

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E REOLÓGICAS DAS MESOFASES NEMÁTICAS DO SISTEMA SLS/DeOH/D₂O

Beatriz Siqueira Santos (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Anderson Reginaldo Sampaio (Orientador), E-mail: arsampaio@uem.br.

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

Área e subárea do conhecimento: Física / Física da matéria condensada.

Palavras-chave: cristal líquido liotrópico; nemático; reologia.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo focado nas propriedades ópticas e reológicas da mesofase nemática calamítica (N_C) do sistema liotrópico dodecil sulfato de sódio (SLS)/1-decanol (DeOH) e da água deuterada (D_2O), frente a modificação das concentrações relativas dos seus constituintes.

INTRODUÇÃO

A física dos cristais líquidos liotrópicos, particularmente no que diz respeito às transições de fase e fenômenos críticos, é um campo de pesquisa fascinante devido à riqueza dos diagramas de fases encontrados experimentalmente e à variedade de fases encontradas nesses materiais. Dentre elas destacam-se a mesofase NC. A morfologia prolata de suas micelas confere a esta mesofase ordem orientacional e birrefringência uma vez que, em média, seus eixos maiores estão alinhados ao longo de um determinado eixo preferencial chamado diretor $\vec{n}$. Quando orientada em uma configuração planar seu sinal óptico é uniaxial e negativo. A reologia estuda o fluxo e a deformação da matéria. Ela não é apenas uma ferramenta de caracterização, mas sim, um guia para o projeto, processamento e controle de qualidade de materiais que dependem fundamentalmente de sua estrutura e comportamento sob força. Sem ela, seria muito difícil desenvolver e otimizar as tecnologias que utilizam esses cristais líquidos. Embora já existam estudos sobre a reologia da mesofase nemática, ainda permanecem em aberto questões sobre como a mudança da concentração dos constituintes da mistura liotrópica pode afetar a microestrutura dos agregados sob. O foco deste trabalho é avaliar de que forma o aumento do número de moléculas do solvente (n_{D_2O}) em relação ao número de moléculas do surfactante (n_{SLS}), aqui expresso em termo da razão molar $M_{w*} = [n_{D_2O}/n_{SLS}]$, modifica os parâmetros ópticos e reológicos exibidos pela liomesofase NC do sistema liotrópico SLS/DeOH/D₂O. Para investigar essas questões, delineamos uma abordagem experimental voltada à caracterização óptica e reológica do sistema.

MATERIAIS E MÉTODOS

O SLS com pureza $\geq 98,5\%$ (Sigma-Aldrich) e o DeOH com pureza $\geq 98,5\%$, são comercialmente disponíveis. A água ultrapura foi obtida em nosso laboratório utilizando um sistema Mili-Q Direct 8 (resistividade de $18,2\text{ M}\Omega$ a $25,0\text{ }^\circ\text{C}$). As concentrações utilizadas na preparação das misturas foram extraídas de uma linha do diagrama de fases ilustrado na Figura 1 no intervalo $40 \leq M_{w*} \leq 46$.

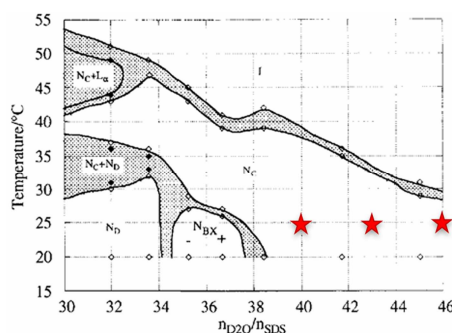


Figura 1 – Diagrama de fases do sistema SLS/DeOH/D₂O (Quist, 1995). As estrelas vermelhas indicam quais foram as concentrações estudadas até o momento neste trabalho.

As análises reológicas foram realizadas utilizando o reômetro Thermo Scientific HAAKE MARS II, na geometria cone placa, utilizando-se o *spindle* CP35/2 Ti (17,5 mm de raio e 2° de ângulo do cone), a temperatura de $25,0\text{ }^\circ\text{C}$. As curvas de fluxo e viscosidade foram obtidas no modo rotacional CR, em etapas a cada 60s no intervalo $1,0\text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 1000,0\text{ s}^{-1}$. Os ensaios dinâmicos do tipo varredura de amplitude e varredura de frequência, foram realizadas no modo oscilatório CD nos intervalos $0,1\text{ Pa} \leq \tau \leq 100,0\text{ Pa}$ e $0,1\text{ Hz} \leq f \leq 100\text{ Hz}$ respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Graças a sua resposta não linear as curvas de fluxo sugerem um comportamento não newtoniano do tipo pseudoplástico (Figura 2 (a)). Já o comportamento da viscosidade (η) em relação a $\dot{\gamma}$, depende da região a ser analisada (Figura (2b)). Na região de baixo cisalhamento ($\dot{\gamma} < 2,0\text{ s}^{-1}$), verifica-se inicialmente uma diminuição da viscosidade associada ao processo de reordenação das micelas. Este é o pré-alinhamento, típico de mesofases detentoras de ordem orientacional. Um platô Newtoniano, fruto do alinhamento das micelas com o campo de fluxo, pode ser observado no intervalo $2,0\text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 30,0\text{ s}^{-1}$; resultando em um regime de escoamento mais eficiente e estável, sem a necessidade de reestruturação significativa. Comparando as curvas de viscosidade verifica-se que nesta região as três amostras apresentaram viscosidades diferentes devido a modificação de M_{w*} . Ao adicionar mais solvente, as micelas prolatas de SLS se alinham de forma mais ordenada, e essa ordenação dificulta o fluxo do material sob a ação do cisalhamento. Em

vez de se tornarem mais “fluidas”, as amostras se tornam mais estruturadas, o que se traduz em um aumento da viscosidade.

Na região de taxas de cisalhamento intermediárias ($30,0 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 180,0 \text{ s}^{-1}$) a viscosidade volta a diminuir indicando uma perturbação do alinhamento coletivo das micelas. Huang e colaboradores fazendo uso combinado das técnicas de reologia e espalhamento de nêutrons demonstraram que este fenômeno é colaborado pelo aumento da polidispersão micelar devido à quebra das micelas provocado pelo crescimento da taxa de cisalhamento (Huang, 2025). Segundo os autores, com a quebra progressiva das micelas a estrutura ordenada se rompe, reduzindo a resistência ao fluxo. O sistema pode se desorganizar localmente, criando regiões com comportamento mais próximo do estado isotrópico. Perceba ainda que na saída do platô newtoniano as viscosidades das três curvas de viscosidade exibem um comportamento convergente, colaborando com a proposta de Huang et al.

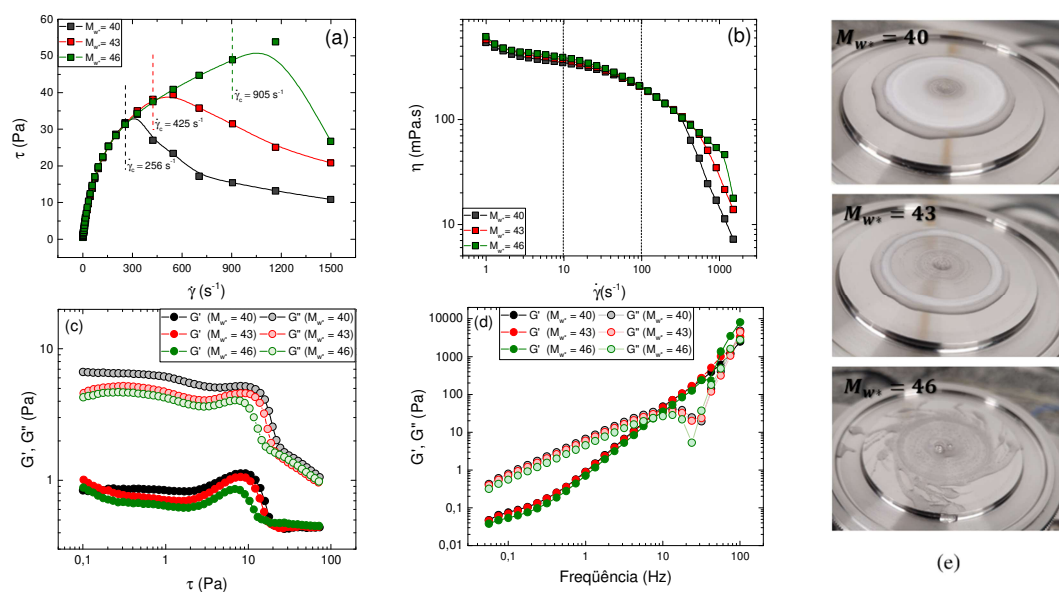


Figura 2 – Reogramas exibidos pelas amostras em estudo: a) curvas de fluxo, b) curvas de viscosidade, c) varreduras de amplitude e d) varreduras de frequência. e) Aspecto da amostra imediatamente após a realização da curva de fluxo.

Note ainda na região de elevadas taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma} > 180 \text{ s}^{-1}$) a existência de um valor crítico ($\dot{\gamma}_c$), sugestivo de uma transição de escoamento. A partir desta taxa de cisalhamento crítica a tensão de cisalhamento cai drasticamente e as curvas de viscosidade voltam a se separar. Sua existência denota que o escoamento entrou em regime instável com a possibilidade de formação de vórtices secundários, flutuações do coeficiente de tensão normal e cavitação. O fenômeno da cavitação pode ser verificado na Figura 2 e). Ela ilustra o aspecto da amostra no prato do reômetro imediatamente após o

término do ensaio. Perceba que com o aumento de M_w^* o início da instabilidade de fluxo ocorre para valores de taxas de cisalhamento mais elevadas. A causa deste fenômeno e sua correlação com a polidispersividade micelar precisa ser mais bem investigada.

As varreduras de amplitude e frequência são consistentes ao comportamento reológico característico de um fluido viscoelástico predominantemente viscoso. O aumento de M_w^* promoveu a diminuição dos valores do módulo de recuperação elástica (G') e do módulo de dissipação viscosa (G'').

CONCLUSÕES

O comportamento reológico exibido pelas amostras liotrópicas é não newtoniano do tipo pseudoplástico. Após uma região de pré cisalhamento verificou-se a existência de platôs newtonianos. O maior valor de viscosidade foi observado para a razão molar $M_w^* = 46$. Fora deste patamar, a viscosidade volta a diminuir em decorrência do aumento da taxa de cisalhamento. Nesta região as curvas de viscosidade apresentam um comportamento convergente que pode estar associado a polidispersividade do meio nemático. As amostras exibiram uma taxa de cisalhamento crítica acima da qual fenômenos associados a instabilidade de fluxo são observados. Os ensaios oscilatórios confirmam o caráter viscoelástico do meio nemático predominantemente viscoso.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fluidos Complexos (INCT-FCx) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

REFERÊNCIAS

QUIST, P.-O.; et al. First order transitions to a lyotropic biaxial nematic. **Liquid Crystal**, v. 18, n. 4, p. 623-629, 1 ab. 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02678299508036666>. Acesso em: 27 de ago. 2025.

HUANG, G.-R.; et al. Scattering insights into shear-induced scission of rod-like micelles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 686, p. 1125-1134, 7 fev. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.02.039>. Acesso em: 25 de ago. 2025.