



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ  
*PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA*

---

**Eduardo Hluchow**

***MEDIDAS DE DENSIDADE E COEFICIENTE DE  
EXPANSÃO TÉRMICA NAS FASES ESMÉTICA C,  
NEMÁTICA ANÔMALA E ISOTRÓPICA.***

Dissertação de mestrado apresentada à  
Universidade Estadual de Maringá, para a  
obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Antonio J. Palangana

---

Maringá-PR., Junho de 2005.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b> .....	1
1.1	Sólidos Cristalinos.....	1
1.2	Líquidos Isotrópicos.....	2
1.3	Mesofases Líquido-Cristalinas.....	3
1.4	Cristais Líquidos Termotrópicos.....	4
1.5	Cristais Líquidos Liotrópicos.....	7
1.6	Objetivos.....	9
<b>2</b>	<b>Fundamentos Teóricos</b> .....	10
2.1	Transições de Fases.....	10
2.2	Coeficiente de Expansão Térmica ( $\beta$ ) e Capacidade Calorífica ( $C_p$ ).....	13
2.3	Parâmetro de Ordem Orientacional.....	14
2.4	Modelo teórico para transições nemáticas anômalas.....	16
<b>3</b>	<b>Procedimento Experimental</b> .....	25
3.1	Purificação das Amostras.....	25
3.1.1	Material Utilizado.....	26
3.1.2	Reagente Utilizado.....	26
3.1.3	Amostras Utilizadas.....	26
3.1.4	Procedimento de Purificação das Amostras.....	27
3.2	Microscopia Óptica de Luz Polarizada.....	28
3.3	Densimetria.....	29
3.3.1	Especificações Técnicas dos Aparelhos Utilizados.....	30
3.3.2	Preenchimento do Porta Amostra do Densímetro.....	33
3.3.3	Variação de Temperatura e Leitura dos Dados.....	34
3.4	Calorimetria.....	34
3.4.1	Especificações Técnicas do Calorímetro.....	35

<b>4 Resultados Experimentais e Discussão</b> .....	36
4.1 Densimetria - (7OBAC).....	37
4.1.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada - (7OBAC).....	41
4.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) - (7OBAC).....	43
4.1.3 Coeficiente de Expansão Térmica ( $\beta$ ) - (7OBAC).....	46
4.2 Densimetria - (8OBAC).....	48
4.2.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada - (8OBAC).....	50
4.2.2 Coeficiente de Expansão Térmica ( $\beta$ ) - (8OBAC).....	52
4.2.3 Superposição dos Gráficos do Coeficiente de Expansão Térmica ( $\beta$ ).....	53
4.3 Tabela de Resultados das medidas de densidade.....	55
<b>5 Conclusão</b> .....	57
<b>Referências Bibliográficas</b> .....	59

# Agradecimentos

Manifesto aqui os mais sinceros agradecimentos a todos que colaboram direta e indiretamente na realização deste trabalho:

Em especial ao professor Dr. Antonio José Palangana pela amizade, oportunidade de orientação, pelo tempo dedicado e paciência durante a realização deste trabalho, pelo jeito amigável com que sempre me recebeu.

Ao professor Perseu Ângelo Santoro pela amizade, paciência e toda ajuda que me prestou em todos os momentos.

Aos colegas do Laboratório de cristal líquido: Anderson, Ricardo, Manoel, Ivan, Newler e Hédio pela amizade, auxílio e companheirismo durante a realização das medidas.

A todos meus amigos pelo incentivo e motivação; em especial, ao Vanderlei que contribuiu com os conhecimentos de informática.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá.

Ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá que contribuiu permitindo a utilização do calorímetro; em especial, a Antonio Frimmel pela realização das medidas.

Aos órgãos de apoio financeiro CAPES e CNPq.

A todos meus familiares; em especial a meus pais Mikolay e Maria, ao meu irmão Ricardo, e a minha querida esposa pelo incessante apoio para alcançar mais essa conquista.

# Resumo

O presente trabalho estuda o comportamento térmico da densidade de sistemas líquidos cristalinos termotrópicos que exibem comportamentos anômalos. O objetivo se concentrou na tentativa de detectar a possível existência da transição de fase nemática(1)-nemática(2) ( $N_1 - N_2$ ), nos compostos da classe dos ácidos 4-n-heptyloxybenzoic (*7OBAC*) e 4-n-octyloxybenzoic (*8OBAC*), por meio da técnica de densimetria. Vale ressaltar que, além desta, outras técnicas experimentais foram utilizadas na investigação destes sistemas, tais como: microscopia óptica de luz polarizada e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados das medidas de densidade mostraram a existência de uma suave transição nos dois sistemas investigados, indicando ser possivelmente a transição  $N_1 - N_2$ . Além disso, fomos surpreendidos por um comportamento anômalo da densidade no domínio da fase esmética, exibido no sistema (*7OBAC*). Para interpretar os resultados, consideramos o fato de que as concentrações relativas dos diferentes constituintes que formam a fase (dímeros fechados, dímeros abertos e monômeros) podem influenciar o comportamento atípico exibido pelos sistemas. Um modelo teórico existente na literatura, que considera o parâmetro de ordem escalar da fase como função da concentração de dímeros fechados, dímeros abertos e monômeros, também é discutido. A partir dos dados da densidade, calculamos o coeficiente de expansão térmica e confrontamos os resultados entre as duas amostras investigadas.

# Abstract

In this work was the thermal behavior of the density of thermotropic liquid crystal systems, which show abnormal behaviors, was studied. The objective was aimed at trying to detect the possible existence of the nematic(1)-nematic(2) phase ( $N_1 - N_2$ ) transition in the compounds from the 4-n-heptyloxybenzoic (7OBAC) and 4-n-octyloxybenzoic (8OBAC) acid class through densimetry technique. However, besides this technique, other experimental techniques were used to investigate these systems, such as: optic microscopy of polarized light and differential scanner calorimeter (DSC).

The density measure results showed the existence of a smooth transition in both systems investigated indicating the possibility of a  $N_1$ - $N_2$  transition. Also, we were surprised by an anomalous density behavior in the smetic phase domain, shown in the system (7OBAC).

To interpret the results, we considered the fact that the relative concentrations of different constituents forming the phase (closed dimmers, opened dimmers and monomers) can have an influence in the abnormal behavior shown by the systems. A theoretical model existent in literature which considers the phase scale order parameter as a function of concentration of closed dimmers, opened dimmers and monomers was also discussed. From the density data we calculated the coefficient of thermal expansion and compared the results from the two investigated samples.

# **1- Introdução**

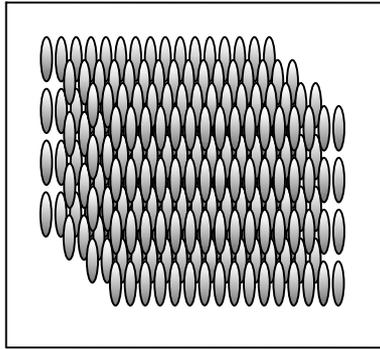
Historicamente, a denominação “Cristais Líquidos” está associada às substâncias que apresentam fases intermediárias a temperaturas bem definidas. Tais fases se caracterizam por exibir, simultaneamente, a fluidez de um líquido isotrópico, coexistindo com as características de cristais como ordenamento molecular.

A descoberta destas fases intermediárias teve início em 1888, com o austríaco Friedrich Reinitzer [1], que, analisando a estrutura de alguns compostos orgânicos, notou que o Benzoato de Colesterila apresentava dois pontos de fusão, sendo o primeiro a 145,5°C, no qual o composto tornava-se um fluido de aparência turva não apresentando um ponto nítido de fusão e tornando-se transparente, quando atingia à temperatura de 178,5°C. Essa descoberta deu início a um novo campo de estudos, como o do físico alemão, Otto Lehmann [2], em 1889, quando, por meio de uma série de estudos utilizando compostos orgânicos, verificou que muitos deles apresentavam comportamentos semelhantes aos já observados por Reinitzer, reconhecendo o fato de que muitas substâncias orgânicas apresentam fases intermediárias entre a fase sólida e a fase líquida. Assim, Lehmann denominou estas substâncias de cristais líquidos. Em 1922, G. Friedel [3] propôs o termo *fases mesomórficas* ou *mesofases* para designar este novo estado da matéria.

## **1.1 Sólidos Cristalinos**

Sólidos cristalinos são materiais que apresentam ordenamento tridimensional de suas moléculas, bem característico de uma rede cristalina (Fig. 1.1). Eles exibem ordem de longo alcance translacional, orientacional e rotacional, podendo alguns apresentar anisotropia óptica ou birrefringência.

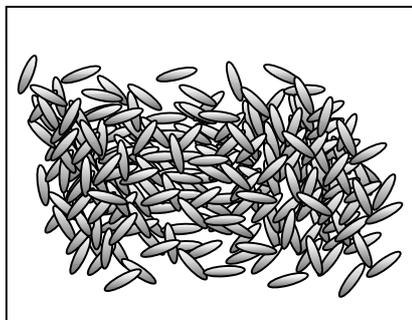
Um exemplo de material que apresenta as propriedades de uma rede cristalina com exceção da birrefringência, é o gelo.



**Figura 1.1:** Representação estrutural de um sólido cristalino.

## **1.2 Líquidos Isotrópicos**

Líquidos isotrópicos são substâncias líquidas, nas quais as moléculas constituintes não exibem ordem posicional de longo alcance, orientacional e rotacional em nenhuma direção do espaço, ou seja, as moléculas estão distribuídas aleatoriamente num volume qualquer (Fig. 1.2). Como exemplo, temos a água, que, na fase líquida, apresenta estas características. Curiosamente, o vidro, apesar de ter aparência de um sólido, exibe uma estrutura molecular desordenada semelhante a água, por isso, o vidro é considerado como um tipo de substância líquida que apresenta grande viscosidade, motivo pelo qual não apresenta fluidez perceptível num curto intervalo de tempo.



**Figura 1.2:** Representação estrutural de uma substância líquida isotrópica.

## 1.3 Mesofases Líquido-Cristalinas

Mesofases são fases, nas quais o grau de ordenamento das moléculas encontra-se entre aquele de um sólido cristalino e aquele de um líquido isotrópico. Nas mesofases dos cristais líquidos as moléculas podem apresentar considerável ordem rotacional<sup>1</sup> e, em alguns casos, ordem translacional<sup>2</sup>. Todas as *mesofases fluidas ordenadas*, no entanto, apresentam ordem orientacional<sup>3</sup>, pelo menos em uma direção do espaço. Já nas *mesofases cristalinas desordenadas* (cristais plásticos) estes apresentam uma rede cristalina tridimensional, considerável desordem rotacional.

Assim, substâncias líquidas que apresentam um estado intermediário entre o sólido cristalino e o líquido amorfo são fortemente anisotrópicas em algumas de suas propriedades, tais como: anisotropia óptica e birrefringência, exibindo padrões característicos quando colocados entre dois polarizadores lineares de eixos perpendiculares.

As propriedades líquido-cristalinas são exibidas por um grande número de compostos orgânicos como: ácidos carboxílicos, ésteres de colesterol, também alguns polímeros e sistemas biológicos [4]. A aplicação dos cristais líquidos vem sendo utilizada na fabricação de *displays* de computadores e de aparelhos de televisão, que estão se tornando cada vez mais comum, assim como os *displays* de relógios e calculadoras, que já se tornaram bem familiares. De maneira geral, os *cristais líquidos* se dividem em dois grandes grupos, de acordo com os parâmetros mais relevantes nas transições de fase: os **termotrópicos** e os **liotrópicos**.

---

<sup>1</sup>Ordem rotacional: está associada ao movimento de rotação das partículas, em relação a uma direção média preferencial.

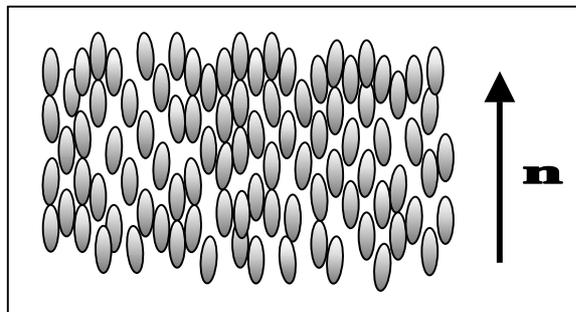
<sup>2</sup>Ordem translacional: está associada à posição das partículas, quando estas se mantêm fixas, umas em relação às outras.

<sup>3</sup>Ordem orientacional: está associada à orientação média das partículas em relação a uma determinada direção preferencial.

## 1.4 Cristais Líquidos Termotrópicos

No grupo dos cristais líquidos termotrópicos, as transições de fases ocorrem em função da variação de pressão e da temperatura da substância [5]. Por esta razão são denominados de *termotrópicos*. Geralmente, os termotrópicos são substâncias orgânicas em que as moléculas exibem um formato alongado, “tipo bastões” e apresentam também razoável rigidez. Devido aos vários tipos de termotrópicos, G. Friedel em 1922[3], propôs, de acordo com a simetria, a estrutura e ordem molecular, que estes fossem divididos em três classes distintas: nemáticos, colestéricos e esmétricos.

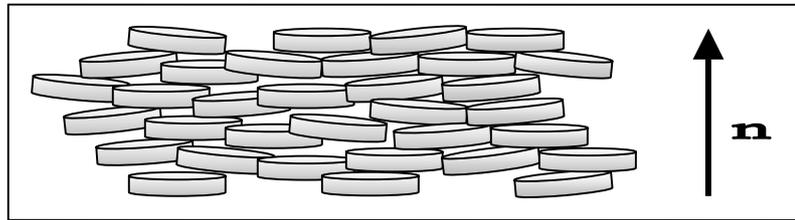
Na *mesofase nemática* (sendo que a palavra nemática de origem grega significa filamento e está relacionada à observação de defeitos em forma de filetes na textura dessas imagens), as moléculas possuem ordem orientacional de longo alcance, ou seja, são caracterizadas por uma direção preferencial média de orientação, com seu eixo maior de simetria quase que distribuídos paralelamente entre si. A essa direção preferencial das moléculas associamos um vetor unitário  $\mathbf{n}$ , denominado *vetor diretor da fase* (Fig. 1.3).



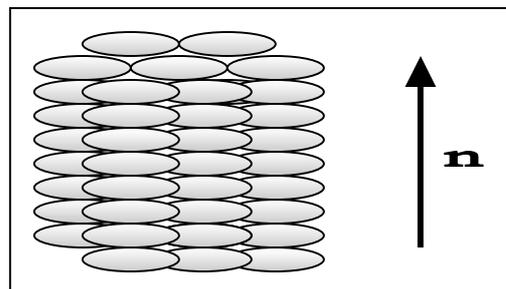
**Figura 1.3:** Representação estrutural da fase nemática. O vetor unitário  $\mathbf{n}$  (diretor) indica a direção preferencial das moléculas.

A *mesofase nemática*, no entanto, não apresenta nenhuma ordem translacional ou posicional de curto alcance. Isto significa que as moléculas se posicionam em ordem aleatória em relação aos seus centros de massa. Em 1977, foi identificado um outro tipo de nemático, conhecido como *nemático discótico* [5, 6] (Fig. 1.4), no qual as moléculas têm forma de disco e estão

orientacionalmente organizadas, não apresentando ordem translacional de longo alcance. Estas moléculas podem originar ainda uma outra fase, denominada *colunar* (Fig. 1.5), em que as moléculas formam um empilhamento de discos formando colunas.



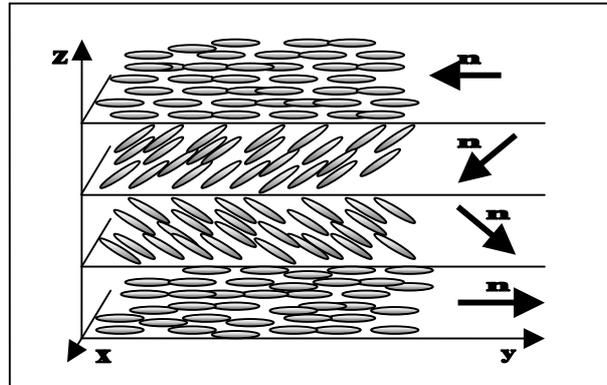
**Figura 1.4:** Representação estrutural da fase nemática discótica. O vetor unitário  $\mathbf{n}$  (diretor) indica a direção preferencial das moléculas.



**Figura 1.5:** Representação estrutural da fase colunar. O vetor unitário  $\mathbf{n}$  (diretor) indica a direção preferencial das moléculas.

Na *mesofase colestérica*, (cuja denominação *colestérica* se dá ao fato de que as primeiras substâncias a apresentarem a presente ordem, foram os ésteres de colesterol), as moléculas se organizam em camadas e, similarmente aos nemáticos, apresentam uma direção preferencial média de orientação especificada pelo *vetor diretor*. Deslocando-se, porém, perpendicularmente em relação ao plano das camadas, nota-se uma mudança na direção dos

diretores, descrevendo uma estrutura helicoidal (Fig. 1.6). A ausência de ordem translacional contribui para que esta mesofase apresente razoável fluidez.

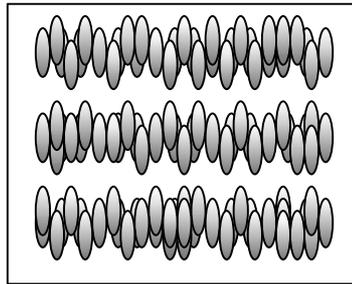


**Figura 1.6:** Representação estrutural da fase colestérica. O vetor unitário  $\mathbf{n}$  (diretor) indica a direção preferencial das moléculas.

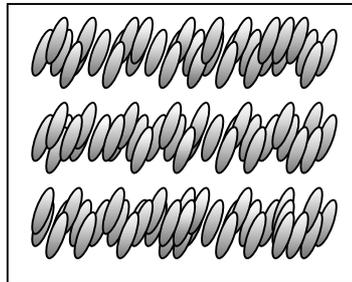
Na *mesofase esméctica*, as moléculas encontram-se arranjadas em uma série de camadas paralelas entre si, ou seja, apresentando ordenamento translacional das camadas. Em relação aos planos paralelos das camadas, as moléculas se orientam com seus eixos de simetria<sup>4</sup> perpendicularmente a esses planos e paralelamente entre si, portanto apresentando ordenamento orientacional das moléculas ao longo de uma direção preferencial denominada *vetor diretor da fase*. Por outro lado, não apresenta ordenamento posicional das moléculas, sendo que estas podem ter seus centros de massa distribuídos aleatoriamente dentro das camadas. Devido às diferentes direções de orientação das moléculas, que podem ocorrer no interior das camadas da fase esméctica, surgem diferentes tipos de esmécticos. Em uma ordem de classificação, os mais comuns são os de tipo **A**, **B** e **C** [16].

<sup>4</sup>Os eixos de simetria de cada molécula são denotados pelo **eixo maior da molécula**.

A fase esméctica **A** exibe as moléculas orientadas perpendicularmente às camadas com seus centros de massa distribuídos aleatoriamente dentro das mesmas, semelhante ao que ocorre em um líquido isotrópico (Fig. 1.7). A fase esméctica **C** exibe estrutura semelhante à fase esméctica **A**, porém as moléculas apresentam certa inclinação em relação ao plano das camadas (Fig. 1.8). Quanto à fase esméctica **B**, pode-se perceber que estas não apresentam grande fluidez como a que ocorre nas fases **A** e **C**, pois seus centros moleculares, em cada camada, encontram-se organizados em volumes de correlação com ordem hexagonal [7].



**Figura 1.7:** Representação estrutural da fase esméctica **A**.



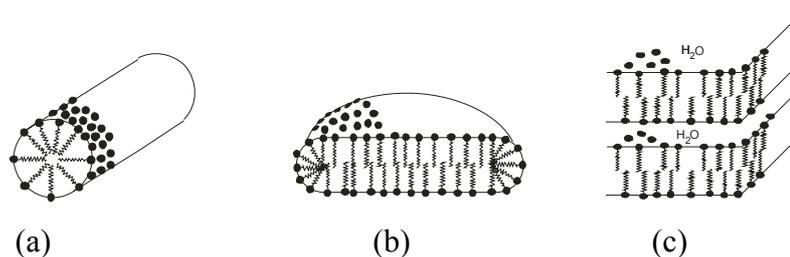
**Figura 1.8:** Representação estrutural da fase esméctica **C**.

## **1.5 Cristais Líquidos Liotrópicos**

Os cristais líquidos liotrópicos são substâncias homogêneas obtidas a partir de misturas de um ou mais compostos e um solvente, que geralmente é a água. As transições de fase neste sistema são obtidas em função das concentrações relativas dos componentes da mistura, da

temperatura e pressão. Uma substância liotrópica muito comum é obtida através da mistura de *moléculas anfifílicas* e um solvente, na qual tais moléculas possuem uma “cabeça” polar ligada a uma ou mais cadeia carbônica (cauda) apolar. Em determinada concentração de *anfifílicos*, aglomerados de moléculas começam a se formar, e estes aglomerados são denominados *micelas*, sendo que podem variar em sua forma e tamanho. Portanto, de maneira geral, podemos concluir que, nos cristais líquidos liotrópicos, as unidades básicas são as *micelas*, e nos termotrópicos são as *moléculas*.

Apesar de serem diferentes dos termotrópicos, quanto à natureza e aos processos de obtenção, os cristais líquidos liotrópicos apresentam algumas similaridades em suas propriedades e são classificados semelhantemente aos termotrópicos, possuindo fases: *nemáticas*, *colestéricas*, *lamelar*, *hexagonal* [4, 5]. Medidas utilizando a técnica de difração de raios-x identificaram agregados micelares como sendo elipsóides prolatos e elipsóides oblatos [8], as quais foram respectivamente classificados como fase nemática cilíndrica ou calamítica e fase nemática discótica, podendo exibir, também, a fase nemática biaxial, que foi observada pela primeira vez em sistemas liotrópicos em 1980[9]. Na fase *lamelar*, as moléculas anfifílicas encontram-se em camadas contendo água entre as camadas paralelas. Na fase *hexagonal*, as micelas têm formato cilíndrico de tamanho infinito, arranjadas de maneira que possibilitam a formação de uma estrutura hexagonal no espaço. Na Fig. 1.9, são apresentadas algumas estruturas micelares existentes nas mesofases liotrópicas.



**Figura 1.9:** (a) Representação estrutural de uma micela cilíndrica. (b) Representação estrutural de uma micela em forma de disco ou discótica. (c) Representação estrutural da fase lamelar. Nota-se que estas micelas possuem as cabeças hidrofílicas no lado externo dos agregados, enquanto que as caudas hidrofóbicas estão agrupadas no lado interno das micelas.

## **1.6 Objetivos**

Alguns compostos líquidos cristalinos da série homóloga dos ácidos *4-n-alkyloxybenzoic* apresentam, em função da temperatura, as seguintes transições de fases: sólida cristalina – esmética C – nemática 1 – nemática 2 – isotrópica, respectivamente. Esta seqüência de fases tem sido investigada por diversos autores através de diferentes técnicas experimentais [24, 26, 30, 31]. Um aspecto relevante observado nestes materiais refere-se à mudança de estrutura molecular em função da temperatura e da concentração de dímeros, nos três estados: dímeros abertos, dímeros fechados e monômeros. Neste contexto, as transições de fases esmética C – nemática 1 e nemática 2 – isotrópica têm sido bem estabelecidas na literatura [14, 24, 26, 30, 31]. Por outro lado, a real existência de uma transição entre as fases nemáticas desses materiais continua sendo uma questão não conclusiva.

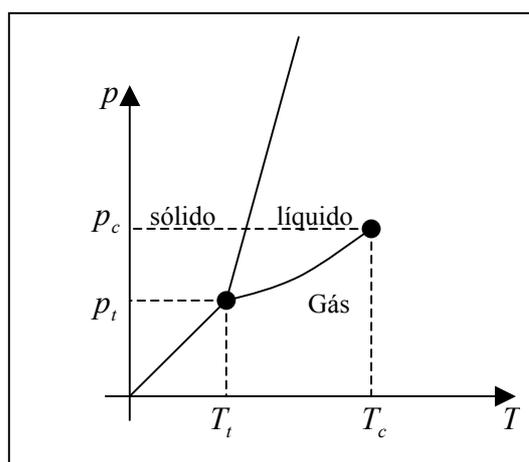
Neste trabalho, pretende-se investigar a transição de fase esmética C – nemática 1 – nemática 2 – isotrópica, com ênfase sobre a dependência com a temperatura dos parâmetros termodinâmicos, densidade e coeficiente de expansão térmico. Estes parâmetros são importantes, do ponto de vista termodinâmico, uma vez que estão associados à ordem da transição de fase em fluidos complexos e, em particular, os cristais líquidos. Para tal finalidade, dois compostos da referida série, *HOBA* e *OOBA*, serão estudados no presente trabalho. No capítulo 2, é apresentada uma extensão da teoria de Maier-Saupe, que considera o parâmetro de ordem escalar uma função das concentrações de dímeros fechados, dímeros abertos e monômeros, fundamentada por Barbero e colaboradores [14], na tentativa de explicar as transições atípicas exibidas por compostos da classe *4-n-alkyloxybenzoic*.

No capítulo 3, é descrita a parte experimental — técnicas e arranjos — utilizadas neste estudo, assim como, o processo de purificação empregado para os compostos *4-n-heptyloxybenzoic* e *4-n-octyloxybenzoic*. O capítulo 4 contém os resultados experimentais e uma discussão acerca dos mesmos. As conclusões do trabalho e algumas questões relacionadas às perspectivas futuras, encontra-se no capítulo 5.

## 2- Fundamentos Teóricos

### 2.1 Transições de Fases

De maneira geral, nas transições de fases mais conhecidas (fusão, vaporização e sublimação), assim como nas transições de fases líquido cristalinas, a temperatura e a pressão permanecem constantes, enquanto a entropia e o volume variam durante a transição, estas são caracterizadas como transições de fase de primeira ordem. Através do diagrama de fases da água (Fig. 2.1), observa-se que as divisões representadas pelas linhas cheias são regiões de coexistências de fases, na qual a energia molar de Gibbs, em cada ponto da curva, permanece a mesma para as duas fases que coexistem. Na transição de fase da água, do estado sólido para o estado líquido, assim como, do estado líquido para o gasoso ou do estado sólido para o gasoso, a quantidade de calor transferido por mol para o sistema não altera a temperatura sobre a curva de coexistência de fases, até o instante em que a transição tenha-se completado, quando então a temperatura começa a aumentar novamente.



**Figura 2.1:** Diagrama de fases, pressão versus temperatura, de um fluido simples com um único componente. As linhas cheias indicam transições de primeira ordem. No ponto triplo há uma coexistência de três fases.

A quantidade de calor que é transferido por mol em cada uma das transições, exibida pela água (sólido-líquido, líquido-gasoso, sólido-gasoso), são, respectivamente, conhecidas como: calor latente de fusão, calor latente de vaporização e calor latente de sublimação. O calor latente ( $l$ ) é dado por

$$l = T\Delta s, \quad (2.1)$$

sendo que  $T$  representa a temperatura de transição e  $\Delta s$ , a diferença de entropia molar presente nas duas fases. Portanto, a existência de um calor latente ( $l \neq 0$ ) significa que existe uma variação de entropia, a qual está associada uma transição de fase de primeira ordem. Porém, esta não é a única condição.

Se em um potencial termodinâmico, tal como a energia livre de Gibbs, existir uma descontinuidade finita em uma ou mais das primeiras derivadas, esta é caracterizada como uma transição de fase de primeira ordem. Como exemplo, para o caso de um fluido contendo uma única substância com  $N$  moles, a energia livre de Gibbs pode ser expressa como:

$$G = -ST + Vp + \mu N, \quad (2.2)$$

sendo que  $S$  representa a entropia,  $T$  a temperatura,  $V$  o volume,  $p$  a pressão e  $\mu$  o potencial químico da substância.

Escrevendo a energia livre de Gibbs,  $G$ , na sua forma molar, temos:

$$g = -sT + vp + \mu, \quad (2.3)$$

sendo que  $s$  é a entropia molar e  $v$  é o volume molar. Tomando a forma diferencial na representação da energia temos:

$$dg = -sdT + vdp. \quad (2.4)$$

Portanto,

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v. \quad (2.5)$$

Assim, as transições de fase de primeira ordem são caracterizadas por uma descontinuidade nas derivadas de primeira ordem da função de Gibbs [10, 11], apresentando variações de entropia, volume e densidade, acompanhado pela existência de um calor latente durante a transição.

Percorrendo a curva de coexistência, entre as fases líquida e gasosa no diagrama da Fig. 2.1, temos que a diferença de densidade entre o líquido e o gás se torna cada vez menor, à medida que se aproxima do ponto crítico, na qual se anula completamente tornando as duas fases idênticas, e, portanto, não apresentando variação de volume e de entropia no final da transição, pelo fato de estar relacionado a um calor latente ( $l = 0$ ) nulo no ponto crítico. Por isso, se as primeiras derivadas da função de Gibbs são contínuas, mas as segundas derivadas apresentam descontinuidades ou são infinitas, a transição é denominada de segunda ordem, crítica ou contínua, e foram sugeridas pela primeira vez por Ehrenfest.

## 2.2 Coeficiente de Expansão Térmica ( $\beta$ ) e Capacidade Calorífica ( $C_p$ )

De maneira geral, nas transições de fase de primeira ordem, em um sistema mantido à pressão constante, a entropia, o volume e a densidade, apresentam uma descontinuidade, enquanto que a temperatura se mantém constante durante a transição. Para tal sistema, o coeficiente de expansão térmico ( $\beta$ ), e a capacidade calorífica ( $C_p$ ), durante a transição de fase é infinito. Por outro lado, nas transições de fase de segunda ordem, em que a entropia e o volume não apresentam variações no final da transição, e, portanto, o calor latente ( $l$ ) é nulo, o coeficiente de expansão térmico ( $\beta$ ) e a capacidade calorífica ( $C_p$ ), experimentam variações finitas em tais transições.

Através das seguintes derivadas, temos as relações [10, 12]:

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (2.6)$$

e

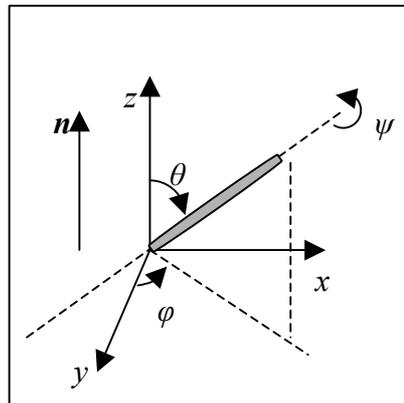
$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (2.7)$$

sendo que ( $\beta$ ) é o coeficiente de expansão térmica do sistema à pressão constante, e ( $C_p$ ) é uma medida da razão, entre o calor fornecido num sistema fechado à pressão constante e a conseqüente variação de temperatura.

## 2.3 Parâmetro de Ordem Orientacional

A fase nemática é caracterizada pela existência de uma direção preferencial das moléculas, com seu eixo maior de simetria distribuído quase que paralelamente uns aos outros e em relação ao vetor unitário  $\mathbf{n}$ , a qual existe, ainda, uma simetria de rotação cilíndrica em torno da direção preferencial das moléculas. Por outro lado, na fase isotrópica esta direção preferencial não existe. A partir dessas características, a descrição de uma transição de fase nemático-isotrópica pode ser obtida através de um modelo bastante simples em que as moléculas ou micelas da fase nemática possuem formato cilíndrico, exibidas em forma de bastão.

Assim, considerando apenas uma única molécula orientada em torno do vetor diretor da fase (Fig. 2.2), podemos observar que o diretor encontra-se na direção do eixo  $z$  de um sistema de coordenadas retangulares, onde a orientação da molécula é descrita pelos ângulos  $\theta$ ,  $\varphi$  e  $\psi$ . Devido à simetria cilíndrica do sistema em torno de  $\mathbf{n}$ , apenas um único parâmetro de ordem é necessário para descrever a estrutura da fase.



**Figura 2.2:** Representação de uma molécula tipo bastão da fase nemática, e sua orientação em relação ao vetor diretor da fase paralelo ao eixo  $z$ , de um sistema de coordenadas retangulares.

O estado de alinhamento[7] das moléculas pode ser descrito analogamente ao sistema ferromagnético, sendo que nele a projeção das moléculas,  $\cos\theta$ , ao longo do diretor, é o

parâmetro de ordem adequado. Porém, ao contrário dos spins eletrônicos nos sistemas ferromagnéticos, os quais possuem polaridade, nos nemáticos as direções  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$  são equivalentes. Por isso, torna-se necessário a introdução da função quadrática de  $\cos \theta$ , ou seja,  $\cos^2 \theta$ . Nota-se que esta função é para o caso de uma molécula. Estendendo o caso para todas as moléculas constituintes do sistema, utiliza-se o valor médio quadrático representado por:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle \quad (2.8)$$

sendo  $\theta$  o ângulo entre o eixo maior da molécula e o diretor  $\mathbf{n}$  da fase, e o símbolo  $\langle \rangle$  representante da média estatística sobre o sistema que constitui a fase.

O parâmetro de ordem microscópico ( $S$ ), foi introduzido pela primeira vez por V. Tsvetkov [5, 13], no qual,

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle, \quad (2.9)$$

no qual, para valores de  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$ , temos:  $\cos \theta = \pm 1$ , isso implica que  $S = 1$ , caracterizando, portanto, a existência de um alinhamento perfeito entre os eixos moleculares e o vetor diretor. Por outro lado, se a orientação entre o eixo molecular e o diretor for totalmente aleatória, não havendo preferência por um valor particular de  $\theta$ , podemos obter  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ , implicando em  $S = 0$ . Dessa forma, é correto dizer que o parâmetro de ordem escalar  $S$  é na verdade uma medida do grau de alinhamento ou ordenamento molecular da mesofase.

Nas mesofases nemáticas uniaxiais e biaxiais, o parâmetro de ordem corresponde a um tensor de segunda ordem com valores que podem ser relacionados a algumas grandezas possíveis de serem determinadas experimentalmente, tais como a anisotropia de susceptibilidade e a birrefringência óptica.

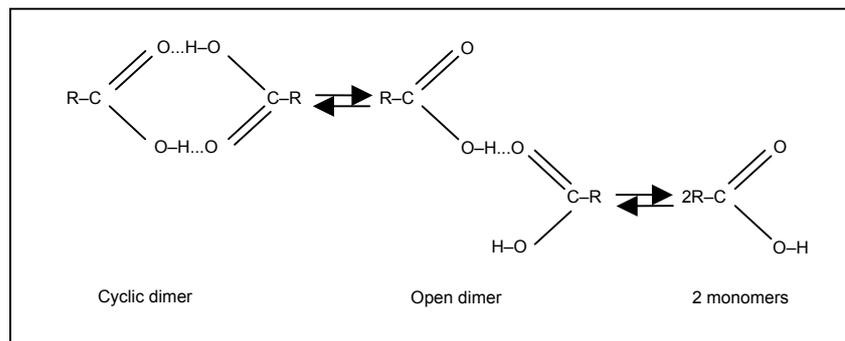
## **2.4 Modelo teórico para transições nemáticas sob influência do processo de dimerização**

Em geral, sob determinadas condições, os cristais líquidos podem exibir mais de uma fase no estado líquido cristalino. Existem, porém, certos compostos orgânicos que apresentam comportamentos que se afastam daqueles verificados nos nemáticos clássicos ou convencionais, tais como o *MBBA* e o *PAA*. Para tais comportamentos atípicos, iremos apresentar um modelo teórico já existente na literatura [14], que considera o parâmetro de ordem escalar uma função das concentrações de dímeros fechados, dímeros abertos e monômeros, levando-se em conta às variações das formas moleculares dos constituintes da substância.

Investigações com alguns compostos da classe dos ácidos carboxílicos *4-n-alkyloxybenzoic*, em particular para os ácidos *4-n-heptyl*, *4-n-octyl* e *4-n-nonyloxybenzoic* (*HOBA*, *OOBA* e *NOBA*) respectivamente, têm mostrado que estas substâncias nas mesofases nemática e esmética C, têm suas estruturas moleculares modificadas com a temperatura em três estados: dímeros fechados (cíclicos), dímeros abertos e monômeros [15, 28]. Fazendo uso da técnica de espectroscopia de infravermelho, foi possível verificar a dependência térmica das concentrações de equilíbrio de dímeros abertos, dímeros fechados e monômeros [28]. Constatou-se, também, um desvio no comportamento térmico do parâmetro de ordem escalar do *NOBA*. Portanto, os resultados experimentais têm indicado uma forte influência do processo de dimerização no ordenamento nemático dos ácidos *4-n-alkyloxybenzoic* que também exibem mesofase esmética C.

O modelo clássico que considera as moléculas do cristal líquido como sendo uma aproximação de bastões rígidos, juntamente com a teoria de campo –médio de Maier Saupe, não é suficiente para explicar o comportamento anômalo observado nos ácidos da classe *4-n-alkyloxybenzoic*. É necessário considerar a possibilidade de que este fenômeno possa ocorrer devido a uma mudança na forma molecular dos constituintes destas substâncias em função da temperatura e das concentrações relativas dos diferentes constituintes que formam a fase. Recentemente, foram apresentadas outras variantes das teorias clássicas, considerando as moléculas do sistema líquido cristalino como pares de monômeros (dímeros) (Fig. 2.3) [17],

ou como resultado da associação de elementos estruturais a moléculas flexíveis que apresentam graus de liberdade internos [18]. No entanto, este modelo (Pershin-Konoplev), não explica quantitativamente o comportamento térmico do parâmetro de ordem escalar e as variações das concentrações de dímeros e monômeros com a temperatura. Assim, conclui-se que esta teoria não é capaz de explicar o comportamento incomum dos estados nemáticos do *HOBA*, *OOBA* e *NOBA*.



**Figura 2.3:** Esquema da interação intermolecular entre ácidos carboxílicos.

Devido à inconsistência do presente modelo [18] para explicar as anomalias exibidas por essas substâncias, será apresentado o modelo teórico de Barbero-Evangelista-Petrov [14], desenvolvido, também, a partir das teorias clássicas de campo-médio, porém levando em consideração o grau de liberdade interno das moléculas devido à variação entre as formas moleculares (dímeros abertos, dímeros fechados e monômeros).

Sendo  $N$  o número total de dímeros fechados na temperatura  $T = 0$ , e  $N^*$ ,  $N_m = 2N^*$ ,  $N_c$  e  $N_o$  respectivamente, o número total de dímeros dissociados, monômeros, dímeros fechados e dímeros abertos numa temperatura  $T$ . Além disso,  $E > 0$  é a energia necessária para romper as ligações de hidrogênio dos dímeros fechados, no qual  $\mu$  será o potencial químico da mistura a ser considerada. Assim, nas interações químicas: *1 dímero fechado*  $\rightarrow$  *1 dímero aberto* e *1 dímero aberto*  $\rightarrow$  *2 monômeros* a energia de ativação das reações é  $E$ . Para o caso: *1 dímero fechado*  $\rightarrow$  *2 monômeros* a energia é  $2E$ .

Para uma dada temperatura  $T$ , as concentrações de equilíbrio de dímeros abertos, dímeros fechados e monômeros, são obtidas por meio de um simples método estatístico e são respectivamente representadas por:

$$n_0 = e^{-(\mu+E)/K_B T}, \quad n_c = e^{-\mu/K_B T} \quad \text{e} \quad n_m = 2e^{-(\mu+2E)/K_B T}, \quad (2.10)$$

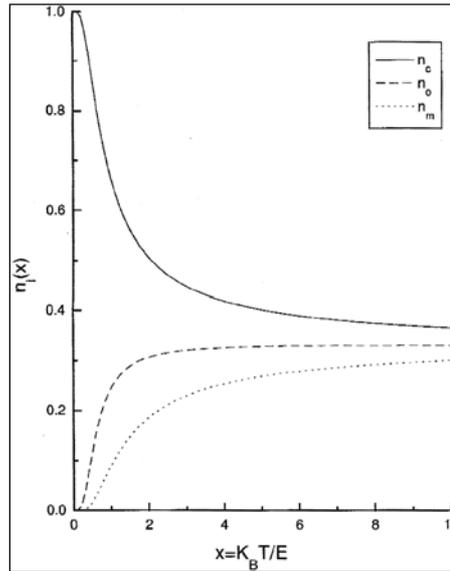
onde  $n_0, n_c$  e  $n_m$  são as concentrações de equilíbrio de dímeros abertos, dímeros fechados e monômeros, sujeitas à condição:

$$n_c + n_0 + n_m / 2 = 1 \quad (2.11)$$

onde  $n_0 = N_0/N$ ,  $n_c = N_c/N$  e  $n_m = N_m/N$ , no qual implica que

$$e^{\mu/K_B T} = 1 + e^{-1/x} + e^{-2/x}, \quad (2.12)$$

sendo assim, tem-se  $x = K_B T/E$ . Esta relação define o potencial químico em termos da energia da ponte de hidrogênio e da temperatura. Os limites fundamentais para as expressões acima serão o seguinte: para  $T \rightarrow 0$ , isso implica em  $n_0 \rightarrow 0$ ,  $n_c \rightarrow 1$  e  $n_m \rightarrow 0$ . Por outro lado, para  $T \rightarrow \infty$ , tem-se  $n_0 = n_c = n_m / 2 = 1/3$ , o qual implica também que  $N_m = 2N/3$ . As dependências térmicas de  $n_c$ ,  $n_0$  e  $n_m$  (Fig. 2.4), concordam com os dados experimentais de *Petrov et al*[28], segundo o qual, a concentração de dímeros fechados decrescem com o aumento da temperatura, enquanto que a concentração de dímeros abertos e monômeros crescem com a temperatura.



**Figura 2.4:** Concentrações de equilíbrio de dímeros fechados,  $n_c$ , dímeros abertos,  $n_o$ , e monômeros,  $n_m$ , versus  $x = K_B T / E$ .

Vamos considerar agora a ordem nemática de uma mistura formada por dímeros fechados, dímeros abertos e monômeros. Assumiremos, nessa análise, que os monômeros não contribuem para a ordem nemática. Isto é equivalente a supormos que os monômeros possuem um formato aproximadamente esférico, o qual não está demasiadamente fora da realidade. Neste sentido, a ordem nemática é, apenas, resultado das interações entre as moléculas de dímeros fechados e abertos. Além disso, vamos supor que os dímeros fechados e abertos são formados por moléculas semelhantes a bastões.

Sendo  $\mathbf{n}$  o diretor da fase nemática da mistura, o ângulo formado entre o eixo maior da molécula de dímero fechado e dímero aberto será indicado por  $\theta_c$  e  $\theta_o$ , respectivamente. Dentro da aproximação de campo-médio, o potencial total da fase nemática é dado por

$$V(\theta_o, \theta_c) = \sum_{i,j} V_{ij} \Rightarrow V_{oo} + V_{cc} + V_{oc} + V_{co} \quad (2.13)$$

sendo que  $V_{oo}$  e  $V_{oc}$  são os potenciais de interação sobre uma molécula de dímero aberto com os demais dímeros abertos e com os dímeros fechados, respectivamente. Significado semelhante pode ser dado à  $V_{cc}$  e  $V_{co}$  os quais, respectivamente, são os potenciais de interação do dímero fechado com os dímeros fechados e dímeros fechados com dímeros abertos.

Dentro da aproximação de Maier-Saupe, o potencial de interação é dado por [6]

$$V_{ij} = -\alpha_{ij} P_2(\theta_i) \langle P_2(\theta_j) \rangle, \quad (2.14)$$

onde as constantes de acoplamento  $\alpha_{ij}$  depende das distâncias entre os centros de massa das moléculas e da propriedade molecular relacionada a polarizabilidade.

Da expressão acima, o potencial pode ser escrito na forma

$$V(\theta_o, \theta_c) = V_o(\theta_o) + V_c(\theta_c), \quad (2.15)$$

onde

$$V_i(\theta_i) = -[\alpha_{ii} S_i + \alpha_{ij} S_j] P_2(\theta_i) \quad (2.16)$$

e introduzindo a notação  $S_i = \langle P_2(\theta_i) \rangle$ , para o parâmetro de ordem escalar dos dímeros fechados ( $S_c$ ) e dímeros abertos ( $S_o$ ), respectivamente. Fatorizando a função de partição, esta pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
Z &= \int_0^1 d(\cos \theta_o) \int_0^1 d(\cos \theta_c) e^{-(V_o+V_c)/K_B T} \\
&= \int_0^1 d(\cos \theta_o) e^{-V_o/K_B T} \int_0^1 d(\cos \theta_c) e^{-V_c/K_B T} \\
&= Z_o \cdot Z_c,
\end{aligned} \tag{2.17}$$

e a energia livre pode ser escrita como,

$$F = -NK_B T \ln Z + \frac{1}{2} N \sum_{i,j} \alpha_{ij} S_i S_j. \tag{2.18}$$

A autoconsistência estabelece, então, o seguinte conjunto de equações de vínculo:

$$S_i = \frac{\int_0^1 d(\cos \theta_i) P_2(\theta_i) e^{-\beta V_i}}{Z_i} \tag{2.19}$$

para  $i = o, c$ , o tratamento é feito por métodos numéricos. Cabe ressaltar, porém, que estas equações dependem das seguintes quantidades: a) a temperatura  $T$ , b) a energia de ativação  $E$ , c) das quantidades  $\alpha_{ij}$  dentro do potencial, que representam a intensidade das interações *dímero fechado-dímero fechado*, *dímero fechado-dímero aberto* e *dímero aberto-dímero aberto*. A dependência das quantidades  $\alpha_{ij}$  com a concentração é determinada assumindo que

$$\alpha_{ij} = \alpha'_{ij} = \mu_{ij} n_j. \tag{2.20}$$

Esta escolha, para as constantes de acoplamentos  $\alpha_{ij}$ , pode ser justificada assumindo a hipótese de que haja somente a presença de um tipo de molécula na fase nemática e considerando que esta molécula interage com um elemento de volume  $d\tau$  contendo  $dN = \rho d\tau$  moléculas, sendo que  $\rho$  é a densidade de moléculas. A interação é expressa por  $dV = J(r) P_2 < P_2 > dN$ , em que  $r$  é a distância entre a molécula considerada e  $d\tau$ , e  $J(r) = -c/r^6$  é obtida na aproximação de Maier-Saupe[6]. O campo médio total da fase

nemática é obtido por integração de  $dV$  sobre  $r$ , a partir da menor separação de dimensão molecular  $r_0$  até o infinito. Um simples cálculo, baseado na aproximação de Fowler [19] fornece  $V = -(4\pi/3r_0^3)c\rho P_2 \langle P_2 \rangle$ , no qual  $\rho$  é uma constante. Conseqüentemente, para um volume fixo,  $\alpha$  é proporcional à concentração de partículas. Uma extensão desta análise, para o caso em que estejam presentes dois tipos de moléculas nemáticas, permite facilmente deduzir a equação (9). Nota-se que não é esperado que  $\alpha_{ij}$  seja simétrico quando da troca entre  $i$  e  $j$ .

Vamos considerar o caso especial de um sistema no qual existe apenas uma molécula do tipo  $i$  em toda amostra, e todas as outras moléculas são do tipo  $j$ . Neste caso, a molécula está completamente rodeada por moléculas  $j$  e sua energia de campo-médio, no campo das moléculas  $j$ , será relativamente alta. Caso contrário, uma molécula genérica do tipo  $j$  têm uma enorme probabilidade de estar distante da molécula  $i$ . Assim, a energia de campo médio das moléculas  $j$  no campo da molécula  $i$  é pequena.

Vale observar que a análise anterior não é a única possível. Uma análise alternativa é a seguinte:  $\alpha_{ij}$  tem que depender da distância média  $R$  associada à interação entre as moléculas. Esta distância é proporcional à  $\rho^{-1/3}$ . Desta forma, se assumirmos que a energia de interação depende de  $R^{-6}$ , encontraremos que  $\alpha_{ij} \propto \rho^2$ , isto é, ao invés das equações (2.20) temos

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}'' = u_{ij} n_j^2. \quad (2.21)$$

Usando as equações (2.16), (2.19) e (2.20) (caso linear) ou as equações (2.16), (2.19) e (2.21) (caso quadrático), podemos numericamente determinar o parâmetro de ordem escalar da fase nemática das configurações de dímeros fechados,  $S_c$ , ou de dímeros abertos,  $S_o$ . Quando estas quantidades são conhecidas, o parâmetro de ordem nemático da mistura é avaliado por meio da relação

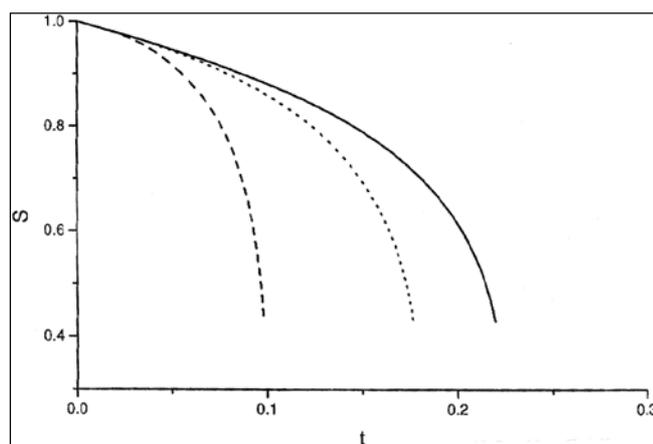
$$S = \frac{n_c S_c + n_o S_o}{n_c + n_o}. \quad (2.22)$$

De maneira semelhante, podemos definir a anisotropia macroscópica  $\Delta X = X_{//} - X_{\perp}$ , sendo  $//$  e  $\perp$  referente ao diretor da fase nemática, de um tensor de segunda ordem  $X_{ij}$ . No caso de um composto puro, se  $\Delta X^{(m)}$  é a anisotropia molecular e  $S$  o parâmetro de ordem escalar, a anisotropia macroscópica será  $\Delta X = S\Delta X^{(m)}$ . Considerando o primeiro caso, no qual observamos que a fase nemática é uma mistura de duas fases nemáticas, teremos

$$\Delta X = \frac{n_c S_c \Delta X_c^{(m)} + n_o S_o \Delta X_o^{(m)}}{n_c + n_o}, \quad (2.23)$$

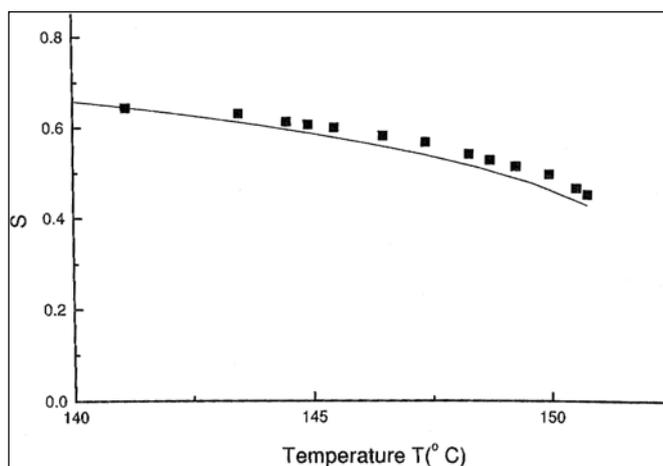
sendo que  $\Delta X_c^{(m)}$  e  $\Delta X_o^{(m)}$  são respectivamente as anisotropias moleculares dos dímeros fechados e dímeros abertos.

No gráfico (Fig. 2.5), mostramos o parâmetro de ordem escalar  $S$  da mistura, quando  $S_c$  e  $S_o$  são obtidos para o caso linear e para o caso quadrático. No mesmo gráfico é mostrado o parâmetro de ordem de um cristal líquido nemático convencional formado com um único tipo de molécula (aproximação de Maier-Saupe).



**Figura 2.5:** Parâmetro de ordem  $S$  de uma mistura formada por dímeros fechados, dímeros abertos e monômeros em equilíbrio térmico. A temperatura reduzida é  $t = K_B T / 2u_{cc}$ .

No gráfico (Fig. 2.6), comparamos nossas predições teóricas com os dados experimentais de Deloche e Cabane [15]. O melhor resultado é obtido assumindo  $\alpha_{ij} \propto n_j^2$ ,  $u_{cc} \cong 1$  eV [6],  $u_{oo} = u_{co} = u_{oc} = u_{cc}$ , e  $E = 4,8$  kcal/mol[15]. Observa-se, contudo, que novos dados experimentais são necessários para decidir se a ordem das constantes de acoplamento  $\alpha_{ij}$  são dadas pelas equações (2.20) ou equação (2.21).



**Figura 2.6:** Parâmetro de ordem nemático  $S$  de uma mistura de dímeros fechados, dímeros abertos e monômeros em equilíbrio térmico. Os pontos quadrados são dados experimentais da referência [15].

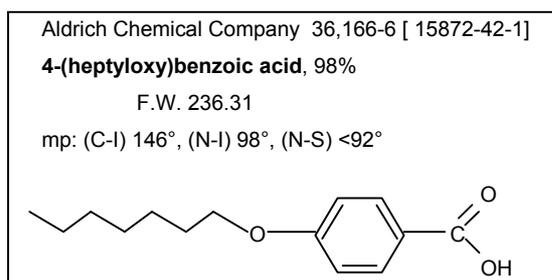
Neste modelo, as moléculas que representam os dímeros fechados e dímeros abertos são ilustradas como sendo bastões. Nesta estrutura, os parâmetros de ordem escalar são positivos, assim como a anisotropia. O objetivo do modelo apresentado é o de mostrar a possibilidade de utilizá-lo para descrever o comportamento térmico da densidade em substâncias que apresentam fases nemáticas particulares, como é o caso de alguns compostos ácidos da classe *4-n-alkyloxybenzoic*.

## 3- Procedimento Experimental

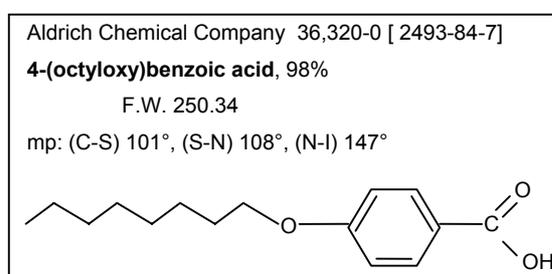
No presente capítulo, discutiremos o método experimental utilizado para estudar o comportamento térmico da densidade dos ácidos *4-n-heptyloxybenzoic* (7OBAC) e *4-n-octyloxybenzoic* (8OBAC), bem como o processo de purificação dessas amostras.

### 3.1 Purificação das Amostras

Os compostos 7OBAC e o 8OBAC constituem-se num tipo de ácido possuidor de propriedades surfactantes, que exibem comportamentos mesomórficos em determinadas condições. As especificações técnicas dos compostos 7OBAC e o 8OBAC são apresentadas na **figura 3.1** e **figura 3.2** respectivamente.



**Figura 3.1:** Especificações técnicas e estrutura da amostra *4-n-heptyloxybenzoic* (7OBAC).



**Figura 3.2:** Especificações técnicas e estrutura da amostra *4-n-octyloxybenzoic* (8OBAC).

O processo de purificação das amostras foi realizado no Laboratório de Cristais Líquidos da Universidade Estadual de Maringá, com a finalidade de retirar algum tipo de impureza sólida que pudesse vir a contaminar as amostras.

### **3.1.1 Material Utilizado**

- 1 funil de Buchner,
- 1 funil de vidro de tamanho médio
- 1 Kitassato,
- 1 pisseta de 250 ml,
- 1 suporte para acoplar o funil,
- 1 béquer de 1000 ml
- 2 béqueres de 250 ml,
- 2 aquecedores elétricos,
- Balança de precisão, espátula de aço inox, bastão de vidro, papel de filtro e bomba de vácuo.

### **3.1.2 Reagente Utilizado**

- Etanol absoluto: *Merck*.

### **3.1.3 Amostras Utilizadas**

- *4-n-heptyloxybenzoic (7OBAC)*.
- *4-n-octyloxybenzoic (8OBAC)*.

### **3.1.4 Procedimento de Purificação das Amostras**

1. Efetuar a limpeza e esterilização de todos os materiais a serem utilizados. Esta etapa tem o objetivo de evitar contaminação da amostra por alguma impureza contida nos materiais.
2. Pesar as quantidades de amostras a serem purificadas.
3. Colocar 50 ml de etanol em um béquer e aquecer até que o etanol comece a entrar em ebulição.
4. Dissolver a amostra no etanol quente, mexendo com o bastão de vidro até que a amostra esteja completamente dissolvida.
5. Aquecer em um outro béquer, até o ponto de ebulição, cerca de 30 ml de etanol. Sendo que sobre esse béquer deverá se montar o funil de vidro com o papel de filtro. Esta montagem tem o propósito de fazer com que o vapor de etanol mantenha o funil aquecido.
6. Em seguida, a solução quente da amostra, deve ser derramada lentamente sobre o funil que está com filtro, pois, caso a amostra esfrie, esta ficará retida no filtro, acarretando uma grande perda. Portanto, a cada momento, a amostra contida no béquer deve ser colocada no aquecedor para manter a temperatura da solução.
7. Terminado o processo de filtração, a solução contida no béquer embaixo do funil deverá ser retirada do aquecedor, sobre o qual essa é posta a esfriar, tomando o cuidado para lacrar bem a extremidade do béquer, utilizando papel alumínio, de modo a evitar alguma contaminação.
8. Após o resfriamento a amostra deverá descansar, ainda, por um dia, para que ocorra a recristalização, tornando a amostra sólida novamente.
9. Montar o sistema de filtração a vácuo, utilizando o funil de Buchner, papel filtro, kitassato e bomba de vácuo.
10. Ocorrida a precipitação da amostra, após um tempo de aproximadamente um dia, retire o precipitado do béquer utilizando uma espátula, derramando-o sobre o papel filtro. Durante esse processo, a bomba de vácuo deve estar ligada.
11. A bomba de vácuo deverá ser desligada somente quando não houver mais líquido escorrendo da amostra pelo funil de Buchner.
12. Quando a amostra estiver praticamente seca, é necessário colocá-la no dessecador a vácuo, dentro de um recipiente de plástico ou vidro com tampa de rosca, onde deverá

permanecer dessecando por um período mínimo de 24 horas. Durante o procedimento de purificação da amostra, é necessário evitar inalação e contato com os olhos pelo etanol, pois este pode provocar algum dano à saúde.

## **3.2 Microscopia Óptica de Luz Polarizada**

A microscopia óptica de luz polarizada é o meio mais utilizado na identificação e no estudo das diferentes mesofases líquido-cristalinas e está relacionada à observação das diferentes *texturas* que estas substâncias podem exibir em cada uma de suas fases. As imagens (*texturas*), são obtidas através da observação de uma fina camada de cristal líquido colocada entre os polarizadores cruzados de um microscópio de polarização. O reconhecimento de uma fase e outra são feitos por meio da comparação das texturas exibidas pela amostra com as texturas existentes na literatura.

Neste trabalho, utilizamos um microscópio óptico de luz polarizada, da marca *Leica*, modelo *DMLP* (Figura 3.3), que possui uma platina circular (graduada e giratória) e dois polarizadores. Um deles, que fica abaixo da base, onde é colocada a amostra, é conhecido como polarizador, e o outro, que fica localizado acima da lente objetiva, é denominado analisador. Quando estes polarizadores estão cruzados, nenhuma luz é transmitida até a ocular, a menos que exista uma substância opticamente anisotrópica entre o polarizador e o analisador. Uma câmera fotográfica digital (*CCD*) Sony modelo *DMA-D2*, acoplada ao microscópio, registra as micro-fotografias das texturas das fases líquido cristalinas. Para determinar as temperaturas de transição de fase. Uma fina camada de cristal líquido é introduzida entre lamina de vidro e colocada em um termostatizador, acoplado sobre a platina circular do microscópio, o qual permite acompanhar as variações de textura em função da temperatura com precisão de  $\sim 0,01^{\circ}C$ .



**Figura 3.3:** Microscópio óptico de luz polarizada, modelo *Leica DMLP*, acoplado à câmera *CCD Sony DXC 107 A*.

No presente trabalho, optamos pelo uso desta técnica somente para obtermos uma referência inicial das temperaturas de transição, para posteriores medidas de densidade. Uma vez obtidas as regiões das temperaturas de transição de fase, numa primeira medida, realizamos novas medidas, porém, a variação de temperatura foi efetuada lentamente quando próxima às zonas de transição, com a finalidade de melhor identificarmos as respectivas temperaturas de transição. Durante esse processo, foram registradas algumas micro-fotografias da amostra (*7OBAC*).

### **3.3 Densimetria**

A utilização de medidas de densidade nos cristais líquidos tem possibilitado a análise das transições de fase dessas substâncias, pois, do ponto de vista termodinâmico, uma variação descontínua da densidade está associada a uma transição de fase de 1ª ordem, enquanto uma

variação contínua da densidade está relacionada a uma transição de fase de 2ª ordem [6, 21]. Dessa forma, medidas de densidade são uma ferramenta essencial neste trabalho.

Vários métodos são utilizados para medir densidades de líquidos, é sabido, contudo, que o mais utilizado é o método da medição da massa de um líquido que ocupa um volume conhecido. Neste trabalho, para determinar a densidade do cristal líquido, foi utilizado um densímetro (*Anton Paar DMA-602*), combinado com um medidor digital de densidade (*Anton Paar DMA-60*). O densímetro (*DMA-602*) consiste de um porta amostra (tubo de vidro em forma de U), com uma extremidade livre (parte curva do tubo), que vibra quando o ímã fixo na extremidade livre é excitado por uma corrente elétrica numa bobina em torno do porta amostra. O período de oscilação do porta amostra é medido por um sensor conectado no (*DMA-60*), a temperatura da amostra é controlada através de um banho termostático *Heto*, modelo *CB8-30E/DT1*, e monitorada por um termômetro digital, acoplado no porta amostra. O aparato experimental (Figura 3.4) e os dados técnicos dos aparelhos são apresentados a seguir.



**Figura 3.4:** Aparato experimental utilizado na medida de densidade das amostras.

### **3.3.1 Especificações Técnicas dos Aparelhos Utilizados**

- Densímetro de amostra vibrante (*Anton Paar DMA-602*), com precisão de  $\pm 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$  no intervalo térmico de  $-10^\circ\text{C}$  a  $+150^\circ\text{C}$ . É necessário aproximadamente  $1\text{cm}^3$  de amostra para preencher completamente o densímetro.

- Medidor digital de densidade (*Anton Paar DMA-60*), precisão de  $\pm(0,5 - 2,0)g/cm^3$ .
- Banho termostático *Heto*, modelo *CB8-30E/DT1*, precisão de  $0,01^\circ C$ .
- Termômetro digital Quartzo, com precisão de  $0,005^\circ C$ .

Uma forma melhor de compreender como se obtém a densidade da amostra é considerar um sistema equivalente, representado por um corpo oco de massa ( $M$ ), suspenso por uma mola de constante elástica ( $C$ ), e com volume ( $V$ ), preenchido com a amostra de densidade ( $\rho$ ) [22]. A frequência natural de oscilação ( $f$ ) do sistema é dada por

$$f = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{C}{M + \rho V} \right]^{1/2}, \quad (3.1)$$

considerando que  $f = T^{-1}$ , podemos deduzir que o quadrado do período ( $T^2$ ) é:

$$T^2 = \left( \frac{4\pi^2 M}{C} \right) + \left( \frac{4\pi^2 V}{C} \rho \right). \quad (3.2)$$

Definindo,

$$A = \frac{4\pi^2 V}{C} \quad \text{e} \quad B = \frac{4\pi^2 M}{C}$$

podemos reescrever a equação

$$T^2 = A\rho + B \quad (3.3)$$

nos quais as constantes  $A$  e  $B$ , que contêm o volume, a massa e a constante da mola, podem ser consideradas como constantes do aparelho e podem ser obtidas mediante a calibração do mesmo. A calibração do aparelho é obtida medindo o período de oscilação de duas substâncias, cujas densidades sejam conhecidas (tabeladas).

Calculando a diferença de densidade de duas substâncias obtemos

$$\rho_1 - \rho_2 = A^{-1}(T_1^2 - T_2^2), \quad (3.4)$$

onde  $k = A^{-1}$ .

Neste trabalho, para a calibração do densímetro, foi utilizado como substância padrão de calibração o *n-hexadecano* e o *ar*. A utilização do *n-hexadecano* e o *ar* como substâncias de calibração, deve-se ao fato de que as medidas do período de oscilação dessas substâncias devem estar no mesmo intervalo de temperatura que será utilizado no estudo das mesofases do (7OBAC) e do (8OBAC), a qual é relativamente alta, se comparadas com a temperatura de ebulição da água.

As densidades das amostras de cristal líquido foram obtidas, conforme manual do equipamento, por meio da equação:

$$\rho_{amostra} = k(T_{amostra}^2 - T_{n-hexadecano}^2) + \rho_{n-hexadecano}, \quad (3.5)$$

onde:

- $K$  é a constante de calibração do densímetro:  $k = \frac{\rho_{n-hexadecano} - \rho_{ar}}{T_{n-hexadecano}^2 - T_{ar}^2}$

- $\rho_{ar}$  é a densidade calculada do ar:  $\rho_{ar} = \left[ \frac{0,0012930}{1 + 0,00367T} \right] \left( \frac{p}{760} \right)$ , onde  $p$  é a pressão atmosférica e  $T$  é a temperatura ( $^{\circ}C$ ). Consideramos  $p = 760mmHg$ .
- $\rho_{amostra}$  é a densidade calculada da amostra;
- $\rho_{n-hexadecano}$  é a densidade calculada do n-hexadecano:  $\rho_{n-hex} = A.B^{-(1-T/T_C)^N}$  ( $Dens$  –  $g/ml$ ,  $T-K$ ), onde:  $A = 0,24348$ ,  $B = 0,25442$ ,  $N = 0,32380$  e  $T_C = 720,6K$ , são constantes da equação e  $T$  é a temperatura (K) [23];
- $T_{amostra}$  é o período medido da amostra;
- $T_{n-hexadecano}$  é o período medido do n-hexadecano;

### **3.3.2 Preenchimento do Porta Amostra do Densímetro**

O preenchimento do porta amostra (tubo em U) do *DMA-602*, foi realizado com o auxílio de uma pequena espátula. Porém, como a amostra na temperatura ambiente encontra-se na fase sólida, foi necessário manter o banho termostático *Heto*, modelo *CB8-30E/DT1* ligado, aguardando a fusão da quantidade de amostra contida no porta amostra, que ocorre a uma temperatura em torno de  $92^{\circ}C$  para o caso do (*7OBAC*), e em torno de  $98^{\circ}C$  para o caso do (*8OBAC*). Este procedimento deve ser feito repetidamente, adicionando lentamente pequenas quantidades de amostra e aguardando a fusão de modo a evitar formação de bolhas no interior do porta amostra. Quando o tubo em U ficou completamente preenchido e sem bolhas, lacramos suas extremidades.

### **3.3.3 Variação de Temperatura e Leitura dos Dados**

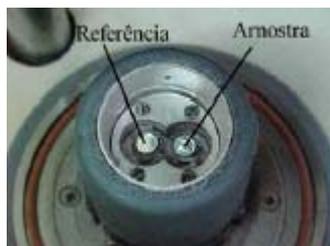
Nesta etapa do trabalho houve grande dificuldade em manter o equilíbrio térmico do sistema devido ao intervalo de temperatura utilizado para o estudo do comportamento térmico do (7OBAC) e do (8OBAC) ser bastante alto:  $85^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ . Para esses intervalos de temperatura foram realizadas várias medidas, utilizando como fluido operante para o banho termostático *Heto* várias substâncias, entre elas: etileno glicól puro, uma mistura de 50% etileno glicól e 50% água, fluido de radiador de automóveis, uma mistura de 50% fluido de radiador e 50% de água. Todos os dados obtidos para as medidas de densidade utilizando estes fluidos foram abandonados, pois não proporcionava nas amostras o equilíbrio térmico ideal.

Após exaustivas tentativas, resolvemos utilizar vaselina líquida industrial, facilmente encontrada em estabelecimentos de produtos químicos. O resultado foi surpreendente. O equilíbrio térmico foi facilmente atingido, dentro do intervalo de temperatura necessária para o nosso trabalho. A temperatura foi variada através de um controlador eletrônico presente no banho termostático *Heto* e monitorada por um termômetro digital, acoplado junto ao porta amostra. As medidas foram realizadas para intervalos de temperatura de  $0,01^{\circ}\text{C}$  e as leituras do período de oscilação da amostra registradas no (DMA-60). Elas foram coletadas somente após estabelecido o equilíbrio térmico, sendo este alcançado em torno de 10 a 15 minutos para cada intervalo de temperatura medido. De posse dos dados do período de oscilação, a densidade da amostra foi calculada através da equação (3.5).

## **3.4 Calorimetria**

A calorimetria diferencial de varredura (Differential Scanning Calorimetry – DSC), é uma técnica experimental que mede a diferença de energia absorvida ou liberada por uma amostra durante uma transição de fase, em relação a um material de referência submetido às mesmas condições. O equipamento (DSC) possui um forno, no qual a temperatura é variada e controlada por meio de resistências, em uma taxa de aquecimento ou resfriamento pré-

determinados. A amostra e a referência são colocadas em cadinhos (panelinhas), e inseridas dentro do forno (Figura 3.5). A quantidade de massa da amostra e referência envolvida no processo deve ser a mesma (5 a 10 mg) para cada uma.



**Figura 3.5:** Forno do (DSC) com a amostra e a referência.

As medidas podem ser realizadas no ciclo de aquecimento ou resfriamento. Os dados das temperaturas da amostra ( $T_A$ ) e da referência ( $T_R$ ) são detectados por meio de sensores localizados abaixo dos cadinhos. Os valores de interesse são obtidos através da relação ( $\Delta T = T_A - T_R$ ), em que ( $\Delta T$ ) permanece constante e varia somente durante uma transição de fase de primeira ordem devido ao calor latente ( $l \neq 0$ ) que acompanha a transição, enquanto que nas transições de fase de segunda ordem (contínuas) temos ( $l = 0$ ). Portanto, durante uma transição de fase de primeira ordem, a temperatura da amostra permanece constante, enquanto a temperatura da referência continua variando. Após a transição, o equilíbrio térmico é restabelecido e ( $\Delta T$ ) volta a assumir um valor constante. Os valores de ( $\Delta T$ ) são convertidos em uma diferença de potência ( $\Delta P$ ), através do (Differential Scanning Calorimetry – DSC).

### **3.4.1 Especificações Técnicas do Calorímetro**

O calorímetro (modelo DSC-50 da Shimadzu Corporation), utilizado em nossas medidas, pertence ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (Figura 3.6). A leitura dos dados é feita e registrada por um microcomputador interligado ao calorímetro. O

intervalo limite de temperatura do (*DSC-50*), encontra-se de  $-150^{\circ}\text{C}$  a  $300^{\circ}\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de 1 a  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 3.6:** Differential Scanning Calorimetry – *DSC*.

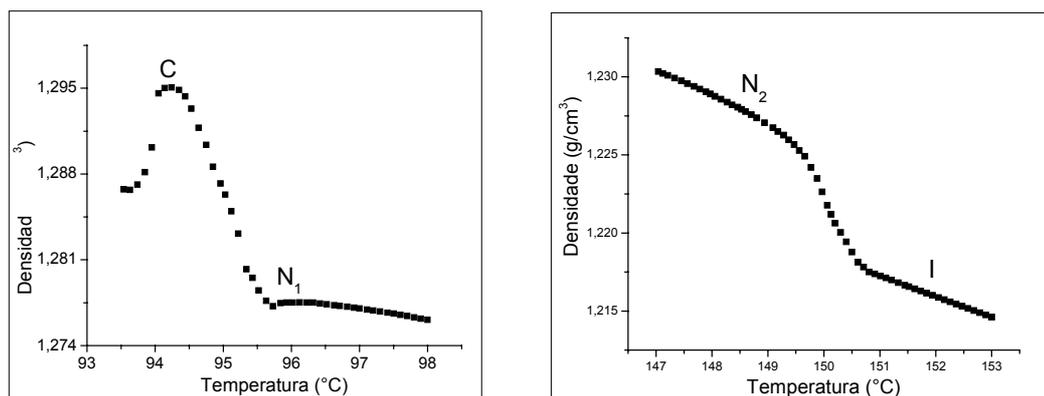
Realizamos nossas medidas no sistema (*7OBAC*), com taxa de aquecimento de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  num intervalo de  $85^{\circ}\text{C}$  a  $155^{\circ}\text{C}$ , utilizando o alumínio como material de referência.

## **4- Resultados Experimentais e Discussão**

Neste capítulo, apresentamos e discutimos os resultados experimentais obtidos a partir de medidas de densidade e coeficiente de expansão térmico nos compostos termotrópicos *4,n-heptyloxybenzoic acid (7OBAC)* e *4,n-octyloxybenzoic acid (8OBAC)*, com ênfase sobre o comportamento dos referidos parâmetros nas proximidades das transições de fases: esmética (C) – nemática 1 ( $N_1$ ) – nemática 2 ( $N_2$ ) – isotrópica (I), respectivamente. Investigações ópticas e calorimétricas, por meio de microscopia óptica de luz polarizada e calorimetria diferencial de varredura, também são discutidas. O comportamento anômalo da densidade no domínio da fase esmética C – composto *HOBA* – e a forte evidência da transição de fase  $N_1 - N_2$ , verificada nos referidos compostos termotrópicos, são, segundo o nosso entendimento, os resultados fundamentais do presente trabalho. Eles serão confrontados com outros dados existentes na literatura dos cristais líquidos.

## 4.1 Densimetria - (7OBAC)

Os resultados da densidade em função da temperatura, exibido pelo ácido *4-n-heptyloxybenzoic* (7OBAC) na transição de fase  $C-N_1$ , e  $N_2-I$  no ciclo de aquecimento, são mostrados na Figura 4.1(a) e na Figura 4.1(b).



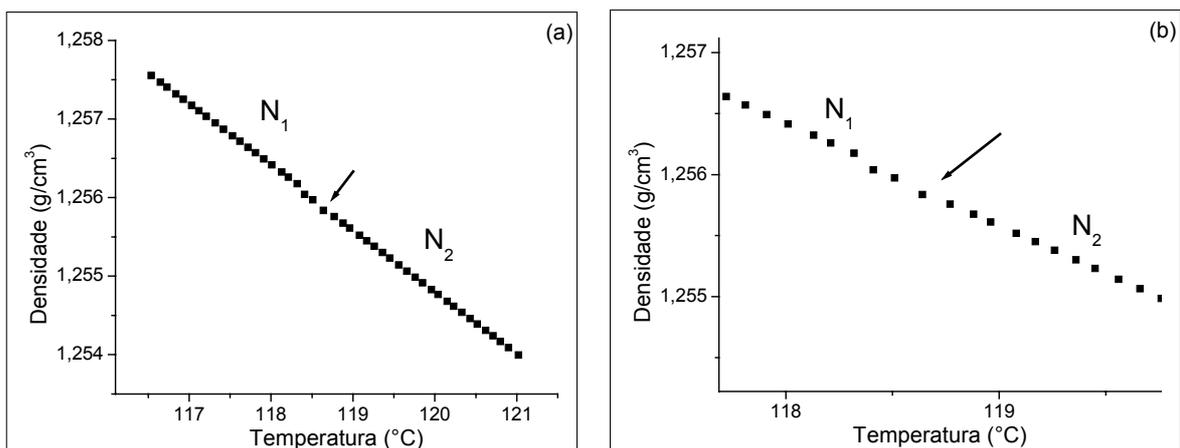
**Figura 4.1:** (a) densidade em função da temperatura do ácido *4-n-heptyloxybenzoic* (7OBAC) na transição de fase  $C-N_1$  no ciclo de aquecimento. (b) densidade em função da temperatura do ácido *4-n-heptyloxybenzoic* (7OBAC) na transição de fase  $N_2-I$  no ciclo de aquecimento.

Na Figura 4.1(a), os resultados mostram que os valores da densidade aumentam, com o aumento da temperatura, até aproximadamente  $T \approx 94,1^\circ\text{C}$ , e decrescem descontinuamente a um valor limite de  $T \approx 95,7^\circ\text{C}$ , caracterizando, dessa forma, uma transição de fase de primeira ordem. No entanto, apresenta uma longa região de coexistência de fases para este tipo de transição, que se estende num intervalo de temperatura de aproximadamente  $\Delta T \approx 1,6^\circ\text{C}$ . Para  $T > 95,7^\circ\text{C}$ , a densidade decresce quase que linearmente com o aumento da temperatura, como pode ser observado na Figura 4.1(a). O fato que chamou a atenção neste gráfico foi o comportamento atípico da densidade em função da temperatura no intervalo de  $T \approx 93,5^\circ\text{C}$  à  $T \approx 94,1^\circ\text{C}$ . Para verificar este comportamento, as medidas foram repetidas várias vezes e os resultados foram confirmados.

Na Figura 4.1(b), nota-se que a densidade diminui quase linearmente com o aumento da temperatura no intervalo de  $T \approx 147^\circ\text{C}$  à  $T \approx 149,5^\circ\text{C}$ . Em seguida, apresenta uma

descontinuidade em  $T \approx 149,5^\circ\text{C}$  à  $T \approx 150,6^\circ$ . A partir de  $T > 150,7^\circ$ , observa-se na figura que a densidade volta a diminuir quase linearmente com o aumento da temperatura. A descontinuidade apresentada nesta figura caracteriza uma transição de fase de primeira ordem e a região de coexistência de fases encontra-se num intervalo de temperatura de  $\Delta T \approx 1,1^\circ\text{C}$ . Destaca-se, contudo, que nosso principal interesse, neste trabalho, concentrou-se na região de temperatura, quando a transição  $N_1 - N_2$  ocorre em uma determinada temperatura  $T$ , a qual é acompanhada por uma forte mudança de textura. Este tipo de transição já foi detectado por diversas técnicas experimentais tais como: medidas de condutividade [24], análise de processamento digital de imagens [25], espalhamento Rayleigh [26], difração de raios-X [27]. A fase nemática  $N_1$  ocorre em uma temperatura menor, com densidade maior e ordenamento do tipo esmétrico, enquanto a fase nemática  $N_2$  encontra-se em uma temperatura maior, na qual predomina o comportamento clássico.

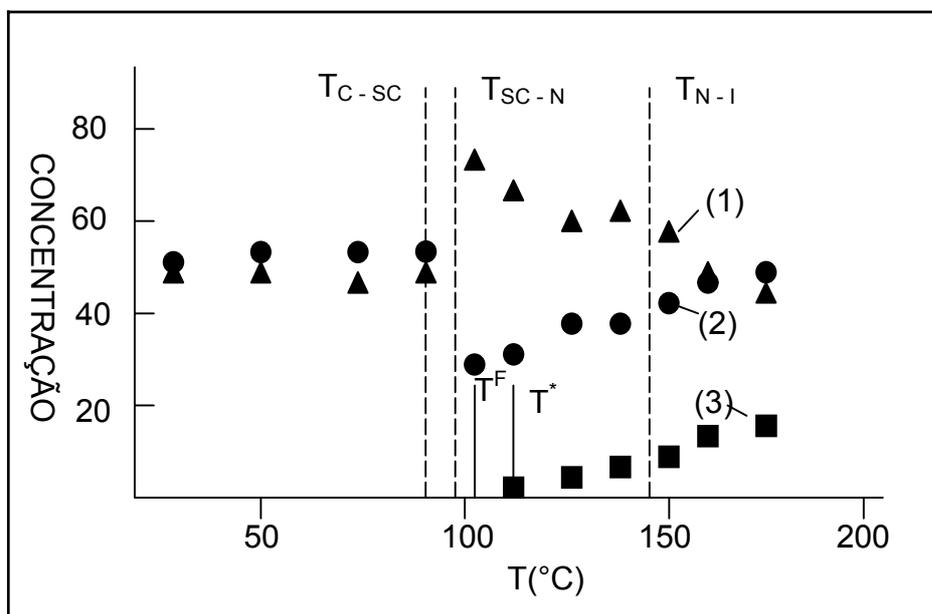
De posse dos resultados obtidos pelo método da microscopia, utilizamos estes como guia para investigar o comportamento térmico da densidade na região de temperatura onde ocorre a transição  $N_1 - N_2$ . Na Figura 4.2(a) e Figura 4.2(b), apresentamos os resultados onde possivelmente ocorre a transição.



**Figuras 4.2:** (a) e (b) Comportamento térmico da densidade do sistema (7OBAC), nas proximidades de  $118,6^\circ\text{C}$ .

Na Figura 4.2(a) e 4.2(b), os resultados apresentados foram obtidos no ciclo de aquecimento e mostram uma mudança na densidade em  $T \approx 118,4^\circ\text{C}$ , e, novamente, uma mudança em  $T \approx 118,7^\circ\text{C}$ . As duas variações na densidade indicam uma região de coexistência de fases em um intervalo de temperatura  $\Delta T \approx 0,4^\circ\text{C}$ . Pode-se observar uma variação na densidade em torno de  $\Delta\rho \approx 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ . Nota-se, também, que este resultado é confiável, tendo em vista que a precisão do *DMA (602)* é de  $\sim 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ . Isso nos leva a acreditar na existência de uma real mudança no comportamento térmico da densidade. Este resultado é contrário aos dados existentes na literatura [14, 24, 26, 30, 31], pois a mudança de textura que ocorre na transição de fase  $N_1 - N_2$ , devido ao ancoramento das moléculas nas paredes do porta amostras, não deveria afetar a densidade global da fase, exibida em nossos resultados.

As propriedades físicas do *4-n-heptyloxybenzoic* foram investigadas por espectroscopia de infravermelho [28] e foi observada uma peculiaridade: a dependência com a temperatura na concentração de dímeros durante a transição de fase. Os resultados são mostrados na Figura 4.3.



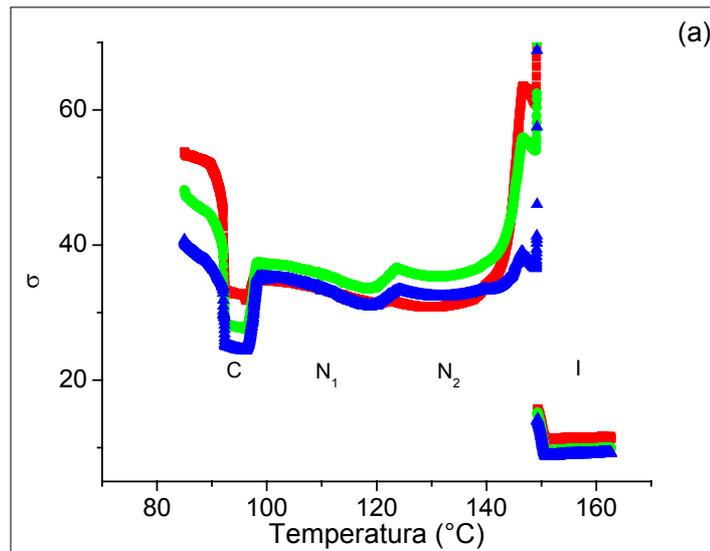
**Figura 4.3:** Dependência com a temperatura da concentração de equilíbrio dos dímeros fechados (1), dímeros abertos (2) e monômeros (3) para o *4-n-heptyloxybenzoic*.  $T^*$  é a temperatura sob qual os monômeros (curva 3) desaparecem. Em  $T^F$  a dispersão entre a concentração de dímeros fechados (curva 1) e a concentração de dímeros abertos (curva 2) é máxima [28].

Os resultados (Fig 4.3) mostram que em  $T^*$  a flutuação da ordem esmética aumenta intensamente e começa uma forte mudança textural e, nessa temperatura, os monômeros desaparecem (curva 3). Assim, em  $T^* = 115^\circ C$ , os monômeros têm forma molecular que induz os defeitos locais e impedem a igual formação das camadas esméticas. Abaixo de  $T^*$ , apenas os dímeros fechados e os dímeros abertos coexistem e as moléculas esmética são estimuladas a ser igualmente “empacotadas”. Embora, a duração e o tamanho do agregado esmético sob  $T^*$  seja maior, se comparado àquele na fase  $N_1$ . A subfase  $N_2$  (entre  $T^*$  e  $T_{CN}$ ) possui uma longa extensão de ordenamento da fase nemática. Na temperatura  $T^F$  ocorre forte oscilação na textura, exibindo a máxima dispersão entre a concentração de dímeros fechados (curva 1) e dímeros abertos (curva 2). Além disso, esta é a temperatura a partir da qual a concentração de dímeros fechados decresce rapidamente e dos dímeros abertos aumentam, em função do aumento da temperatura. Observa-se que, na fase esmética em  $T = 93^\circ C$  e na fase isotrópica em  $T = 155^\circ C$ , as concentrações de dímeros fechados e dímeros abertos são aproximadamente iguais.

Comparando os resultados das propriedades físicas do *4-n-heptyloxybenzoic* (7OBAC), apresentados na Figura 4.3, com os nossos dados da densidade (**Fig. 4.1 (a)**), podemos observar que na região de temperatura de  $\sim 93,5^\circ C$  até  $\sim 94,1^\circ C$  ocorre um aumento na densidade em função do aumento da temperatura. Tal comportamento atípico pode estar relacionado com os resultados apresentados na Figura 4.3, nas proximidades de  $T = 93^\circ C$ , no qual se pode observar praticamente as mesmas concentrações de dímeros fechados ( $\blacktriangle$ ) e dímeros abertos ( $\bullet$ ), e uma dispersão máxima ocorrendo em  $\sim 115^\circ C$ . Na região em que as concentrações são aproximadamente iguais, os dímeros fechados ( $\blacktriangle$ ) estão posicionados abaixo dos dímeros abertos ( $\bullet$ ), enquanto na dispersão máxima os dímeros fechados encontram-se acima dos dímeros abertos. Essa inversão no posicionamento pode estar levando a um “empacotamento” das moléculas nessa região e, dessa forma, provocando um aumento na densidade em função da elevação da temperatura.

### 4.1.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada - (7OBAC)

A análise do processamento digital de texturas [29, 30], obtidas através da microscopia óptica de luz polarizada e algumas imagens das texturas nas regiões de transição de fase (7OBAC), são mostradas (**Figura. 4.4 (a); 4.4(b); 4.4(c); 4.4(d)**) respectivamente.



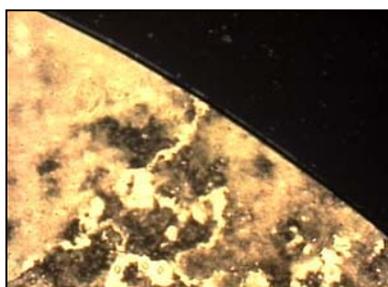
**Figura 4.4:** (a) Dependência da intensidade média de luz transmitida por imagens, em função da temperatura no ciclo de aquecimento para o sistema (7OBAC) e suas respectivas transições: sólida cristalina – esmética C – nemática 1 – nemática 2 – isotrópica.



**Figura 4.4:** (b) Microfotografia da textura do cristal líquido (7OBAC) na região de transição C –  $N_1$  ( $T = 96^\circ C$ ).

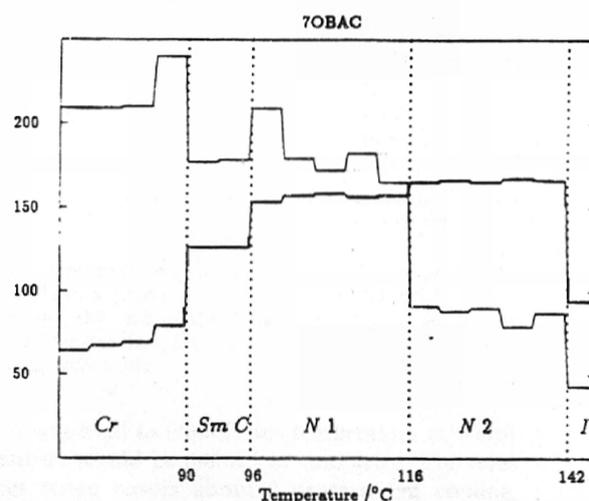


**Figura 4.4:** (c) Microfotografia da textura do cristal líquido (*7OBAC*) na região de transição  $N_1 - N_2$  ( $T = 118,6^\circ C$ ).



**Figura 4.4:** (d) Microfotografia da textura do cristal líquido (*7OBAC*) na região de transição  $N_2 - I$  ( $T = 150,7^\circ C$ ).

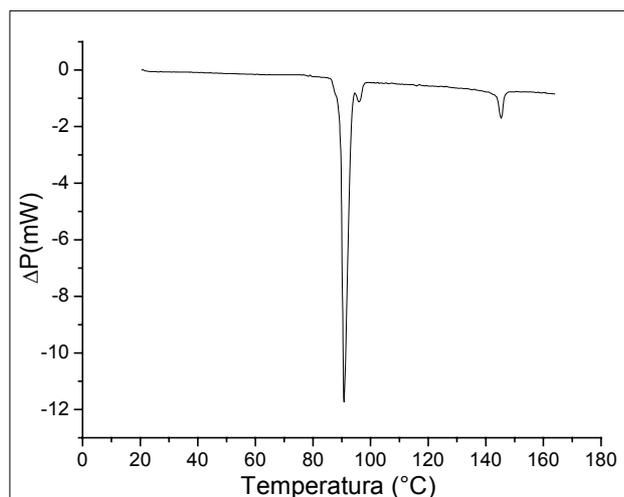
Na Figura 4.5, são mostrados os resultados do comportamento térmico do *4-n-heptyloxybenzoic (7OBAC)*, no ciclo de aquecimento, obtidos por meio do método de processamento digital de imagens, no trabalho realizado por B. Montrucchio et al [30].



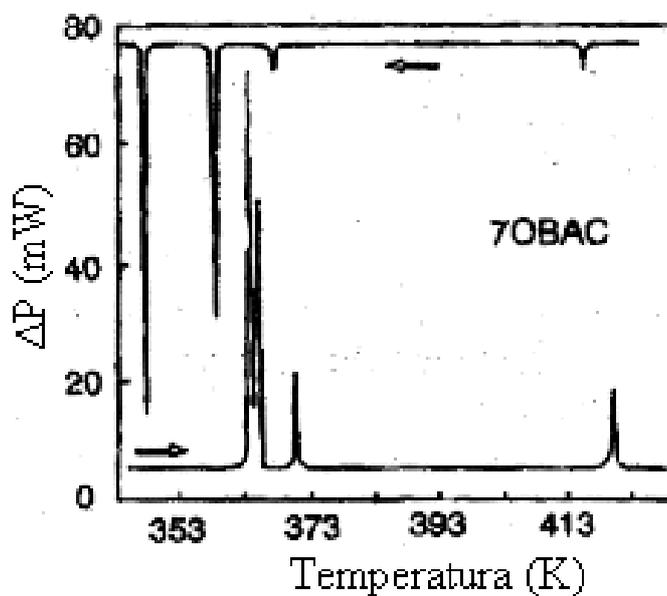
**Figura 4.5:** Dependência da intensidade média (linha grossa) e da variância (linha fina) de luz transmitida por imagens, em função da temperatura no ciclo de aquecimento do *4-n-heptyloxybenzoic* (7OBAC), e suas respectivas transições [30].

### 4.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) - (7OBAC)

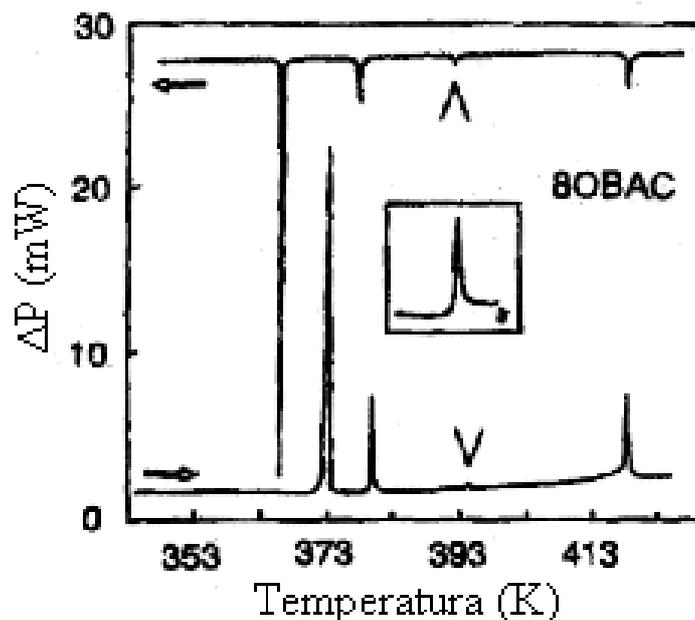
Na Figura 4.6, apresentamos os dados de calorimetria da amostra 7OBAC, para o ciclo de aquecimento no intervalo de temperatura de  $\sim 20^{\circ}\text{C}$  até  $\sim 160^{\circ}\text{C}$ . Na seqüência (Fig. 4.7 e Fig. 4.8), apresentamos os resultados da calorimetria dos compostos 7OBAC e 8OBAC, no trabalho realizado por L. Frunza et al [31]. As medidas realizadas no ciclo de aquecimento e resfriamento são indicadas pelo sentido das setas.



**Figura 4.6:** Resultados da calorimetria realizada no sistema 7OBAC, no intervalo de temperatura de  $\sim 20^{\circ}C$  até  $\sim 160^{\circ}C$ , numa taxa de aquecimento de  $2^{\circ}C/min$ .



**Figura 4.7:** Resultados da calorimetria do composto 7OBAC, no trabalho realizado por L. Frunza et al [31]. O ciclo de aquecimento e resfriamento está indicado pelo sentido da seta.



**Figura 4.8:** Resultados da calorimetria do composto  $\delta OBAC$ , no trabalho realizado por L. Frunza et al [31]. O ciclo de aquecimento e resfriamento está indicado pelo sentido da seta.

Na Figura 4.6, podemos observar uma forte variação de  $\Delta P$  (Variação de potência), próximo a temperatura de  $90,5^{\circ}C$ , na qual ocorre a fusão do cristal para a fase esmética (C). Logo adiante, nota-se uma ligeira variação de  $\Delta P$  em  $\sim 96^{\circ}C$ , sugerindo nesta a transição (C -  $N_1$ ). Outra variação de  $\Delta P$  é percebida somente na temperatura de  $\sim 145,3^{\circ}C$ , o que nos leva a concluir que esta é a região de temperatura da transição de fase ( $N_2 - I$ ). Observa-se, contudo, que as medidas obtidas não foram conclusivas, no sentido de evidenciar a transição de fase ( $N_1 - N_2$ ). Por hipótese, é razoável imaginar que a taxa de aquecimento de  $2^{\circ}C/min$  na coleta dos dados foi demasiadamente alta para detectar a sensibilidade da transição, ou mesmo, que a natureza dessa transição seja de segunda ordem (contínua). Comportamento similar foi observado na seqüência de fases do composto  $\delta OBAC$ .

No trabalho realizado por L. Frunza, as medidas realizadas na amostra  $7OBAC$  (Fig. 4.7) mostram claramente a fusão do cristal para a fase C em  $T \sim 365K$ , e as transições (C -  $N_1$ ) e ( $N_2 - I$ ) respectivamente, em  $T \sim 371K$  e  $T \sim 420K$ . As medidas, no entanto, não foram conclusivas, no sentido de evidenciar a transição de fase ( $N_1 - N_2$ ). Para o composto  $\delta OBAC$ , os resultados mostram a fusão do cristal para a fase C em  $T \sim 374K$ , e as transições

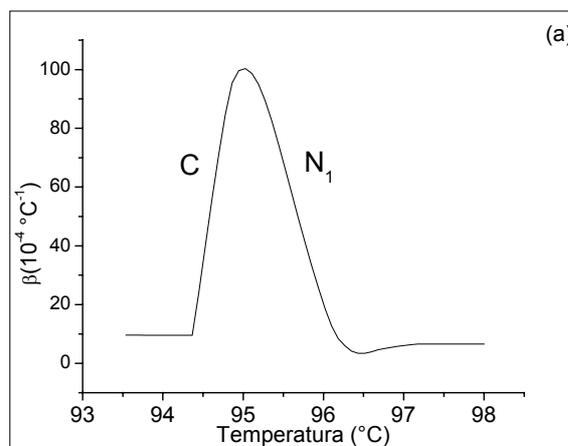
$(C - N_1)$  e  $(N_2 - I)$  respectivamente, em  $T \sim 381K$  e  $T \sim 419K$ . Nota-se, porém, que, diferentemente do composto *7OBAC*, aquele apresenta uma possível transição  $(N_1 - N_2)$  em  $T \sim 395K$ . As medidas realizadas no ciclo de resfriamento apresentam histerese de aproximadamente  $3^\circ\text{C}$ .

### 4.1.3 Coeficiente de Expansão Térmica ( $\beta$ ) - (*7OBAC*)

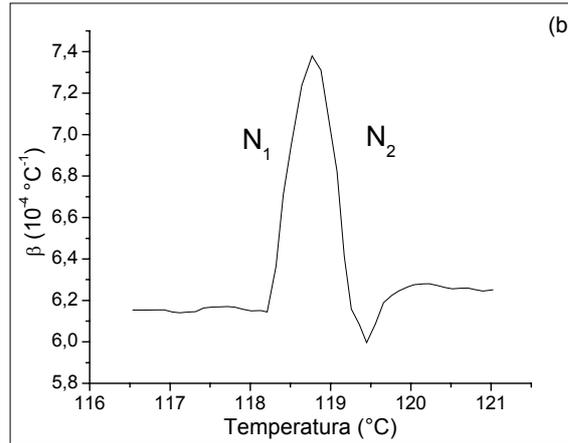
Os dados da densidade em função da temperatura foram utilizados para determinar o coeficiente de expansão térmica nos sistemas medidos. Os cálculos de  $(\beta)$  foram realizados com base na seguinte equação:

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_\rho \quad (4.1)$$

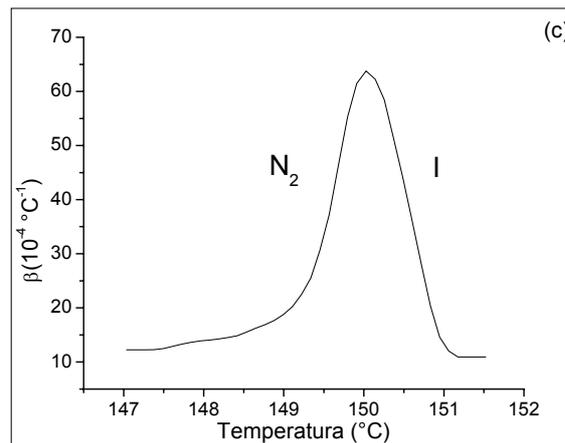
Estes dados de  $(\beta)$ , para cada uma das transições exibidas no sistema *4-n-heptyloxybenzoic*, são mostrados nas figuras 4.9 (a), 4.9(b), 4.9(c).



**Figura 4.9(a):** Coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ) versus temperatura no ciclo de aquecimento. C e  $N_1$  são fases esmética C e nemática 1, respectivamente.



**Figura 4.9(b):** Coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ) versus temperatura no ciclo de aquecimento.  $N_1$  e  $N_2$  são fases nemáticas.

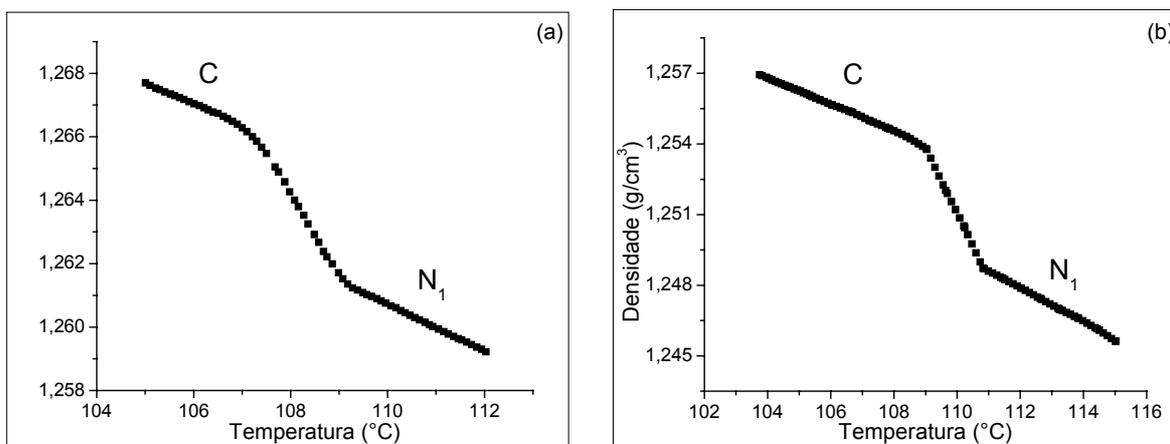


**Figura 4.9(c):** Coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ) versus temperatura no ciclo de aquecimento.  $N_2$  e  $I$  são fases nemática 2 e isotrópica, respectivamente.

Os valores do coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ), próximos às temperaturas de transição, podem indicar a ordem das referidas transições. Na Figura 4.9 (a) e Figura 4.9 (c), respectivamente, as variações de  $\beta$  estão em aproximadamente  $\Delta\beta = 90 \cdot 10^{-4} \cdot C^{-1}$  e  $\Delta\beta = 51 \cdot 10^{-4} \cdot C^{-1}$ . Dado diferente da Figura 4.9 (b), que indica uma variação de  $\Delta\beta = 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot C^{-1}$ . Portanto a intensa variação de ( $\beta$ ) nas transições de fases  $C - N_1$  e  $N_2 - I$  indica uma mudança de fase de primeira ordem, se comparada à variação de ( $\beta$ ) encontrada na transição de fase  $N_1 - N_2$ .

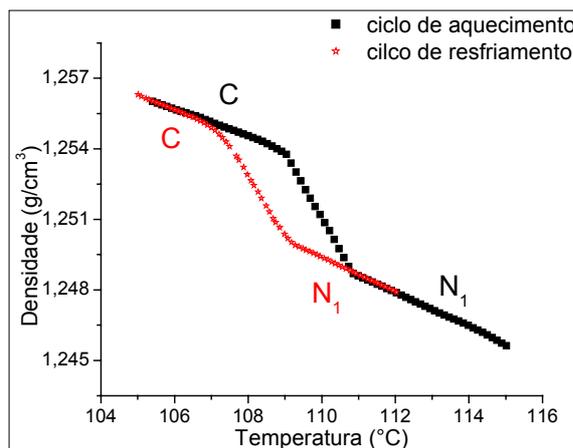
## 4.2 Densimetria - (8OBAC)

Para investigar o comportamento térmico do *4-n-octyloxybenzoic* (8OBAC) foram realizados os mesmos procedimentos experimentais utilizados no (7OBAC). Os resultados da densidade, em função da temperatura nas transições de fase  $C - N_1$  no ciclo de aquecimento, e  $N_1 - C$  no ciclo de resfriamento, são apresentadas na Figura 4.10(a), 4.10(b).



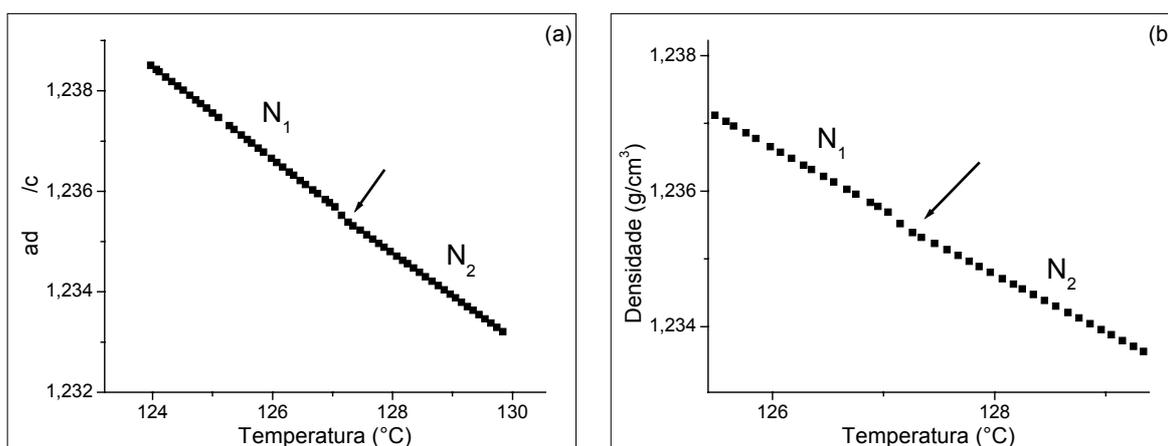
**Figura 4.10:** Densidade em função da temperatura do *4-n-octyloxybenzoic* (8OBAC), próximo às transições de fase (a)  $C - N_1$ , no ciclo de aquecimento e (b)  $N_1 - C$ , no ciclo de resfriamento.

A transição de fase  $C - N_1$  Figura 4.10 (a), apresenta comportamento típico para este tipo de transição. Podemos observar que a densidade diminuiu quase linearmente com o aumento da temperatura fora da região onde ocorre a transição e apresenta uma descontinuidade bem acentuada na região de transição, evidenciando claramente uma transição de primeira ordem. Na Figura 4.10(b), apresentamos os resultados para a transição  $N_1 - C$ , no ciclo de resfriamento. Nota-se que o comportamento da transição no processo de resfriamento é muito semelhante ao do aquecimento. A Figura 4.11 mostra a superposição das Figuras 4.10(a) e 4.10(b), e, de fato, podemos notar tal semelhança, ainda mais, em relação à baixa histerese apresentada no ciclo de resfriamento, que encontra-se em torno de  $\Delta T \approx 1,5^\circ C$ , discordando da histerese de  $\Delta T \approx 3^\circ C$ , encontrada no trabalho de *Montrucchio et al* [30], para a mesma transição.



**Figura 4.11:** Superposição das Figuras 4.10(a) e 4.10(b). Observe a histerese apresentada na transição  $N_1 - C$  no ciclo de resfriamento.

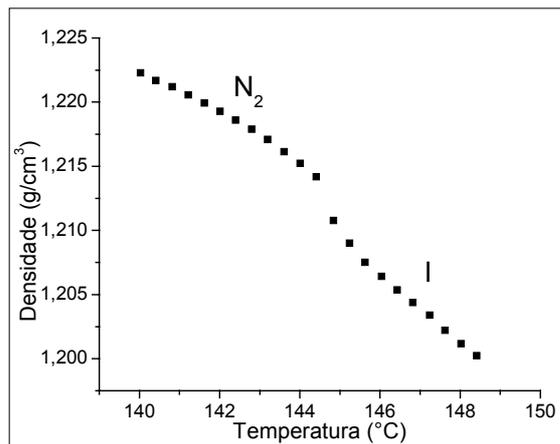
O comportamento térmico da densidade do *4-n-octyloxybenzoic* ( $\delta OBAC$ ), na região de transição  $N_1 - N_2$ , é apresentado na Figura 4.12 (a) e Figura 4.12 (b). As medidas foram realizadas no ciclo de aquecimento e, assim como no caso do *4-n-heptyloxybenzoic* ( $7OBAC$ ), podemos notar uma sutil mudança na densidade. A temperatura, onde possivelmente ocorre a transição, encontra-se próxima a  $T \approx 127,16^\circ C$ , apresentando uma região de coexistência de fases em torno de  $\Delta T \approx 0,3^\circ C$ .



**Figura 4.12:** (a) e (b) Comportamento térmico da densidade do sistema ( $\delta OBAC$ ), nas proximidades de  $127,26^\circ C$ , no ciclo de aquecimento.

Uma vez que o controle de temperatura durante o processo de medição foi bem estabelecido e a variação de densidade encontrada permaneceu dentro do limite de precisão do equipamento, podemos afirmar a existência de uma real mudança na densidade em função da temperatura, caracterizando, dessa forma, a transição de fase  $N_1 - N_2$  para o *4-n-octyloxybenzoic* (*8OBAC*).

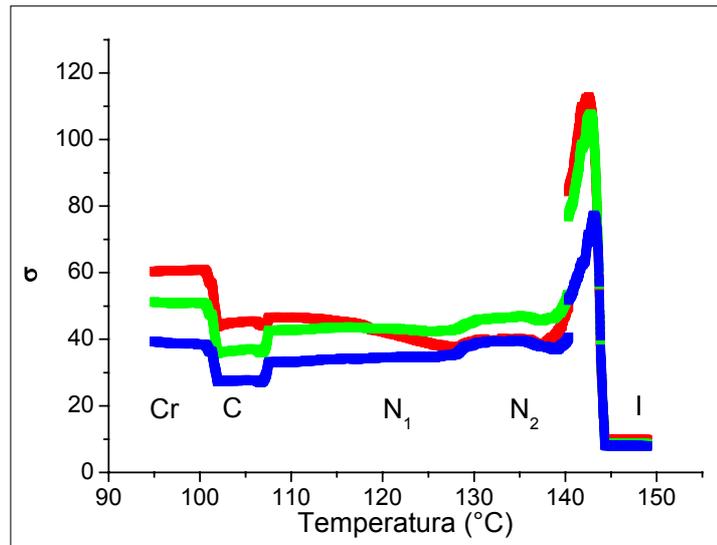
Na Figura 4.13 é apresentado o resultado para a transição de fase  $N_2 - I$ , no ciclo de aquecimento. Tal como na transição  $C - N_1$ , observa-se que a densidade diminui quase linearmente com o aumento da temperatura, apresentando uma descontinuidade bem acentuada em  $T \sim 145^\circ\text{C}$ , indicando uma transição de fase de primeira ordem.



**Figura 4.13:** Densidade em função da temperatura no ciclo de aquecimento para o *4-n-octyloxybenzoic* (*8OBAC*), próximo a transição de fase  $N_2 - I$ .

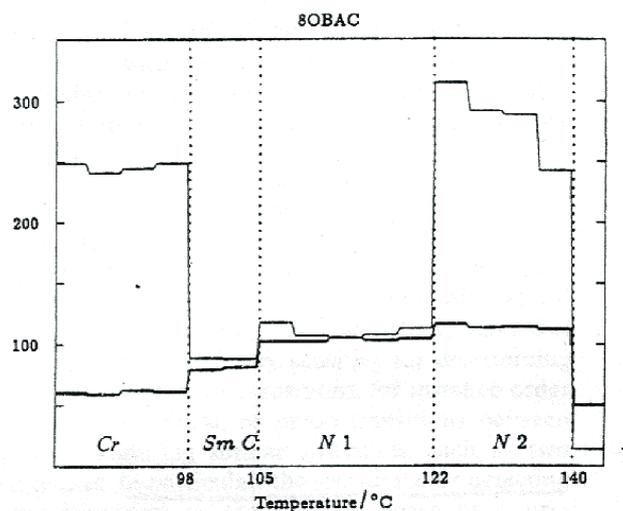
### **4.2.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada - (*8OBAC*)**

Os resultados do processamento digital de texturas do sistema (*8OBAC*), obtidos através da técnica de microscopia óptica de luz polarizada utilizados como referência para a realização das medidas de densidade, são mostrados (Figura. 4.14).



**Figura 4.14:** Dependência da intensidade média de luz transmitida por imagens, em função da temperatura no ciclo de aquecimento para o sistema (*8OBAC*) e suas respectivas transições: sólida cristalina – esméctica C – nemática 1 – nemática 2 – isotrópica.

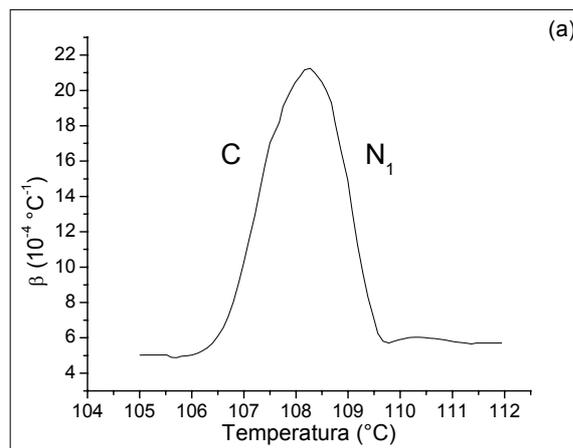
Na Figura 4.15, são mostrados os resultados do comportamento térmico do *4-n-octyloxybenzoic* (*8OBAC*), no ciclo de aquecimento, obtidos através do método de processamento digital de imagens, no trabalho realizado por B. Montrucchio et al [30].



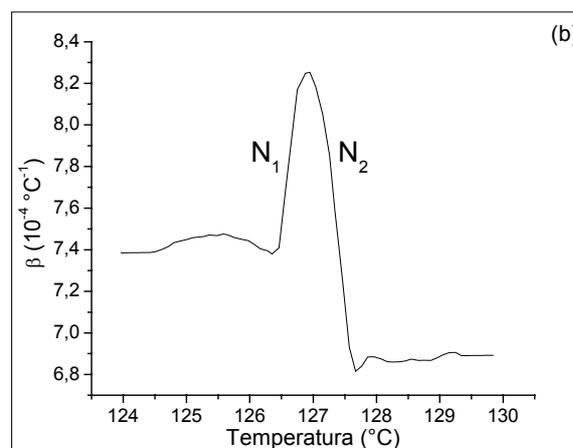
**Figura 4.15:** Dependência da intensidade média (linha grossa) e da variância (linha fina) de luz transmitida por imagens, em função da temperatura no ciclo de aquecimento do *4-n-octyloxybenzoic* (*8OBAC*), e suas respectivas transições [30].

## 4.2.2 Coeficiente de Expansão Térmica ( $\beta$ ) - (8OBAC)

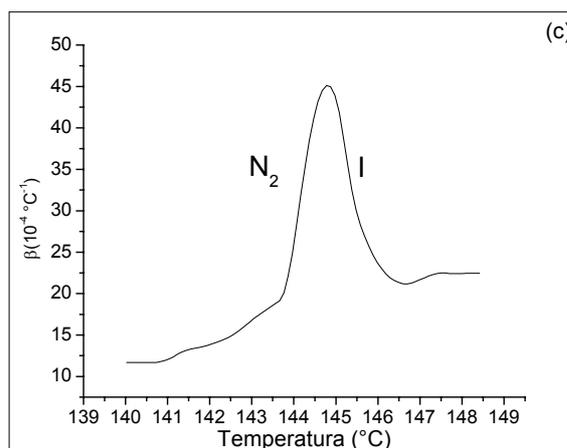
Os resultados do coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ), para cada uma das transições exibidas no composto *4-n-octyloxybenzoic* (8OBAC), são mostrados nas Figuras 4.16 (a), 4.16 (b), 4.16(c).



**Figura 4.16(a):** Coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ) versus temperatura no ciclo de aquecimento. C e  $N_1$  são fases esmética C e nemática 1, respectivamente.



**Figura 4.16(b):** Coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ) versus temperatura no ciclo de aquecimento.  $N_1$  e  $N_2$  são fases nemáticas.

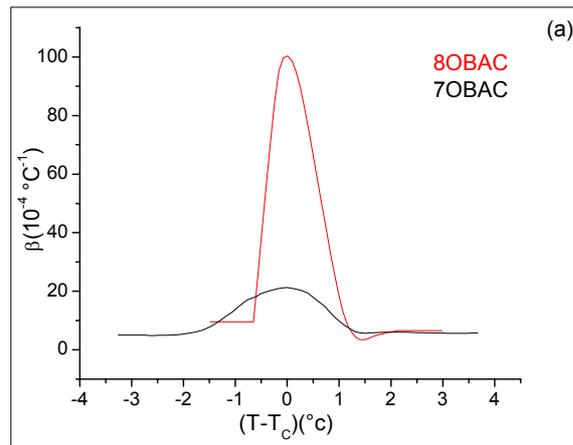


**Figura 4.16(c):** Coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ) versus temperatura no ciclo de aquecimento.  $N_2$  e I são fases nemática 2 e isotrópica, respectivamente.

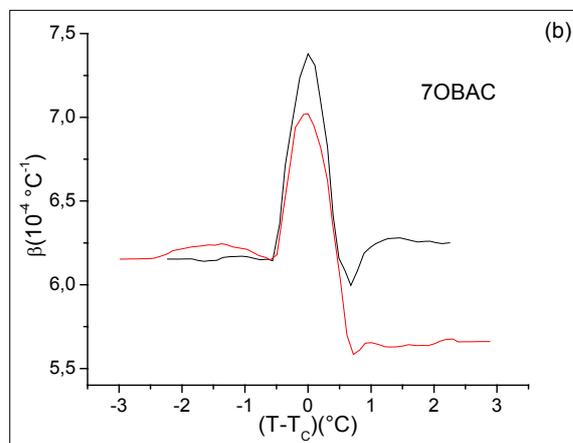
Nas transições  $C - N_1$  (Fig. 4.16 (a)) e  $N_2 - I$  (Fig. 4.16 (c)), respectivamente, as variações de  $\beta$  estão em aproximadamente  $\Delta\beta = 16,2 \cdot 10^{-4} \cdot C^{-1}$  e  $\Delta\beta = 24 \cdot 10^{-4} \cdot C^{-1}$ , diferentemente da transição  $N_1 - N_2$  (Figura 4.16 (b)), que indica uma variação de aproximadamente  $\Delta\beta = 10^{-4} \cdot C^{-1}$ . Portanto, a intensa variação de ( $\beta$ ) nas transições  $C - N_1$  e  $N_2 - I$  indica uma mudança de fase de primeira ordem, se comparada a variação de ( $\beta$ ) encontrada na transição de fase  $N_1 - N_2$ .

### 4.2.3 Superposição dos Gráficos do Coeficiente de Expansão Térmica ( $\beta$ )

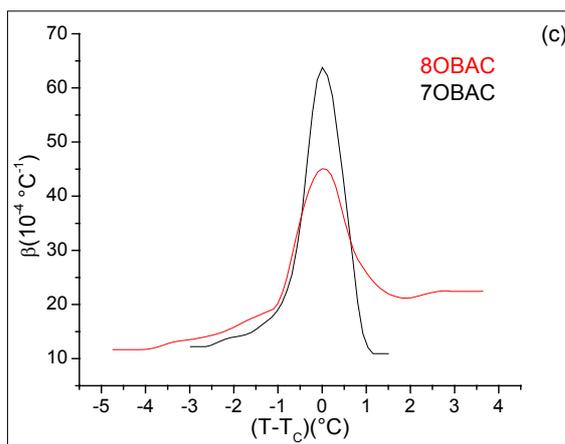
A superposição das Figuras do coeficiente de expansão térmica para o (7OBAC) e (8OBAC), em cada uma das transições exibidas pelos dois compostos, é mostrada nas Figuras 4.17 (a), 4.17 (b) e 4.17 (c), respectivamente às transições:  $C - N_1$ ,  $N_1 - N_2$  e  $N_2 - I$ .



**Figura 4.17(a):** Superposição dos coeficientes de expansão térmica ( $\beta$ ), exibidos pelos sistemas (7OBAC) e (8OBAC), na transição de fase  $C - N_1$ .



**Figura 4.17(b):** Superposição dos coeficientes de expansão térmica ( $\beta$ ), exibidos pelos sistemas (7OBAC) e (8OBAC), na transição de fase  $N_1 - N_2$ .



**Figura 4.17(c):** Superposição dos coeficientes de expansão térmica ( $\beta$ ), exibidos pelos sistemas (7OBAC) e (8OBAC), na transição de fase  $N_2 - I$ .

Nota-se que, em cada uma das transições exibidas por ambos compostos, a intensidade máxima de ( $\beta$ ) difere para cada uma das amostras, em relação à mesma transição. Na Figura 4.17(a), a diferença entre as intensidades máximas de ( $\beta$ ) para as amostras (7OBAC) e (8OBAC) na transição  $C - N_1$  está em aproximadamente  $80 \cdot 10^{-4} \text{°C}^{-1}$ . Por outro lado, na Figura 4.17(c) para a transição  $N_2 - I$ , a diferença entre as intensidades máximas de ( $\beta$ ) está em torno de  $19 \cdot 10^{-4} \text{°C}^{-1}$ . Apesar das diferentes variações de ( $\beta$ ) exibidas nas transições  $C - N_1$  e  $N_2 - I$ , ambas estão relacionadas a transições de fase de primeira ordem.

### **4.3 Tabela dos Resultados das Medidas de Densidade**

As temperaturas de transição de fase do *4-n-heptyloxybenzoic* (7OBAC) e do *4-n-octyloxybenzoic* (8OBAC), obtidas neste trabalho pelo método da densimetria são mostradas (tabela 4.1). A histerese apresentada no ciclo de resfriamento é menor do que a apresentada (tabela 4.2) no trabalho de *Montrucchio et al* [30].

Composto	Ciclo	Transição de Fase	Temperatura de Transição (°C)
7OBAC	Aquecimento	C-N <sub>1</sub>	95,7
7OBAC	Aquecimento	N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	118,6
7OBAC	Aquecimento	N <sub>2</sub> -I	150,7
8OBAC	Aquecimento	C-N <sub>1</sub>	109,2 (*)
8OBAC	Aquecimento	N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	127,2
8OBAC	Aquecimento	N <sub>2</sub> -I	145,6
8OBAC	Resfriamento	N <sub>1</sub> -C	110,7 (*)

**Tabela 4.1:** Temperaturas de transição de fase do (7OBAC) e (8OBAC) obtidas pelo método de medidas de densidade. Observe a histerese de  $T = 1,5^{\circ}\text{C}$ , apresentada entre os intervalos (\*).

Composto	Ciclo	Transição de Fase	Temperatura de Transição (°C)
7OBAC	Aquecimento	C-N <sub>1</sub>	96
7OBAC	Aquecimento	N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	116
7OBAC	Aquecimento	N <sub>2</sub> -I	142
8OBAC	Aquecimento	C-N <sub>1</sub>	105 (*)
8OBAC	Aquecimento	N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	122
8OBAC	Aquecimento	N <sub>2</sub> -I	140
8OBAC	Resfriamento	N <sub>1</sub> -C	102 (*)

**Tabela 4.2:** Temperaturas de Transição de fase do (7OBAC) e (8OBAC), obtidas pelo método de processamento digital de imagens (Montrucchio et al.,) [30]. Nota-se a histerese de  $T = 3^{\circ}\text{C}$ , entre os intervalos (\*).

As medidas de densidade para verificar a existência da transição de fase  $N_1 - N_2$ , no ciclo de resfriamento dos compostos *4-n-heptyloxybenzoic* (7OBAC) e *4-n-octyloxybenzoic* (8OBAC), também foram realizadas. As variações de densidade, no entanto, não foram bem pronunciadas, como as exibidas no ciclo de aquecimento.

## 5- Conclusão

Neste trabalho, investigamos o comportamento térmico da densidade nos compostos *4-n-heptyloxybenzoic* (7OBAC) e *4-n-octyloxybenzoic* (8OBAC), com ênfase sobre a possível transição  $N_1 - N_2$ . Os resultados obtidos por meio das medidas de densidade foram conclusivos quanto à existência de uma transição entre as fases nemáticas  $N_1 - N_2$ , respectivamente. Contrariando, dessa forma, resultados existentes na literatura, que consideram que essa transição é, apenas, resultado de uma mudança na textura, ou seja, uma mudança ocorrida somente na superfície devido ao efeito de ancoramento. Não negamos, contudo, o fato de que as moléculas passam por um processo de dimerização, pois é característico nas substâncias da classe *4-n-alkyloxybenzoic* a presença de dímeros fechados (com duas ligações de hidrogênio), dímeros abertos (com uma ligação de hidrogênio) e monômeros, que contribuem significativamente para uma forte mudança de textura na transição  $N_1 - N_2$ .

Do ponto de vista teórico, apresentamos um modelo existente na literatura, que permite determinar o andamento do parâmetro de ordem em função da temperatura. Na verdade, o modelo permite determinar a variação de dois parâmetros de ordem em função da temperatura: um em relação ao ordenamento produzido pelos dímeros fechados; outro ligado ao ordenamento produzido pelos dímeros abertos. Assim, a presença dos dímeros (fechados e abertos) e os monômeros no sistema podem influenciar o ordenamento da fase  $N_1$  em temperaturas mais baixas, apresentando maior concentração de dímeros fechados e o ordenamento da fase  $N_2$  em temperaturas mais altas, exibindo maior concentração de dímeros abertos.

Através dos resultados das medidas de densidade neste trabalho, foi possível verificar, ainda, que a histerese apresentada no ciclo de resfriamento é de aproximadamente  $1,5^\circ\text{C}$ , contra  $\Delta T \approx 3^\circ\text{C}$  encontrada no trabalho realizado por B. Montrucchio et al [30], obtido pelo método de processamento digital de imagens. Nossa principal motivação, neste estudo, foi a tentativa de verificar a existência, ou não, da variação de volume na transição  $N_1 - N_2$ , conforme já mencionado. Fomos surpreendidos, contudo, pelo comportamento atípico na transição de fase  $C - N_1$  (**Fig 4.1(a)**) no sistema (7OBAC), no qual podemos observar a elevação na densidade à medida que se aumenta a temperatura, chegando a um valor limite em  $T \approx 94,1^\circ\text{C}$ , sendo

que, a partir desta, volta a prevalecer o comportamento clássico. Para verificar esse comportamento, as medidas foram repetidas várias vezes, e os resultados foram confirmados.

Uma perspectiva futura para este trabalho, situa-se na aplicação de outras técnicas experimentais para a investigação desses sistemas, entre as quais: medidas de viscosidade, técnica de varredura  $Z$ . Do ponto de vista teórico, a perspectiva futura será de trabalhar em busca de um modelo teórico capaz de explicar, em termos de parâmetros termodinâmicos, o comportamento anômalo da densidade exibido no sistema (*7OBAC*), assim como, um modelo, em termos dos mesmos parâmetros, para explicar as transições  $N_1 - N_2$  exibidas nos sistemas (*7OBAC*) e (*8OBAC*).

## Referências Bibliográficas

- [1] F. Reinitzer, *Monatsch. Chem.*, **9**, 421 (1888).
- [2] O. Lehmann, *Z. Physik Chem.*, **4**, 462 (1889).
- [3] G. Friedel, *Ann. Physique*, **18**, 273 (1992).
- [4] D. B. Dupré, *Liquid crystals*, In: *Encyclopedia of Chemical and Technology*, **14**, New York, Wiley-Interscience Press (1981).
- [5] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2<sup>a</sup> ed., Cambridge University Press, Cambridge (1992).
- [6] G. Vertogen, W.H de Jeu, *Thermotropic liquid crystals*, Berlin, Springer-Verlag Press (1988).
- [7] P.G. De Gennes and J. Prost, *The physics of liquid crystals*, 2<sup>a</sup> ed., Oxford, Clarendon Press (1993).
- [8] J. Charvolin, A. M. Levelut and E. T. Samulski, *J. Phys. Lett.*, **40**, 1587 (1979).
- [9] L. J. Yu and A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1000 (1980).
- [10] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2<sup>a</sup> ed., University of Pennsylvania (1985).
- [11] L.D. Landau and E.M. Lifchitz, *Statistical Physics*, 2<sup>a</sup> ed., London, Pergamom Press (1959).
- [12] S.R.A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, 2<sup>a</sup> ed., São Paulo, Edusp (1999).
- [13] V. Tsvetkov, *Acta Physicochim.*, (USSR), **16**, 132 (1942).
- [14] G. Barbero, L.R. Evangelista, M.P. Petrov, *Phys. Lett. A*, **256**, 399 (1999).
- [15] B. Deloche, B. Cabane, *Mol. Cryst.*, **19**, 25 (1972).
- [16] D. Demus and L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, New York, Weinheim (1978).
- [17] L. Longa, W. H. de Jeu, *Phys. Rev. A*, **26**, 1632 (1982).
- [18] K. Pershin, V.A. Konoplev, *Liq. Cryst.*, **12**, 95 (1992).
- [19] R. H. Fowler, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **159**, 229 (1937).
- [20] P. A. Santoro, *Dissertação de Mestrado*, Maringá-Pr, Brasil, (2002).
- [21] A. Zywockinski, S. A. Wiczorek, J. Stecki, *Phys. Rev. A*, **36**, 1901 (1987).
- [22] A. A Barbosa, *Tese de Doutorado*, UFSC, Santa Catarina, (1995).
- [23] Carl. L. Yaws, *Chemical Properties Handbook*, New York, McGraw-Hill, 205 (1999).
- [24] P. Simova, M. Petrov, *Phys. Statu Solidi A*, **80**, 153 (1983).

- [25] G. Barbero, L. Komitov, M. Petrov and A. Strigazzi, *Int. J. Modern Phys. B*, **5**, 2229 (1993).
- [26] M. Petrov and P. Simova, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **18**, 239 (1985).
- [27] M. E. Neubert, A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **145**, 1 (1987).
- [28] M. Petrov, E. Anachkova, N. Kirov, H. Ratajczak, J. Baran, *J. Mol. Liq.*, **61**, 221 (1994).
- [29] A. R. Sampaio, R. C. Viscovini and A. J. Palangana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **408**, 45 (2004).
- [30] B. Montrucchio, A. Sparavigna, A. Strigazzi. *Liq. Cryst.*, **24**(6), 841 (1998).
- [31] L. Frunza, S. Frunza, M. Petrov. *Mol. Materials*, **6**, 215 (1996).