



MEDIDAS DE VISCOSIDADE EM CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

Rafaela Garbin da Silva (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Anderson Reginaldo Sampaio (Co-orientador) e Newller Marcelo Kimura (Orientador), e-mail: newller@dfi.uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas Maringá-PR.

Ciências Exatas e da Terra / Física.

Palavras-chave: cristal líquido, reologia, lamelar.

Resumo

Neste trabalho, por meio de ensaios reológicos oscilatórios e rotacionais, são investigadas possíveis alterações nas propriedades reológicas da mesofase liotrópica lamelar em misturas ternárias constituídas pelo surfactante aniónico dodecil sulfato de sódio (SLS), o cosurfactante decanol (DeOH) e água (H₂O). Tais modificações decorrem do aumento da participação relativa do cosurfactante frente ao surfactante da mistura, expresso pela razão molar $M_d = DeOH/SLS$. As mesofases lamelares foram caracterizadas por meio das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada e conoscopy de Amicy Bertrand (STOIBER, 1994). Os ensaios reológicos foram realizados em uma plataforma modular Thermo Scientific modelo Haake Mars II. As curvas de fluxo e viscosidade confirmaram o comportamento de fluxo não newtoniano e dependente do tempo que se assemelha a um gel fraco condizente com um plástico de Herschel Bulkley (YOUSSRY, 2008). As varreduras de amplitude e frequência permitiram mensurar importantes parâmetros viscoelásticos da mesofase lamelar. Os resultados indicam que o cosurfactante pode estar atuando, no sentido de diminuir o comprimento dos planos lamelares, enfraquecendo assim ordem estrutural do meio, e facilitando a orientação dos planos lamelares.

Introdução

A mesofase liotrópica lamelar é constituída de moléculas anfifílicas dispostas em longas bicamadas (lamelas) em meio a um solvente. Quando não orientadas e em repouso, as lamelas apresentam ondulações e



**FUNDAÇÃO
ARAUCÁRIA**

CNPq
Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

PARANÁ
GOVERNO DO ESTADO
Secretaria da Ciência, Tecnologia
e Ensino Superior



irregularidades distribuídas de tal modo a formar, em meio ao solvente, uma fraca rede intermolecular. Tais características conferem a fase lamelar um comportamento de fluxo semelhante a um gel fraco, condizente com um fluido de Herschel Bulkley, ou seja, possui tensão mínima de escoamento (*yield pointing* - τ_0), pseudoplasticidade (*shear thinning*) e viscoelasticidade (YOUSSRY, 2008). A tensão mínima refere-se a menor energia necessária para romper a fraca rede tridimensional e iniciar o escoamento (STOIBER, 2006). A pseudoplasticidade e a viscoelasticidade, por sua vez, são vinculadas a diminuição da viscosidade e ao estiramento elástico dos planos lamelares (SCHRAMM, 2006).

Materiais e Métodos

A concentração relativa e as respectivas razões molares relativas as misturas utilizadas estão presentes na tabela 01.

Tabela 01: Amostras liotrópicas estudadas. $M_w = H_2O/SLS$ corresponde a razão molar solvente / surfactante.

M_w^*	M_d	Concentração em massa
45,2	0,65	24,0% SDS – 8,5% DeOH – 67,5% H_2O
45,2	0,72	23,9% SDS – 9,5% DeOH – 66,6% H_2O
45,2	0,81	23,7% SDS – 10,5% DeOH – 65,8% H_2O

As amostras foram caracterizadas por meio das técnicas de microscopia optica de luz polarizada e conoscopia de Amicy Bertrand utilizando-se um microscópio LEICA modelo DM LP (STOIBER, 1994). Os ensaios reológicos foram realizados em uma plataforma modular Thermo Scientific modelo Haake Mars II nos modos rotacionais e oscilatórios. Em todos os casos foram empregados o uso da geometria cone-plate sensor de cisalhamento C35/2 Ti (gap 0,04, ângulo do cone 2,0° e raio do cone 17,5 mm). As curvas de deformação e viscosidade foram obtidas no modo rotacional em regime contínuo com tensão controlada (0,001 – 5,5 Pa) em 600 s. No modo oscilatório foram realizados varreduras dinâmicas de amplitude a uma frequência constante de 1 Hz a fim de determinar a região de viscoelasticidade linear. Uma vez com esta região determinada, uma nova varredura foi realizada em função da frequência (0,01 – 100 Hz) a uma tensão constante e pertencente a região de viscoelasticidade linear.



**FUNDAÇÃO
ARAUCÁRIA**

CNPq
Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

PARANÁ
GOVERNO DO ESTADO
Secretaria da Ciência, Tecnologia
e Ensino Superior



Resultados e Discussão

O comportamento viscoso das amostras lamelares, frente o aumento da taxa de cisalhamento, foi avaliado. Todas as curvas de viscosidade exibiram *shear thinning*. Em baixas e médias taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma} < 5 \text{ s}^{-1}$), o aumento de M_d colaborou para diminuir a inclinação das curvas de viscosidade.

Analizando as curvas de deformação frente à tensão aplicada é possível constatar uma significativa diminuição nos valores de τ_o , também provocados pelo incremento de M_d .

O comportamento viscoelástico das amostras foi avaliado por meio de varreduras de amplitude e frequência. As varreduras de amplitude evidenciaram o domínio viscoelástico linear de todas as amostras. Sobrepondo em um mesmo gráfico as diferentes varreduras de amplitude é possível constatar que o aumento de M_d tende a reduzir a extensão destes domínios, bem como, modificar o valor das constantes de perca viscosa (G'') e de armazenamento elástico (G') do meio lamelar. Do ponto de vista da reologia oscilatória a faixa de viscoelasticidade linear é determinada pelo domínio de amplitudes para o qual o módulo complexo ($G^* = G' + iG''$) é constante (YOUSSR, 2008 e STOIBER, 2006).

A viscoelasticidade é uma característica dependente da frequência (STOIBER, 2006 e COLBY, 1997). Analisando as varreduras de frequência percebemos que os valores de G'' são maiores que G' em todo do espectro, e crescem linearmente com a frequência. Esta é uma característica comum dos géis. Num comparativo entre as diferentes amostras, o acréscimo de M_d , contribuiu para a elevação dos valores de G' e G'' . No entanto, a diferença entre eles cai, fazendo com que o comportamento viscoso aos poucos vá se tornando mais pronunciado frente ao elástico. Num gel isotrópico tal fato, seria indicativo de que o aumento de M_d estaria colaborando para a formação de um meio mais estruturado, porém, num fluido anisotrópico este aumento estrutural pode estar relacionado ao processo de orientação das lamelas frente as forças de cisalhamento periódicas a que estão sujeitas.



**FUNDAÇÃO
ARAUCÁRIA**

CNPq
Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

PARANÁ
GOVERNO DO ESTADO
Secretaria da Ciência, Tecnologia
e Ensino Superior



Conclusões

O aumento da concentração relativa do cosurfactante na mistura liotrópica modificou vários parâmetros reológicos e viscoelásticos da mesofase lamelar: *shear thinning*, T_g e domínio viscoelástico. Este fato pode ser um indicativo de que o decanol possa estar atuando no sentido de diminuir o comprimento dos planos lamelares, enfraquecendo assim a rede tridimensional e favorecendo o inicio do escoamento. A resposta viscoelástica das misturas liotrópicas frente a frequência também foi modificada. Este comportamento pode estar associado ao processo de orientação dos planos lamelares estimulado pelas forças periódicas de cisalhamento de baixa amplitude.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, CAPES e Fundação Araucária pelo suporte financeiro deste projeto.

Referências

- STOIBER, R. E.e MORSE, S. A. **Crystal identification with the polarizing microscope**. New York: Chapman & Hall, 1994.
- YOUSSRY, M; COPPOLA, L.; NICOTERA, I. e MORÁN, C. Swollen and collapsed lyotropic lamellar rheology. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 321, p. 459-467, 2008.
- SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria Fundamentos Teóricos e Práticos**. Artliber. 2. Ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- COLBY, R. H.; OBER, C. K.; GILLMOR, J. R.; CONNELLY, R. W.; DUONG, T.; GALLI, G. e LAUS M. Smectic rheology. **Rheol. Acta**. v. 36, p. 458-504, 1997.

