C. F.;Tavares, M. R.; Vanin, J. A.: *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2940.
- ⁵⁷ Charvolin, J.; Levelut, A.; Samulski, E. T.; *J. Phys. Lett.* **1979**, *40*, L-587
- ⁵⁸ Figueiredo Neto, A. M.; Amaral, L. Q.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *74*, 109.
- ⁵⁹ Boidart, M.; Hochapfel, A.; Laurent, M.; *Mol.Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *154*,61.
- ⁶⁰ Hendriks, Y.; Charvolin, J.; Rawiso, M.; Liebert, L.; Holmes, M. C.; *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3991.
- ⁶¹ Hendriks, Y.; Charvolin, J.; *J. Phys.* **1981**, *42*, 1427.
- ⁶² Galerne, Y.; Figueiredo Neto, A. M.; Liebert, L.; *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1852.
- ⁶³ Saupe, A.; Xu, S. Y.; Plumley, S.; Zhu, Y. K.;Photinos, P.; *Physica A* **1991**, *174*, 195.
- ⁶⁴ Henriques, E. F.; Henriques, V.B.; *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8036.
- ⁶⁵ Pinto, A. B. A.; Barbosa, A. A.; Pereira, C. I. F.; Gallardo, H.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *309*, 29.
- ⁶⁶ Amaral, L.Q.; Marcondes Helene, M. E.; *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6094.
- ⁶⁷ Quist, Per-Ola ; *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 623.
- ⁶⁸ Amaral, L. Q.; Santin Filho, O.; Taddei, G.; Vila-Romeu, N.; *Langmuir* **1997**, *13*, 5016.
- ⁶⁹ Teixeira, C.V.; Itri, R.; Amaral, L.Q.; *Langmuir* **1999**,*15*, 936.
- ⁷⁰ Yu, L.J.; Saupe, A.; *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 1000.
- ⁷¹ Furó, I.; Halle, B.; *Phys. Rev.* **1995**, *51*, 466.
- ⁷² Freiser, M. J.; *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *24*, 1041.
- ⁷³ Alben, R.; *Phys. Rev. Lett.* **1973**, *30*, 778.
- ⁷⁴ Bartolino, R.; Chiaranza, T.; Meuti, M.; Compagnoni, R.; *Phys. Rev. A* **1982**, *26*, 1116.

-
- ⁷⁵ Oliveira, E. A.; Liebert, L.; Figueiredo Neto, A. M.; *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 1669.
- ⁷⁶ Ho, C.C.; Goetz, R.J.; El-Aasser, M.S.; *Langmuir* **1991**, *7*, 630.
- ⁷⁷ Amaral, L. Q.; *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 877.
- ⁷⁸ Nesrullajev, A.; Kazanci, N.; *Czechoslovak J. Phys.* **1998**, *48*, 1607.
- ⁷⁹ Figueiredo Neto, A. M.; Galerne, Y.; Levelut, A. M.; Liebert, L.; *J. Phys. Lett.* **1985**, *46*, L-499.
- ⁸⁰ Amaral, L. Q.; Pimentel, C. F.; Tavares, M. R.; *Acta Cryst.* **1978**, *A34*, S-188.
- ⁸¹ Quist, P.O.; Halle, B.; Furó, I.; *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3875.
- ⁸² Formoso, V.; Galerne, Y.; Nicoletta, F. P.; Pepy, G.; Picci, N.; Bartolino, R.; *J. Phys.* **1993**, *3*, C-1, C-271.
- ⁸³ Radley, K.; Reeves, L.W. ; Tracey, A. S.; *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 174.
- ⁸⁴ Chen, D.M.; Fujiwara, F.Y.; Reeves, L.W.; *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 2396.
- ⁸⁵ Yu, L.J.; Saupe, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4879.
- ⁸⁶ Figueiredo Neto, A. M.; Liebert, L.; Galerne, Y.; *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3737.
- ⁸⁷ Carlsson, T.; Leslie, F. M.; *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 325.
- ⁸⁸ Sears, F.W.; Zemansky, M. W.; *Física – eletricidade, magnetismo e tópicos de física moderna*, vol.3, Ao Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro, 1970.
- ⁸⁹ Atkins, P.W.; *Physical chemistry*, 4th Ed., Oxford University Press, cap.22, 1992.
- ⁹⁰ De Gennes, P. G.; *The physics of liquid crystals*, 2nd Ed., Oxford University Press, Oxford, 1995.
- ⁹¹ Priestley, E. B.; Wojtowicz, P. J.; Sheng, P.; *Introduction to liquid crystals*; Plenum Press, New York, 1975.
- ⁹² Leslie, F. M.; Luckhurst, G. R.; Smith, H. P.; *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *13*, 368.
- ⁹³ Rodriguez, C.R.; Chavéz, F.V.; Pusiol, D.J.; Figueiredo Neto, A.M.; *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10809.
- ⁹⁴ Amaral, L. A.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *100*, 85.
- ⁹⁵ Lonsdale, K.; *Proc. Roy. Soc.(London)* **1939**, *A171*, 541.
- ⁹⁶ Custódio, A.R.; Fujiwara, F.Y.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *139*, 321.
- ⁹⁷ Radley, K.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *132*, 245.
- ⁹⁸ Radley, K.; Tracey, A. S.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *182 B*, 177.
- ⁹⁹ Boden, N.; Radley, K.; Holmes, M. C.; *Mol. Phys.* **1981**, *42*, 493.

-
- ¹⁰⁰ Garroway, A. N.; Stalker, D. C.; Manfield, P.; *Polymer* **1975**, *16*, 161.
- ¹⁰¹ Boden, N.; Jakson, P. H.; McMullen, K.; Holmes, M. C.; *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *65*, 476.
- ¹⁰² Boden, N.; Corne, S. A.; Jolly, K. W.; *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4092.
- ¹⁰³ Warnheim, T.; Jonsson, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *125*, 627.
- ¹⁰⁴ Photinos, P.; Xu, S. Y.; Saupe, A.; *Phys. Rev. A* **1990**, *42*, 865.
- ¹⁰⁵ Arabia, G.; Chidichimo, G.; Golemme A.; Ukleja, P.; *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 311.
- ¹⁰⁶ Saupe, A.; Xu, S. Y.; Plumley, S.; Zhu, Y. U.; Photinos, P.; *Physica A* **1991**, *174*, 195.
- ¹⁰⁷ Andrew, E. R.; Scztesniak, E.; *Progr. in Nucl. Magn. Spectr.* **1995**, *28*, 11.
- ¹⁰⁸ Cohen, M. H.; Reif, F.; *Solid State Phys.* **1957**, *5*, 321.
- ¹⁰⁹ Bailey, D.; Buckingham, A. D.; Reeves, L. W.; Tracey, A. S.; *J. Magn. Res.* **1975**, *18*, 344.
- ¹¹⁰ Gil, V. M. S.; Geraldes, C. F. G. C.; *Ressonância magnética nuclear – fundamentos, métodos e aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkia, Lisboa, 1987.
- ¹¹¹ Saupe, A.; *Z. Naturforsch.* **1964**, *19a*, 161.
- ¹¹² Snyder, L.C.; *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 4041.
- ¹¹³ Buckingham, A.D.; *Disc. Faraday Soc.* **1967**, *43*, 205.
- ¹¹⁴ Buckingham, A.D.; McLauchlan, K.A.; *Progr. in Nucl. Magn. Spectr.* **1967**, *2*, 63.
- ¹¹⁵ Rose, M. E.; *Elementary theory of angular momentum*, Chapman and Hall, London, 1967.
- ¹¹⁶ Farrar, T. C.; Becker, E. D.; *Pulse and Fourier transform NMR*, Academic Press, London, 1971.
- ¹¹⁷ Vold, R. L.; Waugh, J. L.; Klein, M. P.; Phelps, D. E.; *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 3831.
- ¹¹⁸ Carrington, A.; McLachlan, A. D.; *Introduction to magnetic resonance*, Harpe and Rom, New York, cap.11, 1967.
- ¹¹⁹ Halle, B.; Wennerstrom, H.; *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 1928.
- ¹²⁰ Lipari, G.; Szabo, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4546.
- ¹²¹ Nery, H.; Soderman, O.; Canet, D.; Walderhaug, H.; Lindman, B.; *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5802.
- ¹²² Belmajdoub, A.; Brondeau, J.; Boudel, J.C.; Canet, D.; *J. Phys. Lett.* **1987**, *140*, 389.

-
- ¹²³ Belmajdoub, A.; Canet, D.; Diter, B.; *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *1*, 426.
- ¹²⁴ Bozonnet-Frenot, M. P.; Marchal, J. P.; Canet, D.; *J. Phys. Chem.* **1987**, *1*, 86.
- ¹²⁵ Lindblom, G.; Lindman, B.; Tiddy, G. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *1*, 2297.
- ¹²⁶ Forrest, B. J.; Reeves, L. W.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1980**, *58*, 233.
- ¹²⁷ Hakala, M. R.; Wong, T. C.; *Langmuir* **1986**, *2*, 83-89.
- ¹²⁸ Quist, P. O.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4976.
- ¹²⁹ Rapp, A.; Ermolaev, K.; Fung, B. M.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1705.
- ¹³⁰ Blinc, R.; *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 1295.
- ¹³¹ Rosevear, F.B.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1954**, *31*, 628.
- ¹³² Saupe, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *58*, 549.
- ¹³³ Nehring, J.; Saupe, A.; *J. Chem. Soc. Faraday II* **1972**, *68*, 1
- ¹³⁴ Brinkman W.F.; Cladis, P.E.; *Physics Today* **1982**, *35*, 48.
- ¹³⁵ Bouligand, Y.; *Phys. Rev.* **1972**, *33*, 525.
- ¹³⁶ Wahlstrom, E.E.; *Cristolografia óptica*, Ao livro técnico, RJ, 1969.
- ¹³⁷ Moroi, Y.; *Micelles: theoretical and applied aspects*; Plenum, New York, Cap. 4, 1992.
- ¹³⁸ Evans, H. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, part I, 579.
- ¹³⁹ Lide, D. R.; *CRC Handbook of chemistry and physics*; CRC, New York, pp. 5-91, 1997-1998.
- ¹⁴⁰ Zana, R.; Yiv, S.; Strazielle, C.; Lianos, P.; *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *80*, 208.
- ¹⁴¹ Selpúlveda, L.; Cortés, J.; *J. Phys. Chem.* **1985**, *85*, 5322.
- ¹⁴² Venable, R. L.; Nauman, R. V.; *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3498.
- ¹⁴³ Lianos, P.; Zana, R.; *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 62.
- ¹⁴⁴ Domínguez, A.; Fernández, A.; González, N.; Iglesias, E.; Montenegro, L.; *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 1227.
- ¹⁴⁵ Burnet, L.J.; Muller, B.H.; *J. Chem. Phys.* **1971**, *20*, 139.
- ¹⁴⁶ Goetz, K.G.; Heckmann, K.; *J. Colloid Interface Sci.* **1958**, *13*, 266.
- ¹⁴⁷ Fujiwara, F.Y.; Reeves, L.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6790.
- ¹⁴⁸ Rizatti, M.R.; Gault, J.D.; *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *110*, 258.
- ¹⁴⁹ Galerne, Y. and Marcerou, J. P.; *Phys. Rev.* **1988**, *51*, 2109.
- ¹⁵⁰ Melnik, G.; Photinos, P.; Saupe, A.; *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4046.

-
- ¹⁵¹ Thieghi, L. T.; Shibli, S. M.; Neto Figueiredo, A. N.; Demitriev, V. P.; Toledano, P.; *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *80*, 3093.
- ¹⁵² Hendriks, Y.; Charvolin, J.; Rawiso, M.; *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 3534.
- ¹⁵³ Griffin, A. C.; Johnson, C.; *Liquid crystals and ordered fluids*, Plenum Press, New York, vol. 4, 1982.
- ¹⁵⁴ Hertel, G.; Hoffmann, H.; *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 1883.
- ¹⁵⁵ Kraftzat, K.; Schmidt, C.; Finkelmann, H.; *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *163*, 190.
- ¹⁵⁶ Chandrasekhar, S.; *Advances in liquid crystals*, Cambridge University Press, London, vol. 1, 1977, 32-40.
- ¹⁵⁷ El-Nokaly, M. A.; Ford, L. D.; Friberg, S. E.; *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *84*, 228.
- ¹⁵⁸ Brown, G. H.; *Advances in liquid crystals*, Academic Press, New York, vol. 6, 1983.
- ¹⁵⁹ Kim, O. K.; Lee, H. S.; Shasshidhar, C.; *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 725.

APÊNDICE

COMPOSIÇÃO E FASES DAS MESOFASES

Neste apêndice estão tabeladas parte das composições das mesofases estudadas neste trabalho.

1. SISTEMA BINÁRIO: TTAB/H₂O.

AMOSTRA	% MASSA TTAB/H ₂ O		% MOLAR TTAB/H ₂ O		mH ₂ O/MT	FASES
S1	37,02	62,98	3,05	96,95	0,6298	I
S2	37,38	62,62	3,19	96,81	0,6262	I + N _C ⁺
S3	37,70	62,30	3,13	96,87	0,6230	I + N _C ⁺
S4	38,18	61,82	3,20	96,80	0,6182	N _C ⁺
S5	38,40	61,60	3,23	96,77	0,6160	N _C ⁺
S6	38,62	61,38	3,26	96,74	0,6138	N _C ⁺
S7	38,70	61,30	3,27	96,73	0,6130	N _C ⁺
S8	38,83	61,17	3,28	96,72	0,6117	N _C ⁺
S9	39,09	60,91	3,32	96,68	0,6091	H + N _C ⁺
S10	39,17	60,83	3,33	96,67	0,6083	H + N _C ⁺
S11	39,33	60,67	3,35	96,65	0,6067	H + N _C ⁺
S12	39,39	60,61	3,36	96,64	0,6061	H + N _C ⁺
S13	39,54	60,46	3,38	96,62	0,6046	H + N _C ⁺
S14	39,77	60,23	3,41	96,59	0,6023	H
S15	40,00	60,00	3,44	96,56	0,6000	H

S16	41,16	58,84	3,61	96,39	0,5884	H
S17	42,30	57,70	3,77	96,23	0,5770	H
S18	43,70	56,30	3,99	96,01	0,5630	H
S19	46,09	53,91	4,37	95,63	0,5391	H
S20	49,96	50,04	5,07	94,93	0,5004	H
S21	53,54	46,46	5,81	94,19	0,4646	H
S22	57,88	42,12	6,85	93,15	0,4212	H
S23	63,60	36,40	8,55	91,45	0,3640	H
S24	72,92	27,08	12,59	87,41	0,2708	H
S25	77,73	22,27	15,74	84,26	0,2227	S

I, isotrópica; N_C^+ , nemática calamítica; H, hexagonal e S, sólido. (mH₂O/MT) é massa da água/massa total.

2. SISTEMA TERNÁRIO: TTAB/NaBr/H₂O.

Am	% MASSA TTAB/NaBr/H ₂ O			% MOLAR TTAB/NaBr/H ₂ O			RM	(mH ₂ O/MT)	FASES
S27	36,14	0,53	63,33	3,00	0,14	96,87	0,0476	0,6333	I
S28	38,10	0,54	61,36	3,21	0,15	96,64	0,0467	0,6136	N _C ⁺
S250	38,63	0,56	60,81	3,29	0,16	96,55	0,0476	0,6081	N _C ⁺
S29	38,67	0,56	60,77	3,30	0,16	96,54	0,0475	0,6076	N _C ⁺
S251	40,89	0,59	58,52	3,60	0,17	96,23	0,0471	0,5852	N _C ⁺
S30	39,50	0,60	59,90	3,40	0,17	96,43	0,0500	0,5900	N _C ⁺
S31	40,92	0,60	58,48	3,61	0,17	96,22	0,0471	0,5849	N _C ⁺
S32	41,82	0,61	57,47	3,73	0,18	96,09	0,0476	0,5757	N _C ⁺
S33	42,54	0,61	56,85	3,84	0,18	95,98	0,0467	0,5685	H+N _C ⁺
S34	44,60	0,63	54,77	4,20	0,19	95,61	0,0462	0,5478	H
S252	40,20	1,75	58,05	3,56	0,50	95,94	0,1420	0,5806	N _C ⁺
S35	35,41	2,02	62,57	2,92	0,55	96,53	0,1868	0,6257	I
S36	39,06	2,24	58,70	3,42	0,64	95,94	0,1872	0,5870	I+N _C ⁺
S37	41,17	2,35	56,48	3,73	0,70	95,57	0,1868	0,5647	N _C ⁺
S38	41,87	2,41	55,72	3,84	0,72	95,44	0,1878	0,5572	N _C ⁺
S39	42,50	2,43	55,07	3,93	0,73	95,34	0,1868	0,5509	N _C ⁺
S253	42,64	2,45	54,91	3,96	0,74	95,30	0,1877	0,5491	N _C ⁺
S254	43,70	2,45	53,80	3,96	0,74	95,30	0,1873	0,5491	N _C ⁺
S40	42,99	2,46	54,55	4,02	0,75	95,23	0,1868	0,5454	N _C ⁺
S41	45,30	2,57	52,13	4,41	0,82	94,77	0,1868	0,5212	H

Am	% MASSA			% MOLAR			RM	(mH ₂ O/MT)	FASES
	TTAB/NaBr/H ₂ O			TTAB/NaBr/H ₂ O					
S42	36,35	3,64	60,01	3,11	1,02	95,87	0,3274	0,6001	I
S43	38,25	3,82	57,93	3,37	1,10	95,53	0,3264	0,5792	I+N _C ⁺
S44	40,42	4,04	55,54	3,70	1,21	95,09	0,3270	0,5554	N _C ⁺
S45	41,06	4,10	54,84	3,80	1,24	94,96	0,3260	0,5485	N _C ⁺
S262	41,70	4,17	54,13	3,91	1,28	94,81	0,3267	0,5414	N _C ⁺
S255	41,32	4,65	54,03	3,88	1,43	94,69	0,3700	0,5400	N _C ⁺
S46	43,60	4,37	52,03	4,23	1,38	94,40	0,3279	0,5203	N _C ⁺
S47	44,32	4,45	51,23	4,36	1,43	94,21	0,3285	0,5122	H+N _C ⁺
S263	41,17	4,65	54,18	3,86	1,50	94,64	0,3902	0,5417	N _C ⁺
S264	40,56	5,85	53,59	3,83	1,80	94,37	0,4716	0,5359	N _C ⁺
S265	40,57	6,46	52,97	3,86	2,01	94,13	0,5205	0,5296	N _C ⁺
S266	40,56	7,00	52,44	3,89	2,33	93,78	0,6010	0,5243	N _C ⁺
S48	35,12	6,53	58,35	3,06	1,85	95,09	0,6077	0,5834	I
S256	36,20	6,75	57,05	3,23	1,97	94,80	0,6102	0,5702	N _C ⁺
S49	37,00	6,90	56,10	3,34	2,03	94,63	0,6080	0,5611	N _C ⁺
S50	39,00	7,23	53,77	3,65	2,21	94,14	0,6063	0,5375	N _C ⁺
S51	39,80	7,40	52,80	3,78	2,31	93,91	0,6080	0,5285	N _C ⁺
S52	40,92	7,62	51,46	3,98	2,43	93,59	0,6090	0,5145	N _C ⁺
S53	41,19	7,67	51,14	4,04	2,46	93,50	0,6089	0,5110	N _C ⁺
S257	41,33	7,70	50,97	4,06	2,47	93,47	0,6087	0,5097	N _C ⁺
S54	41,47	7,71	50,82	4,08	2,48	93,44	0,6076	0,5110	H

Am	% MASSA TTAB/NaBr/H₂O			% MOLAR TTAB/NaBr/H₂O			RM	(mH₂O/MT)	FASES
S55	33,46	7,66	58,88	2,90	2,20	94,90	0,7483	0,5887	I
S56	33,41	8,32	58,27	3,30	2,50	94,20	0,7474	0,5527	N_C⁺
S57	38,50	8,80	52,70	3,70	2,70	96,30	0,7474	0,5270	N_C⁺
S60	39,55	9,02	51,43	3,84	2,86	93,30	0,7461	0,5142	N_C⁺
S61	40,68	9,31	50,01	4,04	3,03	92,93	0,7483	0,5002	H
S62	32,63	9,32	58,05	2,84	2,66	94,90	0,9342	0,5804	I
S63	35,63	10,18	54,19	3,29	3,08	93,63	0,9342	0,5419	N_C⁺
S64	37,66	10,78	51,56	3,63	3,40	92,97	0,9356	0,5156	N_C⁺
S65	38,15	10,90	50,95	3,72	3,47	92,81	0,9346	0,5095	H+N_C⁺
S66	39,23	11,21	49,56	3,92	3,66	92,42	0,9342	0,4955	H
S258	36,40	11,40	52,20	3,48	3,57	92,95	1,0274	0,5214	N_C⁺
S67	30,19	12,08	57,73	2,63	3,44	93,93	1,3087	0,5772	I
S68	31,75	12,68	55,57	2,86	3,73	93,41	1,3064	0,5556	N_C⁺
S69	34,34	13,72	51,94	3,27	4,27	92,46	1,3063	0,5194	N_C⁺
S259	35,27	14,12	50,61	3,43	4,50	92,07	1,3104	0,5064	N_C⁺
S260	35,45	14,17	50,38	3,47	4,53	92,00	1,3073	0,5038	N_C⁺
S70	36,10	14,45	49,45	3,58	4,70	91,72	1,3088	0,4945	N_C⁺
S71	37,04	14,81	48,15	3,76	4,92	91,32	1,3077	0,4815	N_C⁺
S72	37,70	15,10	47,20	3,90	5,08	91,02	1,3077	0,4725	H+N_C⁺

Am	% MASSA TTAB/NaBr/H ₂ O			% MOLAR TTAB/NaBr/H ₂ O			RM	(mH ₂ O/MT)	FASES
S73	29,34	14,68	55,98	2,61	4,27	93,12	1,6358	0,5597	I
S78	30,72	15,34	53,94	2,82	4,61	92,57	1,6330	0,5393	I+N _C ⁺
S79	33,88	16,94	49,18	3,36	5,50	91,14	1,6351	0,4917	N _C ⁺
S80	34,62	17,38	48,00	3,50	5,72	90,78	1,6345	0,4807	N _C ⁺
S81	34,75	17,38	47,87	3,52	5,76	90,72	1,6356	0,4786	N _C ⁺
S82	36,22	18,12	45,66	3,82	6,24	89,94	1,6358	0,4565	S+I
S261	30,59	17,35	52,06	2,89	5,35	91,76	1,8547	0,5206	N _C ⁺
S83	31,43	17,95	50,62	3,03	5,66	91,31	1,8674	0,4647	I+N _C ⁺
S84	33,16	18,96	47,88	3,35	6,26	90,39	1,8693	0,4788	N _C ⁺
S85	34,06	19,46	46,48	3,53	6,59	89,88	1,8684	0,4647	S+I
S90	37,30	3,78	58,92	3,24	1,07	95,69	0,3299	0,5892	N _C ⁺

I, isotrópica; N_C⁺, nemática calamítica; H, hexagonal e S, sólido. Am – Amostra. RM (NaBr/TTAB), é a razão molar e (mH₂O/MT) é massa da água/massa total.

Am	% MASSA	% MOLAR	RM (mH ₂ O/MT)		F
	TTAB/TTABd/NaBr/H ₂ O	TTAB/TTABd/NaBr/H ₂ O			
S86	41,56/ 1,23/ 4,27/ 52,94	3,97/ 0,12/ 1,34/ 94,57	0,33	0,53	N _C ⁺
S87	38,98/ 2,01/ 2,35/ 56,66	3,52/ 0,18/ 0,69/ 95,61	0,19	0,57	N _C ⁺
S88	42,27/ 0,30/ 2,41/ 55,02	3,92/ 0,022/ 0,74/ 95,32	0,20	0,55	N _C ⁺
S89	40,03/ 0,32/ 3,99/ 55,66	3,71/ 0,02/ 1,23/ 95,04	0,33	0,56	N _C ⁺
S237	39,84/ 1,89/ 0,62/ 57,65	3,55/ 0,16/ 0,18/ 96,11	0,05	0,58	N _C ⁺
S238	39,53/ 2,20/ 0,83/ 57,44	3,54/ 0,19/ 0,24/ 96,03	0,07	0, 57	N _C ⁺
S239	42,26/ 0,88/ 0,61/ 56,25	3,85/ 0,08/ 0,18/ 95,89	0,05	0,56	N _C ⁺
S240	39,32/ 3,57/ 4,11/ 53,00	3,76/ 0,33/ 1,28/ 94,63	0,31	0,53	N _C ⁺
S241	43,06/ 1,16/ 0,64/ 55,14	4,00/ 0,10/ 0,20/ 95,70	0,05	0,55	H

N_C⁺, nemática calamítica; H, hexagonal. Am – amostra. F – fase. RM (NaBr/TTAB), é a razão molar e (mH₂O/MT) é massa da água/massa total.

3. SISTEMA TERNÁRIO: TTAB/n-DeOH/H₂O.

Am	% MASSA TTAB/ n-DeOH/ H ₂ O	% MOLAR TTAB/ n-DeOH/ H ₂ O	RM	(mH ₂ O/MT)	FASE
S91	35,80/0,20/64,00	2,91/0,04/97,05	0,0180	0,6399	I
S92	36,51/0,21/63,28	3,00/0,04/96,96	0,0122	0,6329	N _C ⁺
S93	37,30/0,27/62,43	3,10/0,05/96,85	0,0155	0,6245	N _C ⁺
S94	37,65/0,22/62,13	3,14/0,04/96,82	0,0120	0,6216	N _C ⁺
S95	38,10/0,22/61,68	3,20/0,04/96,76	0,0124	0,6170	N _C ⁺
S96	38,43/0,24/61,33	3,24/0,04/96,72	0,0134	0,6133	H+N _C ⁺
S97	33,98/0,50/65,52	2,70/0,08/97,22	0,0475	0,6552	I
S98	35,69/0,51/63,80	2,90/0,09/97,01	0,0304	0,6379	N _C ⁺
S99	36,57/0,56/62,87	3,02/0,10/96,88	0,0328	0,6287	N _C ⁺
S100	37,63/0,54/61,83	3,15/0,10/96,75	0,0304	0,6183	H+N _C ⁺
S101	38,62/0,56/60,82	3,28//0,10/96,62	0,0307	0,6083	H
S102	29,77/1,70/68,53	2,27/0,28/97,45	0,1214	0,6853	I
S103	31,23/1,79/66,98	2,43/0,30/97,27	0,1215	0,6698	I+N _C ⁺
S104	32,67/1,88/65,45	2,59/0,32/97,09	0,1221	0,6546	N _C ⁺
S105	34,20/1,94/63,86	2,78/0,34/96,88	0,1214	0,6385	N _C ⁺
S106	36,07/2,06/61,87	3,01/0,37/96,62	0,1214	0,6187	H
S107	33,64/2,07/64,29	2,71/0,35/96,94	0,1308	0,6429	N _C ⁺
S108	34,03/2,61/63,36	2,78/0,45/96,77	0,1630	0,6336	N _C ⁺
S109	33,52/2,93/63,55	2,73/0,51/96,76	0,1858	0,6355	N _C ⁺

Am	% MASSA TTAB/ n-DeOH/ H ₂ O	% MOLAR TTAB/ n-DeOH/ H ₂ O	RM	(mH ₂ O/MT)	FASE
S110	30,26/3,03/66,71	2,36/0,50/97,14	0,2125	0,6671	I
S111	31,28/3,13/65,59	2,48/0,53/96,99	0,2125	0,6558	I+N _C ⁺
S112	32,82/3,29/63,89	2,66/0,57/96,77	0,2128	0,6389	N _C ⁺
S113	35,03/3,56/61,40	2,94/0,64/96,42	0,2161	0,6140	N _C ⁺
S114	35,49/3,56/60,95	3,00/0,64/96,36	0,2134	0,6093	N _C ⁺
S115	35,51/3,56/60,93	3,00/0,64/93,36	0,2131	0,6092	N _C ⁺
S116	35,88/3,61/60,51	3,06/0,65/96,29	0,2136	0,6050	N _C ⁺
S117	36,46/3,70/59,84	3,14/0,68/96,18	0,2158	0,5983	N _C ⁺
S118	36,59/3,73/59,68	3,16/0,68/96,16	0,2163	0,5967	H+N _C ⁺
S119	37,43/3,73/58,84	3,27/0,69/96,04	0,2119	0,5883	H
S598	59,72/5,95/34,33	8,37/1,77/89,86	0,2118	0,3432	H
S567	71,81/7,29/20,90	15,02/3,24/81,74	0,2156	0,2090	L
S121	32,76/3,60/63,64	2,66/0,63/96,71	0,2337	0,6364	I
S122	36,29/4,00/59,71	3,13/0,73/96,14	0,2334	0,5971	N _C ⁺
S123	34,64/3,81/61,55	2,90/0,68/96,42	0,2340	0,6155	N _C ⁺
S124	39,27/4,33/56,40	3,84/0,90/95,26	0,2340	0,5640	H+N _C ⁺
S125	38,42/4,50/57,08	3,45/0,86/95,69	0,2493	0,5707	N _C ⁺
S126	36,13/4,43/59,44	3,12/0,81/96,07	0,2604	0,5943	I
S127	38,09/4,68/57,23	3,41/0,89/95,70	0,2611	0,5722	N _C ⁺
S128	38,26/4,70/57,04	3,43/0,90/95,67	0,2611	0,5703	N _C ⁺
S129	39,14/4,81/56,05	3,57/0,93/95,50	0,2611	0,5605	N _C ⁺
S130	40,32/4,95/54,73	3,80/0,98/95,22	0,2611	0,5472	H+N _C ⁺

Am	% MASSA TTAB/ n-DeOH/ H ₂ O	% MOLAR TTAB/ n-DeOH/ H ₂ O	RM	(mH ₂ O/MT)	FASE
S133	37,00/4,80/58,20	3,25/0,90/95,85	0,2747	0,5826	I
S134	38,01/4,72/57,27	3,40/0,90/95,70	0,2641	0,5726	N _{BX} ⁺
S135	38,00/4,90/57,10	3,41/0,93/95,66	0,2729	0,5711	N _{BX} ⁺
S136	37,84/4,90/57,26	3,40/0,93/95,66	0,2750	0,5726	N _{BX} ⁺
S137	39,10/5,10/55,80	3,60/0,98/95,42	0,2750	0,5586	N _{BX} ⁺
S138	40,21/5,20/54,59	3,75/1,03/95,22	0,2744	0,5459	N _C ⁺
S767	40,23/5,35/54,42	3,76/1,08/95,16	0,2824	0,5443	N _C ⁺
S139	41,13/5,32/53,55	3,91/1,10/94,99	0,2750	0,5354	N _C ⁺
S140	41,30/5,36/53,34	3,93/1,10/94,97	0,2761	0,5335	N _C ⁺
S141	41,84/5,41/52,75	4,03/1,10/94,87	0,2750	0,5274	N _C ⁺
S143	43,99/5,70/50,31	4,42/1,21/94,37	0,2753	0,5198	H+N _{BX} ⁺
S144	38,03/4,80/57,17	3,41/0,91/95,68	0,2680	0,5716	I+N _{BX} ⁺
S146	39,74/5,32/54,94	3,70/1,05/95,25	0,2844	0,5494	N _{BX} ⁺
S763	39,90/5,31/54,79	3,71/1,05/95,24	0,2835	0,5478	N _{BX} ⁺
S764	39,91/5,33/54,76	3,71/1,05/95,24	0,2735	0,5476	N _{BX} ⁺
S765	39,91/5,35/54,74	3,71/1,06/95,23	0,2849	0,5474	N _{BX} ⁺
S766	40,04/5,35/54,61	3,74/1,06/95,2	0,2842	0,5460	N _{BX} ⁺
S147	40,00/5,34/54,66	3,73/1,06/95,21	0,2834	0,5465	N _{BX} ⁺
S148	42,85/5,76/51,39	4,22/1,20/94,58	0,2854	0,5139	N _C ⁺ +N _{BX} ⁻
S149	40,91/5,41/53,68	3,90/1,08/95,02	0,2808	0,5368	N _{BX} ⁺
S150	41,30/5,50/53,20	3,94/1,11/94,95	0,2830	0,5325	N _{BX} ⁺
S151	36,00/4,82/59,18	3,12/0,90/95,98	0,2844	0,5918	I

Am	% MASSA TTAB/ n-DeOH/ H ₂ O	% MOLAR TTAB/ n-DeOH/ H ₂ O	RM	(mH ₂ O/MT)	FASE
S152	37,60/5,02/57,38	3,35/0,95/95,70	0,2838	0,5742	N _{BX} ⁺
S153	38,93/5,21/55,86	3,56/1,01/95,43	0,2841	0,5586	N _{BX} ⁺
S154	41,33/5,53/53,14	3,95/1,12/94,93	0,2841	0,5314	N _{BX} ⁻
S155	42,29/5,65/52,06	4,12/1,20/94,68	0,2838	0,5206	N _{BX} ⁻
S720	40,97/5,74/53,29	3,90/1,16/94,94	0,3000	0,5329	N _{BX} ⁻
S156	35,62/4,75/59,63	3,10/0,87/96,03	0,2835	0,5962	I
S157	42,57/5,70/51,73	4,33/1,23/94,44	0,2844	0,5173	N _{BX} ⁺ N _{BX} ⁻
S158	37,53/5,03/57,44	3,35/0,95/95,70	0,2850	0,5743	N _{BX} ⁻
S159	35,83/4,86/59,31	3,10/0,90/96,00	0,2884	0,5930	I
S160	36,86/5,10/58,04	3,25/0,96/95,79	0,2936	0,5804	N _D ⁻
S161	37,31/5,07/57,62	3,32/0,96/95,72	0,2886	0,5762	N _D ⁻
S162	37,80/5,14/57,06	3,40/0,98/95,62	0,2891	0,5706	N _{BX} ⁺ N _D ⁻
S163	38,88/5,28/55,84	3,55/1,02/95,43	0,2884	0,5585	N _{BX} ⁺ N _D ⁻
S164	40,00/5,42/54,58	3,73/1,10/95,17	0,2881	0,5452	N _{BX} ⁺ N _{BX} ⁻
S165	42,44/5,80/51,76	3,92/1,14/94,94	0,2829	0,5505	N _{BX} ⁻
S166	42,30/5,80/51,90	4,12/1,20/94,68	0,2898	0,5195	N _{BX} ⁻
S167	42,45/5,80/51,75	4,15/1,20/94,65	0,2881	0,5195	N _{BX} ⁻
S168	42,63/5,80/51,57	4,18/1,21/94,61	0,2884	0,5158	N _C ⁺ N _{BX} ⁻
S169	42,04/5,57/52,39	4,07/1,15/94,78	0,2818	0,5238	N _C ⁺ N _{BX} ⁻
S170	42,26/5,60/52,14	4,11/1,16/94,73	0,2817	0,5214	N _C ⁺ N _{BX} ⁻
S171	42,26/5,63/52,11	4,11/1,20/94,69	0,2833	0,5209	N _{BX} ⁻
S172	42,26/5,63/52,12	4,11/1,20/94,69	0,2833	0,5208	N _{BX} ⁻

Am	% MASSA TTAB/ n-DeOH/ H ₂ O	% MOLAR TTAB/ n-DeOH/ H ₂ O	RM	(mH ₂ O/MT)	FASE
S174	41,04/5,72/53,24	3,92/1,20/94,88	0,2960	0,5323	N _{BX} ⁻
S175	41,10/5,73/53,17	3,92/1,20/94,88	0,2964	0,5317	N _{BX} ⁻
S178	41,20/5,60/53,20	3,93/1,13/94,94	0,2878	0,5325	N _{BX} ⁻
S176	42,21/5,94/51,85	4,12/1,23/94,65	0,2988	0,5185	N _{BX} ⁻
S177	42,36/5,94/51,70	4,15/1,24/94,61	0,2981	0,5160	N _{BX} ⁻
S732	37,80/5,30/56,90	3,80/1,13/95,07	0,2980	0,5100	N _{BX} ⁻
S181	33,42/4,76/61,82	2,80/0,84/96,36	0,3027	0,6182	I
S182	35,00/5,00/60,00	3,00/0,91/96,09	0,3029	0,6001	N _D ⁻
S183	36,76/5,23/58,01	3,25/0,98/95,77	0,3424	0,5801	N _D ⁻
S184	38,74/5,51/55,75	3,55/1,07/95,38	0,3024	0,5575	N _D ⁻
S185	38,56/5,82/55,62	3,54/1,13/95,33	0,3206	0,5562	N _D ⁻
S734	39,79/6,00/54,21	3,73/1,20/95,07	0,3200	0,5422	N _D ⁻
S735	41,71/6,30/51,99	4,06/1,30/94,64	0,3200	0,5200	N _D ⁻
S191	42,19/6,00/51,81	4,12/1,25/94,63	0,3023	0,5181	N _{BX} ⁻
S192	42,18/6,01/51,81	4,12/1,25/94,63	0,3029	0,5181	N _{BX} ⁻
S193	42,50/6,08/51,42	4,18/1,30/94,52	0,3042	0,5141	N _{BX} ⁻
S194	43,57/6,21/50,22	4,40/1,33/94,27	0,3026	0,5022	N _{BX} ⁻
S195	46,38/6,60/47,02	4,94/1,50/93,56	0,3023	0,4700	L
S196	26,77/4,40/68,83	2,02/0,71/97,27	0,3492	0,6883	N _D ⁻
S197	30,96/5,08/63,96	2,50/0,87/96,63	0,3488	0,6395	N _D ⁻
S198	32,04/5,27/62,69	2,64/0,92/96,44	0,3494	0,6269	N _D ⁻
S199	33,41/5,50/61,09	2,81/0,98/96,21	0,3491	0,6110	N _D ⁻
S200	34,72/5,70/59,58	3,00/1,04/95,96	0,3491	0,5958	N _D ⁻

Am	% MASSA TTAB/ n-DeOH/ H ₂ O	% MOLAR TTAB/ n-DeOH/ H ₂ O	RM	(mH ₂ O/MT)	FASE
S201	36,22/5,95/57,83	3,21/1,12/95,67	0,3488	0,5783	N _D ⁻
S202	37,65/6,20/56,15	3,42/1,20/94,58	0,3485	0,5617	N _D ⁻
S203	39,70/6,51/53,79	3,75/1,31/94,94	0,3495	0,5378	N _D ⁻
S204	40,78/6,70/52,52	3,94/1,40/94,66	0,3485	0,5378	N _D ⁻
S233	42,25/6,74/51,01	4,18/1,42/94,40	0,3400	0,5100	N _D ⁻
S205	43,22/7,11/49,67	4,40/1,53/94,07	0,3491	0,4967	L
S206	30,65/5,50/63,85	2,50/0,95/96,55	0,3813	0,6385	N _D ⁻
S207	32,82/5,90/61,28	2,80/1,05/96,15	0,3813	0,6129	L
S208	36,20/6,51/57,29	3,23/1,23/95,54	0,3825	0,5730	L
S209	37,25/6,68/56,07	3,40/1,30/95,30	0,3810	0,5606	L
S210	38,10/6,84/55,02	3,53/1,35/95,12	0,3813	0,5501	L
S211	40,39/7,22/52,39	3,90/1,50/94,60	0,3813	0,5501	L
S212	18,51/3,52/77,97	1,25/0,50/98,25	0,4036	0,7796	I
S213	20,92/3,98/75,10	1,46/0,60/97,94	0,4046	0,7509	N _D ⁻
S214	23,05/4,38/72,57	1,66/0,70/97,64	0,4040	0,7257	N _D ⁻
S215	25,41/4,84/69,75	1,90/0,80/97,30	0,4046	0,6975	N _D ⁻
S216	30,66/5,85/63,49	2,50/1,01/96,49	0,4046	0,6348	L
S217	31,89/6,08/62,03	2,65/1,10/96,25	0,4046	0,6203	L
S218	32,84/6,25/60,91	2,80/1,12/96,08	0,4043	0,6091	L
S219	36,00/6,84/57,16	3,22/1,30/95,48	0,4037	0,5715	L
S220	18,20/3,65/78,15	1,22/0,52/98,26	0,4258	0,7816	L

S221	20,86/4,20/74,94	1,50/0,62/97,88	0,4261	0,7495	L
S222	25,53/5,13/69,34	1,92/0,82/97,26	0,4268	0,6934	L
S223	28,63/5,75/65,62	2,26/1,00/96,74	0,4271	0,6561	L
S224	30,00/6,00/64,00	2,40/1,03/96,57	0,4264	0,6412	L

I, isotrópica; N_C^+ , nemática calamítica; N_D^- , nemática discótica; N_{BX}^+ , nemática biaxial positiva; N_{BX}^- , nemática biaxial negativa; H, mesofase hexagonal e L, mesofase lamelar. Am - amostra. RM - razão molar (n-DeOH/TTAB). (mH₂O/MT) massa da água/massa total e F – fase.

Am	% MASSA	% MOLAR			
	TTAB/TTABd/n-DeOH/H ₂ O	TTAB/TTABd/n-DeOH/H ₂ O	RM	(mH ₂ O/MT)	F
S225	31,20/2,38/1,85/64,57	2,51/0,19/0,32/96,98	0,1171	0,6457	N _C ⁺
S226	31,15/2,50/2,05/64,30	2,51/0,20/0,35/96,94	0,1307	0,6427	N _C ⁺
S227	30,92/2,69/2,56/63,83	2,51/0,21/0,44/96,84	0,1621	0,6383	N _C ⁺
S228	33,48/2,00/3,54/60,98	2,83/0,16/0,64/96,37	0,2124	0,6096	N _C ⁺
S229	39,27/1,21/0,03/59,49	3,72/0,11/1,17/95,00	0,3052	0,5369	N _C ⁺
S230	41,57/2,61/7,05/48,77	4,28/0,26/1,54/93,92	0,3398	0,4900	L
S231	30,58/1,25/5,20/62,97	2,51/0,10/0,91/96,48	0,3476	0,6297	N _D ⁻
S232	29,60/1,37/5,10/63,93	2,38/0,11/0,87/96,64	0,3488	0,6397	N _D ⁻
S234	41,90/1,33/6,91/49,86	4,23/0,13/1,48/94,16	0,3398	0,5000	N _D ⁻
S235	43,43/1,32/7,21/48,04	4,53/0,13/1,60/93,74	0,3429	0,4800	L
S243	58,67/1,67/11,66/28,00	9,64/0,27/4,07/86,02	0,4107	0,2800	L
S242	39,08/1,05/0,58/59,29	3,40/0,09/0,11/96,40	0,0310	0,5928	H

N_C⁺, nemática calamítica; N_D⁻, nemática discótica; H, mesofase hexagonal e L, mesofase lamelar. Am – amostra. RM – razão molar [n-DeOH]/[TTAB]. (mH₂O/MT) - massa da água/massa total e F – fase.

4. SISTEMA TERNÁRIO: TTAB/NaCl/H₂O.

Am	% MASSA TTAB/ NaCl/ H₂O	% MOLAR TTAB/ NaCl/ H₂O	RM	(mH₂O/MT)	FASE
S244	40,77/4,07/55,16	3,73/2,14/94,13	0,58	0,55	N_C⁺

5. SISTEMA TERNÁRIO: TTAB/NaOH/H₂O.

Am	% MASSA TTAB/ NaOH/H₂O	% MOLAR TTAB/NaOH/H₂O	RM	(mH₂O/MT)	FASE
S245	41,40/1,76/56,84	3,72/1,32/94,96	0,36	0,57	N_C⁺
S246	40,27/4,05/55,68	3,62/3,06/93,32	0,85	0,56	N_C⁺

6. SISTEMA TERNÁRIO: TTAB/HCl/H₂O.

Am	% MASSA TTAB/HCl/ H ₂ O	% MOLAR TTAB/ HCl/ H ₂ O	RM	(mH ₂ O/MT)	FASE
S247	42,37/1,59/56,04	3,85/1,32/94,83	0,34	0,56	N _C ⁺
S248	40,86/1,81/57,33	3,63/1,48/94,89	0,41	0,58	N _C ⁺
S249	36,52/1,93/61,55	3,04/1,48/95,48	0,41	0,62	N _C ⁺
S250	49,67/0,74/49,59	5,02/0,70/94,28	0,14	0,50	N _C ⁺
S251	38,12/0,001/61,879	3,20/0,012/96,788	0,004	0,62	N _C ⁺

Obs. As amostras S247, S248, S249, S250 e S251 foram preparadas a partir de 0,0705g de solução de HCl 12M; 0,013g de solução de HCl 0,9944M; 1,2154g de solução de HCl 0,9944M; 0,7105g de solução de HCl 0,4774M e 1,1366g de solução de HCl $5,7288 \cdot 10^{-4}$ M, respectivamente.