

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

ESTUDO DO EFEITO DA UTILIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE CRISTAIS
LÍQUIDOS COLESTÉRICOS COMO ADITIVOS EM SISTEMAS BINÁRIOS
DE CRISTAIS LÍQUIDOS COLESTÉRICOS

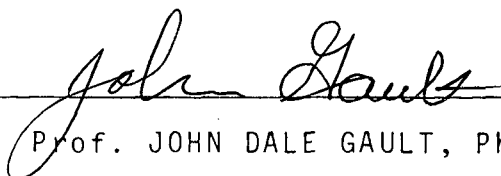
TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

KUNITSUGU HIGASHIYAMA


SETEMBRO DE 1980

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO

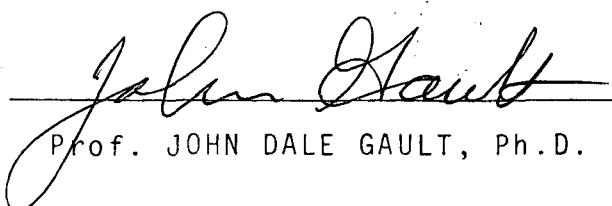

Prof. JOHN DALE GAULT, Ph.D.


Orientador

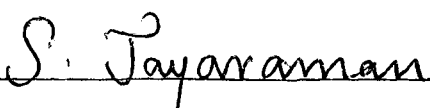

Prof. FARUK J. N. AGUILERA, Ph.D.

Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. JOHN DALE GAULT, Ph.D.


Prof. FARUK J. N. AGUILERA, Ph.D.


Prof. SUBRAMANIA JAYARAMAN, Ph.D.

Aos meus pais, a minha esposa Dagmar
e a minha filha Patrícia.

AGRADECIMENTOS

O meu especial agradecimento ao Professor John Dale Gault pela gentileza e dedicação com que orientou este trabalho.

Estendo os meus agradecimentos aos Professores Subramania Jayaraman e Faruk J. N. Aguilera pelos subsídios importantes que forneceram.

Quero agradecer aos meus colegas do Curso de Pós-Graduação em Físico-Química.

Agradeço, também à Universidade Federal de Santa Catarina e à CAPES/CNPq pelo suporte dado neste trabalho.

Não posso deixar de agradecer à Iracema, Dagler, Fábio e Clóvis pelo estímulo que sempre me proporcionaram.

R E S U M O

Neste trabalho estudou-se o efeito de certos cristais líquidos colestéricos adicionados em sistemas binários de cristais líquidos colestéricos especialmente para melhorar suas características para mapeamento térmico. O sistema binário usado foi composto de 80% de hidrocínato e 20% de benzoato de colestérol, com mesofase colestérica entre 60°C a 120°C. Os compostos adicionados foram cloreto, nonanoato e miristato de colestérol, constatando-se que tanto a sensibilidade como a temperatura de mesofase colestérica foram pouco alteradas. Em geral as curvas térmicas foram simplesmente deslocadas para menores comprimentos de onda e temperaturas. No caso do cloreto de colestérol (que tem helicidade oposta a dos compostos benzoato, nonanoato, hidrocínato e miristato de colestérol) as curvas térmicas deslocaram-se para maiores comprimentos de onda. O efeito da purificação (por método de recristalização) foi estudado e constatou-se que para a maioria das aplicações envolvendo mapeamento térmico, torna-se desnecessária.

A B S T R A C T

In this work the effects of adding certain cholesteric liquid crystals to a binary system composed of two other cholesteric liquid crystals are studied especially from the viewpoint of improving the characteristics of the system for use in thermal mapping. The binary system used was a mixture of 80% cholesteryl hydrocinnamate and 20% cholesteryl benzoate which exhibits the cholesteric phase between 60°C and 120°C. The addition of various concentrations of cholesteryl chloride, cholesteryl nonanoate and cholesteryl myristate had little effect on the sensibility of the binary system or its operating temperature. In general the temperature vs. wavelength of maximum reflection curves were shifted toward smaller wavelength and lower temperatures. Only in the case of cholesteryl chloride (which has a helix with an opposite curvature than that of cholesteryl benzoate, nonanoate, hydrocinnamate and myristate) were the curves shifted toward higher wavelength. The effect of purification, using the method of recrystallization, was studied and it was determined that in the great majority of applications, these compounds can all be used without purification.

S U M Á R I O

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1.1. Finalidade da tese	1
1.2. Cristais líquidos	1
1.2.1. Cristal líquido esmético	2
1.2.2. Cristal líquido nemático	2
1.2.3. Cristal líquido colestérico	2
1.3. Compostos com mesofases colestéricas	3
1.3.1. Compostos derivados de esterol	3
1.4. Efeito da estrutura molecular dos cristais lí- quidos colestéricos	9
1.4.1. Aumento de carbono na cadeia longa	9
1.4.2. Modificação do esqueleto de esterol	12
1.4.3. Natureza do grupo acilo	13
1.5. Estudo do efeito de aditivos	16
1.5.1. Padrão + cloreto de colestérica	16
1.5.2. Padrão + miristato de colestérica	16
1.5.3. Padrão + nonanoato de colestérica	17
1.6. Purificação de cristais líquidos	17
1.7. Processo de desenvolvimento de recristalização	18
CAPÍTULO II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
2.1. Mistura binária utilizada	19
2.1.1. Preparação das misturas	26
2.1.2. Procedimento da leitura	26

2.2. Adição de compostos para modificar o comportamento da mistura de cristais líquidos. . .	29
2.2.1. Adição de cloreto de colesterila. . .	30
2.2.2. Adição de nonanoato de colesterila. .	30
2.2.3. Adição de miristato de colesterila. .	30
2.3. Procedimento da purificação	30
2.4. Comportamento dos compostos purificados. . .	37
CAPÍTULO III - Discussão e conclusão	55
3.1. Discussão dos resultados experimentais . . .	55
3.2. Conclusão	65
BIBLIOGRAFIA	67

T A B E L A S

TABELA I	- Compostos colestéricos que não apresentam no seu esqueleto o esterol. Temperaturas de transições sólido-colestérico (C-Ch) e colestérico-isotrópico (Ch-I) em °C	5
TABELA II	- Substituições orto e para no benzoato de co-lesterila e a influência dessas posições nas temperaturas de transições Ch-I	15
TABELA III	- Dados experimentais obtidos para 100% de hidrocinamato de co-lesterila	23
TABELA IV	- Dados experimentais obtidos para as misturas purificadas de 90% a 30% de hidrocinamato com benzoato de co-lesterila	41
TABELA V	- Dados experimentais obtidos para a mistura de padrão purificado (80% CH + 20% CB) com as adições de 5% e 20% CC purificado	49
TABELA VI	- Dados experimentais obtidos para a mistura de padrão purificado (80% CH + 20% CB) com as adições de 5%, 30% e 50% CN purificado	51

TABELA VII	- Dados experimentais obtidos para a mistura de padrão (80% CH + 20% CB) purificada com as adições de 5%, 20% e 50% CM purificado.	53
TABELA VIII	- Temperatura de transição colestérico-iso - trópico dos compostos e misturas purificados e não purificados	58

F I G U R A S

- FIGURA 1 - Fórmulas estruturais do colesterol e colestanol apresentam uma configuração quase plana, quando os anéis A e B são substituídos no mesmo ponto 3 8
- FIGURA 2 - Mostra o plote de transição de temperatura para a série homóloga dos ésteres alifáticos de colesterol substituídos em n-alcanoatos 11
- FIGURA 3 - Curvas térmicas para o hidrocínato de colest_{er}ila purificados e não purificados 21
- FIGURA 4 - Conjunto de curvas térmicas das respectivas misturas de 90% a 30% de hidrocínato de colest_{er}ila (CH) + benzoato de colest_{er}ila (CB) 25
- FIGURA 5 - Diagrama do equipamento utilizado 28
- FIGURA 6 - Conjunto de curvas térmicas das respectivas misturas de padrão (80% CH + 20% CB) com 5%, 10%, e 20% de cloreto de colest_{er}ila 32
- FIGURA 7 - Conjunto de curvas térmicas das respectivas misturas de padrão com 5%, 10% a 50% de nonanoato de colest_{er}ila 34

- FIGURA 8 - Conjunto de curvas térmicas das respectivas misturas de padrão com 5%, 10% a 50% de miristato de colesterila 36
- FIGURA 9 - Conjunto de curvas térmicas para as misturas binárias purificadas de hidrocinamato e benzoato de colesterila em proporções de 90% a 30% de hidrocinamato de colesterila 39
- FIGURA 10 - Conjunto de curvas térmicas obtidas com as misturas purificadas compostas de padrão mais a adição em proporções que variam de 0%, 5% e 20% de cloreto de colesterila 43
- FIGURA 11 - Conjunto de curvas térmicas obtidas com as misturas purificadas compostas de padrão mais a adição em proporções que variam de 0%, 5%, 30% e 50% de nonanoato de colesterila 45
- FIGURA 12 - Conjunto de curvas térmicas obtidas com as misturas purificadas compostas de padrão mais adição em proporções que variam de 0%, 5%, 20% e 50% de miristato de colesterila 47
- FIGURA 13 - O $\lambda_{\text{máx}}$ efetiva do benzoato de colesterila puro (CB) usando a equação de Adams através dos dados das curvas das misturas de: 90% CH + 10% CB, 80% CH + 20% CB e 70% CH + 30% CB. 60

FIGURA 14 - 0 $\lambda_{\text{m}\bar{\text{a}}\text{x}}$. efetiva do benzoato de colessterila pu-
ro (CB) usando a equação de Adams através dos da
dos das curvas das misturas purificadas de: 90%
CH + 10% CB, 80% CH + 20% CB e 70% CH + 30% CB . 62

C A P Í T U L O I

INTRODUÇÃO

1.1. FINALIDADE DA TESE

Este trabalho visa estudar o comportamento da mesofase colestérica de uma mistura binária, adicionando aditivos colestéricos com a finalidade de modificar a sensibilidade da mistura para mapeamento térmico, operando num intervalo de temperatura de 60°C a 120°C.

De início, foi realizado um estudo na literatura sobre o efeito da estrutura nas temperaturas de transições. O trabalho experimental foi feito ambos, com compostos sem a prévia purificação e com compostos purificados.

1.2. CRISTAIS LÍQUIDOS

Existem compostos orgânicos que quando aquecidos apresentam uma interfase entre sólido e líquido chamado de "cristal líquido". O biólogo F. Reinitzer⁽¹⁾ em 1888 descobriu esta interfase quando estudava o benzoato de colesterila. Esta fase mais tarde, em 1922, foi subdividida por Freidel⁽²⁾ em: cristal líquido esmético, cristal líquido nemático e cristal líquido colestérico.

1.2.1. CRISTAL LÍQUIDO ESMÉTICO

Nos cristais líquidos que apresentam "fase esmética", as moléculas se encontram em camadas. Existem vários tipos de esméticos, alguns até hoje ainda com estruturas desconhecidas. Há alguns esméticos com ordem e outros sem ordem entre as moléculas na mesma camada, e ainda outros com ordem entre as moléculas de diferentes camadas⁽¹⁶⁾.

1.2.2. CRISTAL LÍQUIDO NEMÁTICO

Os cristais líquidos que apresentam "fase nemática", tem suas moléculas alinhadas entre si, segundo a direção de seus eixos longitudinais⁽¹⁶⁾.

1.2.3. CRISTAL LÍQUIDO COLESTÉRICO

Os cristais líquidos colestéricos são muito similares aos nemáticos e são considerados um sub-grupo. Nos cristais líquidos nemáticos o alinhamento intermolecular tem uma única direção, em quanto que nos cristais líquidos colestéricos esta direção varia regularmente, fazendo uma rotação de 360° , descrevendo no espaço um movimento helicoidal⁽¹⁶⁾.

1.3. COMPOSTOS COM MESOFASES COLESTÉRICAS

Cristais líquidos colestéricos são formados (em vez dos nemáticos) por compostos cujas moléculas são óticamente ativas, (não possuem um plano de simetria). Por serem assimétricos os derivados de colesterol são cristais líquidos colestéricos.

A realização de compostos com esta atividade ótica foi a primeira condição que surgiu para a preparação de muito mais compostos, os quais exibem propriedades colestéricas que não são derivados de colesterol ou outros esteróis⁽³⁾. Alguns destes compostos que não apresentam no seu esqueleto o esterol estão citados a baixo e suas estruturas se encontram na tabela I⁽⁴⁾:

1. Derivados de Ciclopentanos
2. Derivados de Ciclohexanonas
3. Éster Difenil Alcanoácido
4. Derivados de Ácido Cinâmico - subst. 4-(Benzilidena-
mina)
5. Derivados de Azobenzóis
6. Derivados de Azometil - Naftalenos

1.3.1. COMPOSTOS DERIVADOS DE ESTEROL

O número de derivados diretos de esterol que formam cristais líquidos é limitado. Portanto o colesterol é um esterol favorável do qual derivam uma série de compostos que apresentam meso-fases. Os compostos derivados de colesterol que apresentam propri

Tabela I

Compostos colestéricos que não apresentam no seu esqueleto o esterol. Temperaturas de transições sólido-colestérico (C-Ch) e colestérico-isotrópico (Ch-I) em °C.⁽⁴⁾

Radicals	C - Ch	Ch - I	Fórmula	Derivados
CH ₃ O-	130	155		1
C ₂ H ₅ O-	170	230		
C ₅ H ₁₁ -	85	131		2
	164	196		
H ₃ C-O-	129	230		3
Cl-	66,5	69,5		4
—	203	250		5
CH ₃ O-	75	107		6
CN-	124	133		

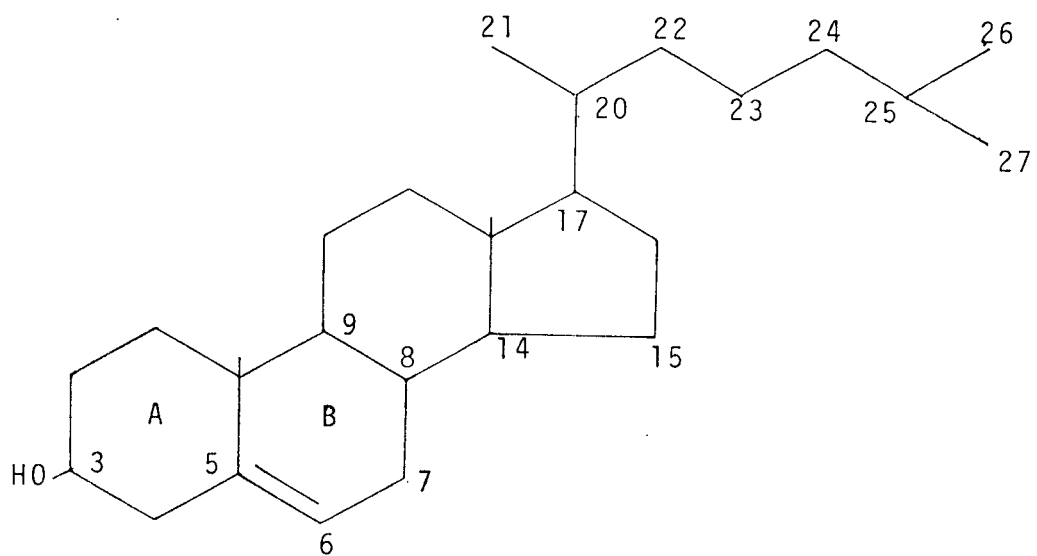
edades colestéricas mais divulgados são haletos de colesterila e ésteres de colesterila que se encontram subdivididos em n-alcanoatos de colesterila, ω -fenil alcanoatos de colesterila, 0-alkil carbonato de colesterila e α, ω polimetileno carbonato di-colesterila.

Com a mudança de 0-alkil carbonato para um S-alkil tiocarbonato de colesterila aparece um aumento na temperatura de transição de colestérico $\bar{\alpha}$ isotrópico (Ch-I) maior do que para temperatura de transição de esmético $\bar{\alpha}$ colestérico (S-Ch), assim alargando a faixa de temperatura na fase colestérica⁽³⁾.

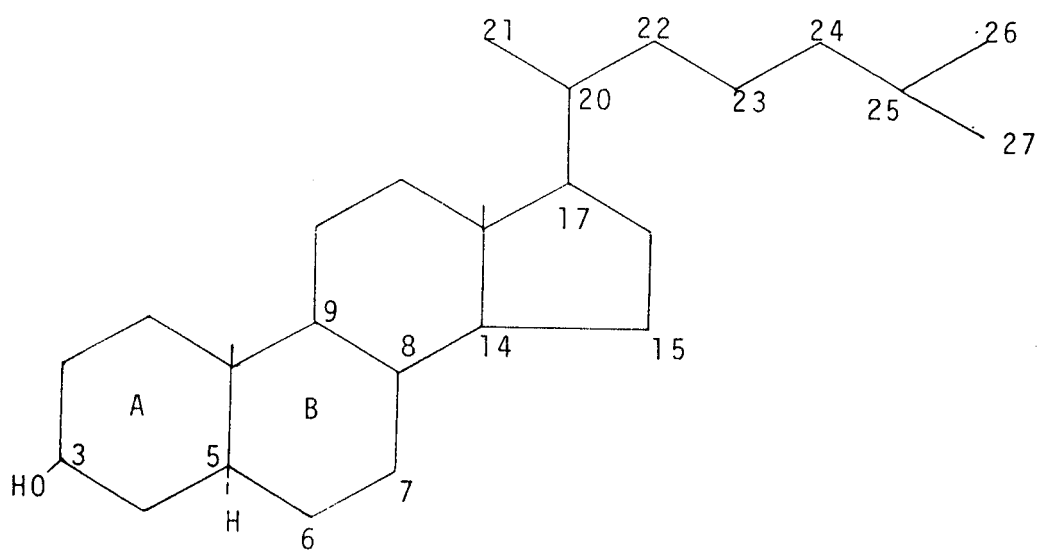
Wiegand⁽⁵⁾ foi quem primeiro estudou a influência no comportamento do cristal líquido, quando modificando o sistema esterol, e achou que somente derivados de colesterol e colestanol têm propriedades colestéricas. Estes compostos derivados de esterol a apresentam uma configuração quase plana quando os anéis "A" e "B" são substituídos na posição 3 (fig. 1). Este arranjo quase planar aparece nestes derivados porque os anéis "A" e "B" são / "trans" e efetivamente estendem-se ao longo do eixo da molécula. Situação estereoquímica esta que favorece em geral a formação de cristais líquidos. Mudanças na estrutura podem ocorrer nestes derivados de esterol afetando a sua configuração e geometria molecular. Muitos trabalhos foram feitos para verificar o comportamento da mesofase colestérica nestes sistemas mas dados úteis para atingir conclusões gerais sobre a configuração e geometria de compostos que possuem no seu esqueleto o esterol são muito limitados⁽³⁾.

Figura 1

Fórmulas estruturais do colesterol e colestanol apresentam uma configuração quase plana, quando os anéis A e B são substituídos no mesmo ponto 3 - β .



Colesterol



Colestanol

1.4. EFEITO DA ESTRUTURA MOLECULAR DOS CRISTAIS LÍQUIDOS COLESTÉRICOS

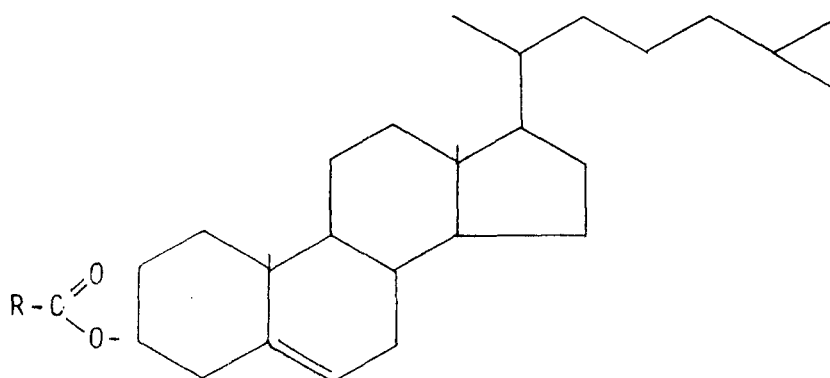
A estabilidade térmica da mesofase colestérica, isto é, a temperatura de transição colestérico-isotrópico, é muito sensível para mudanças feitas na configuração e geometria molecular. O estudo destas mudanças pode ser mais facilmente visto através da tabela II⁽⁶⁾.

1.4.1. AUMENTO DE CARBONO NA CADEIA LONGA

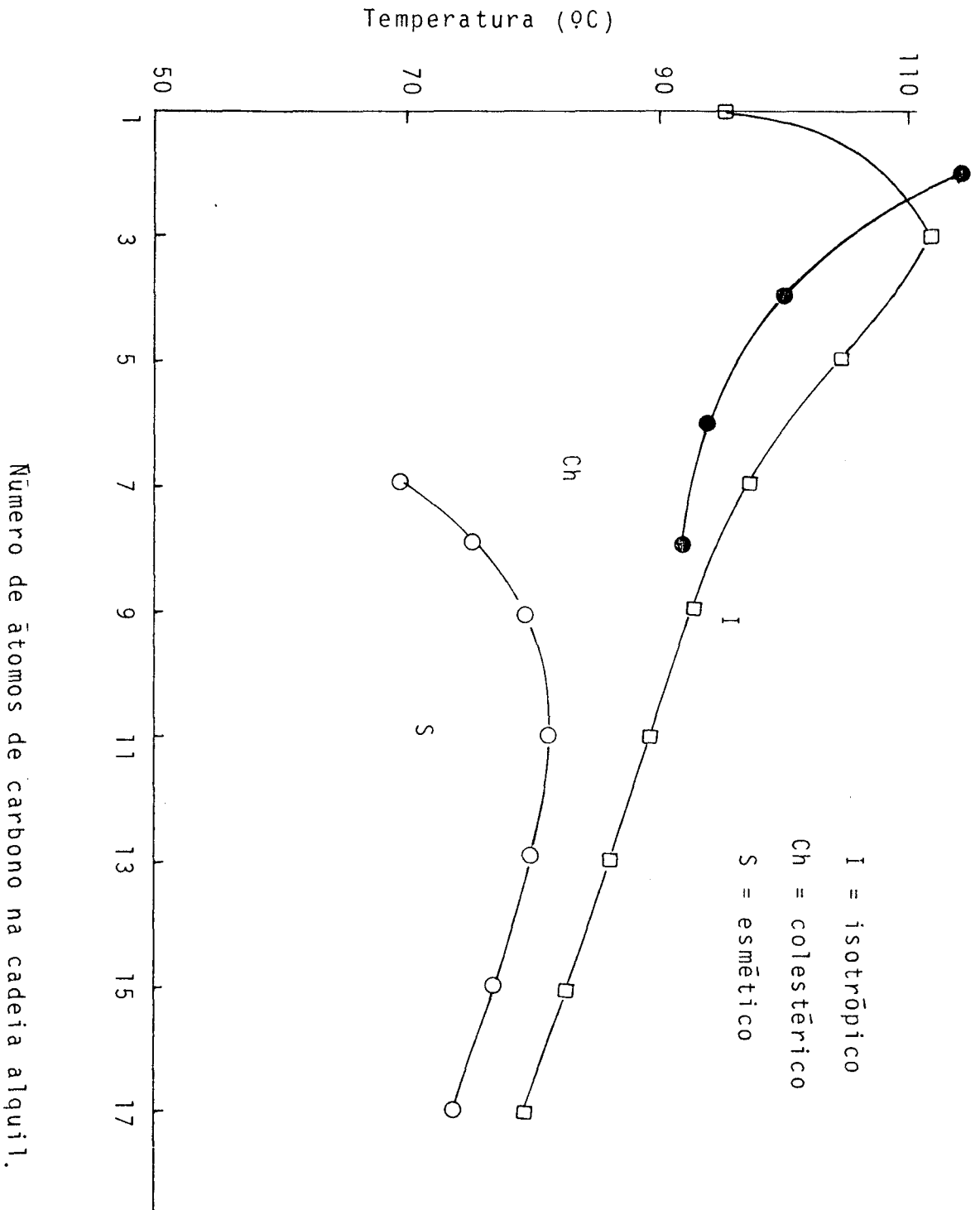
A influência do aumento da cadeia alquil nas propriedades mesomórficas da cadeia aberta dos ésteres de colesterila faz com que a temperatura de transição esmético-colestérico (S-Ch) e colestérico-isotrópico (Ch-I) mudem de uma maneira regular conforme a série homóloga. Exemplos são dados para ésteres de colesterila⁽⁷⁾, de acetato de colesterila para decanoato, laurato, miristato, palmitato e estereato. Os primeiros seis da série homóloga apresentam somente mesofase colestérica e os restantes ambas as mesofases esmética e colestérica. Verifica-se que a temperatura de transição Ch-I eleva-se a um máximo para o propionato de colesterila e logo diminui suavemente com uma alteração regular de acordo com o número de átomos de carbono ímpar ou par na cadeia de ésteres e a temperatura de transição S-Ch eleva a um máximo para o laurato de colesterila e logo diminui conforme a cadeia lateral cresce (fig. 2). Deduziu-se através dos dados desta figura que para cadeias suficientemente compridas a faixa de estabilidade térmica da mesofase colestérica diminui. A sua temperatura de transi

Figura 2

Mostra o plote de transição de temperatura para a série homóloga dos ésteres alifáticos de colesterol substituídos em n-alcanoatos.



R	Nomenclatura	R	Nomenclatura
H	Formiato de colest.	C ₇ H ₁₅	Caprilato de colest.
CH ₃	Acetato de colest.	C ₈ H ₁₇	Nonanoato de colest.
C ₂ H ₅	Propianato de colest.	C ₉ H ₁₉	Decanoato de colest.
C ₃ H ₇	n-Butirato de colest.	C ₁₁ H ₂₃	Laurato de colest.
C ₄ H ₉	Valerato de colest.	C ₁₃ H ₂₇	Miristato de colest.
C ₅ H ₁₁	n-Hexanoato de colest.	C ₁₅ H ₃₁	Palmitato de colest.
C ₆ H ₁₃	Heptanoato de colest.	C ₁₇ H ₃₅	Estereato de colest.



ção monotrópica I-Ch ocorre a $60,5^{\circ}\text{C}$; comparada com a temperatura de transição enantiotrópica Ch-I do propionato de colesterila / 116°C . Portanto, o ponto de transição do formiato de colesterila não será comparado com o grupo carboxílico contendo um número par de átomos de carbono na cadeia alquil. O completo significado da forma das linhas de transição Ch-I no gráfico para ésteres de colesterila restam em consideráveis dúvidas⁽⁶⁾.

1.4.2. MODIFICAÇÃO DO ESQUELETO DE ESTEROL

O efeito da modificação do esqueleto esterol no sistema colestérico pode fazer com que a transição Ch-I varie sensivelmente. Wiegand⁽⁵⁾ trabalhou com ésteres de colesterol mostrando o efeito da mudança no esqueleto esterol (fig. 1). Os ésteres de colesterol e colestanol diferem na presença da dupla ligação 5 - 6 dos derivados de colesterol. O aumento da polaridade de um éster insaturado, desempenha um papel determinado na estabilidade térmica de uma mesofase colestérica, esmética ou nemática. Nesta estabilidade térmica pode-se esperar um decréscimo nas transições quando se passa do éster de colesterila para o análogo éster de colestanil⁽⁸⁾. Wiegand também variou a localização entre a dupla ligação na posição 5-6 no colesterol e a localização das duplas ligações 5-6 e 7-8 no colestanodienol. Estudou a influência desta mudança na temperatura de transição Ch-I. A transição Ch-I do benzoato de colesterila, que possui uma só dupla ligação, conforme a posição que ela ocupa no colesterol influencia as propriedades mesomórficas. Movendo-se dentro do anel "B" o efeito desta dupla ligação é muito pequeno, mas quando esta passa para a posição 8-14,

a estabilidade térmica da mesofase colestérica na temperatura de transição Ch-I baixa cerca de 38°C para o benzoato de colestérol. A transição Ch-I do benzoato de colestadienila que possui duas duplas ligações, aumenta a estabilidade térmica da mesofase colestérica somente em dois casos; para posições: 5-6, 7-8. 6-7 e 8-9. Estes movimentos das duplas ligações afetaram a estereoquímica das moléculas muito marcadamente e uma interpretação pode ser raramente exposta em simples termos.

1.4.3. NATUREZA DO GRUPO ACILO

A influência da natureza do grupo acilo sobre a estabilidade térmica mesomórfica dos ésteres de colestérol tem sido estudado nas substituições "orto" e "para".

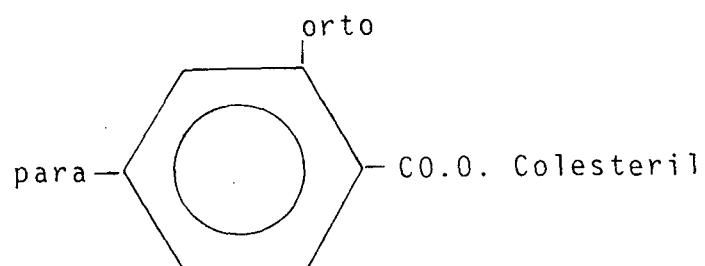
Quando os efeitos da ligação de hidrogênio do grupo OH do colestérol são eliminados pela substituição deste grupo por um cloro verificou-se que apresenta uma mesofase colestérica monotrópica⁽⁶⁾. Muitos trabalhos tem sido observados ao redor dos derivados de ésteres de acilo do colestérol. Alguns exemplos são dados para substituições no benzoato de colestérol (tab. II) e a influência dessas posições são comparadas nas temperaturas de transições Ch-I.

Substituições em posições "orto" verificam-se com uma diminuição na estabilidade térmica da mesofase colestérica. Assim grupos acilo na posição orto alargam uma molécula e reduzem sua estabilidade.

Substituições em posições "para" aumentam a estabilida-

Tabela III

Substituições "orto-para" no benzoato de colesterila e influência dessas posições nas temperaturas de transições Ch-I .



para	orto	Ch - I ($^{\circ}$ C)
Fenil	-	290
NO ₂	-	258-9 (decomp.)
CH ₃ O	-	258-5 (decomp.)
Cl	-	245-6
CH ₃	-	241
H	H	177-5
NO ₂	NO ₂	157
-	CH ₃	133

de térmica da mesofase colestérica. Em termos de substituições tem-se em ordem decrescente: Fenil > NO₂ > MeO > Cl > Me > H⁽⁶⁾.

1.5. ESTUDO DO EFEITO DE ADITIVO

Devido o intervalo de temperatura em que apresenta cores visíveis e sua sensibilidade, selecionou-se a mistura binária colestérica, composta de 80% de hidrocínato de colestérica e 20% de benzoato de colestérica, como padrão para receber os aditivos. Nela adicionou-se vários tipos de componentes para verificar o comportamento ótico e a temperatura de transição. Pelos resultados de trabalhos anteriores selecionou-se os aditivos abaixo relacionados conforme os efeitos observados em outros sistemas^(13, 14).

1.5.1. PADRÃO + CLORETO DE COLESTERILA

Aumenta o brilho das cores refletidas⁽⁹⁾, provavelmente pelo fato de melhorar o alinhamento molecular.

1.5.2. PADRÃO + MIRISTATO DE COLESTERILA

Causa diminuição no intervalo de temperatura de transição das fases colestéricas.

1.5.3. PADRÃO + NONANOATO DE COLESTERILA

Causa redução da temperatura que apresentam comprimento de onda e na temperatura de transição.

1.6. PURIFICAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS

Com o objetivo de aprofundar o efeito do trabalho da Professora Dagmar⁽¹⁵⁾ e se possível explicar o efeito de aditivos, decidiu-se repetir as medidas utilizando produtos purificados.

Experiências demonstram que as impurezas afetam as temperaturas de transições das mesofases, fazendo com que estas transições apareçam em posições diferentes ou ainda deixem de existir quando comparados as amostras puras⁽⁷⁾. O grau de pureza poderá modificar o comprimento de onda da cor refletida do cristal líquido colestérico. Um exemplo dos efeitos de impureza foi estudado para o benzoato de colessterila⁽¹⁰⁾. Para o composto impuro foi observado apenas uma mesofase e trabalhos recentes o qual foi purificado mostraram quatro mesofases⁽¹¹⁾. O problema de impureza é compreensível quando primeiro se considera que o colesterol é o ponto de partida para a síntese destes compostos; é um produto natural do animal, o qual tem sido separado de muitos esteróides similares. O grau de pureza destes compostos varia entre 92% a 99,5%.

Os processos de purificações para cristais líquidos colestéricos mais comentados usados, envolve recristalizações dos compostos com solventes⁽⁷⁾⁽¹²⁾. Até agora, o etanol tem sido largamente usado para recristalizações de ésteres de colessterilas

mas, estudos de solubilidade destes ésteres mostram que o n-pentanol é um solvente mais efetivo do que o etanol, removendo as impurezas ou defeitos da estrutura cristalina dos ésteres.

1.7. PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO DE RECRISTALIZAÇÃO

O solvente escolhido para recristalização do cristal líquido contido deve ter certas características, tais como um coeficiente alto de temperatura de solubilidade para a substância a ser purificada, uma ausência de solvatação e uma afinidade para impurezas⁽¹³⁾. Um alto coeficiente de temperatura de solubilidade permite também uma boa produção ou uma seletiva recuperação do cristal altamente puro. Esta característica será realizada com solventes que formam uma solução regular com ésteres de colesterol, todavia com uma polaridade diferente, suficiente para garantir que as impurezas de polaridades opostas permaneçam na solução. A solução para recristalização da amostra deve ser feita até que a mesma fique saturada. Esta será colocada em uma geladeira para uma mais rápida recristalização. Uma indicação do sucesso do processo de recristalização é se a amostra recristalizada apresentar cor branca, inodoro e livre de umidade. Se a amostra não apresentar estas características, uma outra recristalização deve ser feita, verificando com medidas das temperaturas de transições.

C A P Í T U L O I I

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. MISTURA BINÁRIA UTILIZADA

A mistura binária colestérica utilizada, surgiu após um trabalho preliminar feito por método de tentativa com vários cristais líquidos colestéricos conforme a dissertação da Professora 'Dagmar⁽¹⁵⁾. Vários compostos foram usados na tentativa de confeccionar, uma mistura ideal para o mapeamento térmico, para temperatura acima de 100⁰C e que apresentasse todas as cores visíveis do espectro. Obteve-se dois sistemas binários de cristais líquidos colestéricos que funcionam na temperatura de interesse entre 60⁰C a 120⁰C. O sistema binário que atingiu os objetivos desejados foi a mistura de hidrocínato de colestérica (CH) e benzoato de colestérica (CB), esta foi escolhida para estudos posteriores. A mistura compõe-se de 80% de hidrocínato de colestérica e 20% de benzoato de colestérica e opera num intervalo de temperatura entre 60 a 120⁰C (fig. 4). Nesta mistura são adicionados cloreto de colestérica (CC), nonanoato de colestérica (CN) e miristato de colestérica (CM) e foram analisadas primeiramente sem a prévia purificação e depois todos cristais líquidos colestéricos purificados.

Figura 3

Curvas térmicas para o hidrocínamate de colestérol purificado e não purificado.

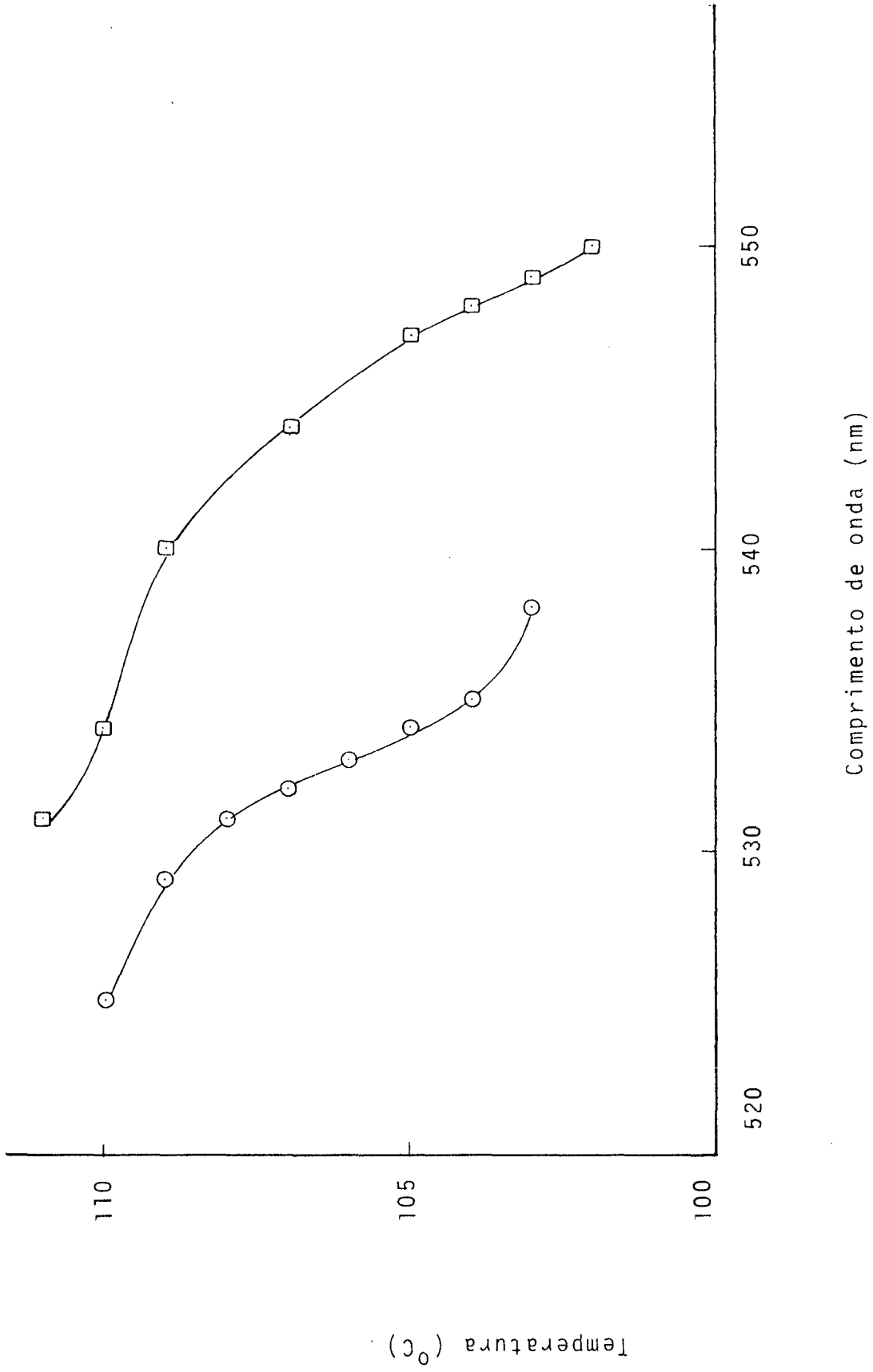


Tabela III

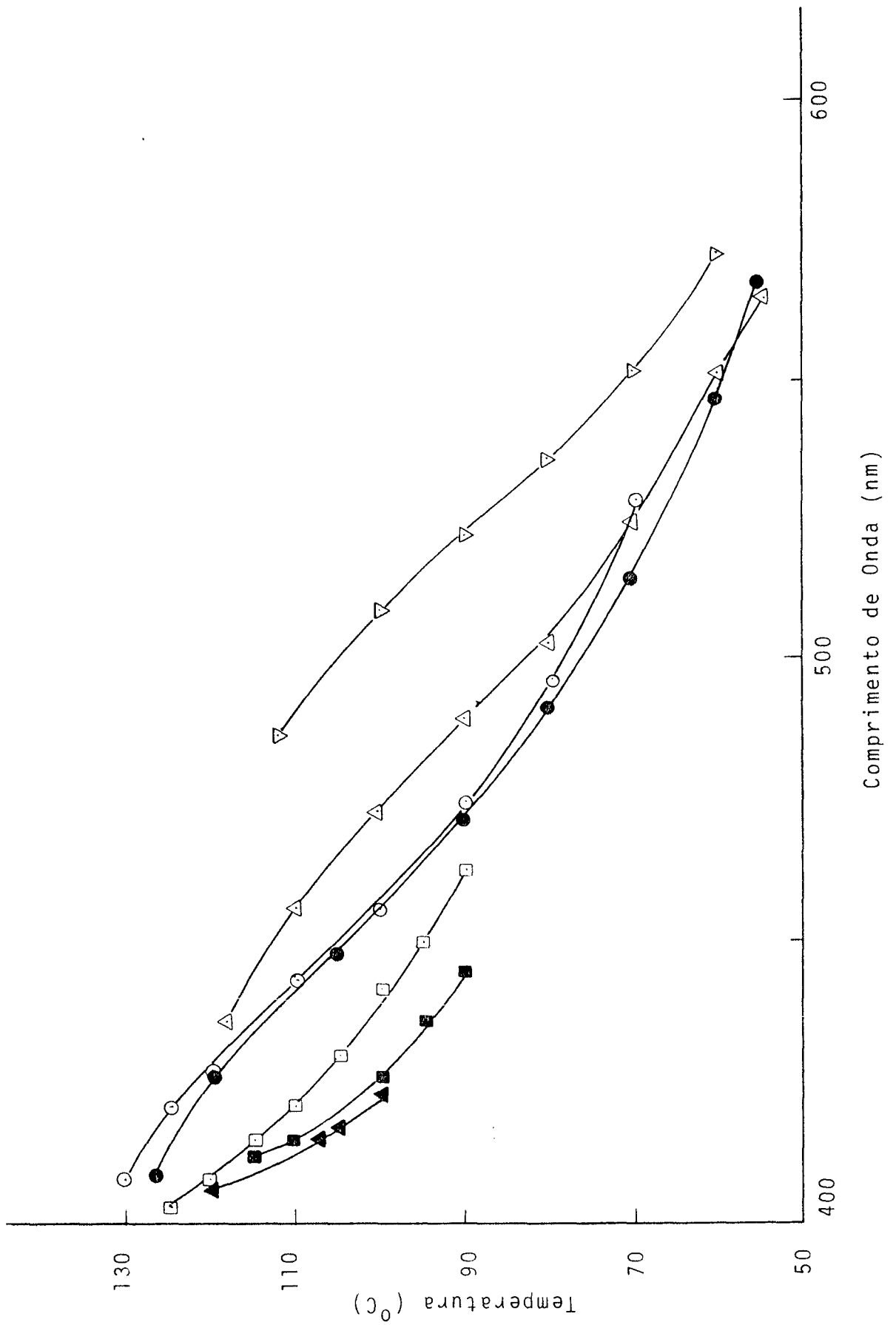
Dados experimentais obtidos para 100% de hidrocinaurato de coleslerila.

100% Colesteril Hidrocinamato			
Não Purificado		Purificado	
T(°C)	λ (nm)	T(°C)	λ (nm)
110	525	111	531
109	529	110	534
108	531	109	540
107	532	107	544
106	533	105	547
105	534	104	548
104	535	103	549
103	538	102	550

Figura 4

Curvas térmicas obtidas para os sistemas binários de hidrocinaurato de colestera (CH) com benzoato de colestera (CB), em proporções que variam de 90% a 30% de CH.

- ▽ 90% CH + 10% CB
- △ 80% CH + 20% CB
- 70% CH + 30% CB
- 60% CH + 40% CB
- 50% CH + 50% CB
- 40% CH + 60% CB
- ▲ 30% CH + 70% CB



2.1.1. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

Antes de cada operação a balança foi limpa e zerada para evitar erros no ato da pesagem. Os materiais foram pesados em uma folha de alumínio por ser de fácil manuseio. Consideramos uma massa de 0,8g equivalente a 100% para a mistura binária. As misturas com aditivos foram preparadas introduzindo aos 100% da mistura binária a porcentagem do aditivo desejado. Exemplo: supondo uma massa de 0,8g equivalente a 100% para uma mistura padrão, sendo que, 0,64g de hidrocínato de colestérol corresponde a 80% e 0,16g de benzoato de colestérol a 20%. Agora quando adiciona-se 5% de cloreto de colestérol 0,04g na mistura, a massa passará a pesar 0,84g. Este método foi usado para permitir comparações com trabalhos anteriores⁽¹⁶⁾ que também fez uso deste método para calcular as porcentagens.

Após a pesagem estas misturas são colocadas em frascos de vidros limpos e secos. Para a homogeneidade estes frascos, contendo a mistura, são colocados em uma chapa elétrica e aquecidos durante quinze minutos na temperatura em que a amostra é incolor, com uma lenta agitação em círculos. Realizada esta operação, as propriedades óticas das misturas colesterolicas são obtidas.

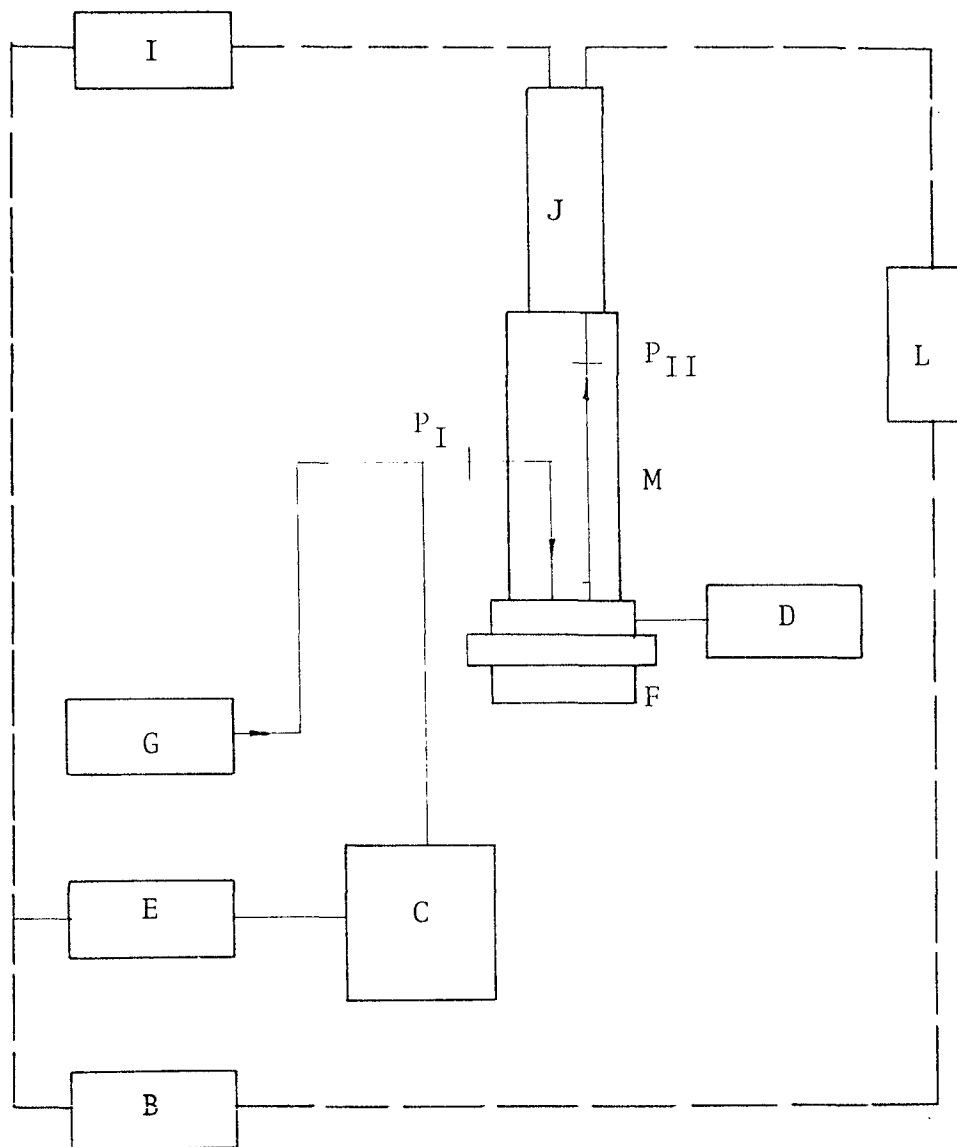
2.1.2. PROCEDIMENTO DA LEITURA

Os dados experimentais foram colhidos numa sala escura e com temperatura ambiente mantida constante, utilizando o equipamento ilustrado na fig. 5. Para poder-se plotar a curva térmica de uma mistura, os seguintes passos foram necessários:

Figura 5

Diagrama do Equipamento Utilizado

- B = Estabilizador de voltagem
- G = Fonte luminosa com luz branca
- E = Fonte luminosa de tungstênio
- C = Monocromador
- F = Forno contendo amostra de cristal líquido
colestérico
- M = Microscópio
- D = Controlador de temperatura
- L = Voltímetro digital
- P_I e P_{II} = Polarizadores
- I = Fonte de alta tensão
- J = Fotomultiplicadora



- Colocar, entre duas lâminas de vidro, uma pequena quantidade de amostra e levar à câmara de aquecimento, esta acoplada no microscópio.
- Elevar a temperatura até o ponto isotrópico da mistura e depois diminuí-la para aparecer a fase colestérica .
- Na fase colestérica um pequeno deslizamento de uma lâmina sobre a outra foi provocado, para se observar a textura planar⁽¹⁵⁾ com luz transmitida.
- Logo, incidindo luz branca transmitida pode se observar cores iridiscentes, as quais variam com a temperatura.
- Quando o campo visualizado apresentar uma cor uniforme, esta é uma região da lâmina em condições de medir o comprimento de onda com a luz refletida.
- Com o auxílio dos equipamentos mostrados na fig. 4 foram obtidos os dados experimentais para plotar as curvas térmicas das misturas⁽¹⁵⁾.

2.2. ADIÇÃO DE COMPOSTOS PARA MODIFICAR O COMPORTAMENTO DA MISTURA DE CRISTAIS LÍQUIDOS COLESTÉRICOS

Com a finalidade de melhorar a mistura para mapeamento térmico foram adicionados aditivos na mistura binária colestérica. Sendo esses aditivos: cloreto de colesterila, nonanoato de colesterila e miristato de colesterila. Os resultados seguem:

2.2.1. ADIÇÃO DE CLORETO DE COLESTERILA

Adição de cloreto de colessterila na mistura binária colestérica ocasionou diminuição de 10°C na temperatura de transição Ch-I. As curvas térmicas foram deslocadas para o lado de maior comprimento de onda, fig. 6.

2.2.2. ADIÇÃO DE NONANOATO DE COLESTERILA

A temperatura de transição Ch-I abaixou 12°C e as curvas térmicas foram deslocadas para o lado de menor comprimento de onda, fig. 7.

2.2.3. ADIÇÃO DE MIRISTATO DE COLESTERILA

Quando adicionado miristato de colessterila ao sistema binário colestérico, a temperatura de transição Ch-I abaixou 24°C e as curvas térmicas sofreram pequeno deslocamento para o lado de menor comprimento de onda, fig. 8.

2.3. PROCEDIMENTO DA PURIFICAÇÃO

Ao fazer as purificações dos compostos, tem que escolher o solvente de acordo com os cristais líquidos usados. Não basta ser solvente que solubilize totalmente estes cristais, porque a sua recristalização torna-se difícil, perdendo grande quantidade do com-

Figura 6

Conjunto de curvas térmicas obtidas para a mistura padrão: 80% de hidrocínato (CH) + 20% de benzoato de colessterila (CB), com a adição de 0%, 5%, 10% e 20% de cloreto de colessterila (CC).

- △ mistura padrão + 0% CC
- mistura padrão + 5% CC
- mistura padrão + 10% CC
- mistura padrão + 20% CC

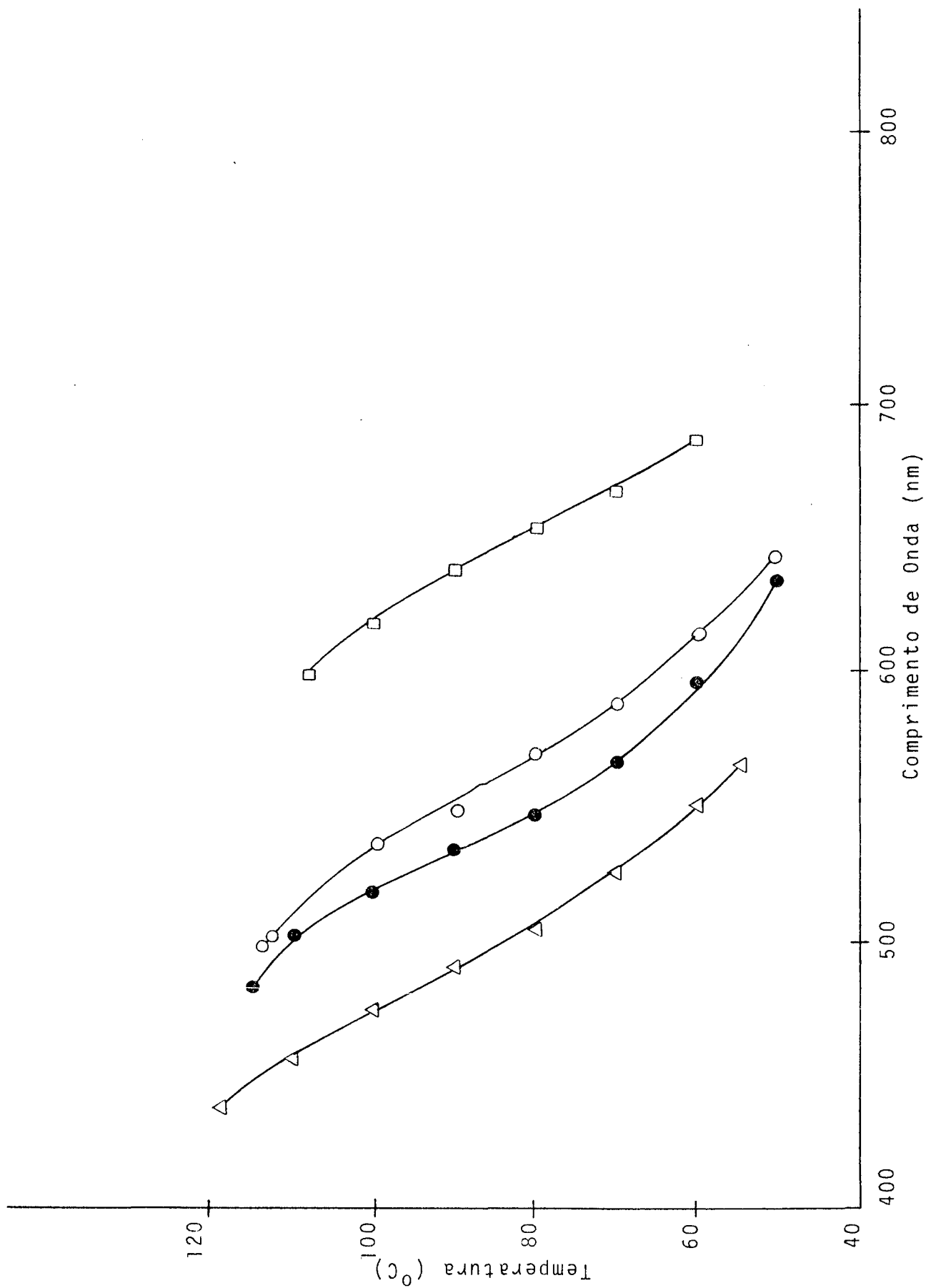


Figura 7

Conjunto de curvas térmicas obtidas para a mistura padrão (80% de hidrocínato + 20% de benzoato de colestérol) com a adição de 0%, 5%, 10% a 50% de nonanoato de colestérol (CN).

- mistura padrão + 0% CN
- △ mistura padrão + 5% CN
- mistura padrão + 10% CN
- mistura padrão + 20% CN
- mistura padrão + 30% CN
- ▽ mistura padrão + 40% CN
- △ mistura padrão + 50% CN

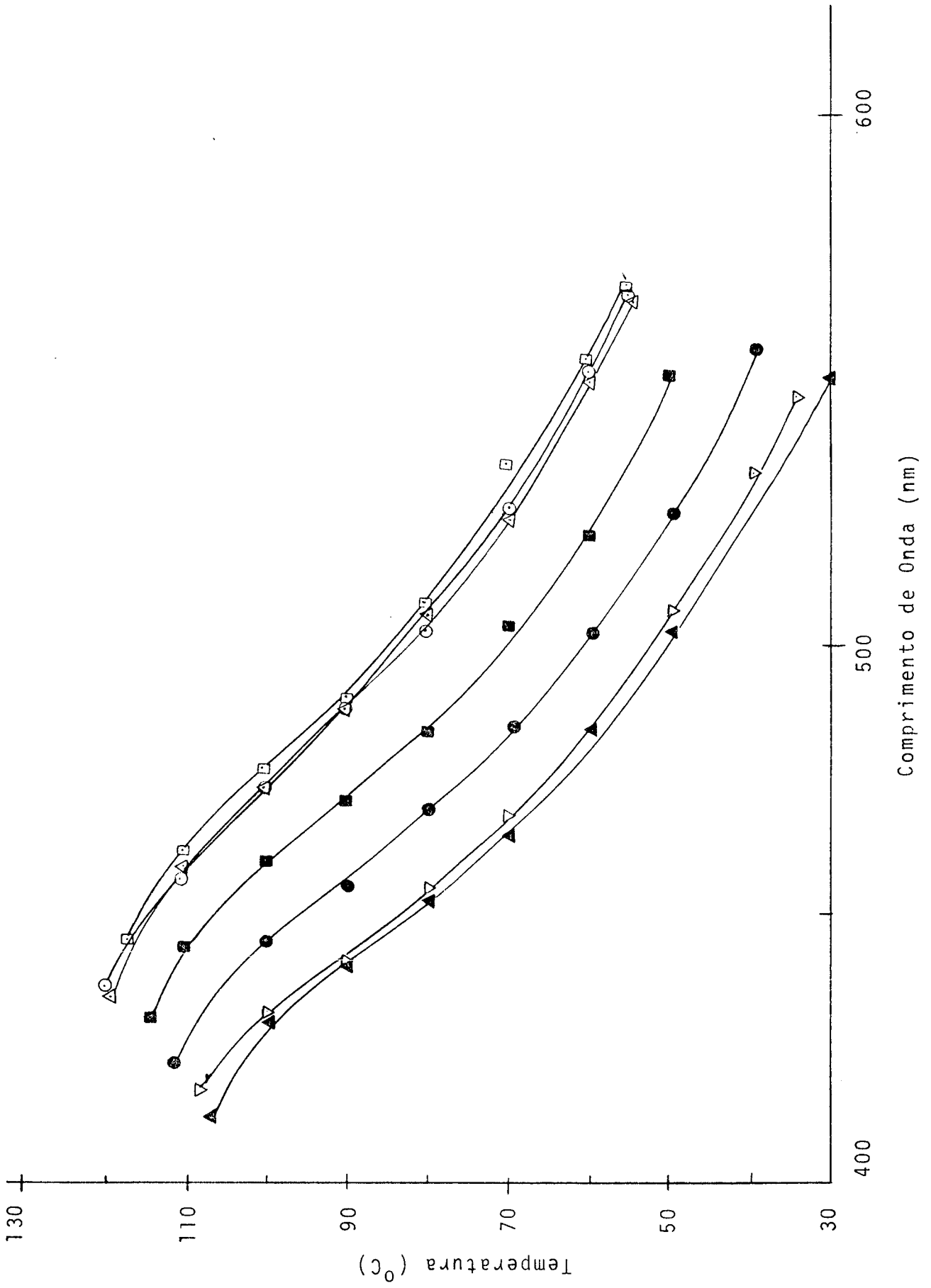
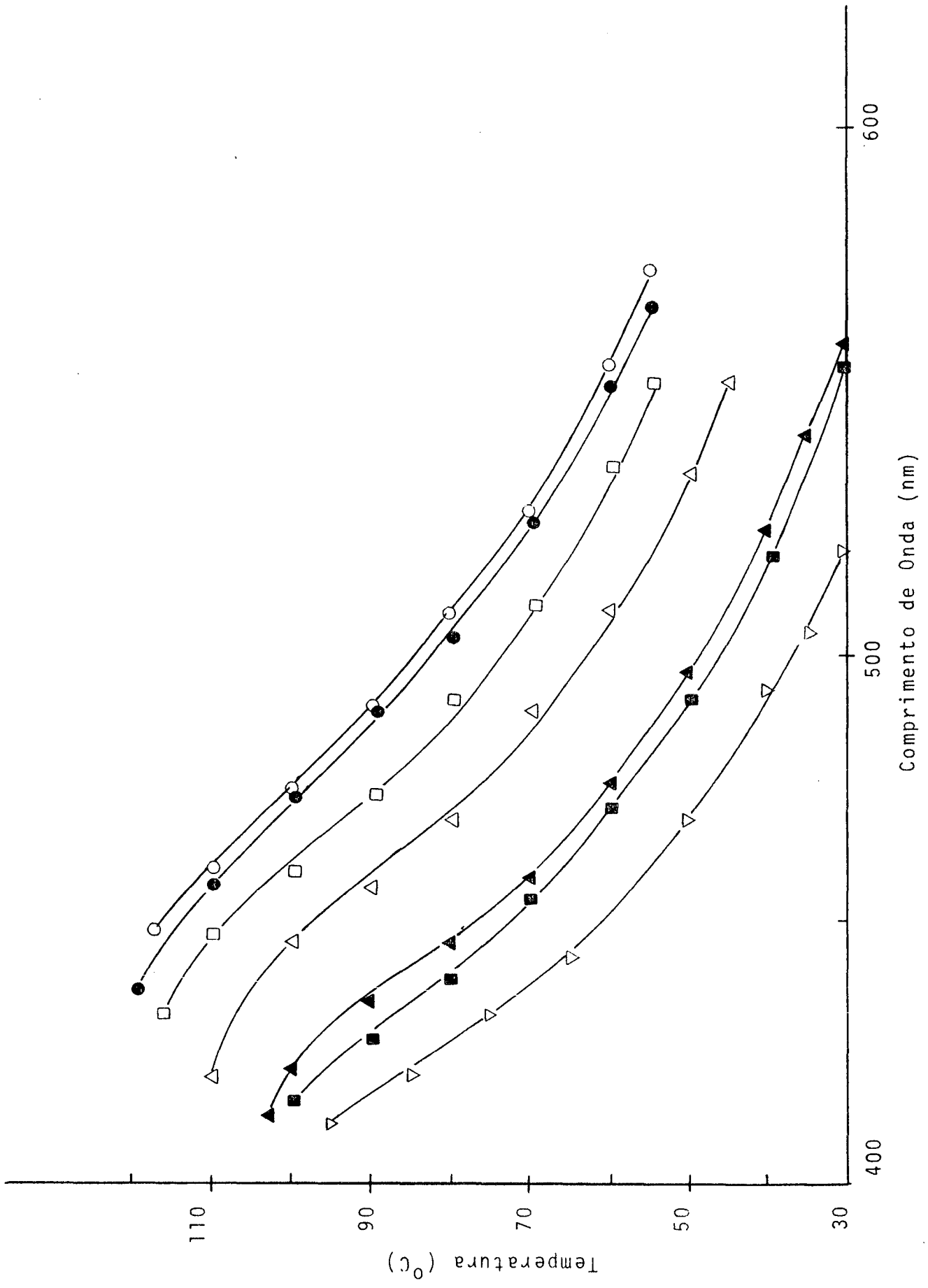


Figura 8

Conjunto de curvas térmicas obtidas para a mistura padrão (80% de hidrocínato + 20% de benzoato de colessterila) com a adição de 0%, 5%, 10%, a 50% de miristato de colessterila (CM).

- mistura padrão + 0% CM
- mistura padrão + 5% CM
- mistura padrão + 10% CM
- △ mistura padrão + 20% CM
- ▲ mistura padrão + 30% CM
- mistura padrão + 40% CM
- ▽ mistura padrão + 50% CM



posto. Neste caso a purificação é feita através da evaporação do solvente para obter o composto.

Os solventes mais usados são etanol e n-pentanol. Neste caso foram usados éter etílico e acetato de etila por os solventes com as características necessárias e disponíveis no laboratório .

Coloca-se em recipiente o solvente e em seguida introduzimos o cristal líquido colestérico até saturar a solução. Feito isto a solução obtida foi aquecida, filtrada e depois colocada na geladeira para recrystalizar. Após trinta minutos filtra-se a vácuo e coloca-se a amostra recrystalizada em um recipiente limpo e seco dentro de um dissecador a vácuo contendo sílica gel, aproximadamente durante vinte e quatro horas. A amostra do composto purificada foi comparada com os compostos impuros através das temperaturas de transições das fases colestéricas-isotrópicas (Ch-I). Verificou-se a elevação na temperatura em relação aos compostos anteriores (impuros) voltando, se necessário, a recrystalizá-los quantas vezes forem suficientes e isto foi obtido quando não houve mais aumento na temperatura de transição Ch-I. Logo chegando a este ponto sabemos que a amostra está livre de impurezas.

2.4. COMPORTAMENTO DOS COMPOSTOS PURIFICADOS

Para as misturas feitas com os cristais líquidos colestéricos purificados, verificou-se um pequeno acréscimo nas temperaturas de transições Ch-I, enquanto que o comportamento das curvas térmicas praticamente não se alteraram em relação as misturas feitas sem purificação (fig. 9).

Figura 9

Conjunto de curvas térmicas obtidas para misturas binárias purificadas de Hidrocinamato de colessterila (CH) com Benzoato de colessterila (CB).

- mistura de 90% CH + 10% CB
- mistura de 80% CH + 20% CB
- mistura de 70% CH + 30% CB
- △ mistura de 30% CH + 70% CB
- mistura não purificada.

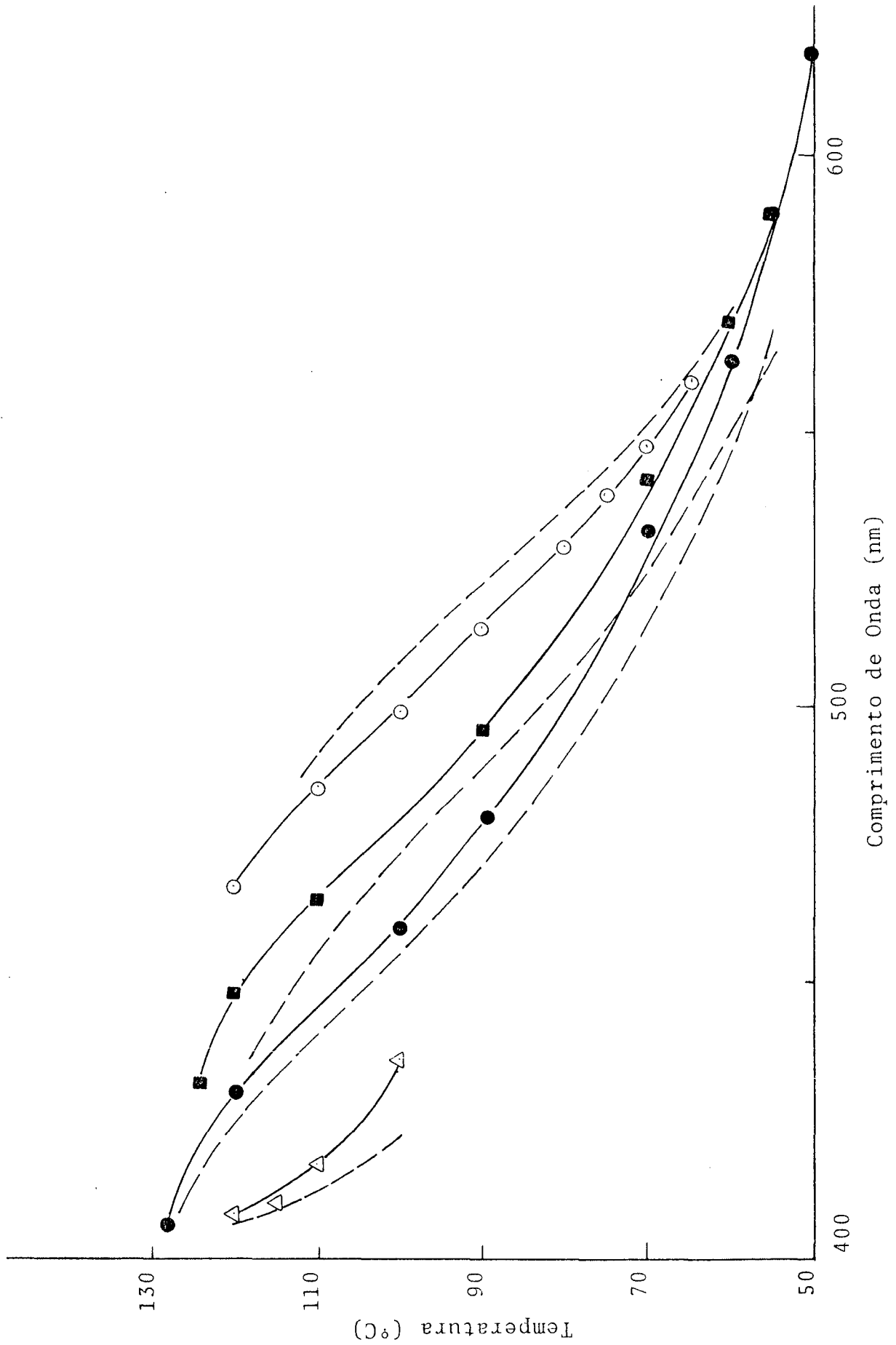


Tabela IV

Dados experimentais obtidos para as misturas purificadas de 90% a 30% de hidrocínato com benzoato de colestérol.

90%CH+10%CB		80%CH+20%CB		70%CH+30%CB		30%CH+70%CB	
T(°C)	λ (nm)	T(°C)	λ (nm)	T(°C)	λ (nm)	T(°C)	λ (nm)
118	467	123	431	128	406	120	408
110	485	120	448	120	430	115	410
100	499	110	465	100	460	110	417
90	514	100	482	90	480	100	436
90	529	90	496	70	532	—	—
75	538	80	516	60	563	—	—
70	547	70	541	55	590	—	—
65	559	55	590	50	619	—	—

Figura 10

Conjunto de curvas térmicas obtidas com as misturas purificadas compostas de padrão (80% CH + 20% CB), mais a adição em proporções que variam de 0%, 5% e 20% de cloreto de colesterila (CC).

- mistura padrão + 0% CC
- mistura padrão + 5% CC
- mistura padrão + 20% CC
- mistura não purificada.

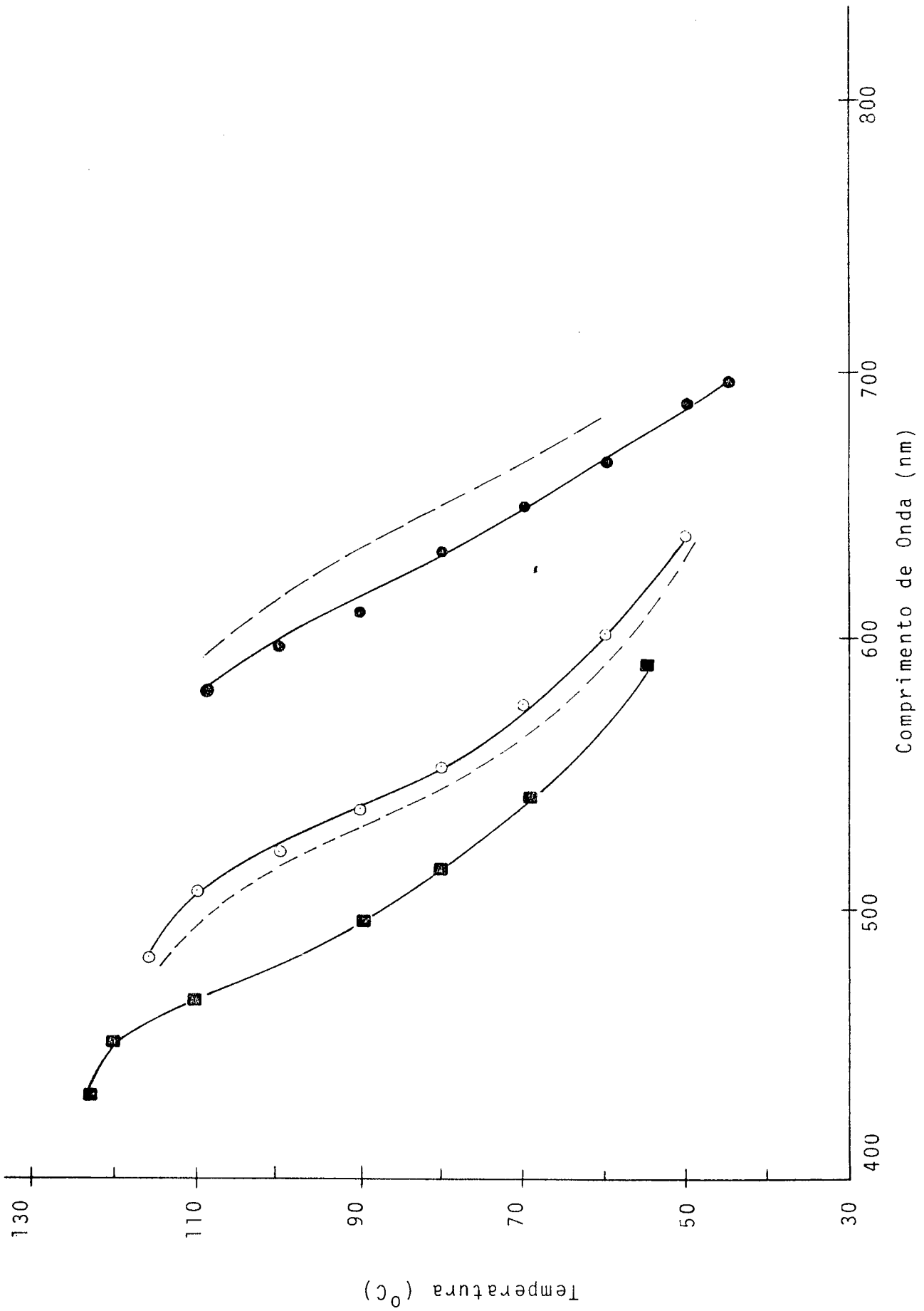


Figura 11

Conjunto de curvas térmicas obtidas com as misturas purificadas compostas de padrão mais a adição em proporções que variam de 0%, 5%, 30% e 50% de nonanoato de colessterila (CN).

- mistura padrão + 0% CN
- mistura padrão + 5% CN
- △ mistura padrão + 30% CN
- mistura padrão + 50% CN
- mistura não purificada.

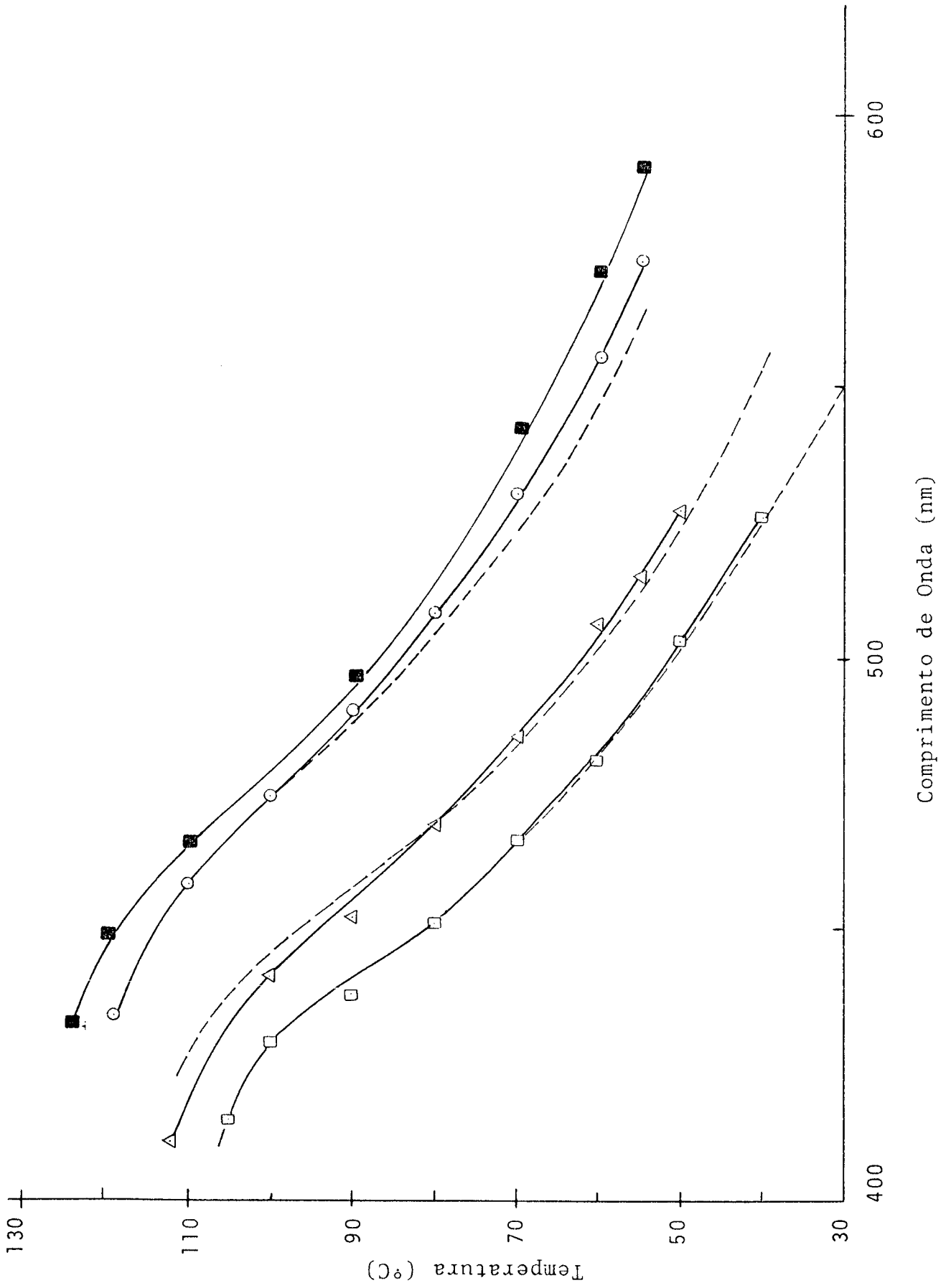


Figura 12

Conjunto de curvas térmicas obtidas com as misturas purificadas compostas de padrão mais a adição em proporções que variam de 0%, 5%, 20% e 50% de miristato de colesteroila (CM)

- mistura padrão + 0% CM
- mistura padrão + 5% CM
- △ mistura padrão + 20% CM
- mistura padrão + 50% CM
- mistura não purificada.

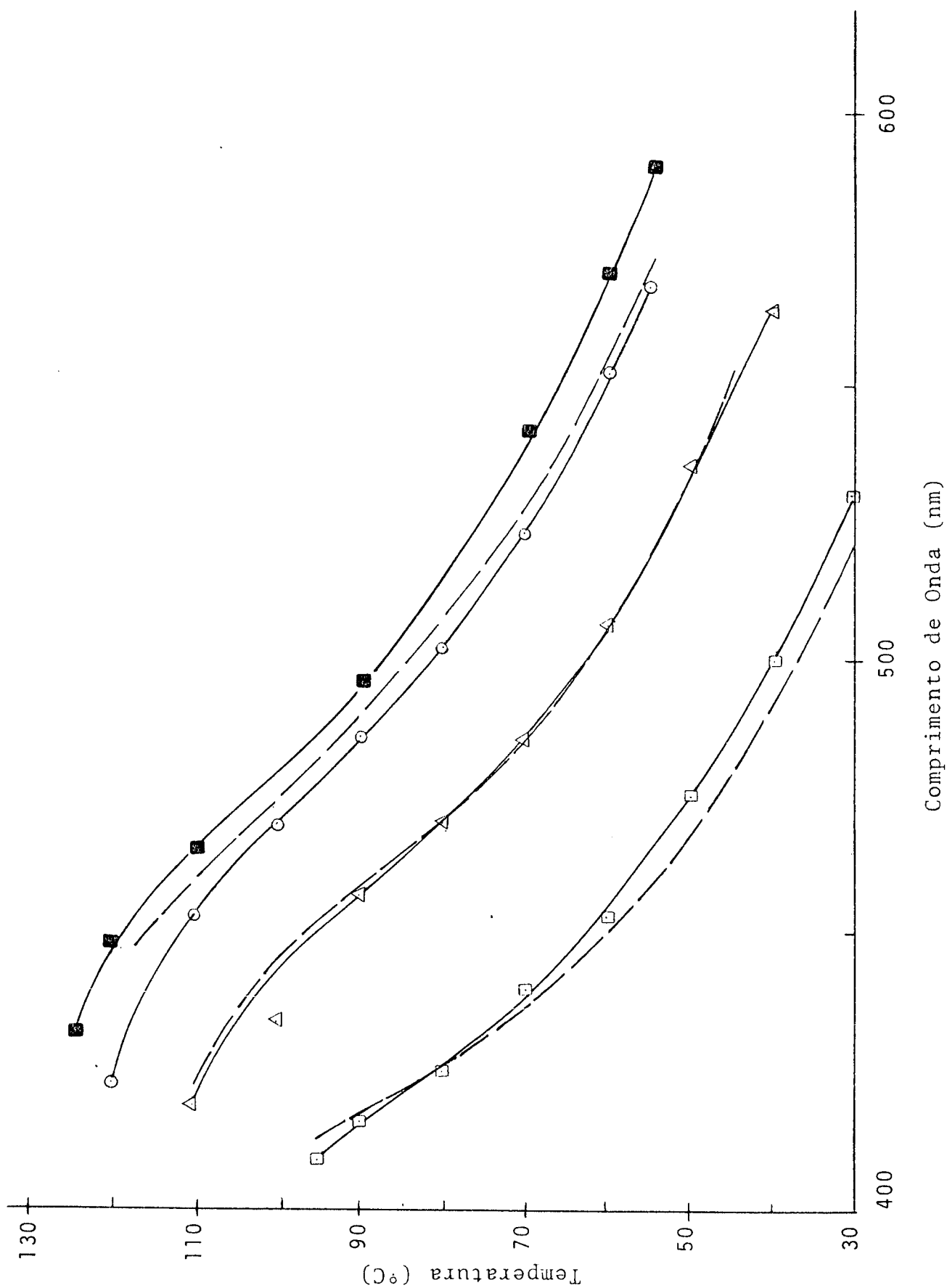


Tabela V

Dados experimentais obtidos para a mistura de padrão pu
rificado (80% CH + 20% CB) com as adições de 5% e 20% CC purifica
do.

5 % C C		20% C C	
T (°C)	λ (nm)	T (°C)	λ (nm)
116	483	109	581
110	507	100	598
100	521	90	610
90	537	80	632
80	553	70	649
70	576	60	665
60	603	50	687
50	639	45	695

Tabela VI

Dados experimentais obtidos para a mistura de padrão purificado (80% CH + 20% CB) com as adições de 5%, 30% e 50% CN purificado.

5% CN		30% CN		50% CN	
T (°C)	λ (nm)	T(°C)	λ (nm)	T(°C)	λ (nm)
119	434	112	411	105	415
110	458	100	441	100	429
100	474	90	452	90	438
90	490	80	469	80	451
80	508	70	485	70	466
70	530	60	506	60	481
60	555	55	515	50	503
55	573	50	527	40	526

Tabela VII

Dados experimentais obtidos para a mistura de padrão (80% CH + 20% CB) purificado com as adições de 5%, 20% e 50% CM purificado.

5% CM		20% CM		50% CM	
$T(^{\circ}\text{C})$	λ (nm)	$T(^{\circ}\text{C})$	λ (nm)	$T(^{\circ}\text{C})$	λ (nm)
120	423	110	419	95	404
110	453	100	434	90	416
100	470	90	457	80	425
90	486	80	470	70	440
80	502	70	485	60	453
70	523	60	506	50	475
60	552	50	535	40	500
55	568	40	563	30	530

Para os sistemas binários purificados com adição de compostos também purificados, as temperaturas de transições Ch-I melhoraram muito, conforme as figs. 10, 11, 12 e tabs. V, VI, VII mas o comportamento ótico das curvas térmicas quase não se modificou em relação aos sistemas impuros. Explicações detalhadas serão feitas no capítulo III.

C A P Í T U L O I I I

3.1. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A fig. 4 mostra a variação do passo (λ máx.) versus temperatura, para várias concentrações de hidrocínato de colest^{er}ila e benzoato de colest^{er}ila. Para se entender esta figura deve-se partir do comportamento de hidrocínato de colest^{er}ila puro (fig. 3) e do benzoato de colest^{er}ila puro. A fase colest^{er}ica do hidrocínato de colest^{er}ila está entre 103-110°C e a do benzoato de colest^{er}ila entre 130-178°C. Não foi possível plotar as curvas térmicas do benzoato de colest^{er}ila devido a sua fase colest^{er}ica estar na região do espectro ultra-violeta. Quando misturou-se hidrocínato de colest^{er}ila com benzoato de colest^{er}ila a fase colest^{er}ica atingiu uma faixa entre 60-120°C. Apesar do benzoato de colest^{er}ila ser colest^{er}ico numa faixa de temperatura mais alta do que o hidrocínato de colest^{er}ila, ele atua como elemento que diminui a temperatura, isto é, a medida que aumenta a porcentagem de benzoato de colest^{er}ila na mistura a temperatura e λ máx. diminuem. Em porcentagens muito altas de benzoato de colest^{er}ila a variação de passo é mais lenta do que em pequenas porcentagens. Exemplos : a inclinação da curva térmica de 70% de benzoato de colest^{er}ila + 30% de hidrocínato de colest^{er}ila é menos sensível do que a de 70% de hidrocínato de colest^{er}ila + 30% de benzoato de colest^{er}ila (fig. 4). Ao aumentar as porcentagens do benzoato de colest^{er}ila as curvas térmicas se deslocaram proporcionalmente para o lado de menor comprimento de onda. No caso das curvas térmicas de 70% e

60% de hidrocínamoto de colesterila observa-se que estão fora de ordem e os ambos cruzam a curva térmica de 80% de hidrocínamoto de colesterila

Na fig. 9 e tab. IV com ambos componentes purificados, hidrocínamoto e benzoato de colesterila, as misturas binárias coléstéricas tiveram uma melhora de 2°C na temperatura de transição Ch-I, comparadas com as não purificadas (fig. 4), (para fins de comparação, veja tabela VIII onde está listada a temperatura de transição Ch-I de todos os compostos e misturas antes e depois da purificação). Ainda o benzoato de colesterila continua a atuar como elemento que diminui a temperatura de transição e o comprimento de onda, nas várias curvas térmicas de diferentes porcentagens. Sendo que o aspecto geral das curvas térmicas não se alteraram. A purificação deslocou as curvas térmicas de 30%, 70% e 80% de hidrocínamoto de colesterila para o lado de cima dos não purificados. E a curva térmica de 90% de hidrocínamoto de colesterila foi deslocada para o lado de baixo, fugindo da regra das demais, apesar da purificação as curvas térmicas tendem a cruzarem-se. O comportamento desregular da curva térmica de 60% de hidrocínamoto de colesterila / (fig. 4) é provavelmente devido a decomposição da amostra ou do erro da pesagem.

Para entender melhor estas curvas térmicas foi feito uma análise utilizando a equação de Adams⁽¹⁴⁾ partindo das figuras 4 e 9 obtiveram as figuras 13 e 14.

$$p = \left| \frac{100}{\sum \kappa_{ij}, \theta_{ij}} \right|$$

Tabela VIII

Temperatura de transição colestérico-isotrópica dos compostos e misturas purificados e não purificados.

Obs.: A = tabela Aldrich
B = tabela Eastman
C = tabela "flüsside kristalle"
1 = não purificado experimental
2 = purificado experimental
3 = catálogo

Temperatura de transição colestérico-isotrópica ($^{\circ}\text{C}$)

Compostos de colesterila	A			B	C
	1	2	3	3	3
benzoato	177	178	178	178	182,6
cloreto	60	94	97	96	97
hidrocinamato	110	111	110	-	114,6
miristato	82,3	84,2	86,5	120	84,1
nonanoato	87	89	92	91	92

Misturas	1	2
90% CH + 10% CB	112	118
80% CH + 20% CB	119	123
70% CH + 30% CB	126	128
30% CH + 70% CB	120	120
80% CH + 20% CB + 5% CC	115	116
80% CH + 20% CB + 20% CC	108	109
80% CH + 20% CB + 5% CN	119	119
80% CH + 20% CB + 30% CN	111	112
80% CH + 20% CB + 50% CN	107	105
80% CH + 20% CB + 5% CM	117	120
80% CH + 20% CB + 20% CM	110	110
80% CH + 20% CB + 50% CM	95	95

Figura 13

O $\lambda_{m\bar{a}x}$. efetiva do benzoato de colesterila puro (CB) usando a equação de Adams através dos dados das curvas das misturas de:

○ 90% CH + 10% CB

□ 80% CH + 20% CB

△ 70% CH + 30% CB

■ 100% CH

--- curvas experimentais.

— curvas calculadas.

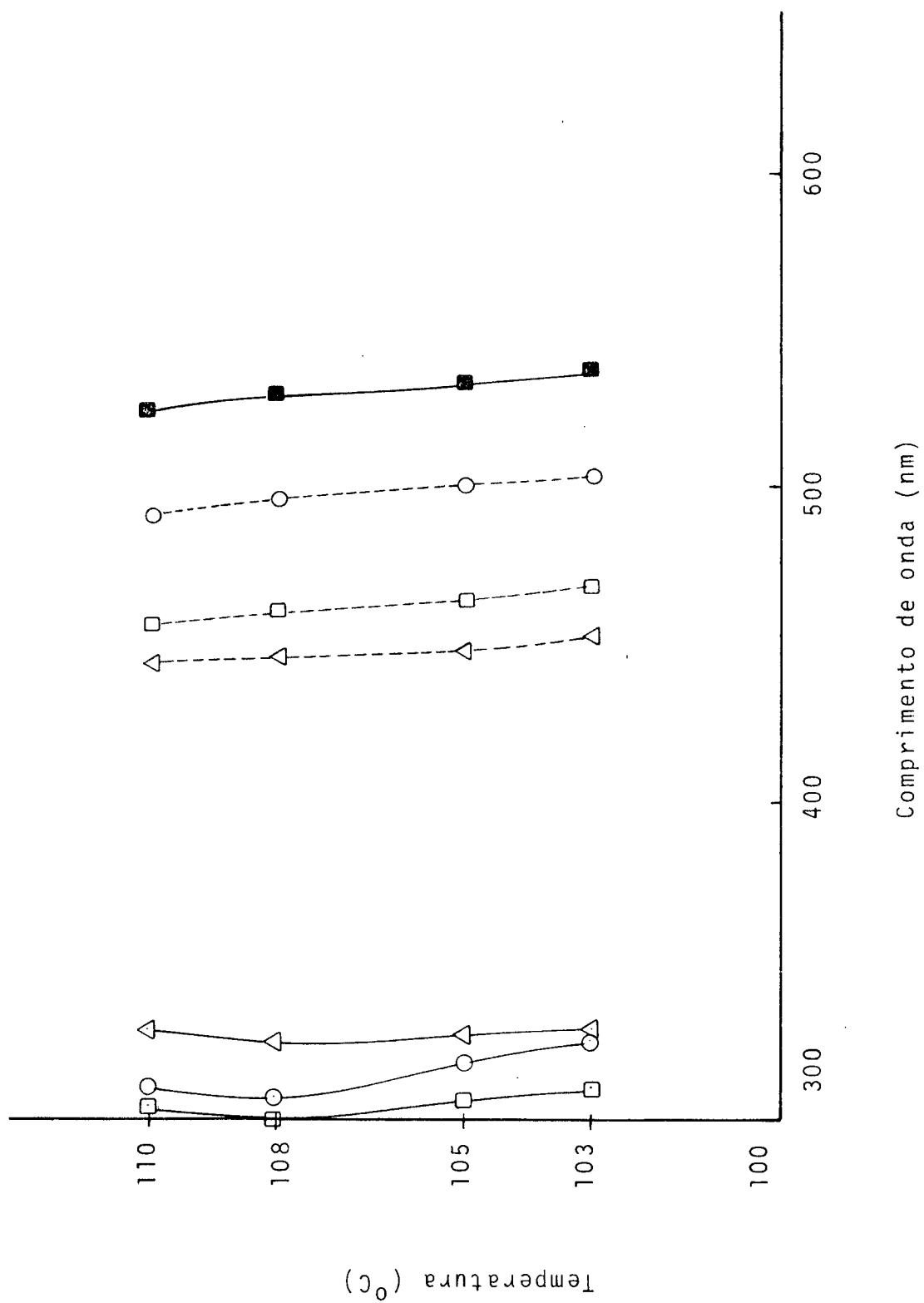
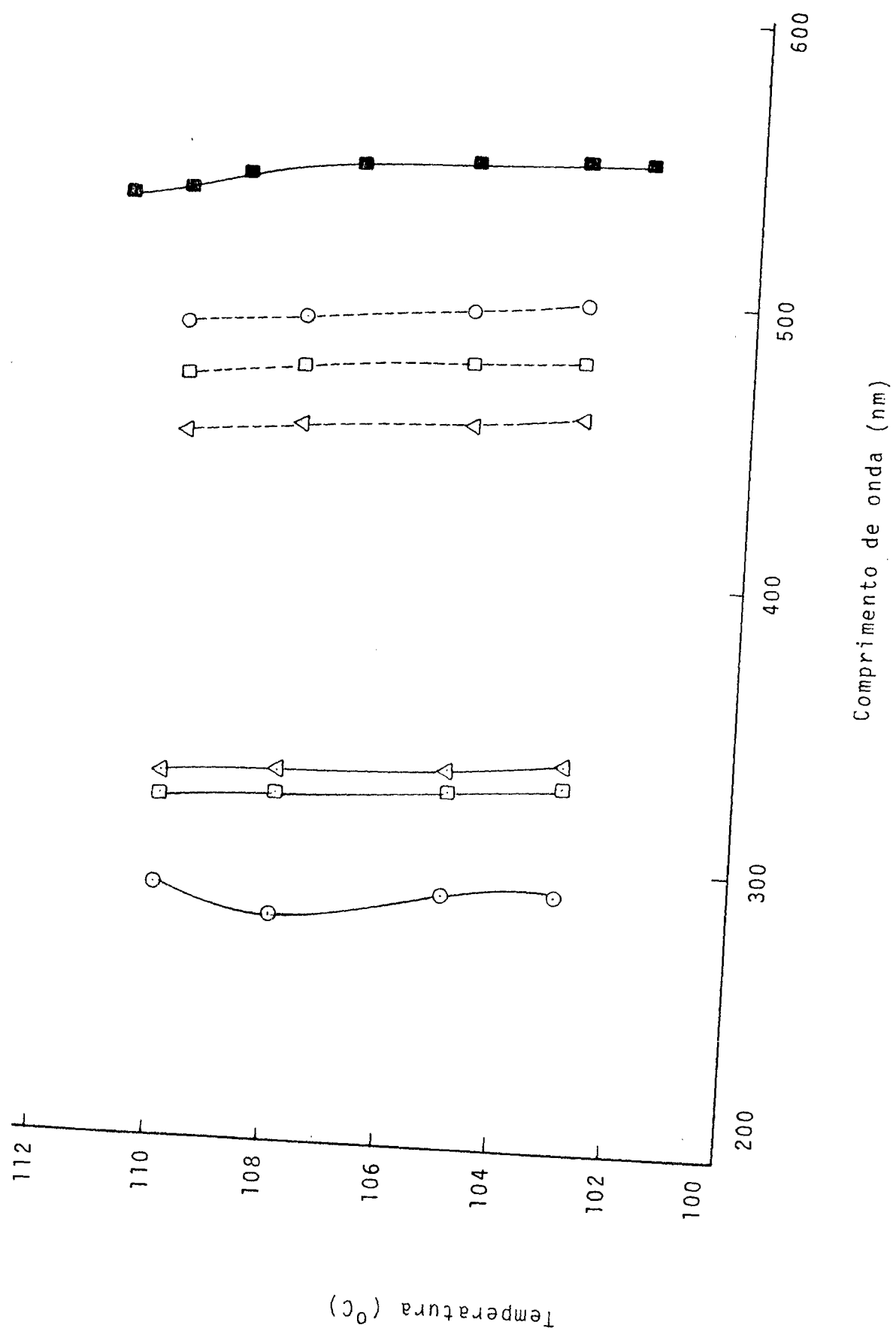


Figura 14

O $\lambda_{\text{m\bar{a}x}}$ efetiva do benzoato de colesterila puro (CB) usando a equação de Adams através dos dados das curvas das misturas purificadas de:

- 90% CH + 10% CB
- 80% CH + 20% CB
- △ 70% CH + 30% CB
- 100% CH
- curvas experimentais.
- curvas calculadas.



onde: p_{ij} = passo da estrutura helicoidal

α_{ij} = a porcentagem em massa do componente na mistura

θ_{ij} = o poder rotatório efetivo do componente.

Utilizando a curva térmica de hidrocínato de colesterila puro com as curvas térmicas de 90% de hidrocínato + 10% benzoato de colesterila, 80% CH + 20% CB e 70% CH + 30% CB através da equação de Adams tentou-se obter a curva térmica do benzoato de colesterila puro, ou seja λ máx. efetiva para o benzoato de colesterila puro. Se a teoria funcionar corretamente as tres curvas deverão coincidir uma em cima da outra. Nota-se que existem uma não linearidade regular entre as curvas, ou seja um deslocamento da curva do benzoato de colesterila para o lado de menor comprimento de onda (menor λ) a medida que aumenta a porcentagem de benzoato de colesterila. Na fig. 13, a curva térmica de 80% CH + 20% CB fixou-se ao lado esquerdo da curva térmica de 90% CH + 10% CB, enquanto que o correto seria do lado direito ou entre as duas curvas térmicas de 90% CH e 70% CH, essa irregularidade merece um estudo mais profundo, na fig. 14 a ordem das curvas térmicas purificadas estão uniforme.

Pela fig. 7 observa-se adição de várias porcentagens do nonanoato de colesterila na mistura binária de 80% CH + 20% CB. As curvas térmicas foram se deslocando para o lado de menor comprimento de onda e menor temperatura. O aspecto geral da curva térmica da mistura padrão (80% CH + 20% CB) não se modificou pela adição de várias porcentagens de nonanoato de colesterila, mas a temperatura e o comprimento de onda diminui a medida que aumenta a porcentagem. No conjunto de curvas as distâncias entre elas seguem uma regularidade da equação de Adams, quer dizer o espaçamento entre uma curva

térmica e a outra devem ser proporcional as porcentagens. Deste conjunto as curvas que não seguiram esta regularidade foram a de 0%, 5%, 10% e 40% de nonanoato de colestérol. A curva térmica de 10% CN fixou-se acima da curva padrão (0% CN), quando o lugar esperado seria entre as curvas térmicas de 5% e 20% CN. Na fig. 11 mostra-se as misturas binárias colestéricas purificadas adicionadas várias porcentagens de nonanoato de colestérol purificadas. Pelas curvas térmicas observou-se um acréscimo de 1°C na temperatura de transição C-Ch e Ch-I comparadas com as não purificadas (fig. 7). O aspecto geral das curvas térmicas purificadas não se alterou em relação as não purificadas. Comparando as curvas térmicas de 30% e 50% de nonanoato de colestérol em relação a temperatura de transição C-Ch, os purificados possuem 10°C a mais do que os não purificados nesta transição de mesofases e nas curvas térmicas purificadas não existem o problema de troca de ordem.

Agora a fig. 8 adicionada às porcentagens de 5%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% de miristato de colestérol na mistura binária, as curvas térmicas comportaram de uma maneira semelhante com a curva padrão. Apesar de adicionar várias porcentagens de CM não foi possível melhorar a sensibilidade ($\Delta\lambda / \Delta T$) da mistura. Essas várias porcentagens de miristato de colestérol só ocasionou diminuição da temperatura de transição C-Ch e Ch-I aproximadamente 25°C . Verificando as curvas térmicas de 5% e 30% de CM notamos que o espaço entre as curvas não estão em proporções relativas as proporções dos compostos. No caso da curva térmica de 5% de CM, estar acima da curva térmica padrão não há argumentos para justificar este tipo de comportamento, é preciso um estudo mais detalhado. Se o comportamento for ideal a curva térmica de 30% de CM não deveria estar fixado rente a curva de 40% de CM, o esperado seria estar

mais afastado, este erro pode ter partido da decomposição, porque não foi possível preparar outra mistura.

Com a fig. 12 observa-se várias curvas térmicas de misturas binárias colestéricas purificadas adicionados 5%, 20% e 50% de miristato de colestérola recristalizado. Comparando as curvas térmicas purificadas e não purificadas houve mudança significativa na temperatura de transição C-Ch e Ch-I. O aspecto geral das curvas térmicas não modificou, poderia afirmar neste caso que a purificação quase nada modificou a não ser, estender a temperatura de mesofase colestérica alguns graus mais elevados.

Na fig. 6 onde foram adicionados 5%, 10% e 20% de cloreto de colestérola (CC) nas misturas, as curvas térmicas se deslocaram para o lado do maior comprimento de onda. Ocorrendo ao inverso dos demais aditivos, talvez seja devido que o CC possui a helicidade negativa. E as temperaturas de transições Ch-I diminuíram aproximadamente 10°C com a adição destes aditivos, mas a sensibilidade não melhorou. O aspecto geral das curvas térmicas não modificou, permanecendo igual a curva do padrão. Agora na fig. 10 onde se tem misturas binárias colestéricas purificadas, adicionadas porcentagens de 5% e 20% de CC purificados. A temperatura de transição C-Ch da curva térmica de 20% CC diminuiu 15°C e o aspecto geral das curvas térmicas não modificou em relação aos não purificados.

3.2. CONCLUSÃO

A mistura binária colestérica de 80% CH + 20% CB é extremamente insensível quando comparado com outros colestéricos. Isto

é, a fase colestérica se apresenta sobre um intervalo maior do que 50°C , quando no sistema mais conhecido e estudado por Siedler (16) (nonanoato e óleo-carbonato de colestérol) este intervalo era somente alguns graus centígrados ($\sim 4^{\circ}\text{C}$). Tentativas de modificar a sensibilidade de 80% CH + 20% CB com aditivos (nonanoato, miristato e cloreto de colestérol) não se obteve muito sucesso, com a curva térmica deslocada para o menor λ e temperatura, no caso de nonanoato e miristato de colestérol e para maior λ no caso de cloreto de colestérol (devido deter o sentido horário - hélice negativa - a rotação do passo da hélice enquanto que o CH, CB, CN e CM possuem sentido anti-horário - hélice positiva). A purificação melhorou as temperaturas de transições tanto da mistura base com os aditivos, mas não o aspecto geral e nem a sensibilidade. Em muitos sistemas, pequenas porcentagens de aditivos causaram deslocamento das curvas térmicas na direção oposta ao de maior concentrações. Exemplo: mistura padrão + 5% CM (fig. 8) e mistura padrão + 10% CN (fig. 7). Este fato é difícil de explicar, devido a necessidade de um estudo minucioso. Nota-se que este comportamento é menos observado quando os compostos são purificados. Na grande maioria das aplicações, a prévia purificação não se fez necessário, especialmente no caso de mapeamento térmico. A equação de Adams, obedecida qualitativamente mas não quantitativamente, não possibilitou a obtenção de um resultado coerente comparado com a curva térmica experimental.

B I B L I O G R A F I A

1. REINITZER, F. Ann. Physique. 27: 213, 1908. Apud// GRAY, G. W. Introduction. In: ——— Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals. ACADEMIC PRESS, London, 1962. V1 314p. , p.1.
2. FRIEDEL, G. Ann. Physique. 18:273, 1922. Apud// CHANDRASEKHAR , S. Introduction. In: ——— Liquid Crystals. Cambridge, Cambridge University Press, 1977. 342p., p.1.
3. GRAY, G. W. & WINSOR, P. A. Liquid Crystals and Plastic Crystals. New York, Halsted Press. a divison of John Wiley & Sons, Inc., 1974 V 1 p. 142.
4. DEMUS, D. et al Flussige Kristalle in Tabellen. Leipzig, Verlag. 1974, 356 p.
5. WIEGAND, C. Z. Naturforsch. 46: 249, 1949. Apud// GRAY, G. W. The Mesomorphic Behaviour of Compounds and their Chemical Constitution. In: ——— Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals. ACADEMIC PRESS, London, 1962. V 1 314p., p.135.
6. GRAY, G. W. Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, ACADEMIC PRESS, London, 1962 V 1 p. 188-96.
7. DAVIS, J. G. & POTER, R. S. Some Solubility Characteristics of Cholesteryl Esters. Mol. Crystals and Liq. Crystals. V 6, 377 -91, 1970.
8. FERGASON, J. Cholesteric Structure - II, Chemical Significance . Mol. Cryst., 1: 309-23, 1966.

9. DENICOLÒ, I. Poder de torsão helicoidal das misturas binárias de colestérico-colestérico e nemático-colestérico. Florianópolis, 1978 (Tese de Mestre em Ciências - UFSC).
10. REINITZER, F. Montsch, Chem., 9 421, 1888. Apud// CHANDRASEKHAR, S. Introduction. In: ——— Liquid Crystals, Cambridge, Cambridge University Press, 1977. 342p., p.1.
11. BARRALL, E. M. II & JOHNSON, J. F. at el.
12. NEUMANN, A. W. & KLEMENTOWSKI, L. J. The effect of Zone Refining and Recrystallization on Organic Materials exhibiting allotropic phase transitions, Journal of Thermal Analysis, 6, 67-77, 1974.
13. HILDEBRAND, J. H. & SCOTT, R. L. The solubility of Nonelectrolytes, Doves, 1964.
14. ADAMS, J. E. & HAAS, W. The relationship Between Pitch Change and Stimulus in Cholesterics. Molecular Crystals and Liquid Crystals. 16, 33-37, 1972.
15. HIGASHIYAMA, F. D. Estudo de misturas binárias e terciárias de cristais líquidos colestéricos no intervalo de temperatura entre 60°C a 150°C. Florianópolis, 1980 (Tese de Mestre em Ciências - UFSC).
16. SIEDLER, L. T. S. Mapeamento térmico da pele humana por meio de cristais líquidos colestéricos. Florianópolis, 1975 (Tese de Mestre em Ciências - UFSC).
17. PINTO, A. V. A. Estudo da viabilidade do uso de misturas colestéricas para medidas de altas temperaturas em irradiadores de corpo negro. Florianópolis, 1978 (Tese de Mestre em Ciências - UFSC).