

## INVESTIGAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS DE CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS NAS PROXIMIDADES DA TRANSIÇÃO ISOTRÓPICA REENTRANTE – NEMÁTICA DISCÓTICA (FASE 2).

Bruno Amaral Ruotolo (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Anderson Reginaldo Sampaio (Orientador), e-mail: arsampaio@uem.br.

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

### Física - Física da matéria condensada

**Palavras-chave:** Cristais Líquidos Liotrópicos, Reologia, Fase Discótica.

### Resumo

Neste trabalho serão avaliados o comportamento reológico e viscoelástico exibidos pela mesofase liotrópica nemática discótica ( $N_D$ ) nas proximidades das transições da fase  $N_D$ -Isotrópico Reentrante ( $I_{RE}$ ) e  $I_{RE}$ -Lamelar ( $L_\alpha$ ).

### Introdução

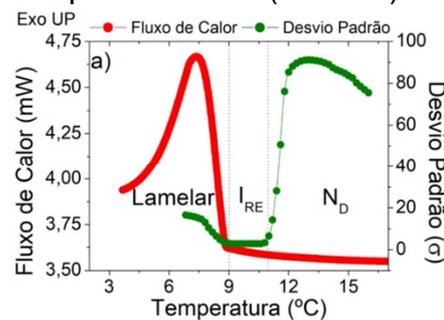
A mesofase liotrópica  $N_D$  é constituída de micelas oblatas em meio a um solvente. Quando submetidas a forças de cisalhamento seu diretor ( $\vec{n}$ ) tende a assumir uma configuração de alinhamento homeotrópico. Por outro lado, as mesofases liotrópicas estruturadas, como é o caso da lamelar ( $L_\alpha$ ), a quebra e o estiramento dos planos lamelares promove um pronunciado comportamento viscoelástico, avaliado a partir dos módulos de armazenamento elástico ( $G'$ ) e de dissipação viscosa ( $G''$ ).

### Materiais e métodos

As amostras foram preparadas a partir da mistura de laurato de potássio ( $KL - 24,6 wt\%$ ), decanol ( $D_eOH - 6,24 wt\%$ ) e água deuterada ( $D_2O - 69,16 wt\%$ ) (GALERNE, 1985). Para a caracterização das mesofases foram utilizados as técnicas de microscopia de luz polarizada (MOLP) (CHANDRASEKHAR, 1994), processamento de imagem digital (PID) (ECHER, 2010) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os ensaios reológicos foram realizados em um reômetro Hake Mars II, na geometria cone-placa (sensor de cisalhamento C60/1 Ti) nos modos rotacional e oscilatório. As curvas de fluxo e viscosidade foram obtidas a uma temperatura  $T = 16^\circ C$  (dentro do domínio da fase  $N_D$ ) com controle da tensão de cisalhamento no intervalo  $0,1 Pa \leq \tau \leq 45,0 Pa$ . As varreduras oscilatórias térmicas foram realizadas no ciclo de resfriamento, no intervalo  $2,0^\circ C \leq T \leq 25,0^\circ C$  a uma taxa de  $0,5^\circ C/min$ , com amplitude e frequências de oscilação fixas em  $\gamma = 0,05$  e  $f = 1,0 Hz$  respectivamente.

## Resultados e Discussão

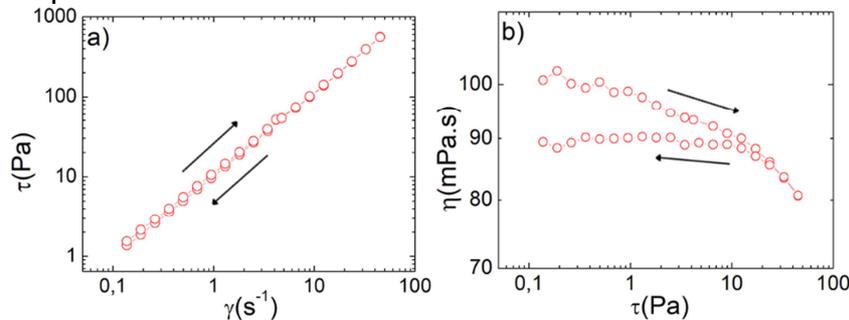
A figura 01 ilustra o fluxo de calor diferencial exibido pela amostra em estudo como função da temperatura. Contrastando com esta curva também é exibida o desvio quadrático médio ( $\sigma$ ), calculado a partir das diferentes tonalidades de cor das texturas líquido cristalinas (RGB, canal verde). As transições de fase observadas são ilustradas nesta figura por meio de linhas pontilhadas. Nas proximidades da transição de fases  $N_D - I_{RE}$  ( $11,2^\circ\text{C}$ ), à medida que  $\sigma \rightarrow 0$ , nenhuma variação significativa de entalpia pode ser observada. Percebe-se apenas uma leve modificação na inclinação da linha de base. Este fato denota que este evento térmico corresponde a uma transição de fases de segunda ordem. Já nas proximidades da transição de fases  $I_{RE} - L_\alpha$  ( $8,6^\circ\text{C}$ ) uma forte variação de entalpia pode ser observada. Percebe-se um grande pico exotérmico coerente a uma transição de fases de primeira ordem. Esta liberação de calor é coerente com o tipo transformação experimentada pela amostra. Aqui o cristal líquido evolui de uma mesofase onde a completa desordem é sua característica fundamental, para uma mesofase onde as moléculas do surfactante estão se estruturando em bicamadas delimitadas pelo solvente (lamelas).



**Figura 01:** Fluxo de calor diferencial exibido pela amostra no ciclo de resfriamento contrastando com o desvio quadrático médio, calculado a partir das diferentes tonalidades de cor das texturas líquido cristalinas (RGB, canal verde).

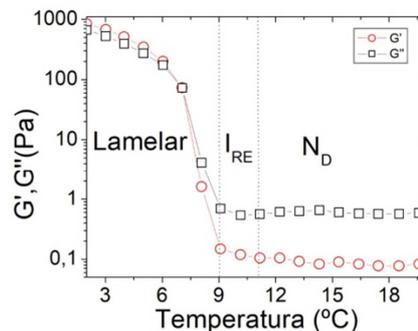
Na figura 2.a e 2.b são ilustrados os reogramas exibidos a partir dos ensaios rotacionais. Na figura 2.a percebe-se na curva de fluxo um comportamento fracamente não-Newtoniano coerente ao exibido por *Rici et al.* para a mesofase  $N_D$  (RISI, 2015). Além disso uma fraca histerese entre as curvas de fluxo de subida e descida pode ser observada. A influência do aumento da tensão de cisalhamento é evidenciada na curva de viscosidade ilustrada na figura 2.b. Para  $\tau < 4 \text{ Pa}$  os valores de viscosidade são praticamente constantes, como ocorre num fluido newtoniano comum. Acima desta tensão uma diminuição mais acentuada nos valores de viscosidade pode ser notada. No que diz respeito a curva de descida os valores de viscosidade não são coincidentes em relação a curva de subida. Nota-se ainda para as tensões menores que  $4 \text{ Pa}$  que os valores de viscosidade exibidos na curva de descida são menores que os observados na curva de subida. Estes resultados são consequência do caráter anisotrópico do meio nemático

liotrópico e refletem as mudanças na configuração orientacional do diretor, impostas pelas forças de cisalhamento. É importante salientar que quando orientada a mesofase  $N_D$  exibe uma configuração de alinhamento homeotrópica.



**Figura 2:** Reogramas rotacionais. a) *Curva de fluxo.* b) *curva de viscosidade.*

O comportamento viscoelástico exibido pela amostra foi avaliado a partir de uma varredura térmica oscilatória. Os valores de  $G'$  e  $G''$  como função da temperatura são ilustrados na figura 3. Percebe-se nos domínios das mesofases  $N_D$  e  $I_{RE}$ , a amostra exibiu um comportamento essencialmente viscoso, uma vez que  $G' < G''$ . Na transição  $N_D - I_{RE}$  as variações dos parâmetros viscoelásticos não foram expressivas. Nota-se apenas uma pequena elevação nos valores de  $G'$ .



**Figura 3:** *Ensaio oscilatório realizado em função da temperatura conservando-se constantes a amplitude da deformação e a frequência. As transições de fase são indicadas por meio de linhas tracejadas.*

A partir da temperatura de  $8,6^{\circ}\text{C}$ , com a chegada da transição de  $I_{RE} - L_{\alpha}$ , uma forte variação nos parâmetros viscoelásticos pode ser observada. Após completada a transição ocorre a inversão nos valores de  $G'$  e  $G''$ . O comportamento reológico da amostra torna-se essencialmente elástico. Considerando que uma das principais características de uma fase lamelar é sua viscoelasticidade linear, este resultado é coerente com os trabalhos de Sampaio e colaboradores (SAMPAIO, 2017)

## Conclusões

Neste trabalho também foi avaliada a influência do aumento da tensão de cisalhamento no comportamento reológico da mesofase liotrópica  $N_D$ . A mesofase  $N_D$  exibiu um comportamento reológico fracamente não

Newtoniano coerente com o encontrado na literatura. Acima de uma determinada tensão, a queda nos valores de viscosidade é intensificada, abaixo desta tensão os valores de viscosidade exibidos na curva de descida não são coincidentes com os apresentados na curva de subida. A histerese observada na curva de fluxo, associada a não coincidência dos valores de viscosidade denotam a mudança de configuração orientacional do diretor nemático impostas pelo cisalhamento. Os parâmetros viscoelásticos  $G'$  e  $G''$  foram avaliados por meio de uma varredura térmica oscilatória. No domínio das mesofases  $N_D$  e  $I_{RE}$  o comportamento reológico apresentado é essencialmente viscoso. Tal comportamento é fortemente modificado na transição  $I_{RE} - L_\alpha$ . O comportamento reológico da amostra transforma-se em essencialmente elástico no domínio da mesofase estruturada  $L_\alpha$ .

## Agradecimentos

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação Araucária (PR) e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fluidos Complexos (INCT-FCx) pelo suporte financeiro.

## Referências

CHANDRASEKHAR, S.; "Liquid Crystals"; **Cambridge University Press**; Cambridge And New York; Vol. 49, No. 7, Pp. 587–588, 1994.

ECCHER, J.; SAMPAIO, A.R.; VISCOVINI, R.C.; CONTE, G.; WESTPHAL, E.; GALLARDO, H.; BECHTOLD, I.H.; "Image Processing As A Tool For Phase Transitions Identification". **Journal Of Molecular Liquids**, V. 153, P. 162-166, 2010.

GALERNE, Y.; AND MARCEROU, J. P.; " Temperature Behavior of the Order-Parameter Invariants in the Uniaxial and Biaxial Nematic Phases of a Lyotropic Liquid Crystal"; **Journal De Physique**; 46; 589 1985.

RISI C. L.; NETO A. F.; FERNANDES P. R.; SAMPAIO A. R.; AKPINAR E.; SANTOS M. B. L.; "Shear viscosity and rheology of ternary and quaternary lyotropic liquidcrystals in discotic and calamitic nematic phases," **Rheologica Acta**, vol. 54, no. 6, pp. 529–543, 2015.

SAMPAIO, A.R.; KIMURA, N.M.; PELEGRINI, B.L.; LIMA, M.M.S.; SANTOS, M.B.L. "Decanol effect on viscoelasticity and rheology in lamellar mesophases". **Phase Transitions**; v. 90, n. 8, p.790-799, 28 fev. 2017