INFLUÊNCIA DA TAXA DE CISALHAMENTO NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE UM CRISTAL LÍQUIDO LIOTRÓPICO NEMÁTICO

Lara de Oliveira Rodrigues (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: Viscoelasticidade; Pseudoplástico; Micelas.

RESUMO

O presente trabalho estuda a influência da taxa de cisalhamento no comportamento reológico de um cristal líquido liotrópico nemático do sistema formado por dodecil sulfato de sódio (SLS), decanol (DeOH) e água pesada (D_2O). Os resultados são discutidos em termos de deformação mecânica e organização estrutural do sistema.

INTRODUÇÃO

Os cristais líquidos são sistemas estruturados constituídos pela auto-organização de moléculas anfifílicas em solvente polar. A fase nemática liotrópica desperta elevado interesse científico devido sua ordem orientacional de longo alcance ao longo de uma direção preferencial denominada diretor nemático ($\hat{n}$). O sistema ternário composto por dodecil sulfato de sódio (SLS), decanol (DeOH) e água (H_2O) ou água pesada (D_2O) é um modelo clássico para o estudo de fases nemáticas estáveis. O objetivo deste trabalho foi investigar as propriedades reológicas da fase nemática do sistema SLS/DeOH/D_2O, avaliando a influência da taxa de cisalhamento, amplitude e frequência na organização e relaxamento das micelas (FIGUEIREDO NETO; SALINAS, 2010.).

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de cristal líquido liotrópico na fase nemática calamítica (N_C) foram preparadas utilizando SLS (pureza $> 99\%$), DeOH (pureza $> 99\%$) e D_2O (pureza $99{,}9\%$). As composições e razões molares das três formulações estudadas foram selecionadas a partir do domínio de existência da fase N_C no diagrama de fases do sistema ternário SLS/DeOH/D_2O proposto por Quist (QUIST, 1995). As frações em massa ($wt\%$) dos componentes e as respectivas razões molares $M_W = n_{D_2O}/n_{SLS}$ e $M_D = n_{DeOH}/n_{SLS}$ estão detalhadas na Tabela 1.

Os ensaios reológicos foram realizados utilizando-se um reômetro Thermo Scientific modelo Haake Mars II acoplado a uma geometria do tipo cone-placa. A caracterização foi dividida em duas etapas principais: regime estacionário

(rotacional), focado na obtenção das curvas de viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$); e o regime dinâmico (oscilatório), focado nos ensaios de varredura de amplitude e frequência (MEZGER, 2014).

Tabela 1 - frações em massa ($wt\%$) dos componentes e as respectivas razões molares das amostras estudadas

Amostra	SLS (wt%)	DeOH (wt%)	D_2O (wt%)	Mw'	M_D
DQ42NC	0,976	0,174	2,849	42,0	0,324
DQ44NC	0,945	0,168	2,886	44,0	0,324
DQ46NC	0,915	0,163	2,922	46,0	0,324

Fonte: Autoria própria.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de viscosidade aparente (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras DQ42NC, DQ44NC e DQ46NC (Fig. 1) revelam três regimes hidrodinâmicos distintos. No limite de baixas taxas ($\dot{\gamma} < 0{,}05\ s^{-1}$), surge o primeiro platô Newtoniano (η_0). Nesse regime, o torque do fluxo não supera a energia elástica de Frank ligada às deformações de curvatura do diretor nemático $\hat{n}$ (K_{11}, K_{22}, K_{33}), mantendo as micelas desordenadas. A viscosidade de repouso é governada pelo empacotamento espacial estático, com a amostra menos hidratada (DQ42NC) apresentando maior resistência ao escoamento ($\eta_0 \approx 1300\ mPa \cdot s$) devido ao menor volume livre de solvente entre os agregados.

Em taxas intermediárias ($0{,}05\ s^{-1} < \dot{\gamma} < 50\ s^{-1}$), o torque hidrodinâmico supera a elasticidade orientacional, alinhando progressivamente o diretor $\hat{n}$ na direção do fluxo. Esse alinhamento reduz o arrasto micelar e desencadeia uma forte queda de viscosidade (shear thinning), com um patamar de transição associado à estabilização do regime de alinhamento pelo fluxo (flow-aligning).

Acima de $\dot{\gamma} \approx 50\ s^{-1}$, ocorre uma inversão no perfil de viscosidade: a amostra DQ46NC passa a apresentar viscosidade ligeiramente superior à DQ42NC. Esse comportamento marca a transição do regime controlado pelo empacotamento estático para um regime dominado pelo alinhamento macroscópico completo. Sob altas taxas, a resistência ao fluxo deixa de ser ditada pelas barreiras estero-orientacionais de repouso e passa a ser governada pelo atrito hidrodinâmico no solvente deuterado.

O aumento sistemático da razão molar de hidratação $M_{w'}$ (da amostra DQ42NC para a DQ46NC) expande o volume livre de solvente e afasta as micelas calamíticas, reduzindo o empacotamento estático e a restrição estero-orientacional em repouso; essa menor densidade volumétrica facilita o movimento inicial dos agregados, provocando a queda observada na viscosidade zero-shear (η_0), enquanto em altas taxas de cisalhamento o maior teor de solvente passa a governar a dissipação por atrito hidrodinâmico no estado alinhado, invertendo a ordem de viscosidade das amostras.

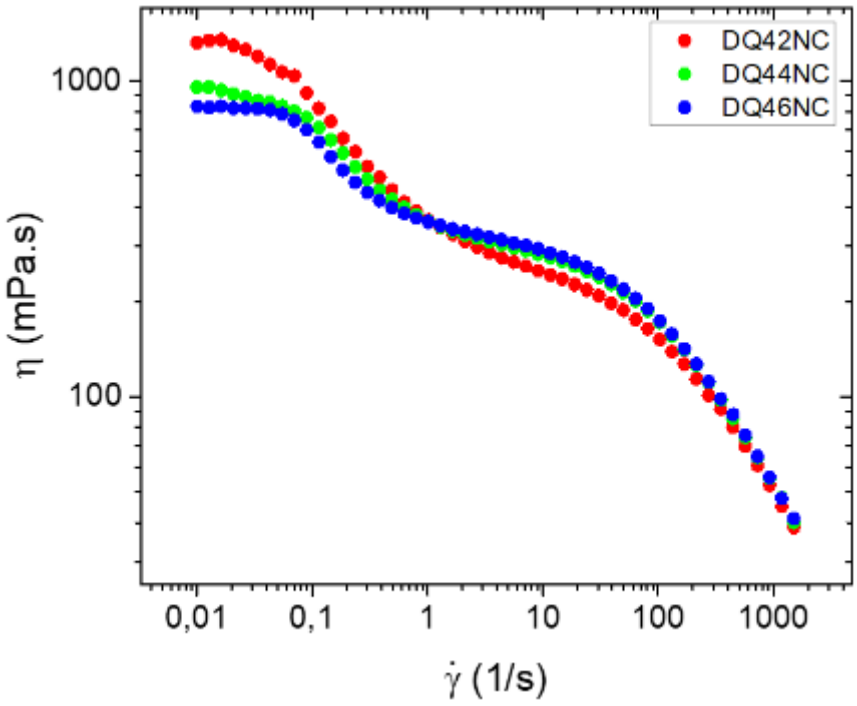


Figura 1 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras DQ42NC, DQ44NC e DQ46NC.

Fonte: Autoria própria.

Nos ensaios oscilatórios de varredura de amplitude, exibido na Fig. (2), constatou-se que o módulo de perda (G”) supera o módulo de armazenamento (G’) em toda a faixa de baixas deformações.

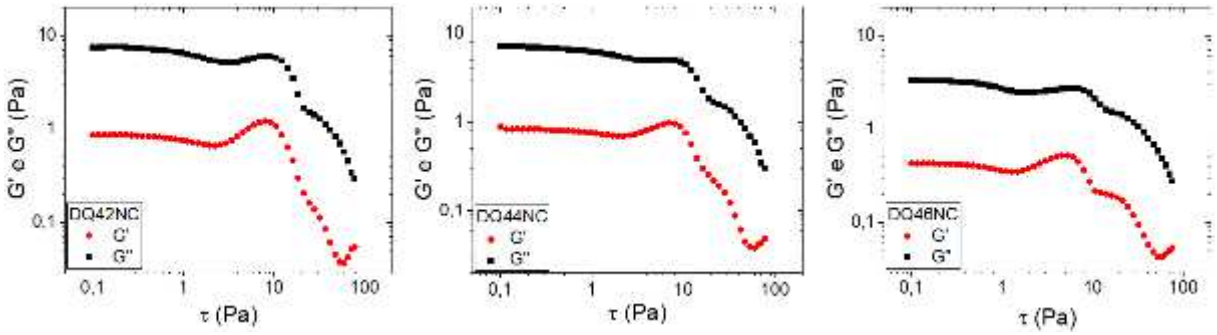


Figura 2 - Varredura de amplitude das amostras DQ42NC, DQ44NC e DQ46NC.
Fonte: Autoria própria.

Os ensaios de varredura de frequência, expostos na Fig. (3), revelaram que, em frequências intermediárias e elevadas, o módulo elástico prevalece (G’ > G”) (MEZGER, 2014).

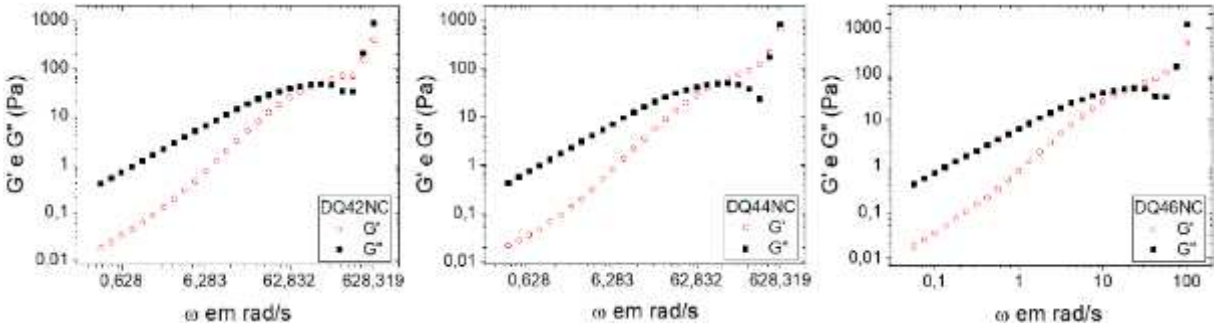


Figura 3 - Varredura de Frequência das amostras DQ42NC, DQ44NC e DQ46NC.
Fonte: Autoria própria.

CONCLUSÕES

O estudo do sistema ternário SLS/DeOH/D2O demonstrou que a fase nemática liotrópica exibe comportamento não newtoniano pseudoplástico sob cisalhamento contínuo. Em regimes de elevado cisalhamento, observou-se a indução de espuma na amostragem. Os ensaios oscilatórios revelaram um caráter predominantemente dissipativo sob baixas deformações (G”>G’) e a varredura de frequência evidenciou comportamento do tipo sólido macio (G’>G”) em escalas de tempo curtas, apresentando elevados tempos de relaxamento estrutural.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao **CNPq**, à **Fundação Araucária** e à **UEM** pela bolsa PIBIC e suporte à pesquisa. Agradeço também ao meu orientador, Prof. Dr. Anderson Reginaldo Sampaio, a todo apoio e orientação.

REFERÊNCIAS

FIGUEIREDO NETO, A. M.; SALINAS, S. R. A. **The Physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties**. Oxford: Oxford University Press, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198525509.001.0001.

MEZGER, T. G. **The Rheology Handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers**. 4. ed.Hannover: Vicentz Network, 2014.

QUIST, P. O. **First order transitions to a lyotropic biaxial nematic**. Liquid Crystal, v. 18, p.623 – 629, 1995. https://doi.org/10.1080/02678299508036666.