



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

JULIANA ECCHER

**ESTUDO DE MESOFASES LÍQUIDO-CRISTALINAS ATRAVÉS
DE PROCESSAMENTO DIGITAL DE TEXTURAS ÓPTICAS**

**Florianópolis/SC
Agosto de 2010**

JULIANA ECCHER

**ESTUDO DE MESOFASES LÍQUIDO-CRISTALINAS ATRAVÉS
DE PROCESSAMENTO DIGITAL DE TEXTURAS ÓPTICAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de *Mestre* em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold

**Florianópolis/SC
Agosto de 2010**

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

E17e Eccher, Juliana

Estudo de mesofases líquido-cristalinas através de processamento digital de texturas ópticas [dissertação] / Juliana Eccher ; orientador, Ivan Hemulth Bechtold. - Florianópolis, SC, 2010.

1 v.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Cristais. 3. Transições de fase. 4. Processamento de imagens - Técnicas digitais. I. Bechtold, Ivan Hemulth. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

JULIANA ECCHER

**ESTUDO DE MESOFASES LÍQUIDO-CRISTALINAS ATRAVÉS
DE PROCESSAMENTO DIGITAL DE TEXTURAS ÓPTICAS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM FÍSICA**, na área de concentração de **FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

Prof. Dr. Dr.Ivan Helmuth Bechtold
(FSC/UFSC-Orientador)

Prof. Dr. Roberto Cid Fernandes Junior
(FSC/UFSC - Coordenador do Curso)

Prof. Dr.Ivan Helmuth Bechtold
(FSC/UFSC - Presidente)

Prof. Dr. Antônio José Palangana
(FSC/UEM)

Prof^ª. Dra.Maria Luisa Sartorelli
(FSC/UFSC)

Prof^ª. Dra. Marta E. R. Dotto
(FSC/UEM)

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais Lauri e Zenaide com todo meu amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por sempre iluminar e guiar os meus passos.

Agradeço especialmente ao meu orientador Professor Dr. Ivan Helmuth Bechtold por todos os incentivos, contribuições, paciência, dedicação, por sua simplicidade, por ser um exemplo a ser seguido, pelas discussões e ensinamentos compartilhados, os quais foram de fundamental importância para o desenvolvimento deste trabalho bem como de minha formação como pesquisadora.

Aos integrantes do Laboratório de Sistemas Anisotrópicos (LSA): Gisele, Alessandra, Mariana, Fabrício, Bruno, Daniel, André, George e Edilson. Obrigada pela amizade, por todos os tipos de contribuições, ajuda e por fazerem do laboratório um ambiente agradável e de ótima convivência. Ao Eduardo Isoppo que sempre disponibilizou ajuda quando solicitado.

Ao Professor Dr. Hugo Gallardo e a todos os integrantes do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos do Departamento de Química da UFSC, pelos compostos investigados neste trabalho, pela amizade, pelas discussões e por todo o aprendizado durante estes dois anos de convivência.

Aos professores Dra. Maria Luisa Sartorelli, Dra. Marta E. R. Dotto, Dr. Anderson R. Sampaio e Dr. Ronaldo C. Viscovini pelas valiosas discussões e contribuições ao trabalho.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física da UFSC que ajudaram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Física, especialmente ao Antônio sempre muito prestativo e atencioso.

À toda a minha família pelo apoio, confiança, por serem os responsáveis em eu estar alcançando mais esta etapa e por serem a base de tudo em minha vida. À minha tia Valdemira pelo seu incentivo, ajuda e preocupação desde quando iniciei a graduação.

Agradeço profundamente ao meu namorado Tiago, pela sua amizade, companheirismo, alegria, confiança, paciência, compreensão,

pelo aprendizado diário e por tornar cada momento inesquecível. Obrigada pelo seu amor e por ser minha inspiração nos momentos de fraqueza e também de conquistas.

À minha cachorrinha Panqueca por ser uma criatura tão amável, companheira e fazer os dias mais felizes. Obrigada a todos!

RESUMO

Os cristais líquidos são substâncias que podem exibir uma grande variedade de texturas em cada uma das suas mesofases. A identificação das mesofases é essencial para a caracterização destes materiais, onde a microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) é uma técnica largamente utilizada para este propósito. Como esta técnica requer apenas habilidades humanas, algumas transições relacionadas com mudanças nas texturas, podem ser de difícil percepção a olho nu. Entretanto, mudanças sutis podem ser percebidas através do processamento digital das imagens das texturas. Neste trabalho utilizamos um método computacional de processamento digital das texturas ópticas exibidas pelas mesofases líquido-cristalinas para identificar as transições de fase e determinar as temperaturas de transição. O conjunto de texturas que constitui uma certa região de variação de temperatura, na qual ocorrem as transições de fase, é processado. A partir deste processamento, nós obtemos o desvio padrão das tonalidades da imagem, onde o aparecimento de descontinuidades como uma função da temperatura está relacionado a uma transição de fase, consequência de mudanças nas texturas. Nós investigamos compostos que exibiram mesofases características de cristais líquidos termotrópicos e os resultados foram comparados com os resultados obtidos através das análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC). A organização estrutural das mesofases foi confirmada através das medidas de difração de raios-x (DRX). Este estudo possibilitou determinar com precisão as temperaturas de transição de fase. Em especial, o método se mostrou bastante eficiente nas transições que envolvem entalpia reduzida, as quais são difíceis de serem identificadas pela técnica de DSC. Em um segundo momento, investigamos as texturas das mesofases através de outro método computacional que calcula o desvio padrão das tonalidades, considerando conceitos de leis de escala. O objetivo deste estudo foi identificar as mesofases líquido-cristalinas pelo padrão que a mesofase exibe.

Palavras chave: Cristal Líquido, Transições de Fase, Processamento Digital de Imagens.

ABSTRACT

Liquid crystals are substances that can display a wide variety of textures in each of their mesophases. The identification of the mesophases is essential for the characterization of these materials, where the polarized light microscopy (MOLP) is a technique widely used for this purpose. Since this technique requires only human abilities, in some cases changes in the texture are not perceptible with the naked eye. However, subtle changes can be perceived with computational image processing of the image textures. In this work we used a computational method of digital processing of optical textures exhibited by the liquid-crystalline mesophases to identify phase transitions and determine the transition temperatures. The set of textures that include a certain region of temperature where the phase transitions occur is processed and from the calculations we obtain the mean square deviation of the image tones, where the appearance of discontinuities as a function of the temperature is related to a phase transition, consequence of changes in the textures. We investigated compounds that exhibit characteristic mesophases of thermotropic liquid crystals and the results were compared with results obtained from analysis of differential scanning calorimetry (DSC). The structural organization of the mesophases was confirmed with x-ray diffraction experiments (XRD). This study enabled us to determine precisely the phase transition temperatures. The method becomes especially efficient in the identification of phase transitions with reduced enthalpy, which are difficult to be identified with the DSC technique. In a second moment, we investigated the textures of mesophases using another computational method that calculates the mean square deviation of the image tones by considering scaling concepts. Our purpose was the identification of the liquid crystal mesophases by the pattern that the mesophase exhibits.

Keywords: Liquid Crystals, Phase Transitions, Digital Image Processing.

SIGLAS E ABREVIATURAS

CLs	Cristais líquidos
CLTs	Cristais líquidos termotrópicos
CLLs	Cristais líquidos liotrópicos
N	Mesofase nemática
I	Líquido isotrópico
N*	Mesofase nemática quirál
SmA	Mesofase esmética A
SmB	Mesofase esmética B
SmC	Mesofase esmética C
N _D	Mesofase nemática discótica
Col	Mesofase colunar
Col _r	Mesofase colunar retangular
Col _h	Mesofase colunar hexagonal
CMC	Concentração micelar crítica
N _c	Nemática uniaxial calamítica
N _d	Nemática uniaxial discótica
N _{bx}	Nemática biaxial
Cr	Fase cristalina
PDI	Processamento Digital de Imagens
RGB	Padrão de cores Red, Green, Blue (vermelho, verde, azul)
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage – Comissão Internacional de Iluminação
Pixel	Picture Element (menor elemento de uma imagem digital)
CCD	Charge Coupled Device
M ₂	Momento estatístico para k = 2 (Variância das tonalidades)
σ	Desvio padrão, onde $\sigma = (M_2)^{1/2}$
AFM	Atomic Force Microscope - Microscopia de força atômica
l _c	Comprimento de correlação
MOLP	Microscopia óptica de luz polarizada
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> - Calorimetria Diferencial de Varredura
DRX	Difração de raios-x
l ₀	Comprimento molecular
Φ	Díâmetro molecular

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do arranjo molecular durante as transições de fase entre as fases cristal, cristal líquido (esméctica e nemática) e líquido isotrópico em função da temperatura.....	26
Figura 2: À esquerda o botânico austríaco Friedrich Reinitzer (1857-1927) e à direita o físico alemão Otto Lehmann (1855-1922).....	27
Figura 3: Representação esquemática da anisometria molecular em cristais líquidos termotrópicos a) calamíticos (forma de bastão) e b) discóticos (forma de disco).....	29
Figura 4: Representação estrutural de uma molécula de cristal líquido termotrópico calamítico.	29
Figura 5: Representação esquemática: a) fase líquida isotrópica I e b) mesofase nemática N, onde as moléculas estão orientadas segundo a direção dada pelo vetor n.	30
Figura 6: Representação esquemática da mesofase nemática quiral (N*).	31
Figura 7: Representação estrutural das mesofases esmécticas. a) mesofase emética A (SmA); b) mesofase esméctica B (SmB) e c) mesofase esméctica C (SmC).	32
Figura 8: Representação estrutural de uma molécula de cristal líquido termotrópico discótico.	33
Figura 9: Representação esquemática das mesofases discóticas: a) Mesofase nemática discótica (N _D), b) Mesofase colunar retangular (Col _r) e c) Mesofase colunar hexagonal (Col _h).	34
Figura 10: Representação esquemática do empacotamento molecular em uma mesofase colunar a) ordenada e em uma mesofase colunar b) desordenada.	34
Figura 11: Representação de a) moléculas anfifílicas solúveis em água com formação de b) micelas e c) micelas reversas.	35
Figura 12: Representação de possíveis arranjos estruturais de moléculas anfifílicas: a) micelas esféricas formando arranjos cúbicos; b) micelas em forma de bastão formando arranjos hexagonais e c) arranjos lamelares observados nas membranas celulares.	36
Figura 13: Representação esquemática das mesofases nemáticas de um cristal líquido liotrópico: a) Mesofase nemática	

	uniaxial calamítica (N_c); b) Mesofase nemática uniaxial discótica (N_d) e c) Mesofase nemática biaxial (N_{bx}).	37
Figura 14:	Representação da região visível ao sistema visual humano em função dos comprimentos de onda.	42
Figura 15:	a) As três cores primárias de luz e suas combinações para produzir as cores secundárias e o branco; b) As três cores primárias de pigmentação e suas combinações para produzir as cores secundárias e o preto.	44
Figura 16:	Representação esquemática do processo de amostragem. a) função contínua, passando pelo b) processo de amostragem com a c) discretização do eixo x.	45
Figura 17:	Processo de Quantização (discretização do eixo $f(x)$).	46
Figura 18:	Representação do processo de discretização de um ponto de uma imagem. O par de coordenadas (x,y) fornece a posição e $f(x,y)$ a intensidade da cor.	46
Figura 19:	Representação da intensidade de cor de cada componente RGB (vermelho, verde e azul), variando entre 0 e 255, para cada um dos quatro pixels em destaque na figura.	47
Figura 20:	Processo de discretização de uma imagem. a) imagem contínua; b) processo de amostragem; c) processo de quantização e d) possível codificação da cor para cada elemento da matriz.	48
Figura 21:	Representação esquemática de uma curva $\log(\sigma)$ vs $\log(l)$ com indicação de B e l_c	54
Figura 22:	Exemplos de texturas obtidas por MOLP no laboratório com ampliação de 100x: a) Textura <i>Schlieren</i> da mesofase N; b) Textura homeotrópica exibida por uma mesofase N; c) Textura <i>focal cônica</i> da mesofase SmA; d) Textura <i>focal cônica quebrada</i> da mesofase SmC e e) Textura da mesofase Col _h	56
Figura 23:	Microscópio óptico de luz polarizada acoplado a uma câmera digital.	57
Figura 24:	Representação esquemática do funcionamento de um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP).	57
Figura 25:	Representação esquemática da cela.	59
Figura 26:	Aparato Experimental.	59
Figura 27:	Algumas das telas de trabalho do programa utilizado para processar as texturas de mesofases líquido-cristalinas. Em destaque as colunas referentes às temperaturas em que cada imagem foi capturada e as colunas com os	

valores do desvio padrão calculado para cada componente RGB.	60
Figura 28: Forno do DSC com a amostra e a referência.	61
Figura 29: Exemplo de uma curva de DSC de um composto líquido-cristalino. No aquecimento (—), transição do estado sólido para a mesofase SmC em 107°C e para o líquido isotrópico em 138°C. No resfriamento (---), transição do estado líquido isotrópico para a mesofase SmC em 136°C e solidificação em 102°C [43].	62
Figura 30: Espectro de emissão de raio-x do cobre para 35 kV, retirado da ref.[39].	64
Figura 31: Representação esquemática da lei de Bragg.	65
Figura 32: Padrões característicos de difração para baixo ângulo de a) mesofases esméticas; b) mesofases hexagonais e c) mesofases cúbicas.	67
Figura 33: Representação esquemática da a) da organização molecular na mesofase N calamítica e b) do respectivo padrão de difração de raios-x apresentado por esta mesofase.	68
Figura 34: Representação esquemática a) da organização em camadas e b) do padrão de difração de raios-x da mesofase SmA.	69
Figura 35: Representação esquemática da inclinação das moléculas na mesofase SmC.	70
Figura 36: Representação esquemática a) da organização hexagonal das moléculas e b) do padrão de difração de raios-x da fase SmB.	70
Figura 37: Representação esquemática a) da perspectiva superior do empacotamento colunar com as respectivas distâncias de Bragg relacionadas aos b) picos do padrão de difração de raios- x da mesofase Col _h	72
Figura 38: Representação esquemática simplificada do aparelho de DRX utilizado na análise dos CLs.	73
Figura 39: Fotos do equipamento de DRX utilizado, onde é possível observar a amostra colocada sobre a placa de aquecimento controlado.	74
Figura 40: a) Desvio padrão calculado para os canais RGB em função da temperatura para o composto D2; b) Textura da mesofase SmC com ampliação de 100x.	75

Figura 41:	a) Transição da fase isotrópica para a mesofase SmC (113,1 °C); b) Os domínios da mesofase SmC crescem com a diminuição da temperatura. Ampliação de 100x.	77
Figura 42:	Texturas da mesofase SmA apresentadas pelo composto D3 para diferentes espessuras da cela: a) 12 µm; b) 22 µm; c) 32 µm; d) 45 µm. As texturas foram obtidas na temperatura de 150 °C com ampliação de 100x.	78
Figura 43:	Texturas da mesofase SmA apresentadas pelo composto 3b para diferentes espessuras: a) 12 µm; b) 22 µm; c) 32 µm; d) 45 µm. As texturas foram obtidas na temperatura de 140 °C com ampliação de 100x.	78
Figura 44:	Desvio padrão calculado a partir do canal azul das texturas exibidas pelo composto D3 para diferentes espessuras da cela em função da temperatura com uma taxa de resfriamento de 6 °C/min.	79
Figura 45:	Desvio padrão calculado a partir do canal verde das texturas exibidas pelo composto 3b para diferentes taxas de resfriamento com cela de espessura 12 µm.	81
Figura 46:	Texturas exibidas pelo composto 3b. a) Transição da fase I para a mesofase SmA (149 °C); b) Textura focal cônica da mesofase SmA (140 °C); c) Transição da mesofase SmA para a fase Cr (130 °C). Ampliação de 100x.	83
Figura 47:	Textura focal cônica exibida pela mesofase SmA durante o resfriamento a) do composto M1 (125 °C) e b) do composto IT11 (85 °C).	83
Figura 48:	Desvio padrão calculado a partir do canal verde das texturas exibidas em função da temperatura pelos compostos M1, 3b e IT11.	84
Figura 49:	DSC apresentando o ciclo de aquecimento e resfriamento para o composto IT11 (taxa de aquecimento/resfriamento: 5 °C/min).	85
Figura 50:	Difratograma obtido para o composto IT11 na mesofase SmA (105 °C).	87
Figura 51:	a) Molécula do composto IT11; b) possível estrutura dimérica para a constituição da camada esmética observada na mesofase SmA para o composto IT11. As duas moléculas formadoras do dímero estão dispostas de forma interdigitada.	89
Figura 52:	Molécula do composto BT2.	90
Figura 53:	Texturas apresentadas pelo composto J1 no processo de resfriamento: a) Transição da fase I para a mesofase N	

em 131,0 °C; b) Textura Schlieren exibida pela mesofase N a 124,5 °C; c) Transição da mesofase N para a mesofase SmC a 111,5 °C; d) Textura focal cônica quebrada da mesofase SmC a 100,0 °C; e) Transição da mesofase SmC para a fase sólida a 83,5 °C. Ampliação de 100x.	90
Figura 54: Texturas apresentadas pelos compostos BT2 e BT4 nas suas respectivas mesofases durante o resfriamento. a) Textura da mesofase N homeotrópica (134,5 °C) e b) textura <i>focal cônica quebrada</i> da mesofase SmC (110,0 °C) obtidas para o composto BT2; c) Textura da mesofase N (184,0 °C) e d) textura do tipo <i>focal cônica quebrada</i> da mesofase SmC (152,0 °C) obtidas para o composto BT4. Ampliação de 100x.	91
Figura 55: Desvio padrão calculado para o canal verde das texturas exibidas em função da temperatura pelos compostos J1, BT2 e BT4.	92
Figura 56: Termograma de DSC do composto BT2 obtido com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min.	93
Figura 57: DRX do composto BT2 nas mesofases N (160,0 °C) e SmC (115,0 °C).	95
Figura 58: Molécula do composto BT6 na forma provável mais estendida.	97
Figura 59: Texturas apresentadas pelo composto BT6 no processo de resfriamento a uma taxa de 6 °C/min. a) Transição I→SmA (251,5 °C); b) Textura focal cônica da mesofase SmA (235,0 °C); c) Transição SmA→SmC (224,0 °C); d) Textura focal cônica quebrada da mesofase SmC (205,0 °C); e) Transição SmC→Cr (171,0 °C). Ampliação de 100x.	97
Figura 60: a) e c) Texturas focal cônica da mesofase SmA (205,0 °C e 233,0 °C); b) e d) texturas focal cônica quebrada da mesofase SmC (185,0 °C e 180,0 °C) exibidas pelos compostos BT5 e B5, respectivamente, durante o resfriamento.	98
Figura 61: Desvio padrão calculado para o canal verde das texturas exibidas em função da temperatura pelos compostos BT5, BT6 e B5.	99
Figura 62: Termograma de DSC do composto BT5 obtido com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min.	100

Figura 63: Termograma de DSC do composto BT6 obtido com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min.	101
Figura 64: DRX do composto BT6 na mesofase SmA (240,0 °C) e na mesofase SmC (185,0 °C).....	102
Figura 65: DRX do composto BT6 mostrando a transição SmA→SmC durante o resfriamento.	104
Figura 66: Molécula do composto OXD8.....	105
Figura 67: Texturas exibidas pela mesofase Col _h dos compostos a) AMD8 (200,0 °C) e b) OXD8 (183,0 °C) durante o resfriamento. Ampliação 100x.	106
Figura 68: Desvio padrão calculado para o canal verde das texturas exibidas em função da temperatura pelos compostos AMD8 e OXD8.....	107
Figura 69: Termograma de DSC do composto OXD8 obtido com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min.....	108
Figura 70: DRX do composto OXD8 na mesofase Col _h (150,0 °C)....	109
Figura 71: Molécula do composto M4.....	111
Figura 72: Texturas apresentadas pelo composto M2 durante o resfriamento. a) Transição I→Col _h (143,0 °C); b) Textura exibida na mesofase Col _h (120,0 °C) e c) Transição Col _h →Cr (99,0 °C) com ampliação de 100x.	112
Figura 73: Texturas exibidas pelos compostos M3 e M4 durante o resfriamento. a) Transição I→Col _h (138,0 °C) e b) mesofase Col _h (110,0 °C) para o composto M3. c) Mesofase Col _h (140,0 °C) e d) fase sólida (102,0 °C) para o composto M4.	112
Figura 74: Desvio padrão calculado para o canal verde das texturas exibidas em função da temperatura pelos compostos M2, M3 e M4.....	113
Figura 75: Termograma de DSC do composto M4.....	114
Figura 76: DRX do composto M4 na mesofase Col _h (120,0 °C).....	115
Figura 77: Desvio padrão em função de <i>l</i> para os canais RGB e para o canal cinza da textura exibida pelo composto AMD8 na mesofase Col _h (imagem de 1024x768 pixels com lente objetiva de 10x de ampliação).....	117
Figura 78: Gráficos obtidos para o canal cinza do composto OXD8 variando a) a lente para resolução fixa em 1024x768 e b) a resolução para lente fixa em 10x.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Temperaturas apresentadas em °C para as transições de fase determinadas pelo PDI e pela técnica de DSC.....	86
Tabela 2: Comprimento molecular calculado l_0 e medido (d_{001}) para os compostos M1, 3b e IT11.	88
Tabela 3: Temperaturas apresentadas em °C para as transições de fase determinadas através do PDI e da técnica de DSC.	94
Tabela 4: Comprimento molecular calculado l_0 , espaçamento entre as camadas esmélicas medido (d_{001}) e ângulo de inclinação das moléculas na fase SmC para os compostos J1, BT2 e BT4.	96
Tabela 5: Temperaturas apresentadas em °C para as transições de fase determinadas através do PDI e da técnica de DSC.	102
Tabela 6: Comprimento molecular calculado l_0 , espaçamento medido entre as camadas esmélicas (d_{001}) para as mesofases SmA e SmC e ângulo de inclinação das moléculas na fase SmC para os compostos BT5, BT6 e B5.	104
Tabela 7: Temperaturas apresentadas em °C para as transições de fase determinadas através do PDI e da técnica de DSC.	108
Tabela 8: Diâmetros moleculares interno Φ_{interno} e externo Φ_{externo} calculados e diâmetro medido.	110
Tabela 9: Temperaturas apresentadas em °C para as transições de fase determinadas através do PDI e da técnica de DSC.	114
Tabela 10: Diâmetros moleculares interno Φ_{interno} e externo Φ_{externo} calculados e diâmetro molecular medido.	116
Tabela 11: Comprimentos de correlação l_c e coeficiente angular B para o composto OXD8 variando a lente e a resolução.....	119
Tabela 12: Comprimentos de correlação l_c e coeficiente angular B	120

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	25
1.1 Cristais Líquidos	25
1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos	28
1.1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos	34
1.2 Objetivo Geral	37
1.2.1 Objetivos Específicos	38
1.3 Organização da Dissertação	38

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS	41
2.1 Fundamentos da Imagem Digital	41
2.1.1 Cores	42
2.1.2 Processos de Formação e Padronização de Cor	43
2.1.3 O Processo de Codificação.....	44
2.1.4 Aquisição e Armazenamento de Imagens Digitais.....	48
2.1.5 Resolução Espacial.....	50
2.1.6 Momentos Estatísticos.....	51
2.2 Análise das Mesofases	53

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	55
3.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada	55
3.2 Processamento Digital de Imagens.....	58
3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	61
3.4 Difração de Raios – X em Cristais Líquidos	63
3.4.1 Difração de Raios-x em CLTs Calamíticos.....	68
3.4.2 Difração de Raios-x em CLTs Discóticos	71
3.4.3 Difração de Raios-x com Variação de Temperatura	72

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
--------------------------------------	-----------

4.1	Varição de Espessura da Cella	77
4.2	Varição da Taxa de Resfriamento	80
4.3	Processamento Digital de Imagens (PDI), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Difração de Raios-X (DRX)	82
4.3.1	Transições $I \rightarrow SmA \rightarrow Cr$	82
4.3.2	Transições $I \rightarrow N \rightarrow SmC \rightarrow Cr$	89
4.3.3	Transições $I \rightarrow SmA \rightarrow SmC \rightarrow Cr$	96
4.3.4	Transições $I \rightarrow Col_h$	105
4.4	Análise das Mesofases	116

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES	123
-------------------------	------------

REFERÊNCIAS	125
--------------------------	------------

APÊNDICE	131
-----------------------	------------

APENDICE A - Artigo científico publicado na revista Journal of Molecular Liquids, intitulado: Image processing as a tool for phase transitions identification	131
---	-----

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Neste capítulo será feita uma introdução sobre os cristais líquidos, onde discutiremos as suas propriedades, a sua divisão em duas grandes classes (os termotrópicos e os liotrópicos), bem como a sua classificação em mesofases. As mesofases termotrópicas (calamíticas e discóticas) serão exploradas com mais detalhes, visto que são as estudadas no respectivo trabalho. Ao final deste capítulo apresentaremos os objetivos deste trabalho.

1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS

Sólidos cristalinos são materiais que apresentam ordenamento tridimensional de suas moléculas. Eles exibem ordem de longo alcance translacional, orientacional e rotacional, constituindo uma rede cristalina (os átomos ou moléculas estão arranjados rigidamente em torno de uma posição fixa e estão próximos uns dos outros). Os sólidos são frequentemente anisotrópicos, isto é, suas propriedades variam conforme a direção na qual são analisadas. Alguns sólidos cristalinos podem apresentar anisotropia óptica ou birrefringência. Já nos líquidos, as moléculas constituintes estão distribuídas aleatoriamente em um volume qualquer, ou seja, elas não exibem ordem posicional de longo alcance, orientacional e rotacional em nenhuma direção do espaço. Assim, eles são isotrópicos, isto é, suas propriedades não variam qualquer que seja a direção de análise.

Os cristais líquidos (CLs) são caracterizados por apresentarem um grau de ordem molecular intermediário entre a ordem posicional e orientacional de longo alcance dos sólidos cristalinos e a desordem posicional de longo alcance dos líquidos isotrópicos e gases [1]. O grau de desordem aumenta com o aumento da temperatura (Figura 1).

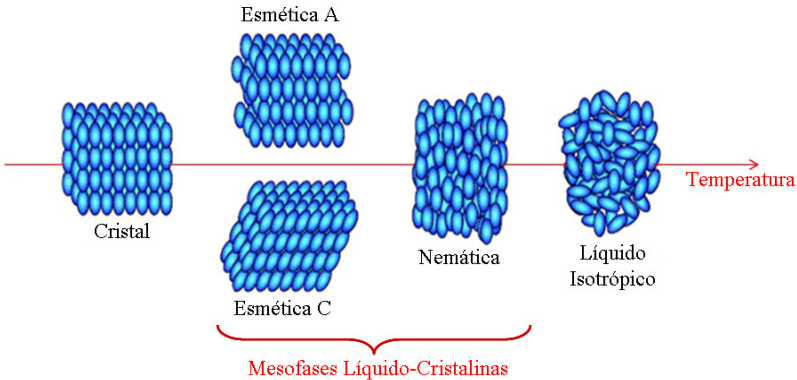


Figura 1: Representação esquemática do arranjo molecular durante as transições de fase entre as fases cristal, cristal líquido (esméctica e nemática) e líquido isotrópico em função da temperatura.

A descoberta dos CLs é atribuída ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer (Figura 2) que em 1888 ao estudar uma substância conhecida como benzoato de colesterila observou que pelo aumento da temperatura de uma amostra sólida deste composto, ocorria uma transição para um líquido turvo em $145,5^{\circ}\text{C}$ e para sua surpresa aumentando mais a temperatura o material transitou novamente, desta vez, para um líquido transparente em $178,5^{\circ}\text{C}$. Por causa da sua observação de dois pontos de fusão distintos para o benzoato de colesterila, Reinitzer é citado como o descobridor da fase líquido-cristalina [2]. Buscando uma maior compreensão para esse fenômeno, Reinitzer enviou amostras do composto para o físico alemão Otto Lehmann (Figura 2), que na mesma época (1889) observou que substâncias como oleato de amônio e p-azoxi-fenetol fundiam passando por um estado intermediário no qual o líquido era birrefringente [3]. Lehmann ao analisar a substância em um microscópio óptico com luz polarizada equipado com uma platina de aquecimento, determinou que algumas moléculas não fundiam diretamente, primeiro passavam por uma fase em que tinham a capacidade de fluir como um líquido mantendo a estrutura molecular e propriedades ópticas de um sólido cristalino. Coube a Lehmann a designação “Cristal Líquido” por pensar que a única diferença entre os CLs e os cristais sólidos se resumia ao grau de fluidez.

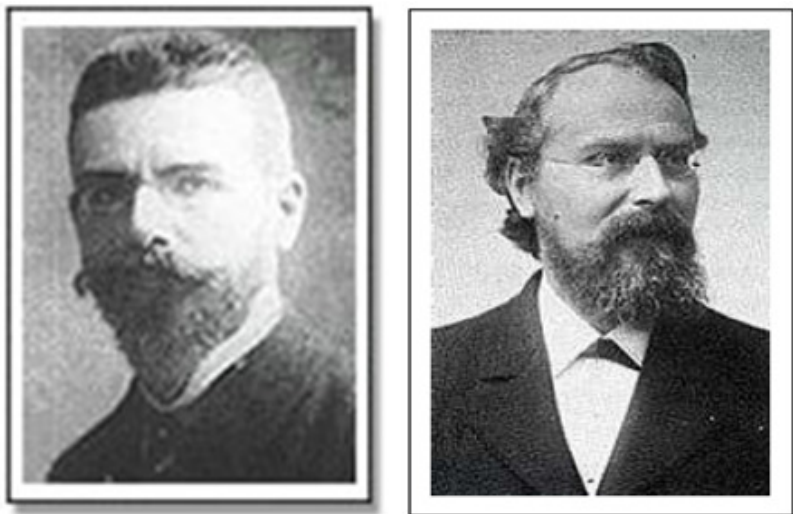


Figura 2: À esquerda o botânico austríaco Friedrich Reinitzer (1857-1927) e à direita o físico alemão Otto Lehmann (1855-1922).

Por definição, as moléculas que apresentam propriedades líquido-cristalinas são denominadas *mesógenos*, enquanto que as fases existentes entre a sólida e a líquida são designadas por *mesofases*.

Os CLs são necessariamente constituídos por compostos orgânicos cujas moléculas ou agregados de moléculas apresentam anisotropia de forma (alongadas, achatadas, biaxiais, etc...). Assim, os CLs apresentam anisotropias em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, semelhantes às de um sólido cristalino anisotrópico, e propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos, sua fluidez.

Os CLs são classificados em mesofases essencialmente por sua simetria e grau de ordenamento. As mesofases líquido-cristalinas são caracterizadas pelos graus de liberdade que as moléculas apresentam, através das simetrias de translação e rotação. Nesse sentido, as transições de fase ocorrem pela quebra na ordem posicional e/ou orientacional das moléculas aumentando ou diminuindo seus graus de liberdade [4]. Dependendo da estrutura molecular o sistema pode passar por uma ou mais fases intermediárias antes de chegar à fase líquida isotrópica, durante o seu aquecimento (Figura 1).

Assim como um líquido os CLs apresentam fluidez e como um sólido apresentam ordem. A combinação de ordem e fluidez resulta em mesofases que exibem propriedades que permitem uma vasta aplicação,

como em termômetros, sensores e displays de baixo consumo de energia.

De acordo com os parâmetros físicos mais relevantes nas transições de fase os CLs se dividem em duas grandes classes:

Cristais Líquidos Termotrópicos (CLTs) que apresentam a molécula como unidade fundamental para a ocorrência de uma mesofase e que têm grande aplicação no campo de materiais como dispositivos eletro-ópticos e fibras de alta resistência [5]. Os displays de CLTs são usados em muitos aparelhos de uso diário, como TVs e telas de computador, celulares, câmeras, relógios, calculadoras, etc. Outra importante aplicação destes CLs é em sensores de temperatura e pressão [6];

Cristais Líquidos Liotrópicos (CLLs), os quais têm agregados de moléculas anfifílicas como geradoras de mesomorfismo e estão relacionados a áreas interdisciplinares como Biologia e Química.

1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os CLTs são assim designados pelo fato de suas transições de fase ocorrerem pela ação da temperatura, e em menor grau da pressão. O comportamento mesomórfico pode ser observado durante o processo de fusão do sólido cristalino ou mesmo durante o resfriamento do líquido isotrópico.

De acordo com a forma estrutural das moléculas os CLTs, durante muitos anos, foram classificados em **calamíticos** e **discóticos** (Figura 3).

Os calamíticos são formados por moléculas orgânicas anisométricas (um dos eixos moleculares é significativamente maior do que os outros dois) que exibem um formato alongado, “tipo bastões”, e uma fração do seu comprimento é rígida.

Os discóticos são formados por moléculas orgânicas anisométricas que exibem um formato achatado, na forma de disco (dois dos eixos moleculares são muito maiores do que o outro eixo), e a parte central das moléculas possui rigidez.

Esta classificação abrange quase todos os compostos que apresentam comportamento líquido-cristalino. Entretanto, nos últimos anos vem sendo estudada uma nova classe de CLTs com formas não convencionais [7]. Tais compostos podem apresentar as mais variadas formas: cones [8], anéis [9], centros curvados ou banana [10], etc.

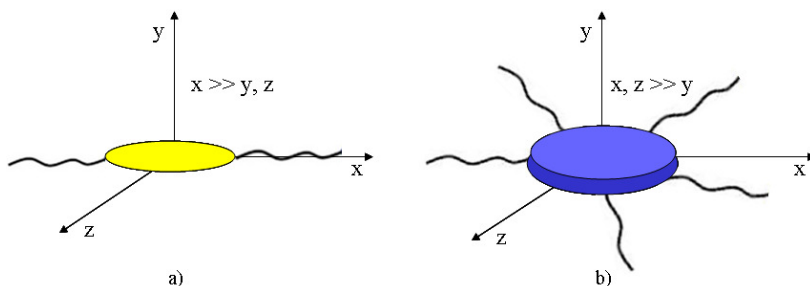


Figura 3: Representação esquemática da anisotropia molecular em cristais líquidos termotrópicos a) calamíticos (forma de bastão) e b) discóticos (forma de disco).

Os materiais estudados neste trabalho são CLTs (calamíticos e discóticos), sintetizados pelo grupo do professor Hugo Gallardo do Departamento de Química da UFSC.

1.1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos

Além da sua importância quanto aos aspectos de pesquisa básica em física e química, os CLTs calamíticos possuem grande importância tecnológica e econômica. Surge um número cada vez maior de aplicações para estes compostos devido às suas propriedades.

A Figura 4 representa um esquema da estrutura geral de uma molécula de CLT calamítico convencional [11].

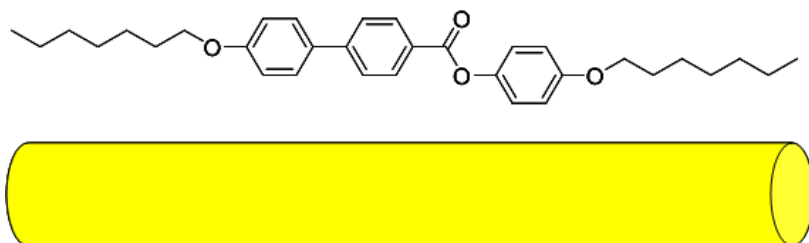


Figura 4: Representação estrutural de uma molécula de cristal líquido termotrópico calamítico.

De acordo com suas propriedades estruturais e ordem molecular, as mesofases exibidas pelos CLTs calamíticos, segundo a nomenclatura original proposta por Friedel em 1922, foram classificadas como:

nemáticas, colestéricas e esmélicas [12]. Esta classificação foi inicialmente atribuída aos termotrópicos, mais tarde com a descoberta dos liotrópicos, eles tiveram suas propriedades similarmente identificadas. Apesar das diferenças quanto à natureza e ao processo de obtenção, as teorias moleculares podem ser aplicadas tanto para termotrópicos como para liotrópicos, considerando apenas as propriedades de simetria macroscópica que caracterizam as mesofases [4].

Na mesofase **nemática** (N) as moléculas possuem ordem orientacional de longo alcance e não apresentam nenhuma ordem translacional, mas apresentam ordem posicional de curto alcance (as moléculas se posicionam aleatoriamente em relação aos seus centros de massa). Esta mesofase apresenta fluidez semelhante ao estado líquido isotrópico (I). Na mesofase nemática as moléculas se orientam, em média, com seus eixos maiores de simetria paralelos entre si em uma dada direção preferencial, a qual associa-se um vetor unitário \mathbf{n} , denominado de “diretor”, sendo que as direções \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ são equivalentes (Figura 5).

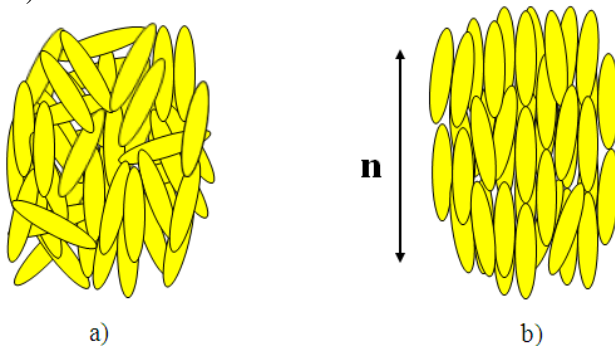


Figura 5: Representação esquemática: a) fase líquida isotrópica I e b) mesofase nemática N, onde as moléculas estão orientadas segundo a direção dada pelo vetor \mathbf{n} .

A mesofase **colestérica** é uma espécie de mesofase nemática composta por moléculas opticamente ativas. Assim como nos nemáticos, as moléculas na mesofase colestérica apresentam uma direção preferencial média de orientação dada pelo vetor diretor \mathbf{n} . Pode-se imaginar uma sucessão de “camadas” da mesofase nemática, onde o diretor de uma camada individual é levemente torcido em relação ao diretor da camada adjacente. Esta mudança gradual do diretor é constante de “camada a camada” e faz com que ele descreva, ao longo

do espaço, uma rotação como a de uma hélice (Figura 6). Quando isso acontece a mesofase passa a se chamar mesofase colestérica ou mesofase nemática quiral (N^*). A denominação colestérica se dá ao fato de que as primeiras substâncias a exibirem tal comportamento foram derivadas do colesterol.

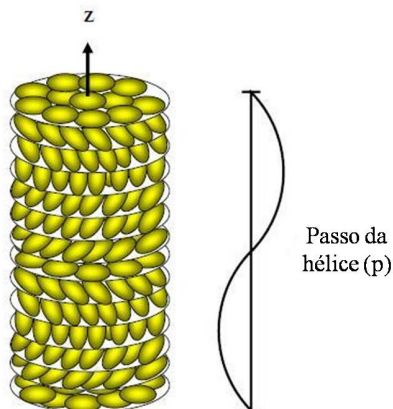


Figura 6: Representação esquemática da mesofase nemática quiral (N^*).

A estrutura helicoidal resultante pode ser descrita por um vetor unitário \mathbf{z} . O passo da hélice (p) de uma estrutura é definido pela distância que é necessária à rotação de \mathbf{n} através de um ângulo de 360° em torno de \mathbf{z} [13].

A mesofase **esmética** é mais organizada que a mesofase nemática, assim para um dado material a fase esmética usualmente ocorre para temperaturas abaixo do domínio nemático. Nas mesofases esméticas as moléculas encontram-se arranjadas em camadas, paralelas entre si, apresentando ordem orientacional bem definida e ordem posicional em pelo menos uma direção. As camadas se sobrepõem umas às outras com um espaçamento bem definido, podendo ou não haver regularidade no posicionamento das moléculas em cada camada. Como as forças de atração entre as camadas são menores que as forças de atração lateral entre as moléculas, as camadas podem deslizar umas sobre as outras. Em cada camada as moléculas se orientam paralelas entre si apresentando ordenamento orientacional ao longo de uma direção preferencial dada por \mathbf{n} .

Devido às diferentes direções de orientação e ordem posicional das moléculas no interior das camadas, surge uma grande quantidade de diferentes tipos de mesofases esméticas. Estas mesofases são indicadas

por letras, A, B, C...K [14, 15]. Embora haja diversos tipos de mesofases esméticas, os tipos mais observados são a mesofase esmética A (SmA), a mesofase esmética B (SmB) e a mesofase esmética C (SmC).

Na mesofase **SmA** as moléculas estão orientadas perpendicularmente aos planos das camadas e não possuem ordem posicional em cada camada.

Na mesofase **SmB** as moléculas estão com seus longos eixos perpendiculares ao plano da camada, como na SmA, mas apresentam ordem posicional hexagonal dentro das camadas. Por alguns autores esta mesofase é considerada como uma fase cristalina por apresentar ordem tridimensional.

A mesofase **SmC** exibe estrutura semelhante à mesofase SmA. A diferença entre elas consiste no fato de que na mesofase SmC as moléculas apresentam um ângulo de inclinação θ em relação ao plano das camadas. Assim a espessura das camadas na mesofase SmC é menor do que a espessura das camadas na mesofase SmA (Figura 7). Para um dado material a mesofase SmC ocorre para temperaturas menores que a mesofase SmA.

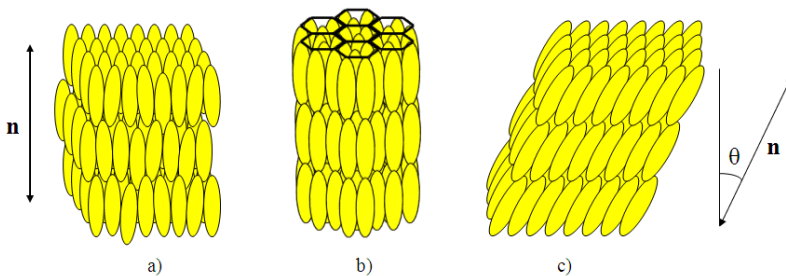


Figura 7: Representação estrutural das mesofases esméticas. a) mesofase esmética A (SmA); b) mesofase esmética B (SmB) e c) mesofase esmética C (SmC).

1.1.1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos

A descoberta dos CLTs discóticos está associada ao trabalho de Chandrasekhar publicado em 1977 [16]. O estudo destes materiais tem sido estimulado nos últimos anos pelo desenvolvimento das primeiras aplicações comerciais. Nesse sentido, os CLTs discóticos têm atraído o interesse de muitos pesquisadores devido às suas propriedades de transporte de carga e condutividade elétrica [17, 18].

Assim como os calamíticos, os discóticos também apresentam em sua estrutura um núcleo rígido central (composto por benzeno, trifenílenos, entre outros) ligado a grupos flexíveis. A diferença é que a anisometria geométrica das moléculas assemelha-se a de um disco ao invés de um bastão (Figura 8).

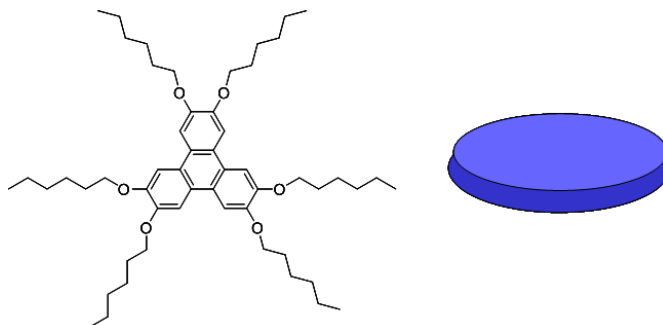


Figura 8: Representação estrutural de uma molécula de cristal líquido termotrópico discótico.

O arranjo estrutural das moléculas discóticas permite que os CLTs discóticos apresentem dois tipos principais de mesofases: a mesofase nemática discótica (N_D) e a mesofase colunar (Col).

A fase nemática discótica (N_D) é a menos ordenada apresentando somente ordem orientacional e caracteriza-se por exibir as moléculas alinhadas. Diminuindo a entropia, as moléculas passam a apresentar uma ordem posicional, formando colunas. As mesofases colunares são os tipos mais comuns exibidos por moléculas discóticas. Dependendo de como as colunas formadas se arranjam estruturalmente e do grau de ordem dentro da coluna, as mesofases colunares podem ser retangulares (Col_r), hexagonais (Col_h), cúbicas, etc [19].

A Figura 9 representa esquematicamente o arranjo molecular de CLTs discóticos nas mesofases mais usuais.

Dependendo da ordem existente dentro das colunas, as mesofases colunares podem ser ditas ordenadas caso uma ordem de longo alcance seja observada, ou desordenadas quando houver ausência de uma periodicidade no empacotamento molecular (Figura 10).

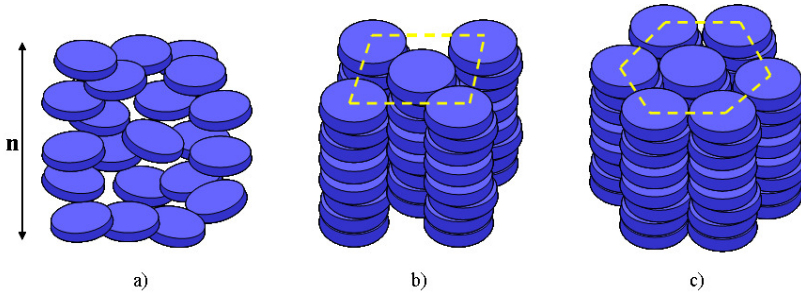


Figura 9: Representação esquemática das mesofases discóticas: a) Mesofase nemática discótica (N_D), b) Mesofase colunar retangular (Col_r) e c) Mesofase colunar hexagonal (Col_h).

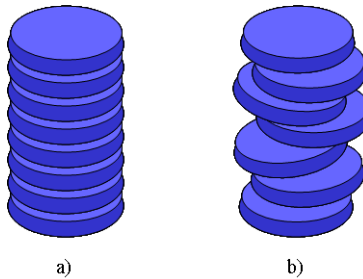


Figura 10: Representação esquemática do empacotamento molecular em uma mesofase colunar a) ordenada e em uma mesofase colunar b) desordenada.

1.1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos

As primeiras observações a respeito de CLLs foram feitas em 1950 por Elliot e Ambrose. Eles observaram a formação de uma fase líquida birrefringente dissolvendo-se poli- γ -benzil-L-glutamato (PBLG) em clorofórmio.

Uma substância liotrópica muito comum é obtida através da mistura de moléculas anfifílicas e um solvente, geralmente água. As moléculas anfifílicas possuem na mesma molécula dois grupos que diferem grandemente em suas propriedades de solubilidade. Uma parte da molécula é hidrofílica, altamente solúvel em água ou outro solvente polar, enquanto a outra parte é hidrofóbica, altamente solúvel em hidrocarbonetos ou outro solvente não polar. Usualmente, pode-se dizer que estas moléculas são formadas por uma cabeça polar e uma cauda

carbônica. Um exemplo familiar de tais sistemas é o sabão em água.

Nas misturas liotrópicas de moléculas anfifílicas (Figura 11 a), acima de uma determinada concentração chamada concentração micelar crítica (CMC), formam-se aglomerados de moléculas que podem apresentar pequena anisotropia de forma e dimensões da ordem de dezenas de nanômetros, chamadas micelas [20]. Nas micelas as cabeças hidrofílicas estão localizadas em permanente contato com a água, enquanto as caudas hidrofóbicas são mantidas no interior das micelas sem contato com o solvente (Figura 11 b). Se utilizarmos solventes não polares, serão formadas as chamadas micelas reversas, onde a cauda da molécula fica na parte exterior em contato com o solvente e a cabeça polar no interior (Figura 11 c) [4].

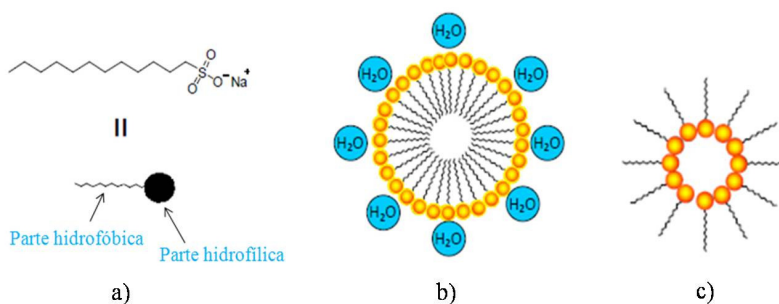


Figura 11: Representação de a) moléculas anfifílicas solúveis em água com formação de b) micelas e c) micelas reversas.

A forma geométrica de um aglomerado molecular é determinada pela concentração dos monômeros presentes e também pela estrutura da molécula. Quando a CMC é alcançada as moléculas se auto-organizam adquirindo uma forma esférica. Aumentando ainda mais a concentração dos monômeros elas podem adquirir a forma de bastão. Preferencialmente, micelas esféricas vão formar arranjos cúbicos (Figura 12 a) e micelas em forma de bastão formarão arranjos hexagonais (Figura 12 b). Se aumentarmos ainda mais a concentração haverá a formação de estruturas lamelares com a cauda hidrofóbica voltada para dentro e a cabeça hidrofílica voltada para fora. Estes arranjos lamelares ocorrem na natureza, como é o caso dos fosfolipídios na constituição das membranas celulares (Figura 12 c).

A estrutura molecular também é um fator determinante para a morfologia da mesofase em CLLs, sendo que apenas o aumento da parte hidrofílica ou hidrofóbica é o suficiente para obtermos um arranjo

estrutural diferente [21].

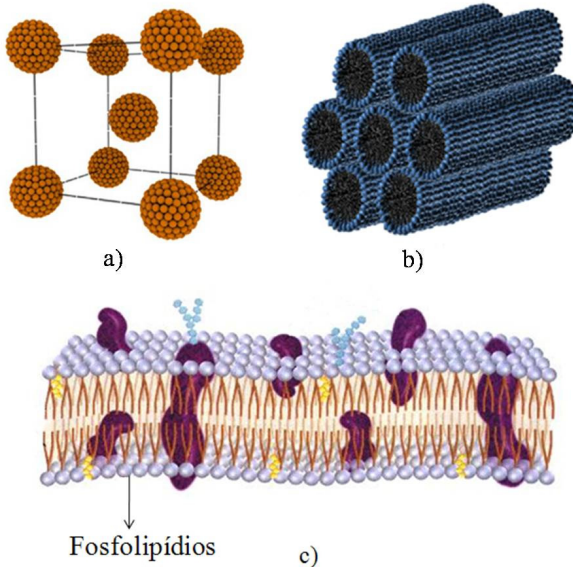


Figura 12: Representação de possíveis arranjos estruturais de moléculas anfífilas: a) micelas esféricas formando arranjos cúbicos; b) micelas em forma de bastão formando arranjos hexagonais e c) arranjos lamelares observados nas membranas celulares.

Uma particularidade dos CLLs é que utilizando-se moléculas anfífilas com tamanhos diferentes, para uma dada concentração, o sistema pode apresentar fases nemáticas uniaxiais (calamítica N_c e discótica N_d) e biaxial N_{bx} , variando-se a temperatura. Estas fases diferem umas das outras basicamente pela ordem orientacional das micelas, conforme pode ser visto na Figura 13.

Quando existem flutuações de orientação em torno do eixo **a**, tem-se a fase N_c . Neste caso há apenas um eixo de simetria paralelo ao eixo **a**. A fase N_d resulta de flutuações orientacionais em torno do eixo **b**. Na fase N_{bx} os agregados estão orientados em média ao longo das três direções do espaço **a**, **b** e **c**, isto é, existe uma ordem orientacional tridimensional [4].

Nos CLLs as transições de fase podem ocorrer por variações de temperatura, da pressão e da concentração relativa dos compostos.

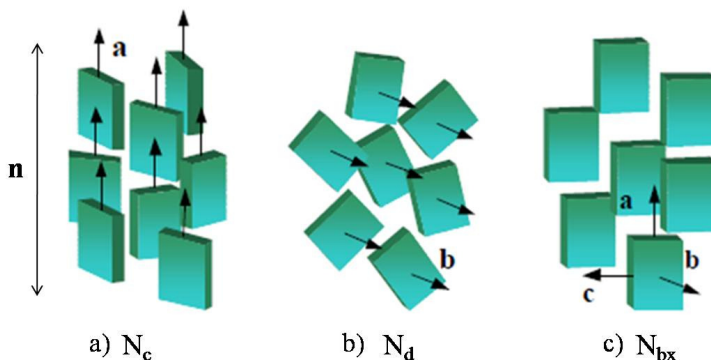


Figura 13: Representação esquemática das mesofases nemáticas de um cristal líquido liotrópico: a) Mesofase nemática uniaxial calamítica (N_c); b) Mesofase nemática uniaxial discótica (N_d) e c) Mesofase nemática biaxial (N_{bx}).

1.2 OBJETIVO GERAL

A identificação das mesofases é essencial para a caracterização dos CLs. A microscopia óptica de luz polarizada tem sido uma técnica muito utilizada para este fim, pois as mesofases apresentam texturas ópticas típicas. A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) é muito utilizada para determinação das temperaturas de transições de fase, mas necessita de uma técnica complementar como a microscopia para identificar as fases líquido-cristalinas. Através de medidas de difração de raios-x (DRX) pode-se determinar a estrutura das mesofases e com isso inferir sobre a organização das moléculas.

Neste trabalho fizemos uso de um programa de processamento digital de imagens de texturas de mesofases líquido-cristalinas termotrópicas (calamíticas e discóticas) obtidas com um microscópio de luz polarizada acoplado com uma câmara CCD, para identificar as mesofases e determinar as temperaturas de transições de fase. Este método percebe as transições de fase a partir de mudanças nas texturas exibidas pelos CLs em função da temperatura (aquecimento ou resfriamento). Além de simples esta técnica pode trazer informações de transições de difícil percepção a olho nu. Muitas vezes transições entre fases esmétricas não são observadas pela técnica de DSC, pois a transferência de energia térmica é praticamente contínua durante a transição. Por outro lado, estas transições são facilmente percebidas através da observação das texturas em função da temperatura.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é mostrar que este método pode se tornar uma ferramenta bastante útil na caracterização de mesofases líquido-cristalinas, no sentido de identificar as transições de fase e determinar as temperaturas para as quais as transições ocorrem. No entanto, é importante enfatizar que esta técnica sozinha não é suficiente para caracterizar estas mesofases. Além dela, experimentos de DSC e DRX são apresentados para confirmar nossos resultados.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Determinação das condições ideais de espessura da cela para inserção das amostras e taxa de aquecimento/resfriamento na obtenção/coleta das imagens;
- Captura das imagens e análise dos resultados obtidos através do processamento digital das texturas juntamente com os resultados de DSC e DRX.
- Estudo de reconhecimento de padrão de texturas para identificar as mesofases líquido-cristalinas.
- A meta final é o estabelecimento desta técnica como ferramenta útil na identificação de fases líquido-cristalinas e filmes finos em geral.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

No Capítulo 2 apresentaremos de forma introdutória os fundamentos da imagem digital. A seção mais relevante deste capítulo refere-se aos momentos estatísticos, pois permite que se entenda como o método computacional utilizado procede durante o processamento digital das texturas líquido-cristalinas investigadas neste trabalho. A última seção deste capítulo trata do método computacional baseado em leis de escala e estudado na tentativa de identificar as mesofases líquido-cristalinas através dos padrões exibidos pelas suas texturas típicas.

O Capítulo 3 refere-se à descrição e explicação das técnicas experimentais utilizadas para caracterizar as mesofases termotrópicas. Abordaremos a microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), processamento digital de imagens (PDI), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios-x (DRX).

No Capítulo 4 apresentaremos os principais resultados obtidos

para o método computacional utilizado para processar as texturas características das mesofases termotrópicas em função da temperatura, juntamente com os resultados de DSC e DRX. No final deste capítulo, serão mostrados os resultados obtidos através do método computacional baseado em conceitos de Leis de Escala.

O capítulo 5 apresenta as principais conclusões deste trabalho.

Por fim são apresentadas as referências bibliográficas e em anexo, encontra-se um artigo científico publicado com base nos resultados encontrados para o método de processamento de imagens como função da temperatura.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo abordamos de forma introdutória o processamento digital de imagens com o objetivo de enfatizar conceitos importantes que facilitem o entendimento do método estatístico utilizado para processar as texturas ópticas das mesofases líquido-cristalinas. Para tal finalidade discutiremos os fundamentos da imagem digital, que compreendem entre outros conceitos relacionados a cores, processos de formação e padronização de cor, processo de codificação, aquisição e armazenamento de imagens digitais, resolução espacial e momentos estatísticos. A última seção deste capítulo refere-se ao método computacional baseado em conceitos de leis de escala utilizado para analisar as mesofases.

2.1 FUNDAMENTOS DA IMAGEM DIGITAL

O processamento de imagens é certamente uma área em crescimento. A evolução da tecnologia de computação digital, bem como o desenvolvimento de novos algoritmos para lidar com sinais bidimensionais está permitindo uma gama de aplicações cada vez maior. Como resultado dessa evolução a tecnologia de processamento digital de imagens (PDI) vem ampliando seus domínios que incluem as mais diversas áreas.

Normalmente, as técnicas de processamento de imagens estão baseadas em métodos matemáticos que permitem descrever quantitativamente imagens das mais diversas origens. Uma imagem pode de alguma forma ser descrita independentemente do que ela representa e a princípio todos os parâmetros que apresentam uma característica bidimensional ou topológica são convenientes. De cada objeto definido em um espaço bidimensional pode-se deduzir grandezas estatísticas.

As imagens carregam em seu interior determinadas informações e processar uma imagem consiste em transformá-la sucessivamente com o objetivo de extrair mais facilmente as informações nela presentes. Quando falamos sobre processamento de imagens, o ponto central da discussão é a imagem digital. A seguir abordaremos aspectos

importantes que definem esta imagem.

2.1.1 Cores

Um dos ramos do processamento de imagens está na utilização de cores para exibir e enriquecer uma imagem. A motivação para a utilização de imagens coloridas se encontra no fato de que o olho humano pode discernir milhares de tonalidades e intensidades diferentes.

No Sistema Visual Humano existem células receptoras sensíveis a uma determinada região do espectro eletromagnético. Esta região, na qual nós percebemos luz, é denominada espectro visível e inclui ondas com comprimento de onda entre 380 nm até 780 nm (Figura 14), compreendendo desde o violeta em uma das extremidades até o vermelho na outra. O restante do espectro eletromagnético é ocupado com outros tipos de ondas que não produzem sensações visuais.

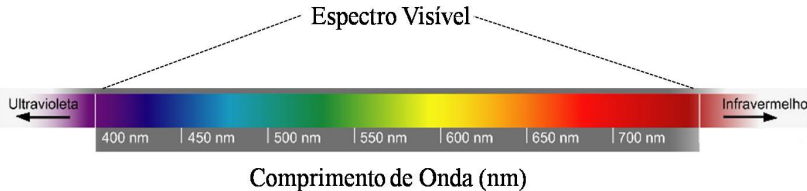


Figura 14: Representação da região visível ao sistema visual humano em função dos comprimentos de onda.

O olho humano percebe um determinado conjunto de cores como sendo a mesma cor. Este fenômeno é chamado de *metamerismo* [22]. Nós percebemos luz de 380 nm até 500 nm como sendo azul, de 500 nm a 600 nm como sendo verde e de 600 nm a 700 nm como sendo vermelho. No nosso olho existem dois tipos de sensores de luz, os cones e os bastonetes.

Os bastonetes são sensíveis a todos os comprimentos de onda do espectro visível e por isso não são capazes de distinguir cor, mas possuem melhor resposta à luz de baixa intensidade, isto é, os bastonetes nos permitem perceber um ambiente em condições mínimas de iluminação. Os cones são altamente sensíveis a cor, o que permite que façam a distinção entre elas. Existem três tipos de cones com sensibilidade máxima a comprimentos de onda próximos a 450 nm

(azul), 550 nm (verde) e 600 nm (vermelho). Isto caracteriza o processo de discriminação de cor do olho, chamado de tricromaticidade. A estimulação combinada desses três grupos de cones é capaz de produzir toda a extensa gama de cores que o ser humano enxerga.

A informação de cor é enviada para o cérebro em dois canais, um que codifica a intensidade de luz (bastonetes) e outro que codifica as diferenças de cor (cones). A informação vinda dos bastonetes é chamada de luminância e a informação vinda dos cones é combinada em um único canal e chamada de crominância [23, 24].

2.1.2 Processos de Formação e Padronização de Cor

As cores que nós percebemos são geradas a partir de diversos processos. Abordaremos os processos **aditivos**, **subtrativos** e por **pigmentação**.

O processo aditivo é baseado no fato de ser possível obter todas as cores pela mistura das cores vermelho, verde e azul. Neste processo vários raios de luz são combinados para formar um novo raio. É neste princípio que se baseia o sistema de cores RGB (*Red, Green, Blue*). Com o propósito de padronização o CIE (*Commission Internationale de l'Éclairage* – Comissão Internacional de Iluminação) designou em 1931 valores específicos para os comprimentos de onda destas três cores primárias: azul = 435,8 nm, verde = 546,1 nm e vermelho = 700 nm [23].

No processo subtrativo um raio de luz passa por um filtro que elimina alguns comprimentos de onda resultando em uma nova cor.

No processo por pigmentação a luz passa por diversos eventos, sendo refletida, transmitida e absorvida, resultando em uma nova cor.

Todos os três processos são comuns na natureza. O processo aditivo é usado nos monitores de computadores e televisões. O processo subtrativo aparece quando usamos um projetor para vermos slides em uma tela. O processo de pigmentação nos permite ver cores em pinturas e trabalhos impressos.

As cores primárias de luz quando somadas produzem as cores secundárias de luz (ou primárias de pigmentação): magenta (vermelho + azul), ciano (verde + azul) e amarelo (vermelho + verde). Misturando as três cores primárias de luz, ou uma secundária com sua cor primária oposta, nas proporções de intensidade adequadas, obtemos o branco. Da mesma forma, misturando as três cores primárias de pigmentação, ou

uma secundária com sua primária oposta, obtemos o preto (Figura 15).

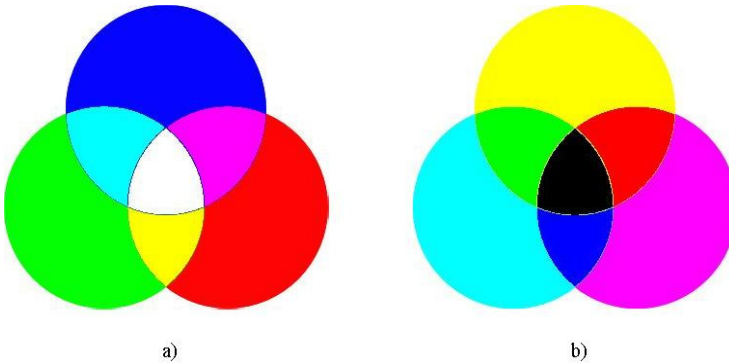


Figura 15: a) As três cores primárias de luz e suas combinações para produzir as cores secundárias e o branco; b) As três cores primárias de pigmentação e suas combinações para produzir as cores secundárias e o preto.

As cores ciano, magenta e amarelo são as cores primárias subtrativas, complementos das cores vermelho, verde e azul, respectivamente. Por exemplo, se subtraírmos o vermelho do branco obtemos o ciano; subtraindo o verde do branco obtemos a cor magenta e subtraindo o azul do branco obtemos o amarelo.

O programa de processamento de imagens utilizado neste trabalho tem como base o padrão de cores RGB.

2.1.3 O Processo de Codificação

Uma imagem de um objeto real é em princípio representada por uma função contínua. Matematicamente estamos falando de uma função real definida em toda a reta \mathcal{R} , onde para cada valor de x fornecido sempre existe um único valor de $f(x)$.

O computador só é capaz de armazenar bits, cujo valor pode ser 0 ou 1. A junção de 8 bits formam uma palavra chamada de byte. Um byte pode assumir $2^8 = 256$ valores diferentes variando de 0 a 255. Quando falamos de sistemas operacionais de 16 bits e 32 bits estamos falando da maior palavra que aquele sistema pode processar de uma vez, por isso, sistemas de 32 bits são mais eficientes que sistemas de 16 bits. Assim, o computador trabalha sempre com números inteiros ou na melhor das hipóteses com uma aproximação de um número real, chamada de ponto

flutuante (isso porque o número de bits dedicado para as casas decimais é flexível de acordo com o número). Por conseqüência, não é possível representar uma função contínua no computador. Podemos apenas simulá-la. Visando o seu processamento computacional a imagem deve então ser digitalizada (ou discretizada).

Para que qualquer sinal contínuo possa ser processado ou armazenado na forma digital ele deve passar por dois processos de discretização, isto é, tomando valores pontuais ao longo de x e guardando o valor de $f(x)$ correspondente. O processo de discretização do eixo x é chamado de amostragem e o processo de discretização do eixo $f(x)$ é chamado de quantização.

A amostragem apresentada na Figura 16 é a implementada na grande maioria dos dispositivos de captura, sendo chamada de uniformemente espaçada, pois o eixo x é dividido em intervalos iguais.

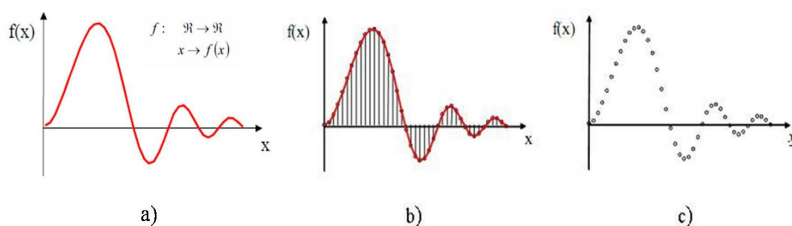


Figura 16: Representação esquemática do processo de amostragem. a) função contínua, passando pelo b) processo de amostragem com a c) discretização do eixo x .

A quantização mais comum consiste em tomar o valor máximo e o valor mínimo da função e dividir este segmento em intervalos iguais de acordo com o número de bits definido para armazenar uma imagem. Assim, o número de valores possíveis será 2^{nbits} (Figura 17) [25].

Uma imagem pode ser definida como uma função bidimensional $f(x,y)$, onde x e y são coordenadas espaciais e a amplitude de f para qualquer par de coordenadas (x,y) é chamada de intensidade da imagem naquele ponto (Figura 18). Quando x , y e os valores da intensidade de f são todos finitos (quantidades discretas) a imagem é chamada **imagem digital** [23].

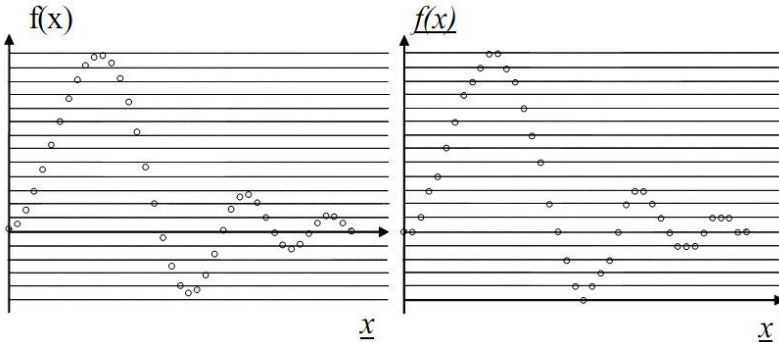


Figura 17: Processo de Quantização (discretização do eixo $f(x)$).

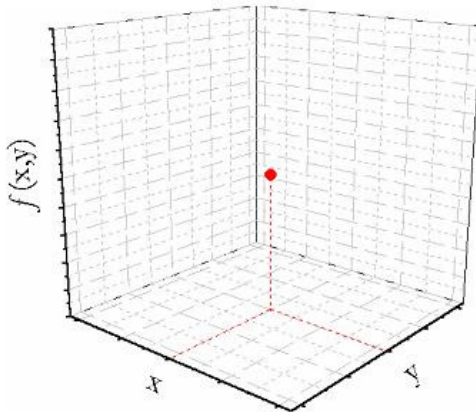


Figura 18: Representação do processo de discretização de um ponto de uma imagem. O par de coordenadas (x,y) fornece a posição e $f(x,y)$ a intensidade da cor.

Existem duas maneiras de representar uma imagem: representação vetorial e representação matricial. Estas representações diferem na natureza dos dados que compõem a imagem. A computação gráfica geralmente se baseia na representação vetorial, enquanto em processamento de imagens usa-se a representação matricial [25, 26]. Assim, falaremos somente sobre esta representação.

O modelo matricial utiliza uma matriz de dados para armazenar a informação de cor em cada ponto da imagem. A matriz é formada de elementos independentes cujos índices de linha e coluna identificam a posição do ponto e o valor do elemento da matriz identifica a

intensidade de cor. A imagem digital é formada por um número finito de elementos, onde cada qual tem uma posição e valor particular. Cada elemento desta matriz é chamado de pixel (abreviação de *picture element*).

O processo de amostragem basicamente converte a imagem analógica em uma matriz $M \times N$, onde a imagem possui M pixels no eixo x e N pixels no eixo y . Através do processo de quantização cada pixel assume um valor inteiro não negativo variando de 0 a $2^n - 1$ de intensidade luminosa, onde n é o número de bits utilizado para representar cada componente do padrão RGB, neste caso $n = 8$.

Um pixel é o menor elemento (ponto) que forma uma imagem digital. A forma mais comum para o pixel é a forma retangular ou quadrada. O pixel é um elemento de dimensões finitas na representação de uma imagem digital. Frequentemente, a organização de uma imagem sob a forma de uma matriz de pixels é feita em uma simetria quadrada. Isto se deve à facilidade de implementação eletrônica, seja dos sistemas de aquisição, seja dos sistemas de visualização de imagens [21].

Podemos representar cada pixel de uma imagem monocromática com um byte e cada pixel de uma imagem colorida com três bytes (RGB). Em um monitor colorido bastam 24 bits por pixel para visualizarmos uma imagem com ótima qualidade, pois cada canal do padrão RGB é representado por 8 bits (1 byte) possibilitando 256 valores diferentes para cada cor, como se cada pixel fosse dividido em três sub-pixels (Figura 19).

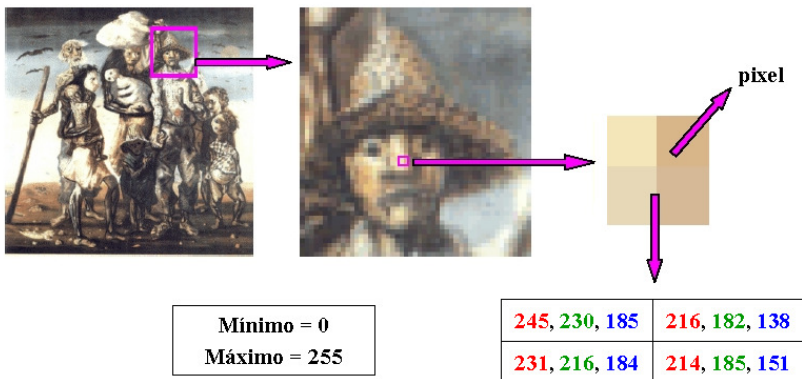


Figura 19: Representação da intensidade de cor de cada componente RGB (vermelho, verde e azul), variando entre 0 e 255, para cada um dos quatro pixels em destaque na figura.

A cor de cada pixel é dada pela regra básica de adição das cores vermelho, verde e azul. Seja a cor $C = (R + G + B)/3$, com cada componente RGB variando entre 0 e 255, ou seja, o mínimo possível de reprodução daquela cor e o máximo possível, respectivamente. Assim, para $R = G = B = 0$, temos o preto (0, 0, 0), e para $R = G = B = 255$, temos o branco (255, 255, 255). Para $R = G$ e $B = 0$, temos o amarelo, para $G = B$ e $R = 0$, temos o ciano e, para $R = B$ e $G = 0$, temos a cor magenta.

A codificação de uma imagem estabelece os bits que representam os níveis de tonalidades dos canais RGB. Dessa forma, o processo de codificação é fortemente ligado ao processo de quantização (Figura 20).

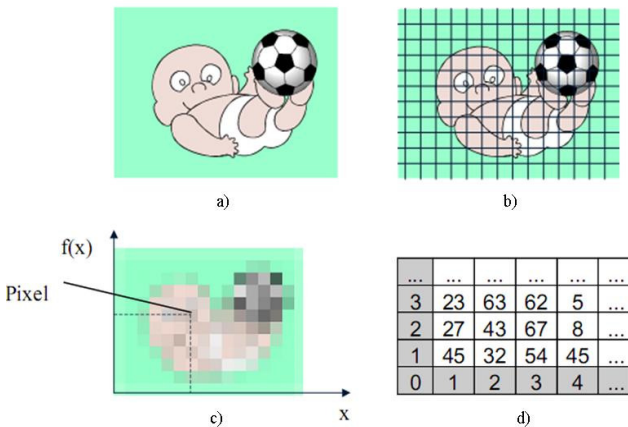


Figura 20: Processo de discretização de uma imagem. a) imagem contínua; b) processo de amostragem; c) processo de quantização e d) possível codificação da cor para cada elemento da matriz.

2.1.4 Aquisição e Armazenamento de Imagens Digitais

A etapa de aquisição tem como função converter uma imagem em uma representação numérica adequada para o processamento digital subsequente. A aquisição de uma imagem digital compreende dois elementos principais: um dispositivo físico sensível a uma faixa de energia do espectro eletromagnético que converte a luz captada em um sinal elétrico (sinal analógico), e um circuito digitalizador que converte o sinal elétrico em informação digital, isto é, que pode ser representada através de bits 0 e 1. Existem diversos mecanismos de captura de

imagens, os mais conhecidos são o scanner e a câmera digital [23].

As câmeras digitais utilizam um dispositivo integrado, chamado CCD (*Charge Coupled Device*), composto por uma matriz de células semicondutoras fotossensíveis que atuam como capacitores, armazenando carga elétrica proporcional à energia luminosa incidente, isto é, convertem luz em eletricidade. O sinal analógico é convertido em digital pelo circuito digitalizador que pode estar acoplado à câmera ou ao computador. As câmeras digitais alcançam resoluções de 640x480 até milhares de pixels. Para a aquisição de imagens coloridas utilizando CCDs é necessário um conjunto de prismas e filtros de cor encarregados de decompor a imagem colorida em suas componentes R, G e B, cada qual capturada por um CCD independente. Os sinais elétricos correspondentes a cada componente são combinados posteriormente conforme o padrão de cor utilizado (NTSC (*National Television Standards Committee*) ou PAL (*Phase Alternating Line*), por exemplo) [27].

O armazenamento de imagens digitais é um dos maiores desafios no processamento de imagens em razão da grande quantidade de bytes necessários para esta etapa. Para uma imagem monocromática pode-se estimar a quantidade de bytes necessários para armazenar esta imagem através de cálculos simples: o número de pixels na horizontal multiplicado pelo número de pixels na vertical multiplicado pelo número de bits necessários para a escala cinza, (por exemplo 8 bits). Este cálculo considera uma imagem representada como uma matriz, cujos elementos são os valores de tons de cinza dos respectivos pixels. Na prática, informações adicionais como o tamanho da imagem, número de cores ou tons de cinza são necessárias. Alguns dos formatos de armazenamento de imagens mais comuns são o BMP, PCX, TIFF, JPEG e GIF [27].

No presente trabalho, após a captura as imagens digitais são armazenadas no formato de um dispositivo independente bitmap (arquivo DIB). Este dispositivo permite ao operacional (Windows) mostrar o bitmap em qualquer dispositivo de exposição em um formato que independe do método utilizado para representar a cor. A extensão padrão do nome de um arquivo DIB é “.BMP”, sendo o formato mais comum dentro do Windows.

De forma simplificada um bitmap (mapas de bits ou mapas de pixels) é composto pela matriz de pixels da imagem digital, onde o valor de cada pixel representa as suas características de luminosidade e cor naquela posição. No entanto, imagens do tipo bitmap apresentam alguns

problemas, como o tamanho da imagem que pode demandar vários megabytes para armazenamento e processamento. Quanto maior o número de pixels, maior o tamanho da imagem na memória. No caso de uma imagem (tipo bitmap) colorida (RGB – 24 bits por pixel) com 1024x768 pixels, o tamanho ocupado em memória é 2,25 MB (mega bytes).

O tamanho de um pixel depende do sistema de cor e do número de bits usado para representar cada componente. Se a imagem é monocromática terá apenas 1 componente, se for colorida no sistema RGB, terá 3 componentes, e assim por diante. Cada componente será quantizada por um determinado número de bits. Em geral usam-se apenas 8. Quando falamos de 8 bits, falamos de 2^8 (256) possibilidades de valores diferentes para cada componente. Assim, se são 3 componentes temos $2^8 \times 2^8 \times 2^8 = 2^{24}$ (também chamada de resolução de cor *True Color*), totalizando aproximadamente 16 milhões de cores possíveis, mas imagem alguma usa todas as cores disponíveis ao mesmo tempo [25].

2.1.5 Resolução Espacial

A resolução espacial de uma imagem está relacionada ao processo de amostragem, ou seja, envolve a quantidade de linhas e colunas da matriz que está representando a imagem. Assim, uma boa resolução depende do tamanho da matriz.

Após ser digitalizada uma imagem assume um tamanho adimensional em pixels, mas pode-se conhecer uma medida de qualidade da amostragem conhecendo-se a razão entre o número de pixels obtido e o tamanho da imagem real no filme ou equivalente. Este procedimento é denominado resolução, ou seja:

$$\text{Nº de pixels} = \text{Resolução} \times \text{Tamanho Real}$$

Em geral, a resolução é medida em pontos por polegada ou DPI (Dots Per Inch), em pontos por centímetro ou DPC, ou ainda em qualquer outra unidade equivalente. Algumas resoluções típicas: monitor comum – 72 DPI; Scanner – 1200 DPI; Impressora jato de tinta popular – 600 DPI [25].

Como a distribuição espacial dos pixels de uma imagem ocorre em duas dimensões, podemos definir duas resoluções: uma horizontal e

uma vertical, por exemplo, uma imagem cuja resolução é 1024x768 pixels possui 1024 pixels no eixo x (resolução horizontal) e 768 pixels no eixo y (resolução vertical) [24, 26]. As resoluções de tela são múltiplos de 4x3 (640x480, 800x600, 1024x768) para que resultem em pixels quadrados. Se ampliarmos uma imagem digital continuamente chegará um momento em que os pixels começarão a aparecer multifacetados, isto é comum acontecer quando ampliamos uma imagem de “baixa resolução”. Dessa forma, quanto maior for a resolução de uma imagem mais pixels existem nesta imagem e mais facilmente ela aceitará ampliações com qualidade.

2.1.6 Momentos Estatísticos

A maioria dos processos de análise de imagens digitais baseia-se na comparação da cor de um determinado pixel com sua vizinhança. Vimos que uma imagem digital é definida como uma função bidimensional $f(x,y)$, onde (x,y) são as coordenadas espaciais que indicam as posições de cada pixel na matriz que representa a imagem, e $f(x,y)$ é o valor da tonalidade de cor de cada pixel naquela posição.

O método de processamento de imagens utilizado neste trabalho foi desenvolvido por Montrucchio et al [28-31]. Para cada pixel em um ponto arbitrário $P(x,y)$ da imagem, o programa proposto associa um valor à tonalidade de cor (*red*, *green* ou *blue*) que pode variar de 0 a 255. Define-se, então $b(x,y)$ como uma função bidimensional que representa a distribuição de intensidades da imagem. Os parâmetros estatísticos de interesse (desvio padrão σ , variância M_2) podem ser calculados a partir desta função $b(x,y)$.

A tonalidade média da imagem (M_0) é dada pela integral de superfície:

$$M_0 = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} b(x,y) dx dy \quad (1)$$

onde l_x e l_y são as dimensões retangulares da imagem. Do mesmo modo é possível calcular os momentos estatísticos de ordem k (M_k) de uma imagem contínua através da expressão:

$$M_k = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} [b(x,y) - M_0]^k dx dy \quad (2)$$

onde, para $k = 0 \rightarrow M_0 = 1$ (função normalizada); para $k = 1 \rightarrow M_1 = 0$ (função de contagem) e para $k = 2$, temos o conhecido cálculo

da variância das tonalidades, cuja raiz quadrada é conhecida como desvio padrão.

É importante mencionar que as definições de M_0 e M_k , da forma como estão sendo apresentadas, se aplicam somente para imagens contínuas. Para que possamos calcular M_0 e M_k para as imagens digitalizadas (com l_x x l_y pixels) devemos discretizar as equações 1 e 2, de forma que elas possam ser reescritas como:

$$M_0 = \frac{1}{l_x l_y} \sum_{x=1}^{l_x} \sum_{y=1}^{l_y} b(x, y) \quad (3)$$

$$M_k = \frac{1}{l_x l_y} \sum_{x=1}^{l_x} \sum_{y=1}^{l_y} [b(x, y) - M_0]^k \quad (4)$$

De acordo com a equação (3) pode-se perceber que em uma primeira etapa o programa associa uma tonalidade média $b(x, y)$ para cada pixel na posição (x, y) da matriz que representa a imagem. A tonalidade média (M_0) da imagem é então calculada pelo somatório dos valores atribuídos à tonalidade média de cada pixel da imagem dividido pelo número total de pixels. Em uma segunda etapa, de acordo com a equação (4) e para $k = 2$, o programa subtrai a tonalidade média de cada pixel da tonalidade média da imagem e eleva o resultado ao quadrado. Executando este procedimento para todos os pixels da imagem, após somar todos os resultados e dividir pelo número total de pixels, obtém-se M_2 (variância das tonalidades). Sendo que o desvio padrão (σ) de uma grandeza mede o grau de dispersão dos dados numéricos em torno de um valor médio e pode ser definido como:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (5)$$

fica fácil perceber a partir da equação (4) que a raiz quadrada de M_2 é igual ao desvio padrão das intensidades das tonalidades, ou seja, $\sigma = (M_2)^{1/2}$. O desvio padrão informa sobre a maior ou menor homogeneidade ou heterogeneidade de uma imagem digital.

O programa calcula os valores de σ das texturas coletadas (conjunto de imagens que apresentam as transições de fases desde o isotrópico até a cristalização) separadamente, para cada componente RGB. Estes valores são plotados em função das temperaturas às quais a amostra é submetida. Desta forma, os gráficos das imagens processadas

indicam nítidas variações/descontinuidades nos valores do desvio padrão associadas a alterações nas texturas ópticas com o aumento/diminuição da temperatura, permitindo assim que as temperaturas de transições de fase sejam identificadas. Cada ponto do gráfico de σ em função da temperatura refere-se a uma textura (imagem) capturada. Dependendo da cor predominante na imagem, vermelho, verde ou azul (*red*, *green* ou *blue*), selecionamos o canal que oferecer a melhor identificação.

Os fundamentos da imagem digital constituem uma pequena parte dentro dos diversos objetos de estudo do processamento digital de imagens. Sugerimos as referências [23] e [27] para um maior aprofundamento nesta área.

2.2 ANÁLISE DAS MESOFASES

Além dos valores de σ em função da temperatura, utilizamos outro método computacional na tentativa de identificar as mesofases líquido-cristalinas através do processamento digital das imagens das texturas. Este método é baseado na teoria de invariância por escala (*Scaling*) [32-38] usada para descrever, por exemplo, através de imagens topográficas de microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*), a dinâmica de crescimento de filmes finos. A nossa finalidade em utilizá-la consiste em fazer um estudo comparativo entre os parâmetros fornecidos por esta teoria e que possam porventura ter algum significado na análise das texturas de CLs, objetos de estudo deste trabalho.

Neste caso o programa fornece os valores estatísticos de σ em função de l , onde l é o lado em pixels de uma caixa/janela quadrada que varre a imagem transladando-se pixel a pixel de modo a incluir todos os seus pontos. A tonalidade média da imagem M_0 e o desvio padrão σ para cada valor de l são obtidos através das equações (3) e (4) apresentadas na seção anterior, respectivamente. Primeiramente, o programa calcula a tonalidade média para cada caixa de lado l que varre a imagem, por exemplo, para $l = 5$. Somando todas estas tonalidades e dividindo pelo número total de caixas de lado $l = 5$ que varreram a imagem, obtém-se a tonalidade média da imagem. Como antes, subtraindo a tonalidade obtida para cada caixa de lado $l = 5$ da tonalidade média da imagem para este valor de l , tem-se o desvio padrão. O mesmo procedimento é feito para os demais valores de l . Neste método ao invés de um conjunto de

imagens, obtemos as variações do desvio de tonalidades em função de l para uma única imagem (textura). O programa nos permite obter σ para os canais RGB e para o canal *Gray* (escala de cinza).

Aplicando a equação do desvio padrão (equação 4 para $k = 2$, onde $\sigma = (M_2)^{1/2}$) e graficando em uma escala logarítmica σ vs l , obtemos uma curva cujo comportamento está ilustrado na Figura 21, da qual extraímos os parâmetros B e l_c . Na região de inclinação, onde σ depende fortemente de l , o coeficiente angular (B) está associado às variações das tonalidades na imagem e o comprimento de correlação (l_c) representa o comprimento/tamanho da caixa/janela para o qual σ não apresenta mais variação, ou seja, o valor de l para o qual σ satura. Teoricamente, para tamanhos de janelas maiores que l_c , variações do desvio de tonalidades das cores da imagem se repetem, indicando que todo o sistema (imagem) está correlacionado.

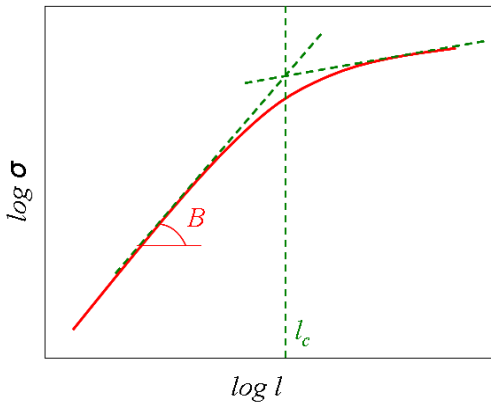


Figura 21: Representação esquemática de uma curva $\log(\sigma)$ vs $\log(l)$ com indicação de B e l_c .

Concentramos nossa atenção em processar as texturas exibidas pelas diferentes mesofases (N, SmA, SmC, Col) apresentadas pelos compostos investigados, com o propósito de tentar estabelecer um padrão, através dos valores obtidos para B e l_c , que tornasse possível identificá-las através deste método.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Este capítulo está relacionado com os procedimentos e técnicas experimentais empregados para caracterizar as mesofases termotrópicas estudadas neste trabalho. Em um primeiro momento as temperaturas de transições de fase foram obtidas por observação no microscópio óptico de luz polarizada. Estas temperaturas serviram como referência para determinar o intervalo de temperatura no qual as imagens seriam posteriormente capturadas. Após a captura, as imagens foram processadas e as temperaturas de transições de fase obtidas através de métodos estatísticos. Estas temperaturas foram comparadas com as temperaturas de transições fornecidas pelo DSC. As mesofases tiveram sua estrutura confirmada, além de microscopia óptica de luz polarizada, por medidas de difração de raios-x. Abaixo será feita a descrição de cada uma das técnicas utilizadas.

3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA

A microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) é uma técnica essencial para a caracterização de materiais mesogênicos. O reconhecimento das mesofases é feito por meio da comparação das imagens exibidas pela amostra com as imagens existentes na literatura.

Esta técnica está fundamentada no fato de que materiais anisotrópicos, como os sólidos cristalinos e os CLs, apresentam a propriedade de alterar o plano de polarização da luz que atravessa estes materiais. Esta propriedade física é conhecida como birrefringência ou anisotropia óptica [39]. Ao contrário de um líquido homogêneo transparente e isotrópico, quando uma fina camada de CL (com espessura na ordem de micrômetros) é observada entre polarizadores cruzados, exibe imagens com padrões variados de cores e formas.

Como nas mesofases líquido-cristalinas as moléculas apresentam ordem orientacional e/ou posicional, elas podem introduzir uma defasagem nas componentes do campo elétrico da luz que atravessa a amostra. Esta anisotropia óptica permite que mesmo com os polarizadores cruzados, passe alguma componente da luz formando uma imagem com defeitos e deformações, denominada textura (Figura 22).

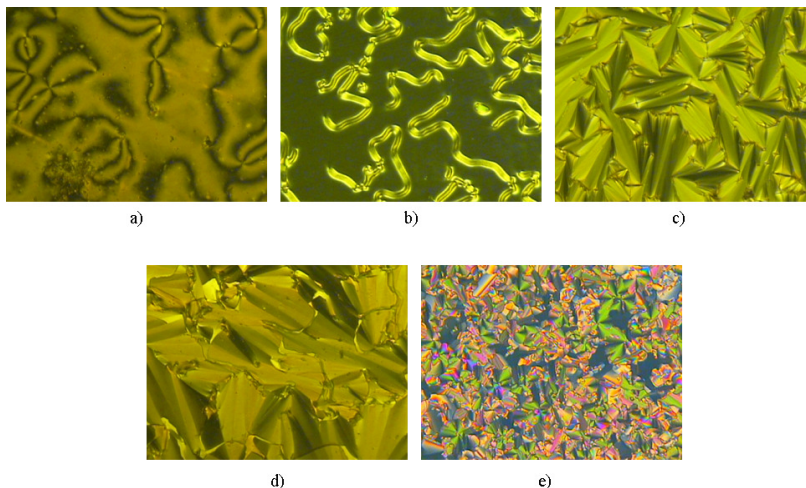


Figura 22: Exemplos de texturas obtidas por MOLP no laboratório com ampliação de 100x: a) Textura *Schlieren* da mesofase N; b) Textura homeotrópica exibida por uma mesofase N; c) Textura *focal cônica* da mesofase SmA; d) Textura *focal cônica quebrada* da mesofase SmC e e) Textura da mesofase Col_h.

Em uma textura podemos ter regiões claras e escuras. Uma imagem escura é observada quando as moléculas estiverem totalmente desordenadas ou quando estiverem alinhadas perpendicularmente ao plano do porta-amostra. No primeiro caso, a amostra está na fase isotrópica e no segundo caso, em que a luz polarizada é totalmente extinguida no analisador, tem-se a presença da mesofase homeotrópica.

Neste trabalho, utilizamos um microscópio óptico de luz polarizada modelo Olympus BX 50. Este microscópio possui uma platina circular (graduada e giratória) e dois polarizadores (Figura 23). O primeiro polarizador situa-se logo abaixo da platina, e o outro denominado analisador localiza-se acima do sistema de lentes da objetiva. Quando estes polarizadores estão cruzados (perpendiculares entre si) nenhuma luz é transmitida até a ocular, a menos que exista uma substância opticamente anisotrópica entre o polarizador e o analisador. Uma câmera CCD colorida modelo Olympus U-CMAD-2 está conectada ao microscópio óptico para a aquisição das referidas texturas em função da temperatura, essencial no estudo de processamento digital. Para a variação de temperatura foi utilizado um sistema de aquecimento/resfriamento modelo Mettler Toledo FP-82 Hot Stage com controle de temperatura de 0,1°C de precisão, acoplada sobre a platina

giratória do microscópio óptico.

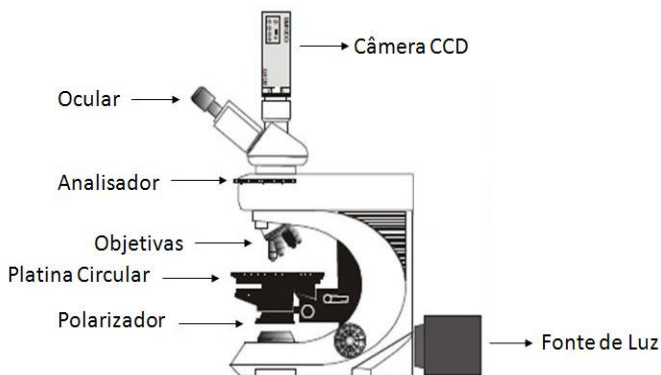


Figura 23: Microscópio óptico de luz polarizada acoplado a uma câmera digital.

Para medida de transmissão, em que a luz atravessa a amostra, a fonte de luz (geralmente branca) fica localizada na parte inferior do microscópio. A luz emitida pela fonte é linearmente polarizada pelo polarizador e ilumina uniformemente a amostra a ser investigada (Figura 24).

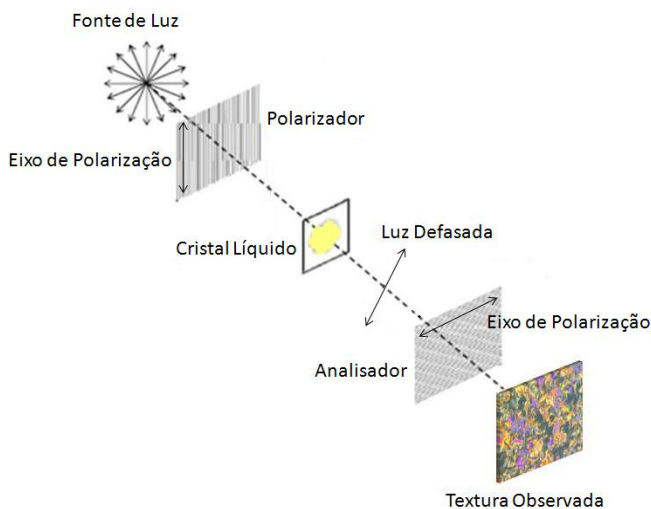


Figura 24: Representação esquemática do funcionamento de um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP).

A luz transmitida pela amostra passa pelas objetivas, que permitem escolher entre 4x, 10x e 20x de ampliação. Após passar pela objetiva, a luz passa através de um analisador configurado em um ângulo de 90° em relação ao polarizador. A imagem final é vista através da ocular que permite normalmente uma ampliação de 10x [19].

3.2 PROCESSAMENTO DIGITAL DE IMAGENS

Os compostos orgânicos investigados neste trabalho foram sintetizados pelo grupo do Professor Dr. Hugo Gallardo do Departamento de Química da UFSC, o qual tem grande experiência na síntese destes materiais. As séries dos compostos sintetizados apresentaram as mais variadas fases líquido-cristalinas, portanto ofereceram um vasto campo para estudo de transições de fase. Os compostos são inseridos em celas, preparadas sobrepondo-se duas lâminas de vidro previamente limpas, mantidas separadas por espaçadores de papel alumínio de maneira a controlar a espessura da amostra e coladas nas laterais com Araldite.

A limpeza das lâminas é essencial para evitar contaminações que possam prejudicar os compostos estudados. Para assegurar a qualidade das lâminas procede-se com o seguinte método de limpeza: coloca-se luvas para proteger e evitar a contaminação das lâminas pelas impurezas das mãos; lava-se individualmente as lâminas com detergente; passa-se água individualmente para retirar o excesso do detergente; coloca-se as lâminas em um béquer com acetona por 30 minutos no ultrassom; realiza-se o mesmo procedimento anterior com soluções de álcool etílico e água destilada, respectivamente; por último as lâminas são colocadas para secagem no forno. Após esse processo, as lâminas estão prontas para serem utilizadas.

Uma pequena quantidade do composto na forma de pó é depositada na extremidade da cela para que seja aquecida até atingir a fase isotrópica ou nemática (ambas são líquidas). Dessa forma, uma fina camada de CL é introduzida entre as lâminas de vidro por efeito de capilaridade, obtendo-se um filme da amostra dentro da cela (Figura 25).

A amostra dentro da cela é colocada na placa de aquecimento acoplada sobre a platina circular do microscópio, sendo resfriada a uma taxa de temperatura pré-determinada. As imagens (fotos) das texturas exibidas pelas respectivas mesofases da amostra são adquiridas em função da temperatura (Figura 26). O programa *Hyper Snap6* associado

ao sistema de captura possibilita gravar imagens sincronizadas com a temperatura da amostra. As imagens das texturas foram obtidas e digitalizadas pela câmera CCD conectada ao microscópio óptico e ao computador. Após a captura, as imagens digitais são automaticamente nomeadas com o valor correspondente da temperatura e armazenadas no formato bitmap (arquivo DIB).

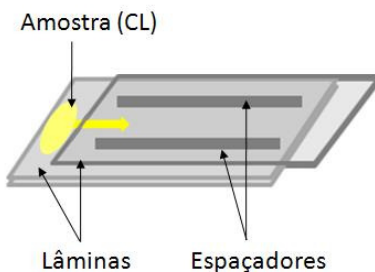


Figura 25: Representação esquemática da célula.

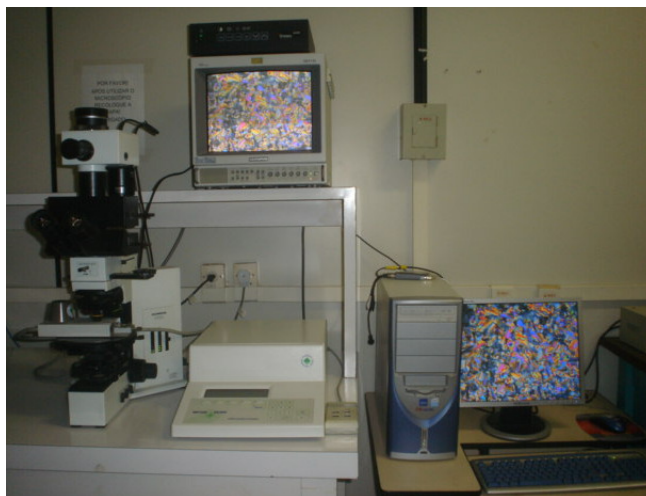


Figura 26: Aparato Experimental.

O conjunto de imagens, que constitui uma certa região de variação de temperatura na qual ocorrem as transições de fase, é então processado pelo programa obtido em colaboração com os professores Drs. Ronaldo C. Viscovini e Anderson R. Sampaio do Departamento de

Ciências da Universidade Estadual de Maringá-UEM/PR. Este programa trabalha na plataforma *Delphi* e realiza os cálculos estatísticos apresentados na seção 2.1.6. Dessa forma, o programa fornece o comportamento do desvio padrão da intensidade média de cores das texturas em função da temperatura da amostra.

A rotina básica do programa consiste em:

- ordenar os arquivos das texturas correspondentes (da menor para a maior temperatura);
- decompor cada arquivo (textura) nas três componentes RGB;
- calcular os momentos estatísticos para $k = 2$ nos moldes do que foi discutido na seção 2.1.6 para cada uma das componentes RGB que compõem cada textura;
- salvar os dados em uma tabela.

A Figura 27 ilustra algumas das telas deste programa.

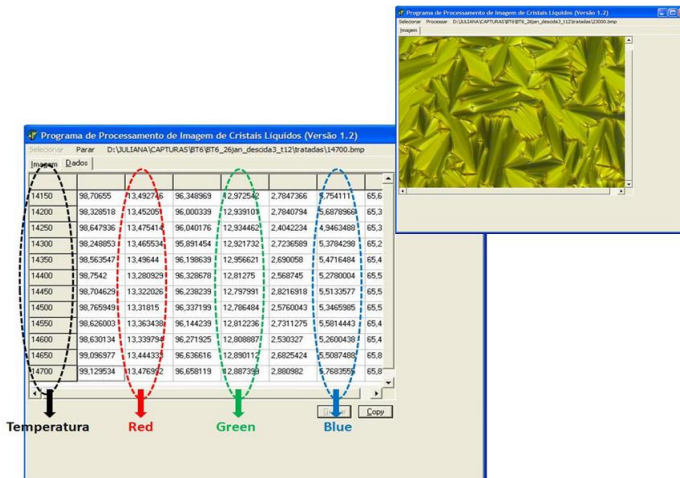


Figura 27: Algumas das telas de trabalho do programa utilizado para processar as texturas de mesofases líquido-cristalinas. Em destaque as colunas referentes às temperaturas em que cada imagem foi capturada e as colunas com os valores do desvio padrão calculado para cada componente RGB.

As primeiras aquisições de texturas que apresentaram transições de fase foram feitas para celas com $12\mu\text{m}$, $22\mu\text{m}$, $32\mu\text{m}$ e $45\mu\text{m}$ de espessura e para taxas de aquecimento/resfriamento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, $6^\circ\text{C}/\text{min}$ e $12^\circ\text{C}/\text{min}$. Percebeu-se que a formação das mesofases é muito

mais nítida no resfriamento, sendo que para alguns compostos não foi possível observar a presença de mesofases durante o aquecimento.

3.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Entre os eventos macroscópicos mais espetaculares da natureza estão as transformações entre os vários estados da matéria. Para que uma substância mude de um estado para outro é necessário que ela receba ou ceda calor. A calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC) é uma técnica experimental que mede a diferença de energia absorvida ou liberada por uma amostra durante uma transição de fase, em relação a um material de referência submetido às mesmas condições. Os CLs exibem uma rica variedade de fases e transições de fase, o que faz com que o DSC seja uma das técnicas mais comumente utilizadas para estudar as propriedades térmicas destes materiais [39, 40].

Nesta técnica, a amostra a ser investigada e a amostra de referência são aquecidas ou resfriadas por uma taxa de temperatura idêntica. O equipamento possui um forno no qual a temperatura é variada e controlada por meio de resistências, em uma taxa de aquecimento ou resfriamento pré-determinada. A amostra e a referência são colocadas em cadinhos (panelinhas) e inseridas dentro do forno (Figura 28). A quantidade de massa da amostra e da referência envolvidas no processo deve ser a mesma, 5 a 10 mg para cada uma.

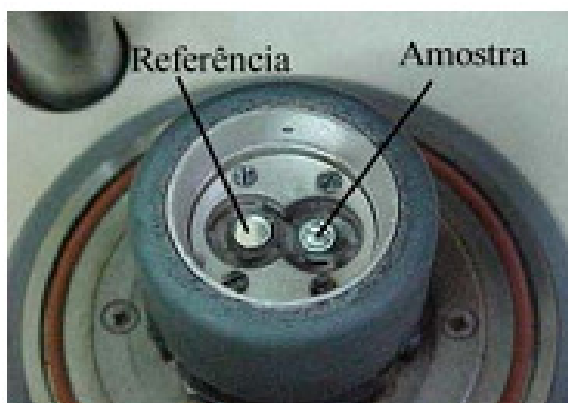


Figura 28: Forno do DSC com a amostra e a referência.

Os valores das temperaturas da amostra e da referência são

detectados por meio de sensores localizados abaixo dos cadinhos. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência permanece constante, variando apenas durante uma transição de fase. Quando a amostra funde, por exemplo, do estado sólido cristalino (Cr) para a mesofase SmA, energia é fornecida para a amostra. Esta energia é medida e gravada pelo calorímetro como um pico sobre uma linha de base. Quando a amostra sofre uma transição de fase a temperatura dela permanece constante, enquanto a temperatura da referência continua aumentando. Conseqüentemente, a diferença de temperatura entre ambas também aumenta. Essa diferença no fluxo de calor é gravada pelo instrumento gerando sinais referentes a transições endotérmicas (recebe energia) ou exotérmicas (liberação de energia). O resultado é uma curva de DSC como a apresentada na Figura 29, onde o eixo x é referente à temperatura e o eixo y ao fluxo de calor no sistema.

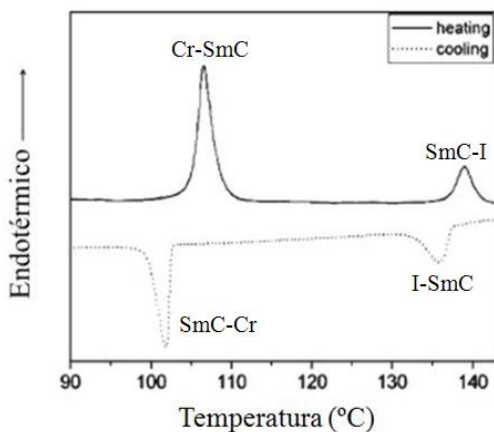


Figura 29: Exemplo de uma curva de DSC de um composto líquido-cristalino.

No aquecimento (—), transição do estado sólido para a mesofase SmC em 107°C e para o líquido isotrópico em 138°C. No resfriamento (---), transição do estado líquido isotrópico para a mesofase SmC em 136°C e solidificação em 102°C [43].

Embora o DSC revele a presença de transições de fase nos materiais por detecção de variações de entalpia associadas com cada transição de fase, esta técnica não permite a identificação das mesofases líquido-cristalinas. Ela é muito utilizada para determinação das temperaturas de transição, mas necessita de uma técnica complementar como MOLP para definir os tipos de mesofases. Entretanto, o

comportamento da entalpia envolvida nas transições fornece alguma informação sobre as mesofases envolvidas.

As transições de fase são caracterizadas por mudanças bruscas, descontinuidades e fortes flutuações [39, 40]. Para os CLs, de acordo com a transferência de energia, podemos ter transições de primeira ou de segunda ordem. As transições de fase de primeira ordem são caracterizadas por uma transferência descontínua, brusca de energia. Enquanto que para as transições de segunda ordem a transferência de energia se dá de forma contínua. Quanto maior for o valor da energia envolvida em uma transição, maior a mudança na ordem molecular dos CLs durante a transição de fase. Tipicamente, uma transição da fase sólida cristalina (Cr) para uma fase líquido-cristalina (CL) ou para o líquido isotrópico (I) envolve uma variação de entalpia em torno de 30-50 kJ mol⁻¹. Já para a transição de uma mesofase para outra ou para o líquido isotrópico, estão associadas variações de entalpia bem menores, aproximadamente 4-6 kJ mol⁻¹ (observar as áreas dos picos na Figura 29). Transições entre fases esmécticas, SmA para SmC durante o resfriamento, muitas vezes não são observadas pela técnica de DSC, pois a variação de entalpia envolvida é tipicamente menor do que 300 J mol⁻¹. Por outro lado, essa transição é facilmente percebida através da observação das texturas ópticas.

No caso dos CLs, mudanças no parâmetro de ordem também devem ser consideradas. A transição é dita de primeira ordem ou segunda ordem dependendo se o parâmetro de ordem muda descontinuamente ou continuamente no ponto de transição, respectivamente. Muitas das transições entre mesofases são caracterizadas como sendo fracamente de primeira ordem, pois elas estão associadas com pequenos valores de entalpia [40-42].

O calorímetro modelo DSC-50 da *Shimadzu Corporation* utilizado nesse trabalho pertence ao Departamento de Química da UFSC. A leitura dos dados é feita e registrada por um microcomputador interligado ao calorímetro. O intervalo limite de temperatura do DSC-50 encontra-se de -150°C a 300°C, com uma taxa de aquecimento de 1 a 50°C/min. O alumínio foi o material utilizado como referência.

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X EM CRISTAIS LÍQUIDOS

A difração de raios-x (DRX) é um fenômeno que resulta da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria ordenada. Os

raios-x são produzidos quando elétrons de alta energia são acelerados pela diferença de potencial (acima de 30 kV) entre o cátodo (normalmente um filamento de tungstênio) e o ânodo (alvo metálico: Cu, Mo,...). O cátodo é aquecido e libera elétrons, quando estes elétrons atingem o alvo dois tipos de raios-x são gerados (Figura 30). Um deles constitui um espectro contínuo, resultado da desaceleração do elétron durante a penetração no alvo. O outro é o raio-x com comprimento de onda característico do material do alvo e resulta do deslocamento dos elétrons que ocupam as órbitas deste material. A combinação das transições atômicas e do espectro contínuo levam ao típico espectro de emissão de raio-x.

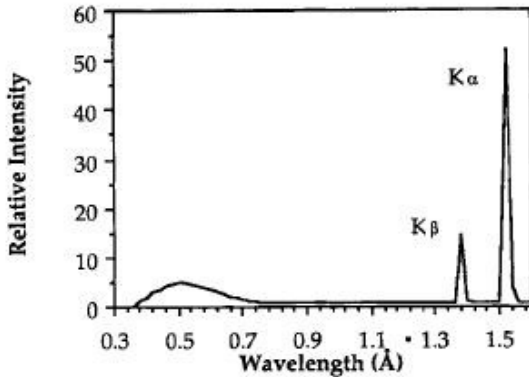


Figura 30: Espectro de emissão de raio-x do cobre para 35 kV, retirado da ref.[39].

Do ponto de vista da intensidade, a parte do espectro a ser selecionada é o pico correspondente ao K_{α} . Este pico é composto pelos picos $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$. Para uma melhor resolução (espalhamento dos raios-x a baixo ângulo, como nos CLs) o pico $K_{\alpha 1}$ deve ser selecionado, sendo que este é duas vezes mais intenso que o pico $K_{\alpha 2}$ [39].

Os raios-x possuem comprimentos de onda compreendidos entre 0,01 e 100 Å. A difração depende da estrutura do material e do comprimento de onda utilizado. Quando o comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza ou menor que a constante de rede, podem surgir feixes difratados em diferentes direções. As estruturas cristalinas possuem dimensões de alguns poucos angstroms (Å). Devido a isso, usualmente é utilizado raios-x $K_{\alpha 1}$ com comprimento de onda entre 0,21 Å (tungstênio) e 2,29 Å (cromo). Tipicamente, é utilizado um alvo de

cobre com comprimento de onda dos raios-x igual a $1,5405 \text{ \AA}$.

O físico australiano W. L. Bragg, considerando que o espalhamento dos raios-x ocorre de forma elástica (sem perdas de energia), apresentou uma explicação simples para o fenômeno da difração. Ele supôs que as ondas incidentes sejam refletidas especularmente por planos paralelos de átomos do cristal com cada plano refletindo apenas uma pequena parte da radiação, como um espelho parcialmente transparente. Na reflexão especular, o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência. Os feixes difratados são observados nas direções em que as reflexões de planos paralelos de átomos interferem construtivamente.

Bragg considerou uma família de planos paralelos separados por uma distância d . A diferença de percurso entre os raios refletidos por planos vizinhos é $2d \sin\theta$, onde θ é o ângulo de incidência. Os raios refletidos pelos diferentes planos interferem construtivamente quando a diferença de caminho é igual a um número inteiro n de comprimentos de onda λ , ou seja, quando

$$2d \sin\theta = n \lambda . \quad (6)$$

A equação acima é conhecida como lei de Bragg (Figura 31). Esta lei é satisfeita apenas para comprimentos de onda $\lambda \leq 2d$. O ângulo de difração é 2θ , que corresponde ao ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado.

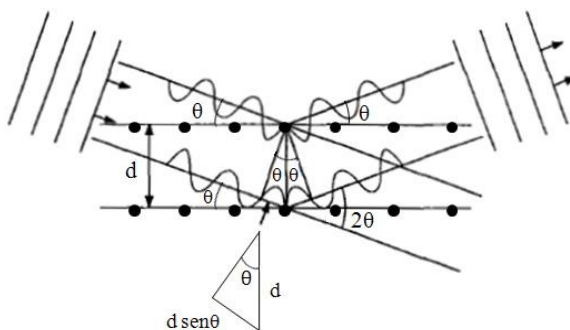


Figura 31: Representação esquemática da lei de Bragg.

Embora a reflexão de cada plano seja especular, é apenas para certos valores de θ que as reflexões de todos os planos paralelos se somam em fase para formar um feixe difratado intenso, ou seja, para diferentes planos cristalinos as interferências construtivas ocorrem para

diferentes ângulos θ . As posições dos picos são determinadas utilizando-se as relações entre as redes reais e recíprocas. Dessa forma, as distâncias interplanares podem ser escritas em função das famílias de planos, identificadas pelos índices de Miller (h, k, l), e dos parâmetros de rede ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) da célula unitária [44].

A lei de Bragg prevê a direção dos raios difratados e mostra que quanto menor é o espaçamento (d) maior é o ângulo de difração (2θ). Portanto, existe uma relação recíproca entre as separações dos planos no espaço real e os ângulos de difração 2θ . Pode-se representar os raios difratados por qualquer rede construindo-se um mapa da amplitude espalhada no espaço recíproco.

As direções dos feixes incidente e difratado são especificadas pelos seus vetores de onda \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_d , respectivamente, cujos módulos são $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_d| = 2\pi/d$. A intensidade difratada pode ser obtida como uma função do vetor espalhamento \mathbf{Q} , onde $\mathbf{Q} = (\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i)$, isto é, \mathbf{Q} representa a variação do vetor de onda do feixe difratado. Este vetor \mathbf{Q} é denotado vetor da rede recíproca, para o qual a lei de Bragg é satisfeita. O módulo de \mathbf{Q} é obtido considerando-se o espalhamento elástico:

$$|\mathbf{Q}| \equiv Q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (7)$$

A expressão equivalente da lei de Bragg é então:

$$Q_n = n \left(\frac{2\pi}{d} \right) \quad (8)$$

Para um conjunto de planos igualmente espaçados, a intensidade espalhada é diferente de zero exceto onde a lei de Bragg é satisfeita e o padrão de difração consiste de um conjunto de picos de Bragg igualmente espaçados, separados de $2\pi/d$, ao longo da direção normal aos planos.

Um empacotamento periódico de finas camadas planas infinitamente grandes, separadas por uma distância $d = a$ no espaço real, corresponde a um conjunto de pontos separados por $Q = 2\pi/a$ no espaço recíproco, alinhados ao longo da normal à camada. Assim esta estrutura fornece um padrão de difração unidimensional, caracterizado por reflexões de Bragg ($00l$). Uma rede bidimensional no espaço real corresponde a uma rede bidimensional no espaço recíproco, por exemplo, para uma rede hexagonal de espaçamento $d = (\sqrt{3}/2)a$ no espaço real, onde a é o parâmetro de rede (separação entre as moléculas), a separação entre os picos no espaço recíproco é $Q = 4\pi/\sqrt{3}a$. Esta rede fornece um padrão de difração bidimensional, caracterizado pelas reflexões de Bragg ($h k 0$). Finalmente, uma rede

tridimensional no espaço real corresponde a uma rede tridimensional de pontos no espaço recíproco, por exemplo, uma rede cúbica corresponde a uma rede recíproca cúbica. Os parâmetros de rede são a e $2\pi/a$, respectivamente. Esta rede fornece um padrão de difração tridimensional caracterizado pelas reflexões de Bragg ($h k l$) [39].

A DRX é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais. No que refere-se aos CLs é uma técnica extremamente útil e amplamente utilizada que fornece informações relacionadas à organização molecular nas mesofases contribuindo para a identificação da mesmas.

A lei de Bragg empregada para sólidos cristalinos, onde são medidas as distâncias entre os planos atômicos, pode ser aplicada aos CLs devido à ordem posicional/translacional (de curto ou longo alcance) que as moléculas destas substâncias apresentam nas suas respectivas mesofases. Um espectro de DRX para os CLs geralmente pode ser dividido em reflexões de Bragg na região de baixo ângulo ($2\theta \sim 3^\circ$) e reflexões na região de alto ângulo ($2\theta \sim 20^\circ$). O aparecimento de um pico largo ou estreito nestas regiões fornece uma indicação qualitativa do grau de ordem presente nas mesofases. As posições dos picos de difração na região de baixo ângulo estão reciprocamente relacionadas às distâncias entre os planos moleculares, como por exemplo, no espaçamento entre as camadas das mesofases esmétricas. Para mesofases com picos de Bragg a razão das posições dos picos revela a organização de longo alcance da mesofase (Figura 32).

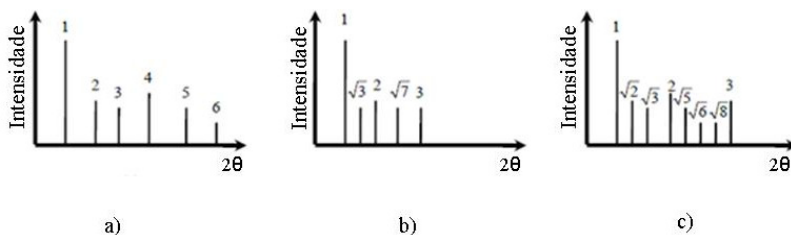


Figura 32: Padrões característicos de difração para baixo ângulo de a) mesofases esmétricas; b) mesofases hexagonais e c) mesofases cúbicas.

No caso de mesofases com picos em regiões de baixo ângulo, razões de 1, 2, 3,... indicam uma mesofase esmétrica (organização em camadas - rede unidimensional); razões de 1, $\sqrt{3}$, 2, $\sqrt{7}$, 3,... indicam uma mesofase hexagonal (por exemplo, fases colunares discóticas - rede bidimensional); razões de 1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, 2, $\sqrt{5}$, $\sqrt{6}$, $\sqrt{8}$, 3,... indicam uma fase

cúbica (rede tridimensional).

Os picos na região de alto ângulo estão associados com a ordem translacional de curto alcance das moléculas dentro das camadas (esméticos) ou das colunas (discóticos). Picos difusos nesta região estão relacionados às distâncias laterais entre as moléculas nas camadas esméticas, ou ainda, às distâncias entre colunas vizinhas nas mesofases colunares [39].

3.4.1 Difração de Raios-x em CLTs Calamíticos

Para a mesofase nemática N picos difusos são observados tanto nas regiões de baixo ângulo, quanto nas regiões de alto ângulo (Figura 33). Estes picos normalmente aparecem próximos de $2\theta \approx 2.6^\circ$ e $2\theta \approx 20^\circ$ e estão relacionados ao comprimento (l_0) e a largura molecular (w_0), respectivamente. Tipicamente, $l_0 \approx 34 \text{ \AA}$ e $w_0 \approx 4,4 \text{ \AA}$. Estes picos difusos são devidos à mesofase nemática apresentar ordem posicional de curto alcance e não apresentar nenhuma ordem translacional, apenas apresenta ordem orientacional de longo alcance.

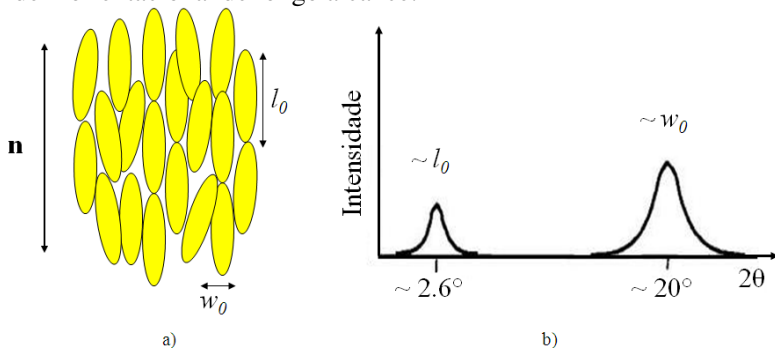


Figura 33: Representação esquemática da a) da organização molecular na mesofase N calamítica e b) do respectivo padrão de difração de raios-x apresentado por esta mesofase.

Para a mesofase SmA existe uma estrutura em camadas separadas com uma periodicidade d . Na mesofase as moléculas não adotam a conformação mais estendida e então o espaçamento d medido entre as camadas é ligeiramente menor do que o comprimento molecular (l_0). Este efeito pode ser explicado pela desordem conformacional das moléculas (cadeias alifáticas) [45].

Os padrões de difração da mesofase SmA apresentam um pico

(001) bem definido e intenso na região de baixo ângulo, resultante da reflexão do feixe de raios-x nas camadas esméticas, e seus correspondentes picos de ordem superior (002), (003), etc. O espaçamento d entre as camadas é obtido pela aplicação da lei de Bragg ao primeiro máximo. Em muitas fases esméticas apenas o primeiro ou os dois primeiros picos de Bragg apresentam intensidade observável. Um pico difuso na região de alto ângulo está relacionado com as correlações laterais de curto alcance entre as moléculas vizinhas em cada camada (Figura 34). Estas correlações correspondem a uma distância lateral média de aproximadamente 4,6 Å.

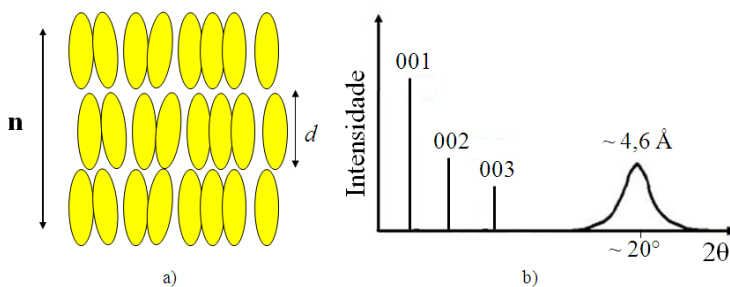


Figura 34: Representação esquemática a) da organização em camadas e b) do padrão de difração de raios-x da mesofase SmA.

O padrão de difração da mesofase SmC é praticamente idêntico ao padrão de difração da mesofase SmA (Figura 34). A única diferença é que na mesofase SmC o espaçamento entre as camadas é menor pelo fato das moléculas estarem com o diretor \mathbf{n} inclinado em relação à normal às camadas. Conseqüentemente, em uma transição da mesofase SmA para a mesofase SmC ocorre um deslocamento das reflexões de baixo ângulo para ângulos ligeiramente maiores, o que é esperado já que na mesofase SmA as moléculas são ortogonais aos planos esméticos, apresentando um espaçamento maior entre as camadas. Se ocorrer uma transição da mesofase SmA para a mesofase SmC (resfriamento), o ângulo de inclinação das moléculas na mesofase SmC pode ser deduzido usando-se a relação $\theta = \cos^{-1}(d'/d)$, onde d' é o espaçamento entre as camadas na mesofase SmC e d é o espaçamento entre as camadas na mesofase SmA (Figura 35). Para tal cálculo considera-se que na mesofase SmC as moléculas preservam o comprimento medido na mesofase SmA e que as moléculas também não adotam a conformação mais estendida.

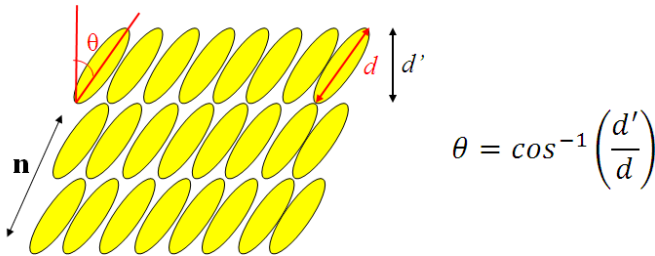


Figura 35: Representação esquemática da inclinação das moléculas na mesofase SmC.

Em uma transição da mesofase SmA para a mesofase SmC, o aparecimento de picos de ordem superior na mesofase SmC indica uma estrutura mais organizada na qual a ordem esméctica se propaga para distâncias maiores.

A mesofase SmB possui padrões de difração de raios-x usualmente similares aos apresentados pelas mesofases SmA e SmC na região de baixo ângulo, mas o pico (10) para alto ângulo é mais estreito do que a banda difusa apresentada pelas mesofases SmA e SmC (Figura 36). Isto se deve ao fato das moléculas apresentarem ordem posicional hexagonal bem definida dentro das camadas na mesofase SmB. Apesar disto, esta ordem posicional não é de longo alcance e desaparece para distâncias da ordem de 10 nm. Entretanto, a mesofase SmB apresenta ordem orientacional de longo alcance [39].

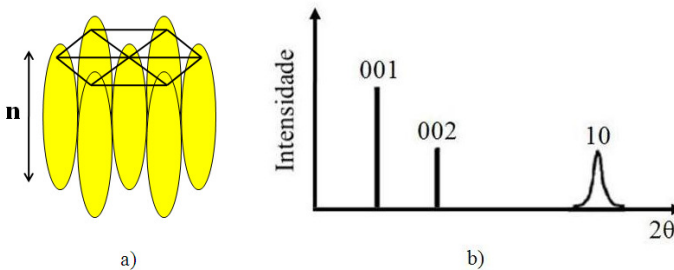


Figura 36: Representação esquemática a) da organização hexagonal das moléculas e b) do padrão de difração de raios-x da fase SmB.

Abordamos os padrões de difração de raios-x das mesofases esmécticas mais comuns (SmA, SmC e SmB). Informações estruturais sobre outras mesofases esmécticas (SmE, SmF, SmI,...) bem como sobre seus respectivos padrões de difração podem ser encontradas nas referências [39, 46].

3.4.2 Difração de Raios-x em CLTs Discóticas

Os princípios envolvidos no estudo estrutural de CLs discóticas são idênticos aos estudos de raios-x dos calamíticos, exceto pelo fato de o arranjo molecular ser em colunas ao invés de camadas.

O padrão de difração da mesofase nemática discótica é análogo ao da mesofase nemática calamítica, apresentando também picos difusos. A reflexão a baixo ângulo está relacionada com o diâmetro das moléculas e a reflexão a alto ângulo está relacionada com a distância lateral entre os discos.

Para as mesofases Col_h em que as moléculas discóticas se empacotam em colunas organizadas em um padrão hexagonal, enquanto as reflexões nas regiões de baixo ângulo estão relacionadas com a periodicidade de longo alcance da estrutura hexagonal, as reflexões nas regiões de alto ângulo estão relacionadas com a ordem de curto alcance das moléculas dentro das colunas. Nas regiões de baixo ângulo poucas reflexões podem ser observadas, onde a distinção/largura destes picos (10), (11), (20) é devida a ordem hexagonal de longo alcance entre as colunas. A partir destes picos é possível encontrar o diâmetro molecular (parâmetro de rede a) utilizando a equação abaixo [51]:

$$a = \frac{2}{n\sqrt{3}}(d_{10} + \sqrt{3}d_{11} + 2d_{20}) \quad (9)$$

Nesta equação n é o número de picos de Bragg utilizados para calcular o diâmetro molecular, pois há casos em que determinadas reflexões não aparecem no difratograma.

Para as mesofases colunares hexagonais é típica a visualização de apenas um pico de Bragg (10) bem definido e de alta intensidade na região de baixo ângulo. Neste caso, o diâmetro molecular é obtido utilizando-se somente esta reflexão na Equação (9). A Figura 37 mostra o parâmetro de rede a e as distâncias associadas às reflexões de Bragg (10), (11) e (20).

Vimos no Capítulo 1 (seção 1.2.2) que dependendo da ordem existente dentro das colunas as mesofases colunares podem ser ordenadas ou desordenadas (Figura 10). Para mesofases colunares hexagonais desordenadas um pico difuso aparece na região de alto ângulo relacionado às distâncias laterais de curto alcance entre as moléculas de colunas vizinhas. Estas correlações correspondem a uma distância lateral média de aproximadamente 4,6 Å. Os padrões de difração das mesofases colunares hexagonais ordenadas mostram um

segundo pico difuso relativamente mais estreito, também na região de alto ângulo. Este pico está relacionado com as distâncias entre as moléculas discóticas de uma mesma coluna, indicando a existência de ordem posicional de longo alcance dentro das colunas (periodicidade no empacotamento colunar). Estas correlações correspondem a uma distância média entre os discos de aproximadamente 3,5 Å [47].

Para as mesofases colunares hexagonais a razão entre o pico (10) e os picos (11), (20) é de $1:\sqrt{3}$, $1:\sqrt{4}$ e $1:\sqrt{7}$, respectivamente.

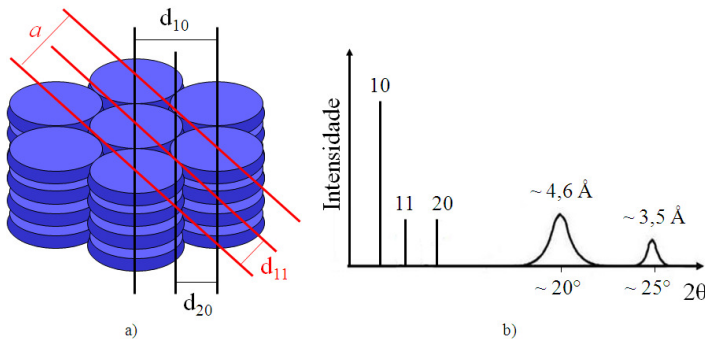


Figura 37: Representação esquemática a) da perspectiva superior do empacotamento colunar com as respectivas distâncias de Bragg relacionadas aos b) picos do padrão de difração de raios-x da mesofase Col_h .

O padrão de difração das mesofases colunares retangulares Col_r assemelha-se ao da mesofase Col_h apresentando um pico difuso na região de alto ângulo e picos estreitos na região de baixo ângulo. Devido a uma pequena quebra na simetria, o pico (10) da mesofase Col_h divide-se nos picos (20) e (11) para a mesofase Col_r . Assim, enquanto na mesofase Col_h observa-se a presença de apenas um pico intenso na região de baixo ângulo, na mesofase Col_r observam-se dois picos.

Informações sobre difração de raios-x em mesofases Col_r , bem como em outros tipos de mesofases colunares podem ser encontradas nas referências [47-50]. Estas mesofases não foram apresentadas neste trabalho porque não as utilizamos em nossos estudos.

3.4.3 Difração de Raios-x com Variação de Temperatura

As medidas de DRX foram realizadas com o difratômetro X'PERT-PRO (Panalytical) usando radiação $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), a

qual foi selecionada utilizando-se um filtro de Níquel (Ni). Os feixes difratados foram coletados com o detector X'Celerator. O difratômetro utilizado nas medidas de raios-x deste trabalho pertence ao Departamento de Física da UFSC. O tubo de raios-x e a amostra permanecem imóveis enquanto o detector se movimenta de 2θ para coletar a intensidade de radiação difratada nos diferentes ângulos (Figura 38).

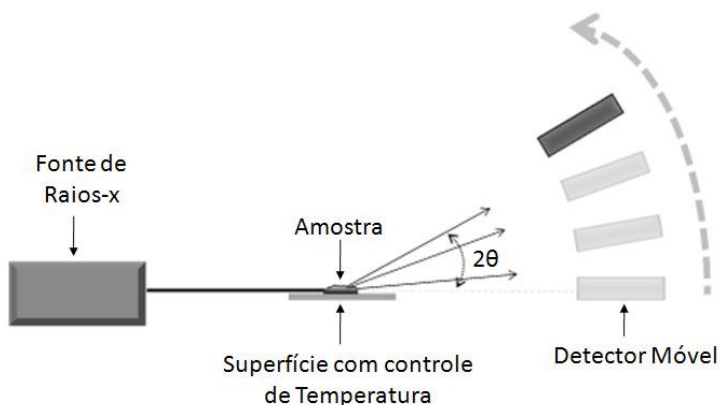


Figura 38: Representação esquemática simplificada do aparelho de DRX utilizado na análise dos CLs.

Para confirmar a existência das mesofases observadas nos compostos através de MOLP, foi realizado um estudo de difração de raios-x nas mesofases em diferentes temperaturas. As amostras foram preparadas aquecendo-se uma certa quantidade do composto sobre uma lâmina de vidro até o composto atingir a fase isotrópica. Isso foi feito utilizando a placa de aquecimento Mettler Toledo FP 82. Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente resultando em um filme de aproximadamente 1 mm de espessura. O filme foi então colocado no difratômetro sobre uma placa com temperatura controlada (Figura 39).

A amostra foi novamente aquecida até o líquido isotrópico e os padrões de difração foram coletados no resfriamento para temperaturas pré-programadas acima e abaixo das temperaturas de transições de fase observadas por MOLP.

Por fim, o gráfico de intensidade em função de 2θ é analisado, podendo-se obter informações sobre a organização molecular que o material apresenta nas temperaturas das mesofases. Como vimos na Seção 3.4 deste capítulo, existem razões entre os picos de um

difratograma de CL que revelam os tipos de mesofases apresentadas por estes materiais.

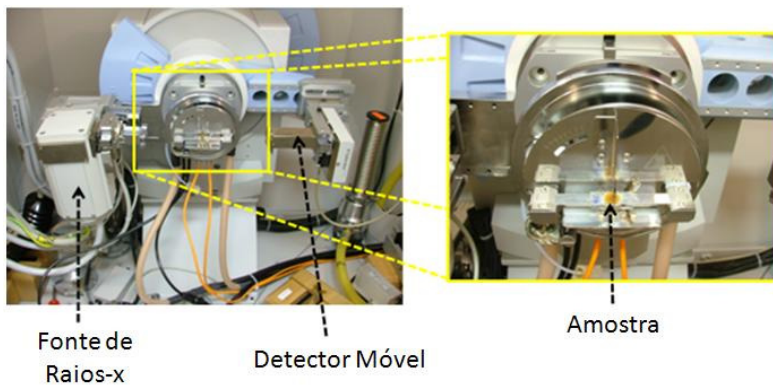


Figura 39: Fotos do equipamento de DRX utilizado, onde é possível observar a amostra colocada sobre a placa de aquecimento controlado.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através das técnicas de processamento digital de imagens (texturas) para as temperaturas de transições de fase das amostras líquido-cristalinas investigadas. As temperaturas obtidas por este método serão comparadas com as temperaturas fornecidas pelo DSC. Para caracterizar e confirmar a organização estrutural das mesofases serão apresentados os resultados de difração de raios-x.

Ao final deste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as respectivas mesofases através do método estatístico que fornece o desvio padrão das tonalidades da imagem em função de uma janela de lado l que varre a imagem.

O programa utilizado para fazer o processamento digital das texturas calcula o desvio padrão (σ) das tonalidades para cada componente do padrão RGB, como pode ser visto na Figura 40. Apesar disto, os resultados obtidos para o σ em função da temperatura serão apresentados apenas para o canal mais sensível a cada textura, isto é, dependendo da cor predominante nas imagens será selecionado o canal que fornecer a melhor identificação.

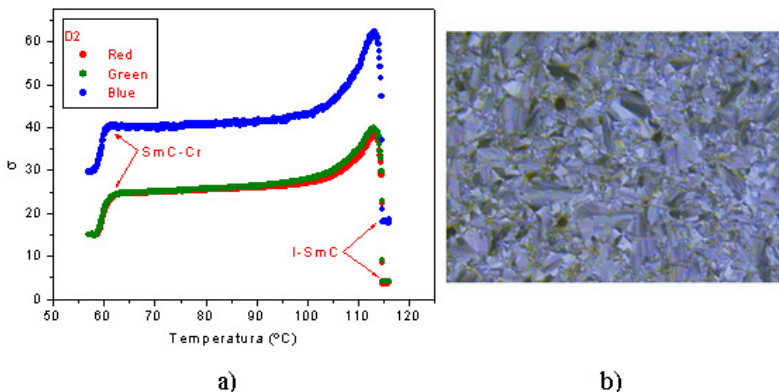


Figura 40: a) Desvio padrão calculado para os canais RGB em função da temperatura para o composto D2; b) Textura da mesofase SmC com ampliação de 100x.

Assim, de acordo com a textura exibida na mesofase SmC pelo composto D2, o canal mais sensível é o azul. Entretanto, o canal utilizado para a maioria das texturas exibidas pelos demais compostos investigados neste trabalho será o verde.

O composto D2 foi a primeira amostra que teve suas texturas analisadas e os respectivos desvios calculados de acordo com as equações (1) e (2) vistas no Capítulo 2. Este composto apresentou as transições $I \rightarrow \text{SmC} \rightarrow \text{Cr}$ durante o resfriamento. As descontinuidades do desvio padrão σ em função da temperatura (Figura 40 a) indicam exatamente as temperaturas nas quais ocorreram as transições de fase. De acordo com o PDI feito no resfriamento a uma taxa de $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, em $114,6 \text{ }^\circ\text{C}$ o composto transitou do estado líquido isotrópico para o estado líquido-cristalino, exibindo a mesofase SmC (Figura 40 b) e em $60,6 \text{ }^\circ\text{C}$ o composto solidificou. A textura escura e uniforme apresentada pela fase isotrópica transformou-se em uma textura repleta de domínios birrefringentes, cujo padrão de cores e formas é conhecido na literatura [52] como textura *broken focal-conic* (que vamos chamar de *focal cônica quebrada*), característica da mesofase SmC. As setas no gráfico indicam a temperatura na qual a transição teve início. De acordo ainda com o gráfico pode-se dizer que a mesofase SmC exibida pelo composto D2 é estável, no sentido de que a textura não sofre modificações até atingir a temperatura de solidificação. Nota-se também que assim que a transição $I \rightarrow \text{SmC}$ teve início σ aumenta tornando-se máximo em torno de $113,0 \text{ }^\circ\text{C}$ e depois diminui até estabilizar ao longo da mesofase SmC. Isto ocorre devido à diferença de tonalidade percebida pelo programa entre os domínios escuros da fase isotrópica e os domínios birrefringentes da mesofase SmC. Ao longo da fase isotrópica a textura predominantemente escura não apresenta desvios com relação à média das diferentes tonalidades de cor. Na transição da fase I para a mesofase SmC, uma imagem que antes era escura começa a apresentar alguns domínios coloridos (Figura 41 a) aumentando o desvio até que os domínios da fase I e os domínios da mesofase SmC estão igualmente presentes nas texturas, onde o desvio torna-se máximo. Com a diminuição da temperatura os domínios da mesofase SmC começam a crescer fazendo com que as texturas progressivamente adquiram uma distribuição de cores mais homogênea, assim o desvio em relação a média das tonalidades de cor diminui (Figura 41 b).

As análises de DSC deste composto durante o resfriamento a uma taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ forneceram as seguintes temperaturas para as transições de fase: $112,6 \text{ }^\circ\text{C}$ para a transição $I \rightarrow \text{SmC}$ e $58,7 \text{ }^\circ\text{C}$ para a

transição SmC→Cr, sendo estas bastante próximas às obtidas através do PDI.

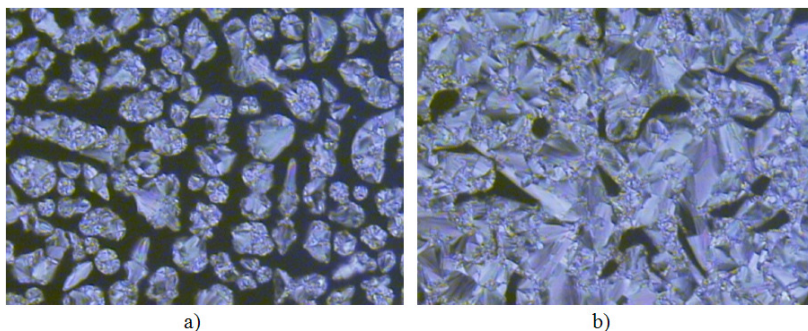


Figura 41: a) Transição da fase isotrópica para a mesofase SmC (113,1 °C); b) Os domínios da mesofase SmC crescem com a diminuição da temperatura. Ampliação de 100x.

Apesar de o programa ser sensível a mudanças nas texturas tanto no aquecimento quanto no resfriamento, apresentaremos somente os resultados obtidos no resfriamento, já que as transições são mais nítidas enquanto o material se organiza.

4.1 VARIAÇÃO DE ESPESSURA DA CELA

Com a finalidade de investigar o efeito da espessura da cela nas texturas exibidas durante a formação das mesofases, iniciamos nosso estudo utilizando quatro espessuras diferentes para a captura dos compostos **D3** e **3b** para posterior processamento. Nesta etapa, foram utilizados espaçadores de papel alumínio de 12 μm , 22 μm , 32 μm e 45 μm de espessura. O espaçador utilizado define a espessura do filme de CL formado por capilaridade dentro da cela.

Ambos os compostos utilizados na variação da espessura apresentaram as transições I→SmA→Cr durante o processo de resfriamento. As texturas exibidas pelos compostos D3 e 3b, para as diferentes espessuras testadas, estão apresentadas nas Figuras 42 e 43, respectivamente. A textura da mesofase SmA exibida por estes compostos é conhecida na literatura [52] como *focal-conic (focal cônica)*.

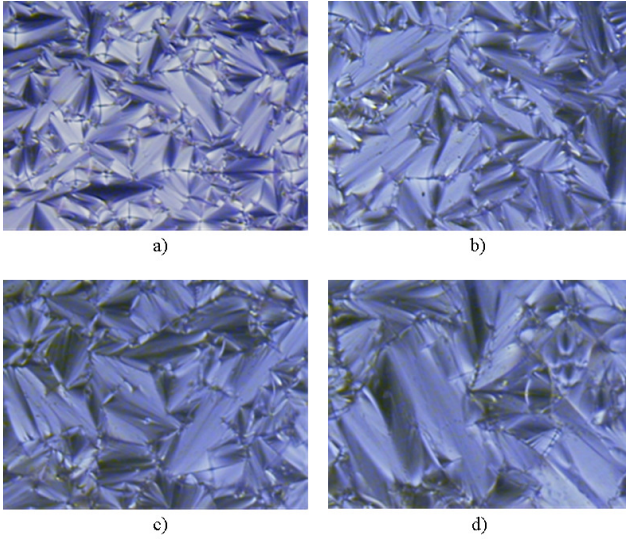


Figura 42: Texturas da mesofase SmA apresentadas pelo composto D3 para diferentes espessuras da cela: a) 12 μm ; b) 22 μm ; c) 32 μm ; d) 45 μm . As texturas foram obtidas na temperatura de 150 °C com ampliação de 100x.

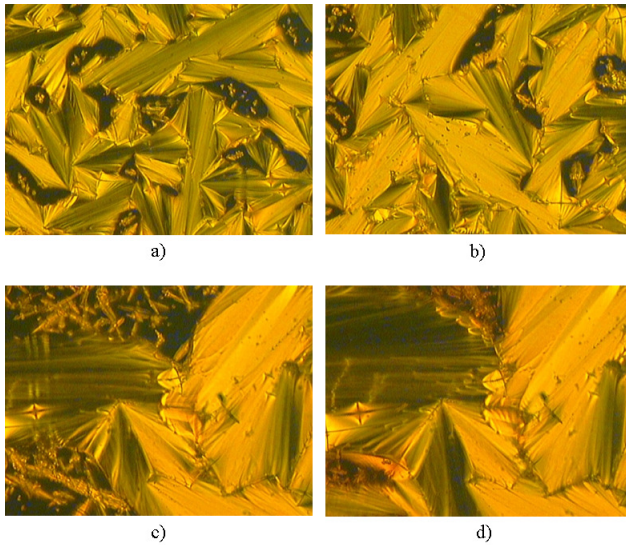


Figura 43: Texturas da mesofase SmA apresentadas pelo composto 3b para diferentes espessuras: a) 12 μm ; b) 22 μm ; c) 32 μm ; d) 45 μm . As texturas foram obtidas na temperatura de 140 °C com ampliação de 100x.

Pelas texturas exibidas pelos dois compostos nas figuras acima, pode-se perceber que quanto maior a espessura da cela, maiores são os domínios cônicos apresentados pela mesofase SmA. Assim os espaçadores utilizados além de determinarem a espessura do filme, controlam o tamanho e o formato dos domínios (padrões) exibidos nas mesofases.

A Figura 44 mostra os desvios de tonalidade calculados para o canal azul das texturas apresentadas pelo composto D3. Deste gráfico, percebe-se que o comportamento do desvio em função da temperatura é o mesmo independente da espessura para a qual foram feitas as aquisições das imagens. A espessura não é um parâmetro que afeta as transições de fase e as temperaturas nas quais as transições ocorrem. Isto já era esperado, pois o programa utilizado é mais sensível a mudanças na coloração da imagem do que a modificações nos padrões das formas exibidas pelas texturas.

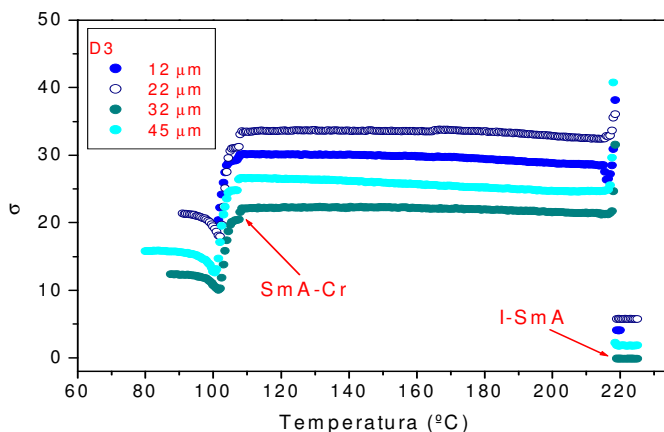


Figura 44: Desvio padrão calculado a partir do canal azul das texturas exibidas pelo composto D3 para diferentes espessuras da cela em função da temperatura com uma taxa de resfriamento de 6 °C/min.

De acordo com as discontinuidades do desvio σ em função da diminuição da temperatura, a transição I→SmA ocorre para 219,0 °C e a transição SmA→Cr ocorre para 107,5 °C. Novamente observa-se que σ aumenta assim que a transição I→SmA teve início, tornando-se máximo em torno de 218,0 °C, onde o aumento de σ na transição I→SmA reflete o aparecimento de domínios esméticos, e subsequentemente diminui com o decréscimo da temperatura. Este comportamento é consistente

com as texturas características investigadas por MOLP e apresentadas na Figura 42. Os domínios exibidos pela mesofase SmA são estáveis ao longo dessa fase, sendo que as respectivas texturas não apresentam muitas modificações.

As análises de DSC para o composto D3 durante o processo de resfriamento a uma taxa de 5 °C/min forneceram as seguintes temperaturas para as transições de fase: 220,3 °C para a transição I→SmA e 107,0 °C para a transição SmA→Cr, sendo estas bastante próximas às obtidas através do PDI.

Os resultados obtidos para o composto 3b foram análogos aos apresentados pelo composto D3 no que se refere à espessura (como visto na Figura 43), pois as temperaturas de transições de fase dos dois compostos são distintas. As temperaturas de transições de fase obtidas através do PDI para o composto 3b serão apresentadas a seguir.

De acordo com as imagens obtidas para estes dois compostos variando-se a espessura da cela, escolhemos a espessura de 12 µm como padrão para analisar as texturas exibidas pelos demais compostos investigados neste trabalho. Esta escolha se deu pelo fato de que esta espessura permite que se obtenham informações mais detalhadas das texturas, ou seja, uma visualização mais global dos domínios/defeitos característicos de cada mesofase.

4.2 VARIAÇÃO DA TAXA DE RESFRIAMENTO

Para alguns compostos as capturas foram feitas variando-se a taxa de resfriamento com o intuito de investigar seu efeito na exibição das texturas, temperaturas de transições e consequentemente no PDI.

Para o composto **3b** realizamos capturas utilizando taxas de resfriamento de 3 °C/min, 6 °C/min e 12 °C/min. O que já era conhecido antes de se fazerem os testes é que a taxa de resfriamento utilizada na captura das texturas está diretamente ligada com o tempo e o número de aquisições das imagens.

Os desvios de tonalidade calculados para o canal verde das texturas exibidas pelo composto 3b com variação da taxa de resfriamento estão apresentados na Figura 45.

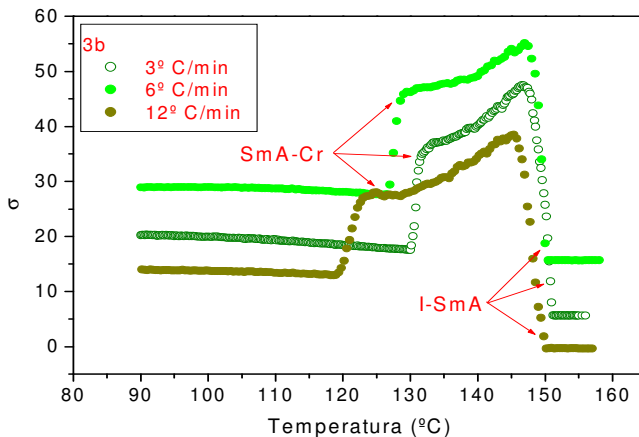


Figura 45: Desvio padrão calculado a partir do canal verde das texturas exibidas pelo composto 3b para diferentes taxas de resfriamento com cela de espessura 12 μm .

Do gráfico obtido a partir do PDI das texturas exibidas pelo composto 3b para as diferentes taxas de resfriamento utilizadas, podemos perceber que a temperatura na qual ocorreu a transição da fase isotrópica para a mesofase SmA é praticamente a mesma, 150,0 °C, para as três taxas. Já para a transição da mesofase SmA para a fase sólida, a temperatura de transição apresentou ligeiras variações para cada taxa de resfriamento utilizada. Para a taxa de 3 °C/min esta transição ocorreu em torno de 132,0 °C, para a taxa de 6 °C/min a mesma transição aconteceu próxima de 128,5 °C e para a taxa de 12 °C/min esta transição foi observada em torno de 125,0 °C.

O aumento do desvio até tornar-se máximo em média, em torno de 146,3 °C, novamente está associado ao aparecimento dos domínios birrefringentes da mesofase SmA. Ao longo desta mesofase o desvio gradativamente diminui devido ao fato de que os domínios cônicos da mesofase SmA crescem sem dominar completamente o campo visual da imagem até ocorrer a transição para a fase sólida, acarretando em constantes mudanças nas texturas. Na transição para a fase sólida, σ diminui e se mantém praticamente constante ao longo desta fase, já que como será visto mais adiante, a textura característica desta fase apresenta uma coloração homogênea e mais escura ao longo da imagem.

A melhor taxa a ser utilizada depende dos intervalos de temperatura para os quais ocorrem as transições de fase de cada composto. Se uma mesofase apresenta um domínio pequeno de

temperatura, deve-se usar uma taxa de resfriamento baixa para que seja possível observar as transições e as prováveis mudanças na textura.

Neste trabalho, a taxa de resfriamento de 6 °C/min foi a utilizada com mais frequência.

4.3 PROCESSAMENTO DIGITAL DE IMAGENS (PDI), CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para a aplicação do processamento de imagens de texturas líquido-cristalinas capturadas em função da temperatura da amostra. Investigamos compostos que exibem mesofases calamíticas e discóticas e os resultados serão comparados com os obtidos por DRX e análises de DSC.

Os resultados mostrados a seguir foram agrupados para diferentes compostos que exibiram a mesma sequência de mesofases no processo de resfriamento após as suas respectivas transições.

4.3.1 Transições $I \rightarrow SmA \rightarrow Cr$

Além dos compostos já apresentados nas seções anteriores, outros materiais investigados também exibiram apenas a mesofase SmA na sua estrutura líquido-cristalina. Em adição aos resultados apresentados pelo composto **3b**, cujo PDI foi apresentado na Seção 4.2, serão mostrados nesta seção as análises do processamento digital para os compostos **M1** e **IT11**.

Os compostos nomeados 3b e IT11 são CLTs calamíticos derivados de diferentes heterociclos [53]. O composto M1 é uma molécula chamada não-convencional, possui uma forma em “V” (mais adiante na Figura 71 existe uma ilustração deste tipo de molécula), no entanto, esta molécula também apresentou empacotamento em camadas esmélicas na mesofase. Os compostos M1 e 3b contêm duas cadeias alifáticas uma de cada lado do centro rígido contendo doze e dez carbonos cada, respectivamente. O composto IT11 contém cadeia alifática contendo onze carbonos apenas de um lado, do outro lado contém um grupo polar compacto (Br). Os três compostos exibem a mesofase SmA entre a fase isotrópica e a fase sólida.

As texturas apresentadas por estes compostos são do tipo *focal cônica*, características da mesofase SmA, e estão apresentadas nas Figuras 46 e 47 durante o processo de resfriamento ($6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

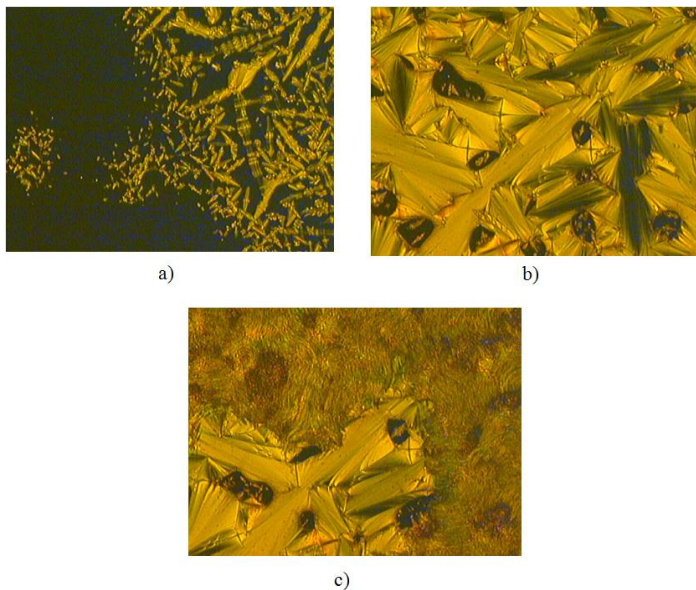


Figura 46: Texturas exibidas pelo composto 3b. a) Transição da fase I para a mesofase SmA ($149\text{ }^{\circ}\text{C}$); b) Textura focal cônica da mesofase SmA ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$); c) Transição da mesofase SmA para a fase Cr ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ampliação de 100x.

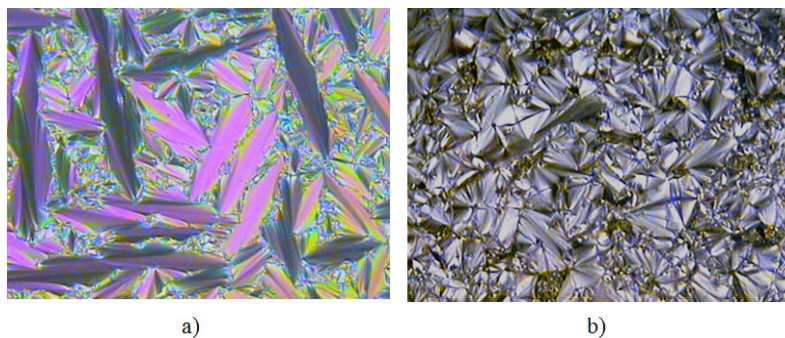


Figura 47: Textura focal cônica exibida pela mesofase SmA durante o resfriamento a) do composto M1 ($125\text{ }^{\circ}\text{C}$) e b) do composto IT11 ($85\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Os desvios σ calculados a partir do canal verde para os três

compostos nas proximidades das transições de fases, $I \rightarrow SmA \rightarrow Cr$, assim como as descontinuidades associadas a estas transições na curva σ em função da temperatura, estão apresentados na Figura 48.

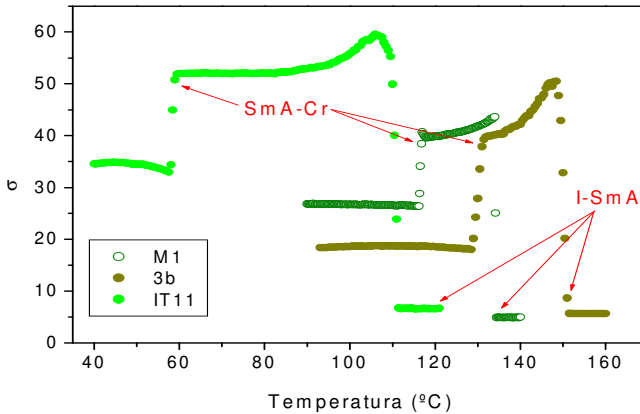


Figura 48: Desvio padrão calculado a partir do canal verde das texturas exibidas em função da temperatura pelos compostos M1, 3b e IT11.

Observa-se através do gráfico que o comportamento de σ em função da temperatura apresenta um certo padrão para os três compostos, coerente com as respectivas texturas apresentadas antes, durante e após as transições (Figura 46). Os valores de σ aumentam nas proximidades da temperatura para qual ocorre a transição $I \rightarrow SmA$, até tornarem-se máximos em torno de 134,0 °C, 148,5 °C e 106,0 °C, para o M1, 3b e IT11, respectivamente. No início da transição $I \rightarrow SmA$ (Figura 46 a) ao longo do campo visual o domínio referente à imagem da fase isotrópica é maior do que o domínio referente à mesofase esmética, assim o nível dos desvios calculados são próximos aos exibidos pelas imagens da fase isotrópica. No meio da transição ao longo do campo visual, temos domínios iguais referentes às texturas das duas fases, aumentando fortemente os desvios calculados. À medida que a transição é completada o domínio referente à textura esmética praticamente domina o campo visual (Figura 46 b). A partir deste ponto os desvios diminuem até a fronteira com a transição para a fase sólida. Na transição para a fase sólida os desvios sofrem uma queda mais brusca coerente com a textura mais escura apresentada por esta fase (Figura 46 c). O pico que indica a transição $I \rightarrow SmA$ é menos acentuado para o composto IT11 do que para os compostos M1 e 3b. Isto indica que as texturas destes dois últimos mudam mais significativamente com a temperatura

durante a transição. As mudanças mais suaves e progressivas apresentadas pelas texturas da mesofase SmA para o composto IT11 refletem o comportamento praticamente constante de σ ao longo desta fase.

A Figura 49 mostra a análise térmica obtida através da técnica de DSC para o composto IT11 no processo de aquecimento e resfriamento com uma taxa de 5 °C/min. Do gráfico é possível perceber que as transições de fase foram facilmente detectadas tanto no aquecimento quanto no resfriamento, onde a área dos picos refere-se à energia envolvida nas transições. Assim os picos maiores referem-se às transições da fase sólida para a mesofase líquido-cristalina no aquecimento, e da mesofase líquido-cristalina para a fase sólida no resfriamento, de acordo com o que foi discutido na Seção 3.3. As análises térmicas obtidas para os compostos M1 e 3b são semelhantes à apresentada na Figura 49, com as transições de fase facilmente identificadas. Os ciclos de aquecimento/resfriamento dos compostos M1 e 3b foram realizados a uma taxa de 10 °C/min e 5 °C/min, respectivamente.

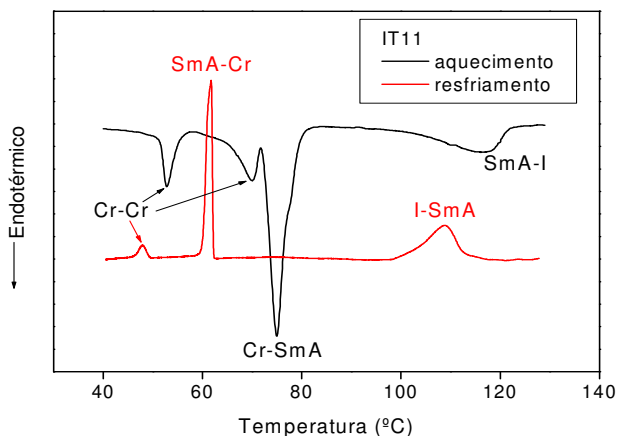


Figura 49: DSC apresentando o ciclo de aquecimento e resfriamento para o composto IT11 (taxa de aquecimento/resfriamento: 5 °C/min).

As análises de DSC são apresentadas neste capítulo para confirmar a eficiência do método computacional em obter com precisão as temperaturas nas quais ocorrem as transições de fase e mostrar que para transições (geralmente de segunda ordem) onde o DSC não é tão eficiente, este método é uma ferramenta bastante útil na identificação

destas transições.

As temperaturas para as quais ocorreram as transições de fase I→SmA→Cr obtidas através do método de processamento PDI e pela técnica de DSC estão apresentadas na Tabela 1 para os três compostos.

Tabela 1: Temperaturas apresentadas em °C para as transições de fase determinadas pelo PDI e pela técnica de DSC.

Temperaturas de Transições de Fase: PDI / DSC (°C)		
Composto	I→SmA	SmA→Cr
M1	134,0 / 133,5	116,2 / 112,4
3b	150,0 / 147,1	130,0 / 112,2
IT11	110,0 / 109,0	59,0 / 61,7

De acordo com a tabela as temperaturas obtidas por PDI comparadas com as temperaturas determinadas por DSC são bastante próximas. As diferenças entre as temperaturas obtidas por PDI e DSC para a transição SmA→Cr dos compostos M1 e 3b são as mais acentuadas. O composto M1 apresentou para diferentes ciclos de resfriamento temperaturas distintas (cada vez mais elevadas) para a transição SmA→Cr, sendo que este composto não é estável termicamente. Para o composto 3b, onde esta diferença é ainda maior, outras taxas de resfriamento foram utilizadas nas aquisições das texturas em função da temperatura, conforme apresentado na Seção 4.2, e as temperaturas obtidas para a transição SmA→Cr sempre mostraram-se, em média, em torno de 130,0 °C.

Para confirmar a ordem esméctica das mesofases foram realizadas medidas de DRX para varreduras com o ângulo 2θ variando de 2° até 30° e com temperatura variável (temperaturas acima e abaixo das temperaturas de transições observadas por MOLP) para os três compostos. O difratograma obtido para o composto IT11 na temperatura da mesofase SmA (105,0 °C) está apresentado na Figura 50.

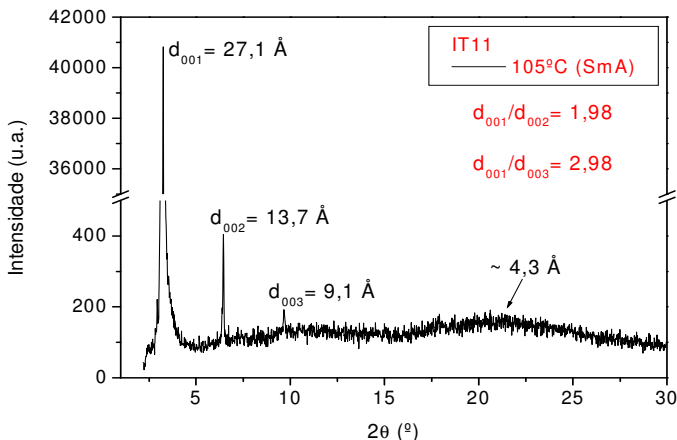


Figura 50: Difratoograma obtido para o composto IT11 na mesofase SmA (105 °C).

O padrão de DRX para o composto IT11 apresenta um pico intenso e bem definido na região de baixo ângulo e seus picos correspondentes de ordem superior, resultantes das reflexões do feixe de raios-x nas camadas esméticas. Conforme discutido na Seção 3.4 a razão entre o primeiro pico $d_{001} = 27,1 \text{ \AA}$ (o qual corresponde ao espaçamento entre as camadas obtido por aplicação da lei de Bragg ao ângulo de difração $2\theta = 3,3^\circ$), o segundo $2\theta = 6,4^\circ$ ($d_{002} = 13,7 \text{ \AA}$) e o terceiro $2\theta = 9,7^\circ$ ($d_{003} = 9,1 \text{ \AA}$), deve obedecer à relação 1:2:3 nas estruturas esméticas. Portanto, a ordem esmética pode ser confirmada no nosso caso pela observação dos valores obtidos para $d_{001} / d_{002} = 1,98$ e para $d_{001} / d_{003} = 2,98$ apresentados na Figura 50. O pico difuso na região de alto ângulo centrado em $2\theta = 20,6^\circ$ está relacionado com a média das distâncias laterais de curto alcance ($4,3 \text{ \AA}$) entre as moléculas vizinhas dentro das camadas.

O mesmo comportamento foi observado para os outros compostos investigados, exceto pelo pequeno deslocamento na posição do primeiro máximo na região de baixo ângulo devido aos diferentes espaçamentos entre as camadas das mesofases SmA destes compostos.

A Tabela 2 apresenta os espaçamentos moleculares referentes ao primeiro pico medidos por DRX para os compostos M1, 3b e IT11. Os comprimentos calculados l_0 foram obtidos com o auxílio do software CS ChemDraw Ultra 11.0. Os cálculos para o comprimento molecular destes compostos foram realizados considerando-se que a forma mais

estável e de menor energia para estas moléculas seja em forma de “Z” e que a molécula neste formato encontra-se na conformação mais estendida possível. O comprimento máximo l_0 calculado para os compostos M1, 3b e IT11 também estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Comprimento molecular calculado l_0 e medido (d_{001}) para os compostos M1, 3b e IT11.

Composto	T(°C)/Mesofase	l_0 (Å)	d_{001} (Å)
M1	125 / SmA	33,0	26,8
3b	140 / SmA	41,1	34,4
IT11	105 / SmA	24,1	27,1

Como na mesofase SmA as moléculas são ortogonais aos planos das camadas, espera-se que o espaçamento entre as camadas medido por DRX e o comprimento molecular l_0 calculado sejam equivalentes. No entanto, o espaçamento medido para os compostos M1 e 3b é 6,2 Å e 6,7 Å menor do que o comprimento molecular calculado, respectivamente. De acordo com a discussão feita no Capítulo 3, isto se deve à desordem conformacional das moléculas, onde as cadeias alifáticas não adotam a conformação mais estendida na mesofase. Na referência [54] nós obtemos uma diferença de 5,6 Å entre o comprimento molecular calculado e o espaçamento medido por DRX, para um composto que apresenta a mesofase SmA e cadeias alifáticas (dos dois lados) com dez carbonos. Nesta discussão, considera-se apenas a desordem conformacional das cadeias alifáticas, pois a contribuição dos diferentes centros mesogênicos para a liberdade conformacional não é significativa.

Existem diferentes formas de organização das moléculas na mesofase SmA. Para a mesofase SmA mais simples o espaçamento entre as camadas obtido pelo primeiro máximo de Bragg é ligeiramente menor do que o comprimento molecular calculado, caso que ocorreu para os compostos M1 e 3b. Já para moléculas do tipo do composto IT11 (Figura 51 a), que apresentam apenas cadeia alifática (com onze carbonos) de um lado, sendo, portanto uma molécula assimétrica, existe uma tendência para a formação de dímeros antiparalelos (Figura 51 b) que podem levar à uma mesofase SmA com estrutura interdigitada. Este tipo de mesofase SmA é conhecido na literatura [39, 55] como

parcialmente *bilayer*, com um espaçamento entre as camadas de aproximadamente 1,4 até 1,8 vezes o comprimento molecular l_0 . De acordo com a referência [39] este fato ocorre para *mesógenos* polares com grupos terminais CN (ciano), NO₂ (nitro), Br (bromo), F (flúor), etc., o que está de acordo com a estrutura molecular do composto IT11 que apresenta o Br como grupo polarizável.

Assim, considerando-se a desordem conformacional da cadeia alifática na mesofase SmA correspondente a uma diferença de aproximadamente 6 Å para o comprimento molecular calculado (valor aproximado obtido para o M1 e 3b com 12 e 10 carbonos, respectivamente), obtemos para o espaçamento entre as camadas $d \approx 1,5 l_0$.

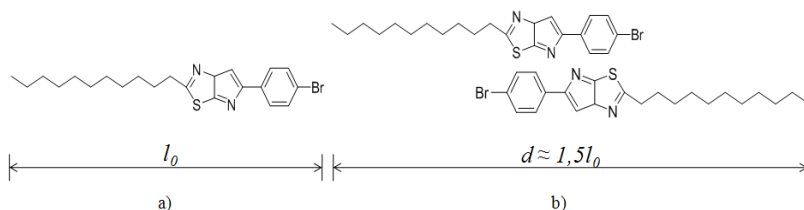


Figura 51: a) Molécula do composto IT11; b) possível estrutura dimérica para a constituição da camada esméctica observada na mesofase SmA para o composto IT11. As duas moléculas formadoras do dímero estão dispostas de forma interdigitada.

4.3.2 Transições $I \rightarrow N \rightarrow SmC \rightarrow Cr$

Os compostos nomeados de **J1**, **BT2** e **BT4** ao serem investigados durante o processo de resfriamento, apresentaram a seguinte sequência de transições de fase: $I \rightarrow N \rightarrow SmC \rightarrow Cr$. Os compostos BT2 e BT4 foram sintetizados para uma mesma série apresentando a mesma arquitetura molecular, no entanto, são derivados de heterociclos diferentes. As moléculas do composto J1 apresentam uma cadeia alifática contendo doze carbonos de cada lado do centro rígido. Já as moléculas assimétricas dos compostos BT2 (Figura 52) e BT4 possuem cadeias alifáticas com dez carbonos de cada lado. Para os três compostos durante o resfriamento foram observadas as mesofases N e SmC entre as fases isotrópica e sólida.

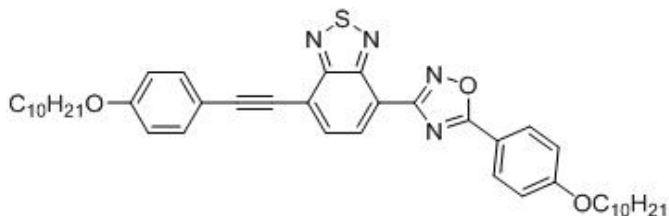


Figura 52: Molécula do composto BT2.

A Figura 53 apresenta microfotografias do composto J1 obtidas durante a captura para posterior processamento durante o processo de resfriamento a 6 °C/min. Esta figura mostra as modificações observadas para as texturas durante as transições de fase e também as texturas obtidas nas temperaturas características das mesofases N e SmC.

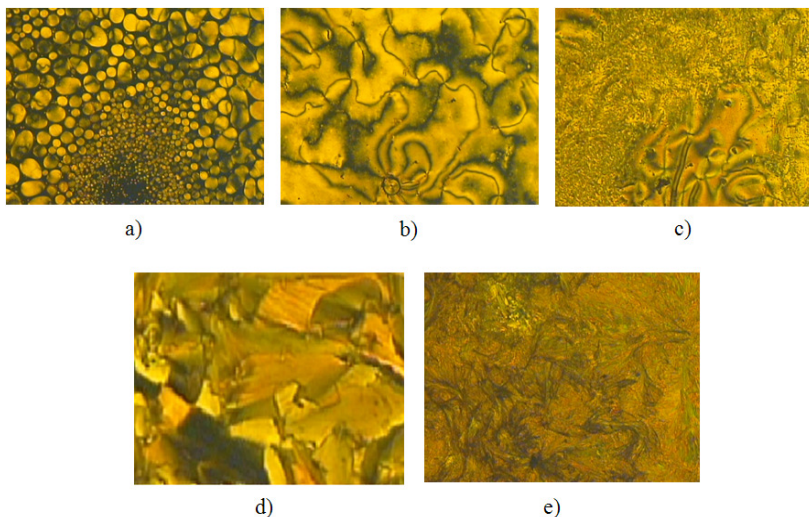


Figura 53: Texturas apresentadas pelo composto J1 no processo de resfriamento: a) Transição da fase I para a mesofase N em 131,0 °C; b) Textura Schlieren exibida pela mesofase N a 124,5 °C; c) Transição da mesofase N para a mesofase SmC a 111,5 °C; d) Textura focal cônica quebrada da mesofase SmC a 100,0 °C; e) Transição da mesofase SmC para a fase sólida a 83,5 °C. Ampliação de 100x.

A Figura 54 apresenta microfotografias obtidas durante o resfriamento nas temperaturas das mesofases N e SmC para os outros

dois compostos investigados.

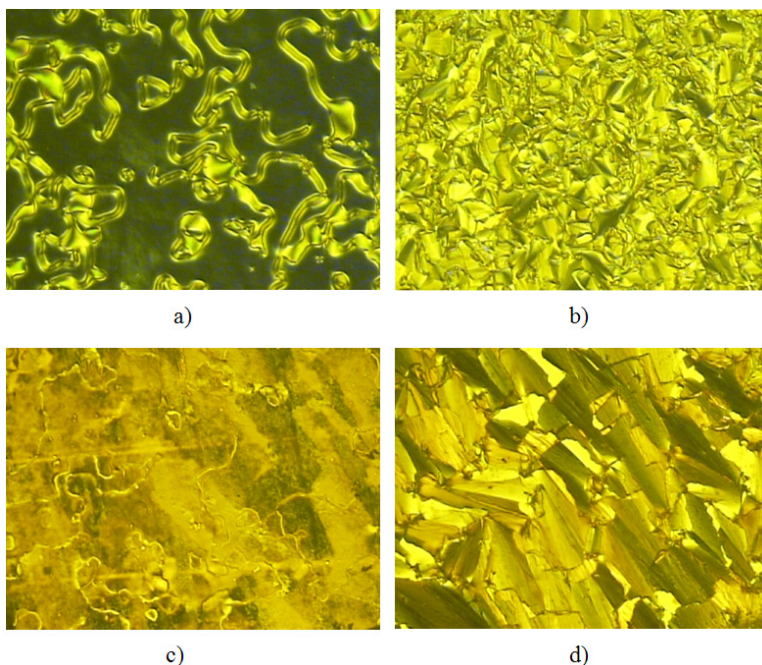


Figura 54: Texturas apresentadas pelos compostos BT2 e BT4 nas suas respectivas mesofases durante o resfriamento. a) Textura da mesofase N homeotrópica (134,5 °C) e b) textura *focal cônica quebrada* da mesofase SmC (110,0 °C) obtidas para o composto BT2; c) Textura da mesofase N (184,0 °C) e d) textura do tipo *focal cônica quebrada* da mesofase SmC (152,0 °C) obtidas para o composto BT4. Ampliação de 100x.

As aquisições das texturas em função da temperatura para os compostos BT2 e BT4 foram feitas utilizando-se taxas de resfriamento de 6 °C/min e 3 °C/min, respectivamente. Para o composto BT4 foi utilizada uma taxa menor devido ao domínio da mesofase N estar presente para um intervalo de temperatura de aproximadamente 10 °C, como será visto a seguir.

As texturas correspondentes à mesofase N para os compostos J1 e BT4 são conhecidas na literatura como textura *Schlieren* e as texturas exibidas pela mesofase SmC para os três compostos, são texturas do tipo *focal cônica quebrada* características desta mesofase. O composto

BT2 logo após atingir a temperatura de transição da fase I para a mesofase N, exibe uma textura escura característica de mesofases com domínios homeotrópicos (Figura 53 a), onde as moléculas encontram-se alinhadas perpendicularmente ao plano do porta-amostra.

Os desvios σ calculados através do processamento digital das texturas ópticas exibidas pelos três compostos para o canal verde estão apresentados na Figura 55.

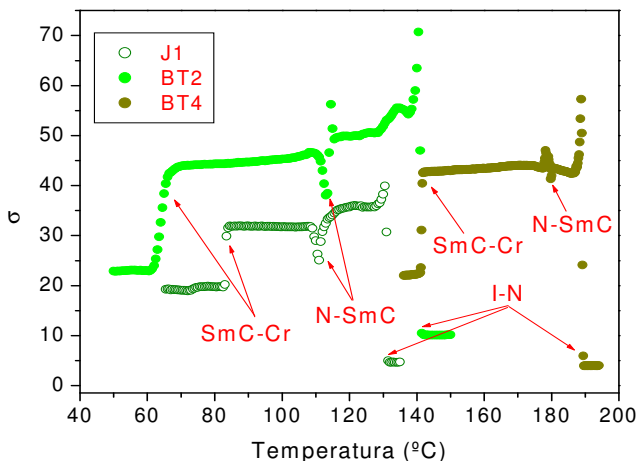


Figura 55: Desvio padrão calculado para o canal verde das texturas exibidas em função da temperatura pelos compostos J1, BT2 e BT4.

O comportamento de σ ao longo da variação da temperatura é praticamente o mesmo para os três compostos. As transições de fase assim como as temperaturas para as quais as transições I→N→SmC→Cr ocorrem são facilmente identificadas pelas discontinuidades nos valores do desvio σ . As temperaturas de transição obtidas através deste método estão apresentadas na Tabela 3.

Para o composto BT2 ao longo da mesofase N podem ser observadas variações para os valores de σ . Em torno de 139,0 °C este composto passa a exibir uma textura homeotrópica (Figura 54 a), surgindo, portanto domínios enegrecidos que causam uma suave diminuição de σ até aproximadamente 137,5 °C. Com o aumento destes domínios ao longo do campo visual da imagem as diferenças de tonalidades calculadas aumentam, levando σ a apresentar um pequeno máximo em torno de 134,0 °C, onde os domínios homeotrópicos e

birrefringentes da mesofase N estão equivalentemente presentes ao longo da textura. A partir deste ponto os domínios homeotrópicos praticamente dominam o campo visual causando novamente uma diminuição para σ até estabilizar ao longo da fase homeotrópica. Isto também explica o máximo formado em 114,5 °C, logo após a transição para a mesofase SmC, pois a textura escura devida aos domínios homeotrópicos vai gradativamente se transformando em uma textura clara devido o surgimento dos domínios birrefringentes da mesofase SmC.

As propriedades térmicas dos compostos J1, BT2 e BT4 também foram analisadas via calorimetria diferencial de varredura DSC. As temperaturas de transição de fase foram determinadas com uma taxa de aquecimento/resfriamento de 8 °C/min, 10 °C/min e 10 °C/min para os compostos J1, BT2 e BT4, respectivamente.

A Figura 56 apresenta o termograma de DSC para o composto BT2, característico de compostos líquido-cristalinos, onde é possível identificar cada temperatura de transição de fase. O termograma de DSC do composto BT2 apresenta três picos endotérmicos no aquecimento que representam as temperaturas de fusão do estado sólido para o estado líquido-cristalino esmétrico (Cr→SmC), de transição da mesofase esmétrica para a mesofase nemática (SmC→N) e a transição da mesofase nemática para o estado líquido isotrópico (N→I), respectivamente.

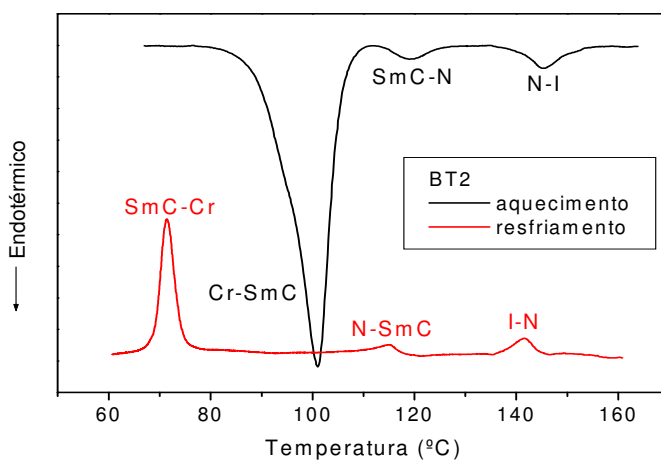


Figura 56: Termograma de DSC do composto BT2 obtido com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min.

No resfriamento são observados três picos exotérmicos, os quais representam a transição do estado líquido isotrópico para a mesofase nemática (I→N), a transição da mesofase nemática para a mesofase esméctica (N→SmC) e a transição da mesofase esméctica para o estado sólido cristalino (SmC→Cr), respectivamente. Para os compostos J1 e BT4 termogramas semelhantes foram obtidos, com exceção das temperaturas que indicam as transições de fase.

As temperaturas de transições de fase determinadas através do PDI e confirmadas por DSC estão apresentadas na Tabela 3 para os três compostos.

Tabela 3: Temperaturas apresentadas em °C para as transições de fase determinadas através do PDI e da técnica de DSC.

Temperaturas de Transições de Fase: PDI / DSC (°C)			
Composto	I→N	N→SmC	SmC→Cr
J1	131,0 / 130,0	111,5 / 112,0	83,5 / 82,5
BT2	141,0 / 141,0	115,0 / 115,0	67,0 / 71,0
BT4	189,4 / 188,8	180,0 / 178,6	141,6 / 145,0

Da tabela podemos afirmar que as temperaturas obtidas para as transições de fase através dos dois métodos concordam entre si. Observa-se que mesmo para o composto BT4, onde as taxas de resfriamento utilizadas pelas duas técnicas foram diferentes (PDI – 3 °C/min; DSC – 10 °C/min), as temperaturas de transições são bem próximas. Vale enfatizar também que as temperaturas de transição para o PDI foram determinadas assim que se observaram mudanças de uma textura para outra. Portanto, estas temperaturas referem-se precisamente ao início da transição, enquanto no DSC as temperaturas foram obtidas no valor máximo de cada pico.

Para confirmar a ordem esméctica das mesofases foram realizadas medidas de DRX para varreduras com o ângulo 2θ variando de 2° até 30° e com temperatura variável para os três compostos. A Figura 57 apresenta os difratogramas obtidos para o composto BT2 nas temperaturas das mesofases N (140,0 °C) e SmC (110,0 °C), respectivamente.

O difratograma obtido para a mesofase N está de acordo com o que foi discutido na Seção 3.4.1. Assim, este difratograma (Figura 57)

apresenta um pico difuso na região de baixo ângulo e outro pico difuso na região de alto ângulo em $2\theta = 19,2^\circ$ ($4,6 \text{ \AA}$). Estes picos difusos são devidos a esta mesofase não apresentar nenhuma ordem translacional (semelhante a um líquido) e ordem posicional de curto alcance.

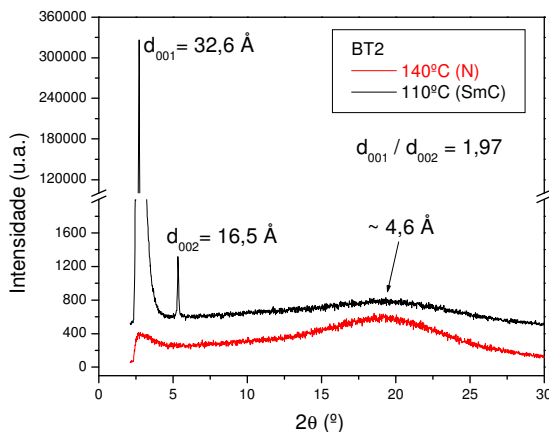


Figura 57: DRX do composto BT2 nas mesofases N ($160,0 \text{ }^\circ\text{C}$) e SmC ($115,0 \text{ }^\circ\text{C}$).

O padrão de DRX apresentado pelo composto BT2 na mesofase SmC (Figura 57) apresenta um pico intenso e bem definido na região de baixo ângulo em $2\theta = 2,7^\circ$ e um pico correspondente de ordem superior em $2\theta = 5,3^\circ$, resultantes das reflexões do feixe de raios-x nas camadas esméticas. A razão entre o primeiro máximo $d_{001} = 32,6 \text{ \AA}$, o qual corresponde ao espaçamento entre as camadas, e o segundo $d_{002} = 16,5 \text{ \AA}$ deve obedecer à relação 1:2 nas estruturas esméticas. No nosso caso temos $d_{001} / d_{002} = 1,97$, portanto a ordem esmética pode ser confirmada. O pico difuso na região de alto ângulo centrado em $2\theta = 19,3^\circ$ está relacionado com as distâncias médias laterais de curto alcance ($4,6 \text{ \AA}$) entre as moléculas vizinhas em cada camada.

Como já é conhecido, na mesofase SmC as moléculas estão em uma configuração inclinada em relação aos planos esméticos, portanto uma redução no valor medido por DRX para o espaçamento entre as camadas em relação ao valor calculado para o comprimento molecular, já é esperado. Os comprimentos moleculares calculados, os espaçamentos medidos entre as camadas e os ângulos de inclinação para as mesofases SmC dos compostos J1, BT2 e BT4 podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4: Comprimento molecular calculado l_0 , espaçamento entre as camadas esmélicas medido (d_{001}) e ângulo de inclinação das moléculas na fase SmC para os compostos J1, BT2 e BT4.

Composto	T(°C)/Mesofase	l_0 (Å)	d_{001} (Å)	θ_{medido} (°)
J1	103 / SmC	49,8	33,7	~ 40
BT2	115 / SmC	43,4	32,6	~ 29
BT4	175 / SmC	45,6	33,2	~ 33

Para calcular o ângulo de inclinação na mesofase SmC dos três compostos, nós consideramos que o comprimento molecular nesta mesofase é reduzido por um fator de aproximadamente 6 Å, ($l' = l_0 - 6$ Å), comparado ao comprimento molecular calculado para a conformação mais estendida das moléculas l_0 . Este valor foi assumido considerando-se a desordem conformacional das cadeias alifáticas contendo entre 10 e 12 carbonos. Desta forma, o ângulo de inclinação das moléculas na mesofase SmC foi obtido usando-se a relação $\theta = \cos^{-1}(d_{001} / l')$, onde d_{001} é o espaçamento medido entre as camadas esmélicas e l' é o comprimento molecular considerando-se a desordem conformacional das cadeias.

4.3.3 Transições $I \rightarrow SmA \rightarrow SmC \rightarrow Cr$

Os próximos compostos investigados foram nomeados **BT5**, **BT6** e **B5**, todos eles são CLTs calamíticos. Os compostos BT5 e BT6 são produtos finais obtidos para a mesma série na qual foram sintetizados os compostos BT2 e BT4. Estes compostos são muito similares, ambos contêm duas cadeias alifáticas (uma de cada lado) contendo dez carbonos cada uma. A diferença na estrutura molecular dos compostos BT5 e BT6 está nos heterociclos que formam a molécula. O composto B5 também contêm duas cadeias alifáticas (uma de cada lado) contendo dez carbonos cada uma e apresenta o mesmo heterociclo presente na molécula do composto BT6 (Figura 58).

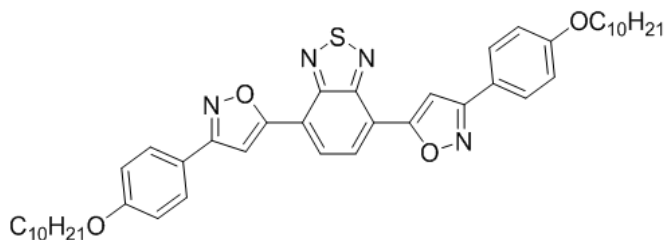


Figura 58: Molécula do composto BT6 na forma provável mais estendida.

Os três compostos calamíticos apresentam as mesofases SmA e SmC entre a fase isotrópica e o estado sólido durante os processos de aquecimento e resfriamento. As mesofases apresentadas pelos compostos foram identificadas por MOLP através da observação de suas texturas (Figura 59). Em um primeiro momento as suas temperaturas de transições de fase também foram obtidas através desta técnica.

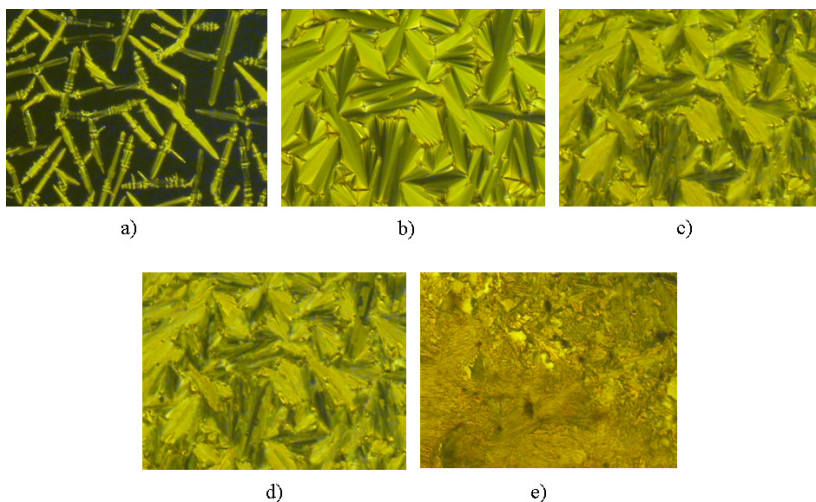


Figura 59: Texturas apresentadas pelo composto BT6 no processo de resfriamento a uma taxa de 6 °C/min. a) Transição I→SmA (251,5 °C); b) Textura focal cônica da mesofase SmA (235,0 °C); c) Transição SmA→SmC (224,0 °C); d) Textura focal cônica quebrada da mesofase SmC (205,0 °C); e) Transição SmC→Cr (171,0 °C). Ampliação de 100x.

A Figura 59 a, apresenta a textura exibida pelo composto BT6 na transição I→SmA com a formação dos bastonetes que vão crescer e

formar a textura exibida na Figura 59 b, onde é possível visualizar domínios em forma de cones (*focal cônica*), característicos da estrutura da mesofase SmA. Na Figura 59 c, temos a textura exibida no início da transição SmA→SmC e na Figura 59 d, a textura exibida após esta transição ser completada, onde os domínios em forma de cones apresentam uma imagem “borrada” (*focal cônica quebrada*), característica da mesofase SmC. A Figura 59 e mostra a textura exibida no momento da transição SmC→Cr, onde uma textura mais escura e uniforme, observada para os compostos termotrópicos investigados neste trabalho, é apresentada.

Os compostos B5 e BT5 possuem a mesma seqüência de fases e exibem texturas similares às apresentadas pelo composto BT6 (Figura 60), no que se refere à forma dos domínios. As aquisições das texturas ópticas referentes aos compostos BT5 e B5 foram feitas utilizando-se uma taxa de resfriamento de 6 °C/min.

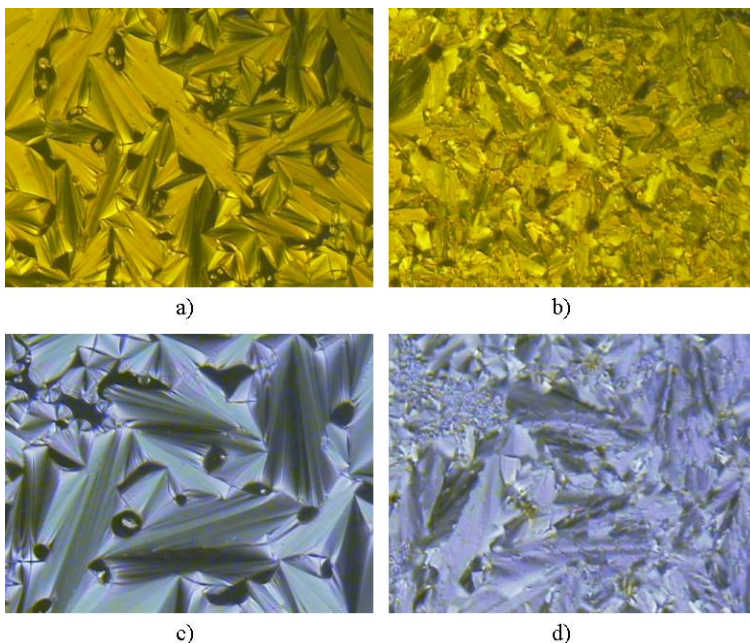


Figura 60: a) e c) Texturas focal cônica da mesofase SmA (205,0 °C e 233,0 °C); b) e d) texturas focal cônica quebrada da mesofase SmC (185,0 °C e 180,0 °C) exibidas pelos compostos BT5 e B5, respectivamente, durante o resfriamento.

Os valores para o desvio calculados a partir do método de PDI em função da temperatura durante o processo de resfriamento para o canal verde, estão apresentados na Figura 61.

As discontinuidades na curva de σ são provocadas por mudanças nas texturas exibidas ao longo do decréscimo da temperatura e estão relacionadas com as transições de fase. As temperaturas para as quais estas discontinuidades ocorrem representam exatamente as temperaturas de transições de fase.

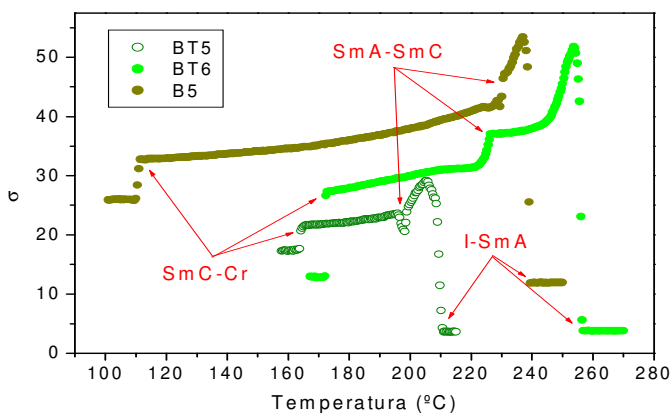


Figura 61: Desvio padrão calculado para o canal verde das texturas exibidas em função da temperatura pelos compostos BT5, BT6 e B5.

O comportamento do desvio nas proximidades da transição $I \rightarrow SmA$ (Figura 59 a) para estes três compostos é o mesmo observado para os outros compostos anteriormente discutidos. Para o composto BT6 após a transição $I \rightarrow SmA$, σ diminui e chega a estabilizar ao longo da mesofase SmA, onde seus respectivos domínios dominam o campo visual da imagem (Figura 59 b) até atingir a fronteira com a transição para a mesofase SmC (Figura 59 c). Para os compostos BT5 e B5, no entanto, após a transição $I \rightarrow SmA$, σ diminui sem estabilizar ao longo da mesofase SmA, pois o domínio de temperatura referente à mesofase SmA (Figuras 60 a e c, respectivamente) para os dois compostos é pequeno, cerca de 10 °C, onde seus domínios nem chegam a dominar completamente o campo visual da imagem e a transição $SmA \rightarrow SmC$ logo ocorre. A transição $SmA \rightarrow SmC$ é facilmente identificada por este método através das discontinuidades apresentadas para σ que seguem acompanhadas de um mínimo em 198,2 °C, 222,4 °C e 229,5 °C para os

compostos BT5, BT6 e B5, respectivamente.

Novamente este método mostrou-se muito eficiente sendo sensível às transições $I \rightarrow SmA \rightarrow SmC \rightarrow Cr$ apresentadas pelos três compostos. Em alguns casos as transições $SmA \rightarrow SmC$ estão relacionadas a suaves mudanças nas texturas exibidas pelas mesofases e/ou envolvem quantidades reduzidas de entalpia não sendo percebidas pelas técnicas de MOLP e DSC, respectivamente, mas são facilmente identificadas por este método que calcula o desvio de tonalidades considerando todos os pixels da imagem.

As propriedades térmicas dos compostos BT5 e BT6 foram analisadas através da técnica de DSC. As temperaturas de transição de fase foram determinadas em um primeiro momento com uma taxa de aquecimento/resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

A Figura 62 apresenta o termograma de DSC obtido para o composto BT5.

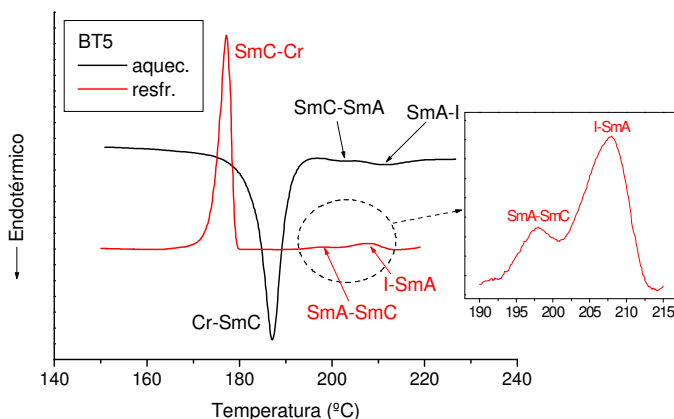


Figura 62: Termograma de DSC do composto BT5 obtido com taxa de aquecimento/resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Através deste termograma é possível perceber que as transições $I \rightarrow SmA$ e $SmA \rightarrow SmC$ envolvem entalpia reduzida, o que dificulta a observação delas fazendo-se uso desta técnica. No entanto, como é possível ver na Figura 62, ampliando a região de temperaturas onde estas transições são esperadas, verifica-se a detecção das mesmas.

O termograma de DSC do composto BT6 (Figura 63) apresenta somente dois picos endotérmicos no aquecimento e dois picos exotérmicos no resfriamento. Entretanto, quando este composto foi resfriado para a aquisição das texturas em função da temperatura,

apresentou a transição da fase isotrópica para a mesofase SmA em 256,4 °C, a transição da mesofase SmA para a mesofase SmC em 226,0 °C e a transição da mesofase SmC para a fase sólida em 172,4 °C. Contudo, a análise de DSC deste composto tanto no aquecimento como no resfriamento, mostra a ausência de um pico de transição da mesofase SmA para a mesofase SmC, mesmo ampliando a região de temperaturas onde esta transição é esperada.

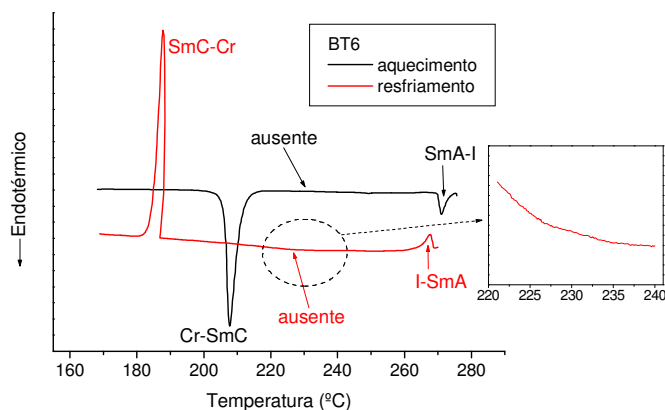


Figura 63: Termograma de DSC do composto BT6 obtido com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min.

Dependendo da taxa de aquecimento/resfriamento ou se a quantidade de entalpia envolvida na transição for muito pequena, a técnica de DSC pode não identificar esta transição. Geralmente, isto pode ocorrer para transições ditas de segunda ordem, onde a transferência de energia durante a transição se dá de forma contínua, por exemplo, entre as mesofases esmélicas A e C. Análises de DSC também foram realizadas para a taxa de 2 °C/min e nenhuma mudança significativa foi observada.

Analisando as imagens da Figura 59 e o resultado obtido para σ em função da temperatura (Figura 61), ambos durante o resfriamento, percebe-se claramente a existência de dois tipos diferentes de mesofases esmélicas. Assim, este método de PDI oferece um caminho alternativo e confiável para identificar as temperaturas de transições de fase destes sistemas.

As temperaturas de transições de fase determinadas através do PDI e confirmadas por DSC são representadas na Tabela 5 para os três compostos.

Tabela 5: Temperaturas apresentadas em °C para as transições de fase determinadas através do PDI e da técnica de DSC.

Temperaturas de Transições de Fase: PDI / DSC (°C)			
Composto	I→SmA	SmA→SmC	SmC→Cr
BT5	210,2 / 208,0	198,6 / 198,1	165,0 / 177,2
BT6	256,4 / 267,5	226,0 / —	172,4 / 187,7
B5	239,0 / 238,0	230,5 / 229,0	111,0 / 112,7

As mesofases SmA e SmC para os três compostos também foram analisadas por medidas de DRX. O difratograma obtido para o composto BT6 nas temperaturas de 240,0 °C e 185,0 °C relativas às mesofases SmA e SmC, respectivamente, está apresentado na Figura 64.

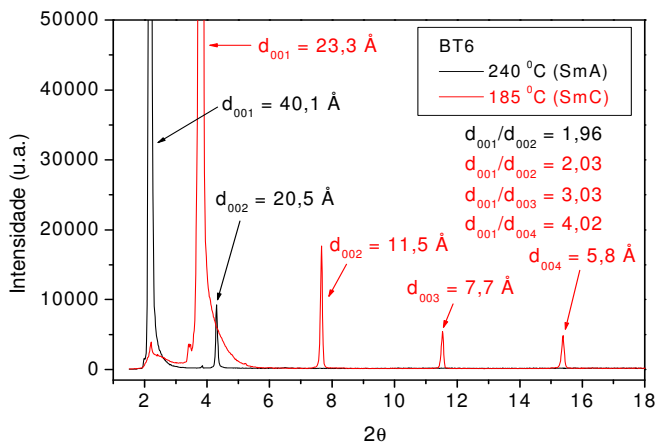


Figura 64: DRX do composto BT6 na mesofase SmA (240,0 °C) e na mesofase SmC (185,0 °C).

No padrão de DRX do composto BT6 para as duas mesofases esmélicas é possível ver um pico intenso e bem definido na região de baixo ângulo e seus picos correspondentes de ordem superior, resultantes das reflexões de Bragg nas camadas esmélicas. A ordem esmélica pode ser confirmada tanto para a mesofase SmA como para a mesofase SmC já que a razão entre o primeiro máximo observado e os picos de ordem superior obedece à relação 1:2 e 1:2:3:4, respectivamente, como pode ser observado também na Figura 64. A posição do primeiro pico para as duas mesofases fornece o espaçamento

medido entre os planos moleculares esméticos. Para a mesofase SmA obtemos $d_{001} = 40,1 \text{ \AA}$ ($2\theta = 2,2^\circ$) e para a mesofase SmC $d_{001} = 23,3 \text{ \AA}$ ($2\theta = 3,8^\circ$). Como já era de se esperar o espaçamento medido entre as camadas na mesofase SmC é menor do que o espaçamento medido entre as camadas na mesofase SmA, visto que na mesofase SmC as moléculas adotam uma configuração inclinada em relação aos planos esméticos. Isso reflete o deslocamento do primeiro máximo observado na região de baixo ângulo para a mesofase SmC, pois de acordo com a lei de Bragg um espaçamento menor corresponde a uma reflexão para um ângulo de difração 2θ maior do que o obtido para a mesofase SmA.

Do gráfico, podemos perceber ainda que para a mesofase SmC, o aparecimento de mais picos de ordem superior indica uma estrutura mais organizada na qual a ordem esmética se propaga para distâncias maiores.

O espaçamento entre as camadas medido para a mesofase SmA é menor do que o comprimento molecular calculado l_0 , conforme será apresentado na Tabela 6. Como já vimos, este fato se deve à desordem conformacional das cadeias alifáticas na mesofase, onde as moléculas não adotam a conformação mais estendida. Para os três compostos que apresentam cadeias alifáticas contendo dez carbonos, a diferença média entre o comprimento molecular calculado na conformação mais estendida e o espaçamento medido na mesofase SmA, assim como na referência [54], é de um fator de redução em torno de 5,6 Å.

Para calcular o ângulo de inclinação na mesofase SmC dos três compostos, nós consideramos que nesta mesofase as moléculas mantêm o comprimento medido na mesofase SmA e que portanto, também não adotam a configuração mais estendida. Desta forma, o ângulo de inclinação das moléculas na mesofase SmC foi obtido usando-se a relação $\theta = \cos^{-1}(d_{SmC} / d_{SmA})$, onde d_{SmC} é o espaçamento medido na mesofase SmC e d_{SmA} é o espaçamento medido entre as camadas esméticas na mesofase SmA.

Os comprimentos moleculares calculados, os espaçamentos medidos entre as camadas nas mesofases SmA e SmC e os ângulos de inclinação para as moléculas nas mesofases SmC dos compostos BT5, BT6 e B5 podem ser vistos na Tabela 6.

A transição SmA→SmC para o composto BT6 também foi acompanhada de medidas de DRX com variação de temperatura. A amostra foi aquecida até a fase isotrópica e depois resfriada de forma controlada, sendo que os difratogramas foram coletados em um intervalo de 2 °C, com uma taxa de resfriamento de 2 °C/min. O

resultado está expresso na Figura 65.

Tabela 6: Comprimento molecular calculado l_0 , espaçamento medido entre as camadas esméticas (d_{001}) para as mesofases SmA e SmC e ângulo de inclinação das moléculas na fase SmC para os compostos BT5, BT6 e B5.

Composto	T(°C)/Mesofase	$l_0(\text{Å})$	$d_{001}(\text{Å})$	$\theta_{\text{medido}}(^{\circ})$
BT5	203 / SmA	43,6	36,8	~ 34
	185 / SmC		30,6	
BT6	240 / SmA	44,8	40,1	~ 54
	185 / SmC		23,3	
B5	233 / SmA	43,7	38,1	~ 19
	150 / SmC		36,0	

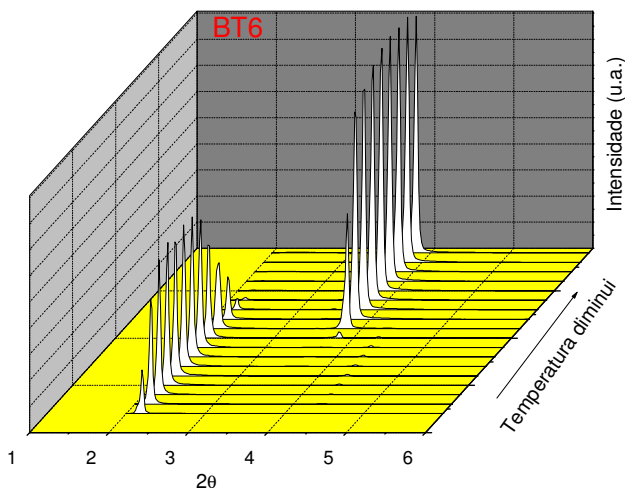


Figura 65: DRX do composto BT6 mostrando a transição SmA→SmC durante o resfriamento.

Os picos do lado esquerdo do gráfico representam a transição I→SmA, onde à medida que a temperatura diminui a intensidade dos picos aumenta até ser máxima no meio da mesofase SmA e depois

diminui até que os picos desaparecem, indicando a transição para a mesofase SmC. A transição SmA→SmC está muito bem representada pela figura, pois o aparecimento dos picos deslocados para a direita indicam uma diminuição no espaçamento entre as camadas esméticas. Este comportamento é consistente com a transição SmA→SmC, onde as moléculas mudam de uma ordem orientacional perpendicular aos planos esméticos para uma orientação inclinada em relação aos planos.

4.3.4 Transições I→Col_h

Esta seção aborda os resultados do PDI obtidos para os CLTs discóticos e está dividida em compostos que apresentaram mesofases colunares a partir de moléculas discóticas e compostos que exibiram mesofases colunares a partir de moléculas não convencionais.

4.3.4.1 Mesofases colunares formadas a partir de moléculas discóticas

Os dois compostos investigados neste caso foram nomeados **AMD8** e **OXD8**. Estes compostos são classificados como CLTs discóticos, pois apresentam suas moléculas formadoras de mesomorfismo em forma de discos (Figura 66).

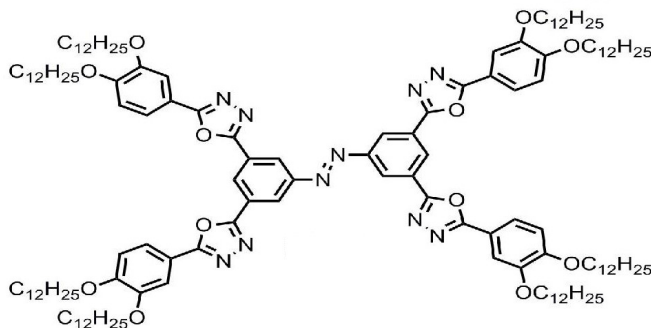


Figura 66: Molécula do composto OXD8.

Estes compostos possuem oito cadeias alifáticas contendo doze carbonos cada e apresentam a mesofase colunar hexagonal (Col_h) entre a fase isotrópica e o estado sólido durante o processo de resfriamento. No entanto, durante o resfriamento até a temperatura ambiente somente a transição I→Col_h é observada, sendo que a estrutura Col_h é preservada

até esta temperatura. Esta transição foi observada por MOLP e as texturas exibidas pelos dois compostos nas temperaturas das mesofases colunares estão apresentadas na Figura 67.

A aquisição das texturas em função da temperatura foi realizada para os dois compostos com uma taxa de resfriamento de 6 °C/min. A textura exibida pelo composto AMD8 é típica de cristais líquidos hexagonais colunares, apresentando domínios de crescimento dendrítico e regiões focais cônicas, com grandes áreas homeotrópicas entre elas.

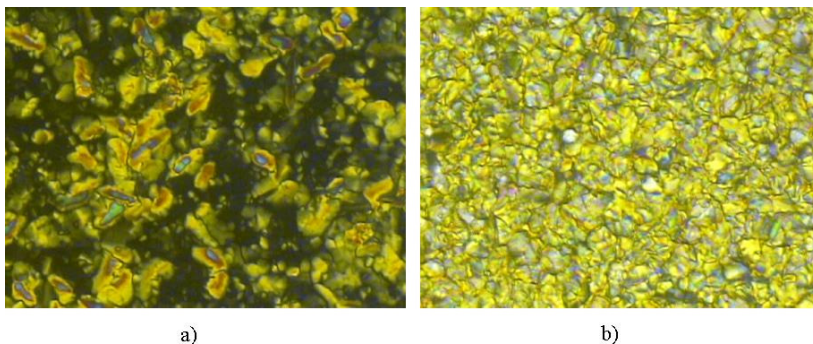


Figura 67: Texturas exibidas pela mesofase Col_h dos compostos a) AMD8 (200,0 °C) e b) OXD8 (183,0 °C) durante o resfriamento. Ampliação 100x.

O resultado obtido para os valores do desvio σ calculados a partir do canal verde, em função da temperatura está expresso na Figura 68. O comportamento do desvio σ em função da diminuição da temperatura para os dois compostos é semelhante, onde σ aumenta após a transição $I \rightarrow Col_h$ iniciar-se e torna-se máximo em 198,0 °C e 228,5 °C para o AMD8 e o OXD8, respectivamente. Este aumento está novamente relacionado com a mudança da textura escura da fase isotrópica para uma textura com domínios coloridos das mesofases colunares. À medida que os domínios da mesofase colunar começam a surgir, as diferenças de tonalidade entre estes domínios e os domínios escuros da fase I aumentam até que os domínios referentes à mesofase Col_h comecem a dominar o campo visual ao longo da imagem, resultando em uma diminuição para os valores de σ que estabiliza ao longo desta mesofase.

Do gráfico, percebe-se que o pico formado devido à transição $I \rightarrow Col_h$ para o composto OXD8 é mais estreito do que o pico formado para o AMD8. Isto significa que as texturas exibidas pelo composto OXD8 mudam mais significativamente com a diminuição da temperatura nas proximidades da transição. Pela observação das texturas

capturadas para estes dois compostos é possível ver que à medida que a temperatura diminui os domínios da mesofase Col_h exibidos pelo composto AMD8 crescem lentamente, então poucas modificações de tonalidades ocorrem de uma textura para outra, o que leva σ a diminuir mais suavemente, resultando em um pico mais largo. Já para o composto OXD8 as texturas apresentam variações mais significativas de uma para outra ao longo da variação da temperatura.

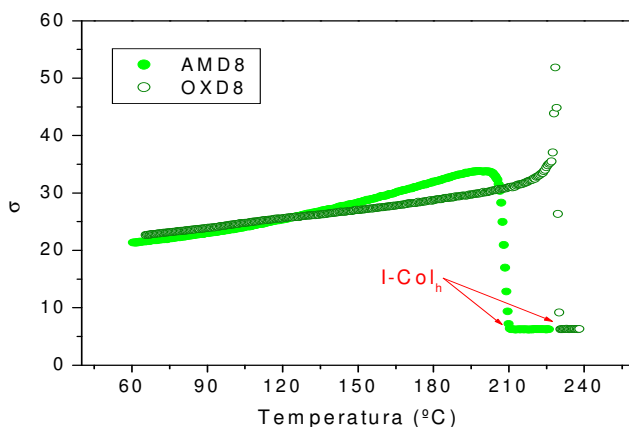


Figura 68: Desvio padrão calculado para o canal verde das texturas exibidas em função da temperatura pelos compostos AMD8 e OXD8.

O comportamento de σ para os dois compostos indica que nenhuma outra transição ocorre, já que mais nenhuma descontinuidade é observada, portanto a mesofase Col_h é preservada até atingir a temperatura ambiente.

As análises de DSC para estes compostos foram feitas utilizando-se uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. O termograma obtido para o composto OXD8 está apresentado na Figura 69. O termograma do composto AMD8 é similar ao do composto OXD8, com exceção de que os picos que indicam as transições de fase são mais suaves.

O termograma de DSC apresentou apenas um pico exotérmico no processo de resfriamento referente à transição $I \rightarrow Col_h$, deixando claro que não ocorre a solidificação. O mesmo foi observado na Figura 68, sendo que após a transição $I \rightarrow Col_h$, σ diminui gradualmente até a temperatura ambiente ser atingida. Assim, o método computacional de processamento também tem aplicabilidade para as mesofases colunares, sendo que no caso do composto AMD8, o qual apresentou picos de DSC

muito suaves para as transições, a temperatura de transição foi facilmente identificada usando este método.

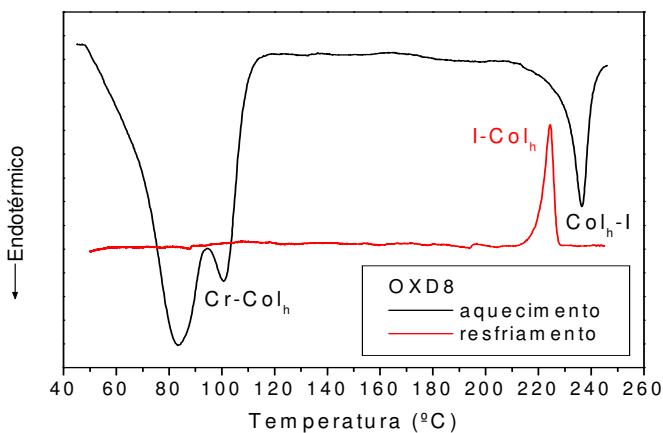


Figura 69: Termograma de DSC do composto OXD8 obtido com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min.

As temperaturas de transições de fase determinadas através do processamento computacional e da técnica de DSC estão apresentadas na Tabela 7 para os dois compostos.

Tabela 7: Temperaturas apresentadas em °C para as transições de fase determinadas através do PDI e da técnica de DSC.

Temperaturas de Transições de Fase: PDI / DSC (°C)	
Composto	I→Col _h
AMD8	209,5 / 196,2
OXD8	229,5 / 224,4

As mesofases Col_h também tiveram sua estrutura confirmada por medidas de DRX na temperatura da mesofase. O difratograma obtido para o composto OXD8 pode ser visto na figura 70.

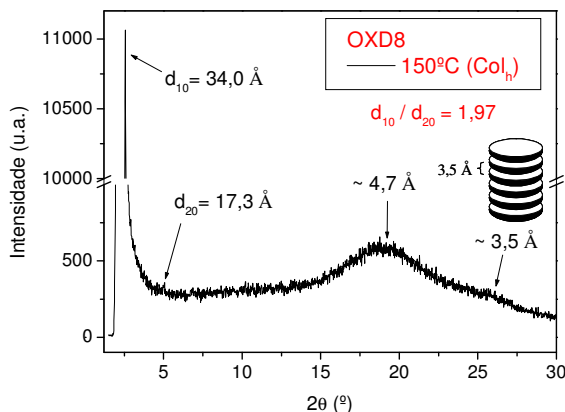


Figura 70: DRX do composto OXD8 na mesofase Col_h (150,0 °C).

De acordo com o que foi discutido na Seção 3.4.2 a estrutura de uma mesofase Col_h deve obedecer à relação de $1:\sqrt{3}:2...$ para a razão entre as posições das reflexões de Bragg (10), (11) e (20), respectivamente. Para o difratograma do OXD8 observa-se um pico intenso e bem definido na região de baixo ângulo em $2\theta = 2,6^\circ$ que corresponde à posição $d_{10} = 34,0 \text{ \AA}$. A partir deste pico é possível se obter o diâmetro molecular medido, utilizando a Equação (9). Outro pico de mais baixa intensidade aparece em $2\theta = 5,1^\circ$ e está relacionado à reflexão de Bragg $d_{20} = 17,3 \text{ \AA}$. A razão entre estes dois picos $d_{10} / d_{20} = 1,97$ obedece a relação 1:2 e portanto, confirma a mesofase colunar. O pico difuso que aparece na região de alto ângulo em $2\theta = 18,8^\circ$ está relacionado com as distâncias médias laterais de curto alcance entre as moléculas de colunas vizinhas. Estas correlações correspondem a uma distância lateral média de aproximadamente $4,7 \text{ \AA}$. O segundo pico difuso na região de alto ângulo em $2\theta = 25,8^\circ$ está relacionado com as distâncias entre os discos de uma mesma coluna, indicando periodicidade no empacotamento colunar, ou seja, uma mesofase Col_h ordenada. Estas correlações correspondem a uma distância média entre os discos de $3,5 \text{ \AA}$.

Para o composto AMD8 apenas um pico intenso foi observado na região de baixo ângulo em $2\theta = 2,9^\circ$ referente à reflexão de Bragg $d_{10} = 30,5 \text{ \AA}$. Um pico difuso foi observado na região de alto ângulo em $2\theta = 19,2^\circ$ referente às distâncias médias ($4,6 \text{ \AA}$) laterais entre as moléculas de colunas vizinhas.

A Tabela 8 apresenta os diâmetros moleculares interno e externo calculados e o diâmetro molecular medido a partir da Equação (9), utilizando-se nesta equação as reflexões de Bragg (10) e (20).

Tabela 8: Diâmetros moleculares interno Φ_{interno} e externo Φ_{externo} calculados e diâmetro medido.

Composto	T(°C)/Mesofase	Φ_{interno} (Å)	Φ_{externo} (Å)	Φ_{medido} (Å)
AMD8	200 / Col _h	21,9	51,3	35,2
OXD8	150 / Col _h	23,6	53,7	39,6

Da Tabela 8 observa-se que o diâmetro molecular medido Φ_{medido} para os dois compostos apresenta um valor intermediário aos diâmetros interno Φ_{interno} e externo Φ_{externo} calculados. Este comportamento corresponde a uma interdigitação das cadeias alifáticas entre as colunas, ou ainda indica que as cadeias não estão na sua forma mais estendida [56].

Alguns dos resultados aqui discutidos para os compostos calamíticos BT5 e BT6 e para os compostos discóticos AMD8 e OXD8 foram publicados em um artigo que encontra-se em anexo. Este artigo aborda o método computacional utilizado neste trabalho como uma ferramenta bastante útil e complementar às técnicas de MOLP e DSC no que diz respeito à identificação de transições de fase e determinação de temperaturas de transição.

4.3.4.2 Mesofases colunares formadas a partir de moléculas não-convencionais

Os três compostos investigados neste caso foram nomeados **M2**, **M3** e **M4**. Estes compostos juntamente com o composto M1 fazem parte de uma mesma síntese de moléculas ditas não-convencionais, pois não apresentam forma de bastão nem forma de disco (Figura 71). O composto M1 conforme apresentado na Seção 4.3.1 deste capítulo exibiu textura *focal cônica* característica da mesofase SmA apresentada por CLTs calamíticos, o mesmo comportamento era esperado para os compostos M2, M3 e M4. Entretanto, os três compostos em questão exibiram texturas características da mesofase Col_h comumente

apresentada por CLTs discóticos. A explicação para este ocorrido está na provável forma do empacotamento molecular adotado na mesofase pelas moléculas destes compostos. Provavelmente elas se organizaram umas sobre as outras de forma invertida, apresentando semelhança com um disco. Ao contrário do composto M1, os compostos M2, M3 e M4 possuem duas cadeias alifáticas de cada lado, o que altera a correlação entre as moléculas e favorece a organização em colunas ao invés de camadas.

A Figura 71 representa a molécula do composto M4. Os três compostos apresentam a mesofase colunar hexagonal (Col_h) entre a fase isotrópica e o estado sólido durante o processo de resfriamento.

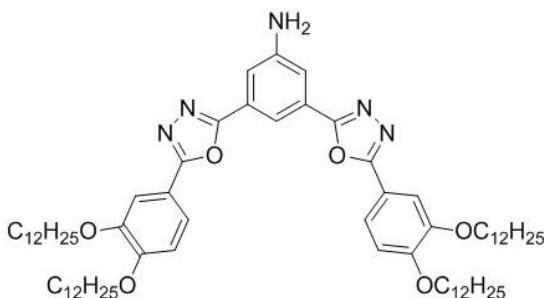


Figura 71: Molécula do composto M4.

No entanto, durante o resfriamento a única transição observada para o composto M3 foi a transição $I \rightarrow Col_h$, sendo que a estrutura da mesofase Col_h é preservada até a temperatura ambiente. Já os compostos M2 e M4 além da transição $I \rightarrow Col_h$, também apresentam a transição $Col_h \rightarrow Cr$ durante o resfriamento. Estas transições foram inicialmente observadas por MOLP. As texturas exibidas pelo composto M2 durante o resfriamento com uma taxa de 6 °C/min nas temperaturas correspondentes às transições de fase estão apresentadas na Figura 72.

A Figura 72 c revela que a transição da mesofase Col_h para a fase sólida do composto M2 é acompanhada apenas por mudanças na coloração da textura sendo que os padrões/defeitos exibidos pela textura característica da mesofase Col_h não mudam em sua forma. Assim, é possível perceber que a textura que passa a ser exibida pela fase sólida apresenta cores mais intensas e mais diversificadas do que a textura referente à mesofase Col_h .

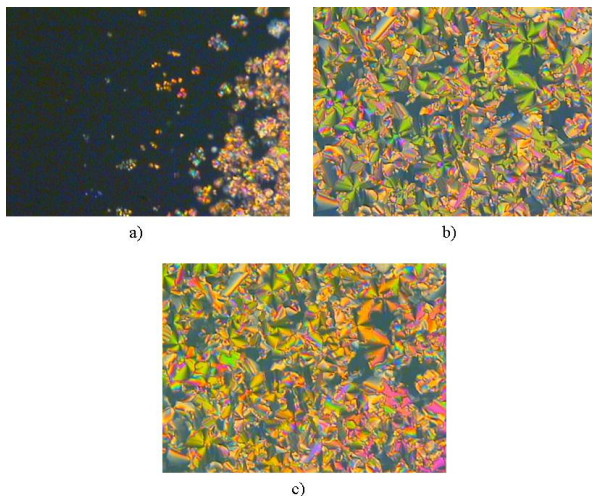


Figura 72: Texturas apresentadas pelo composto M2 durante o resfriamento. a) Transição $I \rightarrow Col_h$ (143,0 °C); b) Textura exibida na mesofase Col_h (120,0 °C) e c) Transição $Col_h \rightarrow Cr$ (99,0 °C) com ampliação de 100x.

A Figura 73 mostra as texturas exibidas pelos compostos M3 e M4 durante o processo de resfriamento a 6 °C/min.

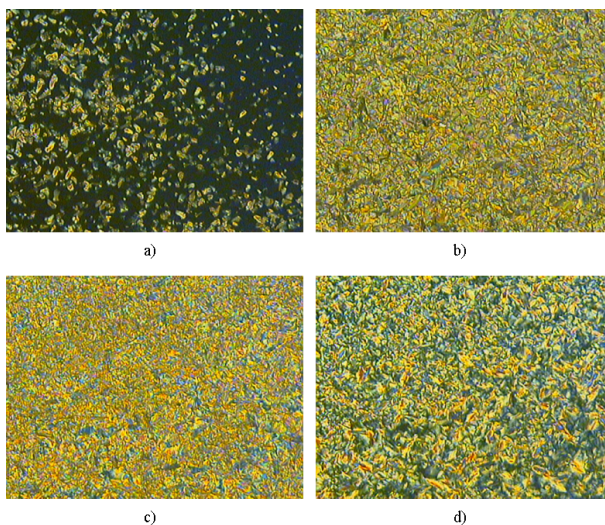


Figura 73: Texturas exibidas pelos compostos M3 e M4 durante o resfriamento. a) Transição $I \rightarrow Col_h$ (138,0 °C) e b) mesofase Col_h (110,0 °C) para o composto M3. c) Mesofase Col_h (140,0 °C) e d) fase sólida (102,0 °C) para o composto M4.

regiões escuras observadas na Figura 73 d), aumentando a média das diferentes tonalidades de cor. Tanto para M2 como para M4, σ estabiliza ao longo da fase sólida.

Muitas vezes transições que envolvem apenas mudanças na coloração da textura, assim como ocorreu na transição $\text{Col}_h \rightarrow \text{Cr}$ para o composto M2, são difíceis de serem observadas pela técnica de MOLP, mas podem ser facilmente identificadas por este método que é justamente mais sensível a este tipo de mudança.

As análises de DSC para estes compostos foram feitas utilizando-se uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. O termograma obtido para o composto M4 está apresentado na Figura 75.

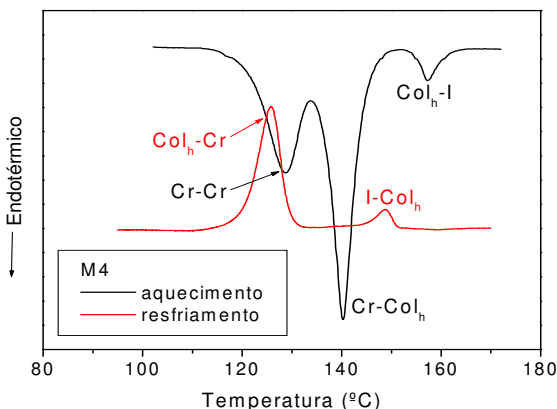


Figura 75: Termograma de DSC do composto M4.

As temperaturas de transições de fase determinadas através do PDI e confirmadas por DSC estão apresentadas na Tabela 9 para os três compostos.

Tabela 9: Temperaturas apresentadas em °C para as transições de fase determinadas através do PDI e da técnica de DSC.

Temperaturas de Transições de Fase: PDI / DSC (°C)		
Composto	I \rightarrow Col _h	Col _h \rightarrow Cr
M2	143,5 / 143,2	99,0 / 97,7
M3	138,5 / 133,0	—
M4	152,5 / 148,7	125,5 / 125,9

As mesofases Col_h apresentadas por estes compostos também foram confirmadas por medidas de DRX na temperatura da mesofase. O difratograma obtido para o composto M4 pode ser visto na Figura 76. Este difratograma apresenta um pico intenso e bem definido na região de baixo ângulo em $2\theta = 2,3^\circ$ que corresponde à posição $d_{10} = 38,4 \text{ \AA}$. Este pico está relacionado ao parâmetro de rede, o qual fornece o diâmetro molecular medido. Os dois outros picos de mais baixa intensidade que aparecem em $2\theta = 4,0^\circ$ ($d_{11} = 22,1 \text{ \AA}$) e em $2\theta = 4,6^\circ$ ($d_{20} = 19,2 \text{ \AA}$) estão relacionados às reflexões de Bragg (11) e (20), respectivamente. As razões entre estes picos $d_{10} / d_{11} = 1,74$ e $d_{10} / d_{20} = 2,00$ obedecem à relação $1:\sqrt{3}:2$ e portanto, confirmam a mesofase Col_h . O pico difuso em $2\theta = 11,8^\circ$ que corresponde a uma distância de aproximadamente $7,5 \text{ \AA}$, está relacionado à distância média entre duas moléculas igualmente sobrepostas (conforme ilustrado na Figura 76). É preciso perceber que a distância média entre duas moléculas vizinhas sobrepostas de forma invertida, deve ser aproximadamente a metade de $7,5 \text{ \AA}$, ou seja, em torno de $3,7 \text{ \AA}$. Isso deveria corresponder a outro pico difuso em torno de $2\theta = 24^\circ$, entretanto este pico foi observado apenas para o composto M3, indicando uma melhor organização das moléculas dentro das colunas. O pico difuso que aparece na região de alto ângulo ($2\theta = 18,8^\circ$) está relacionado com as distâncias laterais de curto alcance entre as moléculas de colunas vizinhas e corresponde a uma distância lateral média de aproximadamente $4,7 \text{ \AA}$.

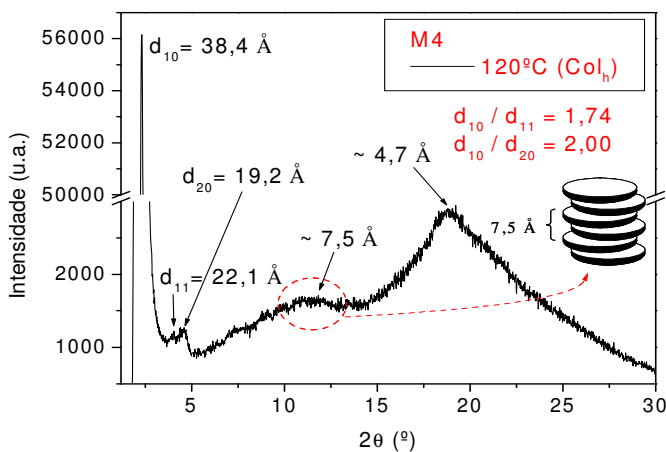


Figura 76: DRX do composto M4 na mesofase Col_h (120,0 °C).

A Tabela 10 apresenta os diâmetros moleculares interno e externo calculados e o diâmetro molecular medido a partir da Equação (9), utilizando-se as reflexões de Bragg obtidas para cada composto. Por exemplo, no caso do M4 foram utilizadas as reflexões (10), (11) e (20).

Tabela 10: Diâmetros moleculares interno Φ_{interno} e externo Φ_{externo} calculados e diâmetro molecular medido.

Composto	T(°C)/Mesofase	Φ_{interno} (Å)	Φ_{externo} (Å)	Φ_{medido} (Å)
M2	125 / Col _h	19,1	47,9	36,3
M3	130 / Col _h	19,2	47,3	42,6
M4	120 / Col _h	19,1	47,3	44,3

Observa-se da Tabela 10 que novamente o diâmetro molecular medido para os três compostos apresenta um valor intermediário aos diâmetros interno e externo calculados na conformação mais estendida, indicando uma interdigitação das cadeias alifáticas entre as colunas, ou que as cadeias não estão na sua forma mais estendida na mesofase.

4.4 ANÁLISE DAS MESOFASES

Conforme discutido na Seção 2.2, serão apresentados os resultados obtidos para o processamento das texturas correspondentes às mesofases líquido-cristalinas através do segundo método computacional utilizado neste trabalho. Como dito anteriormente, este método fornece o desvio padrão σ das tonalidades de cor para os canais RGB e para o canal *gray* em função da caixa/janela quadrada de lado l que percorre a imagem trasladando-se pixel a pixel. Para cada valor de l temos um valor associado ao desvio σ de tonalidades da imagem.

Visualmente, a identificação das mesofases exibidas pelos compostos líquido-cristalinos é feita através da técnica de MOLP, mas devido à grande diversidade das texturas exibidas e dada a semelhança existente entre algumas, muitas vezes esta identificação torna-se difícil. Nesse sentido, a motivação em estudar este método consistiu da tentativa de auxiliar na identificação das mesofases.

A Figura 77 apresenta a curva $\log(\sigma)$ vs $\log(l)$ obtida para os canais RGB e para o canal cinza da textura exibida pelo composto AMD8 na mesofase Col_h (conforme a imagem da Figura 67 a). Através

do gráfico observa-se que não ocorre a saturação para σ . Assim, o valor de l_c a partir do qual os pixels estão correlacionados, foi obtido no ponto de encontro das duas assíntotas, conforme feito para o canal cinza deste gráfico. Do gráfico é possível perceber que os valores de l_c podem variar para cada canal de cor utilizado. Este comportamento também foi observado para o processamento das texturas características das mesofases N, SmA, SmC e Col_h exibidas pelos demais compostos investigados nesta etapa. Com o objetivo de padronizar esta análise para que os parâmetros B e l_c obtidos a partir das curvas de σ em função de l , referentes às diferentes texturas pudessem ser comparados, realizamos este processamento para todas as texturas utilizando o canal cinza.

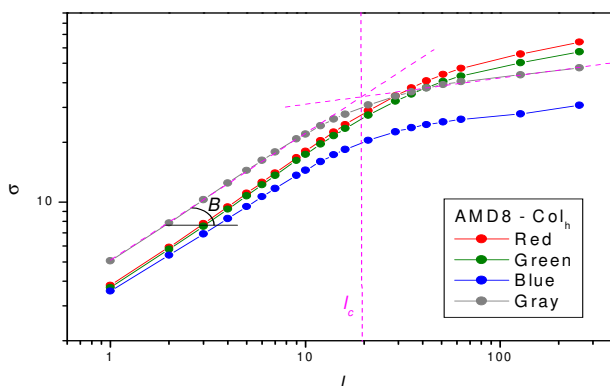


Figura 77: Desvio padrão em função de l para os canais RGB e para o canal cinza da textura exibida pelo composto AMD8 na mesofase Col_h (imagem de 1024x768 pixels com lente objetiva de 10x de ampliação).

Inicialmente, estudamos o comportamento dos parâmetros l_c e B variando a resolução da aquisição das texturas e a lente objetiva do microscópio óptico. A intenção foi verificar como estes parâmetros que estão relacionados ao modo como as texturas são coletadas, influenciam nos resultados. Neste estudo utilizamos as texturas exibidas pelo composto OXD8 na mesofase Col_h (conforme a imagem da Figura 67 b). As imagens foram obtidas primeiramente fixando-se a resolução e variando-se a lente e posteriormente fixando-se uma objetiva e variando-se a resolução. As lentes utilizadas foram as de 4x, 10x e 20x de aumento. As imagens foram capturadas para as resoluções de 640x480, 720x576 e 1024x768 pixels.

A Figura 78 mostra os gráficos obtidos para as texturas do composto OXD8 capturadas variando-se a lente para uma resolução de

1024x768 pixels fixa (Figura 78 a) e variando-se a resolução para uma lente fixa com ampliação de 10x fixa (Figura 78 b), processadas para o canal cinza.

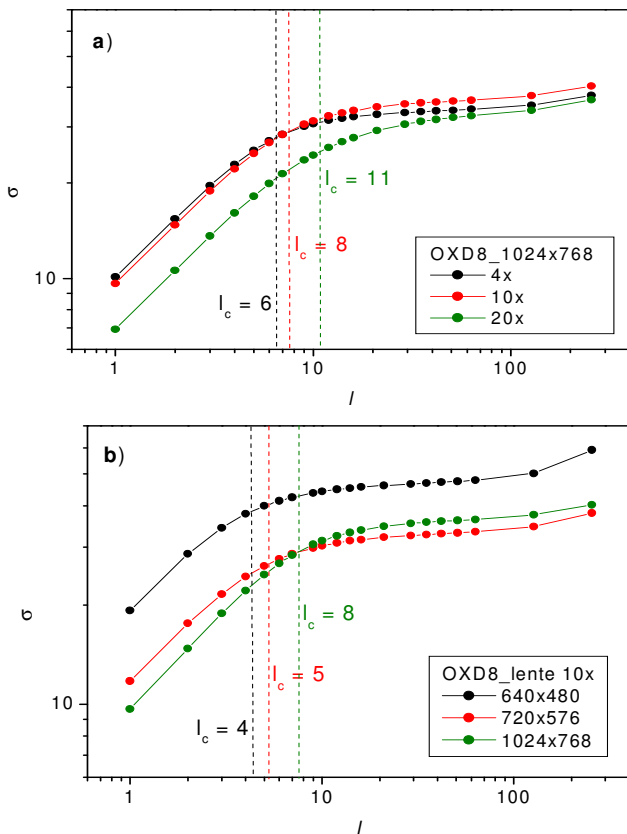


Figura 78: Gráficos obtidos para o canal cinza do composto OXD8 variando a) a lente para resolução fixa em 1024x768 e b) a resolução para lente fixa em 10x.

Como se pode perceber na Figura 78 a) os valores de l_c aumentam quando aumentamos a amplificação da lente. Este resultado já era esperado visto que aumentando a amplificação da lente estamos aumentando o tamanho dos domínios, portanto as diferenças de tonalidades das cores na imagem serão percebidas para uma caixa/janela de tamanho/comprimento l maior, implicando em um aumento de l_c . Aumentando-se a resolução da imagem (Figura 78 b) estamos aumentando o número de pixels da imagem e existirão assim, mais

pixels dentro de um determinado domínio, o que acarreta um aumento de l_c .

Pela Figura 78 podemos ver que para $l = 255$ pixels o valor de σ aumenta um pouco em relação aos outros valores de σ obtidos para l maior do que l_c , indo na direção contrária de um processo de saturação. Isto está relacionado a uma baixa estatística no cálculo de σ , visto que o número de janelas que varrem a imagem diminui muito para $l = 255$ pixels, resultando em grandes flutuações. Este efeito é reduzido pelo aumento da resolução (Figura 78 b), portanto, aumentando-se a resolução da imagem espera-se uma visualização mais clara da saturação.

A Tabela 11 mostra os valores de l_c e B encontrados para as lentes de 4x, 10x e 20x de ampliação e para todas as resoluções estudadas.

Tabela 11: Comprimentos de correlação l_c e coeficiente angular B para o composto OXD8 variando a lente e a resolução.

Valores de l_c / B para o composto OXD8 (mesofase Col _n)			
Resolução	4x	10x	20x
640x480	4 / 7,1	4 / 7,5	5 / 5,5
720x576	5 / 4,9	5 / 4,9	8 / 3,8
1024x768	6 / 4,2	8 / 4,2	11 / 3,0

Na tabela acima vemos que l_c aumenta com o aumento da ampliação da lente, sendo este aumento mais pronunciado para a resolução maior (1024x768 pixels). O mesmo é observado para o aumento da resolução com a lente fixa. Os valores de B diminuem com o aumento da resolução para uma lente fixa, mas não mudam muito para as lentes de 4x e 10x mantendo-se fixa a resolução, sendo que a diminuição mais significativa ocorre para a lente de 20x.

Dessa forma, concluímos ser de fundamental importância capturar as texturas exibidas pelos compostos investigados, utilizando a mesma lente de ampliação e a mesma resolução para permitir as comparações entre os valores de l_c e B . Os resultados obtidos para o comprimento de correlação l_c e para o coeficiente angular B referentes a todos os compostos investigados nesta etapa, utilizando o canal cinza, texturas capturadas com uma resolução de 1024x768 pixels, lente objetiva com 10x de ampliação e celas de 12 μm de espessura (espessura do filme), estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Comprimentos de correlação l_c e coeficiente angular B .

Composto	SmA l_c / B	SmC l_c / B	Col _h l_c / B	N l_c / B
B5	55 / 1,5 (Fig. 60 c)	23 / 1,9 (Fig. 60 d)		
BT5	22 / 0,9 (Fig. 60 a)	15 / 1,1 (Fig. 60 b)		
BT6	35 / 1,1 (Fig. 59 b)	28 / 1,0 (Fig. 59 d)		
IT11	14 / 3,0 (Fig. 47 b)			
3b	32 / 1,1 (Fig. 46 b)			
D3	25 / 1,4 (Fig. 42 a)			
M1	14 / 2,3 (Fig. 47 a)			
3a		34 / 0,9 (Fig. 22 d)		48 / 0,5 (Fig. 22 a)
BT2		14 / 2,6 (Fig. 54 b)		27 / 2,3 (Fig. 54 a)
BT3		25 / 1,7 (*)		28 / 1,6 (*)
BT4		28 / 1,3 (Fig. 54 d)		21 / 1,9 (Fig. 54 c)
J1		23 / 1,7 (Fig. 53 d)		44 / 1,1 (Fig. 53 b)
AMD8			19 / 2,5 (Fig. 67 a)	
OXD8			8 / 4,2 (Fig. 67 b)	
M2			13 / 3,1 (Fig. 72 b)	
M3			8 / 4,3 (Fig. 73 b)	
M4			8 / 4,6 (Fig. 73 c)	

(*) As texturas exibidas pelo composto BT3 nas mesofases N e SmC não estão apresentadas neste trabalho, mas são semelhantes às texturas exibidas pelo composto BT4 nestas mesofases.

Os valores obtidos para l_c estão relacionados com o tamanho dos domínios apresentados pelas mesofases. Assim, para mesofases que

apresentam domínios grandes é natural que se obtenham valores maiores para l_c , como exemplo, vamos analisar as texturas exibidas pela mesofase SmA dos compostos BT5 (Figura 60 a), BT6 (Figura 59 b) e B5 (Figura 60 c). Observando estas texturas pode-se perceber que os domínios cônicos exibidos pelo composto B5 são maiores que os domínios exibidos pelo composto BT6 que são maiores que os domínios exibidos pelo composto BT5. Isto reflete um valor de l_c para o composto B5 maior do que o valor de l_c para o composto BT6 e o valor de l_c para BT6 maior do que o valor de l_c obtido para o composto BT5, conforme pode ser observado na Tabela 12 para a mesofase SmA apresentada por estes compostos.

Em todos os casos a saturação de σ não ocorre devido aos domínios das nossas imagens serem muito grandes e não apresentarem contornos bem definidos. As curvas σ vs l , obtidas para as mesofases nemáticas se aproximaram de uma reta, já que esta mesofase apresenta uma textura contínua, sem domínios bem definidos. Os menores valores de l_c foram obtidos para os compostos que exibiram mesofases colunares (AMD8, OXD8, M2, M3 e M4), pois estas mesofases apresentaram domínios bem pequenos, como pode-se observar através das suas texturas nas Figuras 67, 72 e 73. Para estes compostos, no entanto, foram obtidos os maiores valores para o coeficiente angular B , indicando uma maior irregularidade na distribuição de tonalidades das cores na imagem, o que reflete em uma forte variação de σ em função de l . Assim, todos os resultados obtidos estão coerentes com as texturas analisadas.

Os valores de B e de l_c apresentam variações significativas para um mesmo tipo de mesofase exibida por compostos diferentes, e exceto para as mesofases colunares estes valores se confundem. O que podemos destacar é que para os três compostos B5, BT5 e BT6 que apresentaram a transição da mesofase SmA para a mesofase SmC, o valor de l_c sempre diminuiu da mesofase SmA para a mesofase SmC. Para compostos que apresentaram a transição da mesofase N para a mesofase SmC, observamos que na maioria dos casos l_c também diminuiu.

O coeficiente angular B é uma medida de como σ varia para diferentes tamanhos de l e seu valor depende das características (tonalidades) exibidas pela textura. Da Tabela 12 podemos perceber que entre todos os compostos que exibiram a mesofase SmA, os compostos IT11 e M1 apresentaram os menores e maiores valores obtidos para l_c e B , respectivamente. Se analisarmos as texturas exibidas na mesofase

SmA por estes dois compostos (Figuras 47) percebemos que estes valores estão de acordo com elas. A textura exibida pelo composto M1 (Figura 47 a) apresenta domínios esméticos com diferentes tamanhos e tonalidades de cor (bem coloridos), e a textura exibida pelo composto IT11 (Figura 47 b) apresenta domínios esméticos característicos e domínios menores de coloração amarela referentes à presença de impurezas no composto. Para os dois compostos, portanto, a textura exibida na mesofase SmA não é homogênea, no sentido de apresentar irregularidades tanto na distribuição de tonalidades das cores quanto no tamanho dos domínios. Assim, a variação de σ em função de l é forte, resultando em um maior valor para B . Os dois compostos M1 e IT11 apresentam em sua textura tanto domínios esméticos grandes quanto domínios esméticos bem pequenos, correlacionados entre si. O comprimento l_c obtido para estes dois compostos sugere para qual tamanho da janela (l) o programa fez a distinção entre estes domínios, ou seja, parou de perceber os domínios pequenos e passou a perceber os domínios esméticos maiores. Portanto, l_c marca onde houve uma mudança de regime. Como todos os compostos da tabela que apresentaram a mesofase SmA do tipo *focal-cônica*, exibiram domínios esméticos com tamanhos diferentes, isto explica os diferentes valores obtidos para l_c .

De modo geral, podemos concluir que a partir de uma medida com este método não é possível afirmar/identificar qual é a mesofase. Pois além dos fatores inerentes a coleta das texturas (como espessura, resolução e ampliação), os quais influenciam diretamente no tamanho dos domínios, uma mesma mesofase pode apresentar valores de B e l_c bem distintos para compostos diferentes. Estes valores, inclusive, se confundem entre as mesofases. De qualquer forma, esta análise é válida do ponto de vista físico, pois os resultados concordam com as texturas estudadas, e eventualmente pode ser útil em outros sistemas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho fizemos uso de um método computacional de processamento digital de imagens de mesofases líquido-cristalinas para auxiliar na caracterização das transições de fase.

A investigação das transições de fase através deste método demonstrou ser uma ferramenta importante e bastante útil no processo de identificação e caracterização das transições de fase. O mesmo foi bastante sensível tanto a transições que estão relacionadas a suaves mudanças na coloração das texturas quanto às transições de fase de segunda ordem. Assim, como foi observado para os compostos BT5 e BT6 que apresentaram transições entre mesofases esmélicas ($\text{SmA} \rightarrow \text{SmC}$), comumente ditas de segunda ordem por envolverem transferência contínua de energia durante a transição, sendo que não foram observadas pela técnica de DSC. Mas, foram facilmente identificadas pelo método que calcula o desvio de tonalidades considerando todos os pixels da imagem. Estes resultados possibilitaram a publicação de um artigo científico (em anexo).

As descontinuidades na curva de σ em função da temperatura, associadas com as transições de fase, representaram exatamente a temperatura para a qual a transição ocorreu. Este método mostrou-se eficiente para todas as transições apresentadas pelos compostos investigados neste trabalho. As análises de DSC apresentadas concordaram com as temperaturas de transição obtidas pelo método de processamento. As medidas de DRX confirmaram em todos os casos a organização molecular apresentada pelas mesofases devido às razões entre as posições dos picos de Bragg satisfazerem as relações apresentadas no Capítulo 3 para cada tipo de mesofase.

Quanto ao segundo método computacional utilizado para investigar as texturas, podemos concluir que os resultados obtidos foram coerentes com as texturas estudadas em cada caso. Mas, que a identificação das mesofases não é possível, pois os valores obtidos para o comprimento de correlação não são distinguíveis. Entretanto, para os compostos que apresentaram as transições $\text{SmA} \rightarrow \text{SmC}$ e $\text{N} \rightarrow \text{SmC}$, observamos que o comprimento de correlação diminui em ambos os casos. O fato das imagens das texturas apresentarem domínios grandes e destes domínios não possuírem contornos bem definidos, torna a análise

das mesofases a partir deste método, baseado na teoria de leis de escala, bastante limitado.

Por fim, este trabalho contribuiu para o estabelecimento desta técnica computacional na análise das transições de fase em sistemas líquido-cristalinos. Além disso, pode ser aplicada na investigação de qualquer sistema em que se observem mudanças ópticas (através de um microscópio), quer seja em função da temperatura ou do tempo. Portanto, é uma técnica bastante útil no estudo de filmes finos em geral.

REFERÊNCIAS

- [1] Gray, G. W. and Winson, P. A.: *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, V.1, Ellis Horwood Limited, New York, (1974).
- [2] Reinitzer, F.; *Mh.Chem.*, 9, 421, (1888).
- [3] Lehmann, O.; *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 8, 462, (1889).
- [4] Bechtold, I. H.; *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 27, n. 3, 333, (2005).
- [5] Kato, T.; *Supramolecular Science*, 3, (1996).
- [6] Carou, J. Q.: *Flow a nematic liquid crystal*, Department of Mathematics University of Strathclyde Glasgow, (2007).
- [7] Goodby, J. W.; Bruce, D. W.; Hird, M.; Imrie, C.; Neal, M.; *Journal of Materials Chemistry*, 11, 263, (2001).
- [8] Xu, B.; Swager, T. M.; *Journal of the American Chemical Society*, 115, 1160, (1993).
- [9] Mindyuk, O. Y.; Stetzer, M. R.; Heiney, P. A.; Nelson, J. C.; Moore, J. S.; *Advanced Materials*, 10, 1363, (1998).
- [10] Walba, D. M.; Körblova, E.; Shao, R.; MacLennan, J. E.; Link, D. R.; Glaser, M. A.; Clark, N. A.; *Science*, 288, 2181, (2000).
- [11] Demus, D.; *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 165, 45, (1988).
- [12] Friedel, G.; *Ann. de Physique*, 18, 273, (1922).
- [13] Meier, G.; Sackmann, E.; Grabmaier, J. G. : *Applications of Liquid Crystals*. Berlin: Springer-Verlag, (1975).
- [14] Vertogen, G.; Jeu, W. H.: *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*. Berlin: Springer-Verlag, (1988).

- [15] Demus, D. and Richter, L.: *Textures of Liquid Crystals*, New York, Weinheim, (1978).
- [16] Chandrasekhar, S.; Sadashiva, BK; Suresh, K. A.; Pramana, 7, 471, (1977).
- [17] Bushby, R. J.; Lozman, O. R.: *Discotic Liquid Crystals 25 Years on Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7, 343, (2002).
- [18] Adam, D.; Closs, F.; Funhoff, T.; Haarer, D.; Ringsdorf, H.; Schuhmacher, P.; Siemensmeyer, K.; Physical Review Letters, 70, 457, (1993).
- [19] Dierking, I.: *Textures of Liquid Crystals*. V.1.: WILEY-VHC, (2003).
- [20] Chandrasekhar, S.: *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, (1980).
- [21] Conte, G.: *Síntese e Caracterização de Materiais Funcionais Contendo Tiadiazol: Materiais Mesomórficos e Complexos de Lantanídeos*, Tese, UFSC, (2009).
- [22] Coren, S.; Ward, L. M.; Enns, J. T.: *Sensation and Perception*. 6th ed.: WILEY, (2003).
- [23] Gonzalez, R. C.; Woods, R. E.: *Digital Image Processing*. 3rd ed.: PEARSON, (2008).
- [24] Sampaio, A. R.: *Estudos de Parâmetros Ópticos em Fases Nemáticas Liotrópicas e Reológicos nas Fases Nemática, Colestérica e 'Blue Phase' Termotrópicas*, Tese, Universidade Estadual de Maringá, (2008).
- [25] Scuri, A. E.: *Fundamentos da Imagem Digital*, PUC – Rio de Janeiro, (2002).
- [26] Schneider, B. O.: *Apostila de Computação Gráfica*. Universidade Federal de Lavras, (2001).
- [27] Filho, O. M.; Neto, H. V.: *Processamento Digital de Imagens*. Rio

- de Janeiro, (1999).
- [28] Montrucchio, B.; Sparavigna, A.; Strigazzi, A. *Liq. Cryst.* 24, 841, (1998).
- [29] Montrucchio, B.; Sparavigna, A.; Torgova, S. I.; Strigazzi, A. *Liq. Cryst.* 25, 613, (1998).
- [30] Sparavigna, A.; Mello, A.; Montrucchio, B. *Phase Trans.* 79, 293, (2006).
- [31] Sampaio, A. R.; Viscovini, R. C.; Palangana, A. *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 408, 45, (2004).
- [32] Araújo, A. X.: *Nucleação e Evolução da Rugosidade em Filmes Eletrodepositados de CuCo*, Dissertação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, (2005).
- [33] Barabási, A. L.; Stanley, H. E.: *Fractal Concepts in Surface Growth*. CAMBRIDGE, (1995).
- [34] Williams, J. M.; Beebe, T. P.; *J. Phys. Chem.* 97, 6249, (1993).
- [35] Mannelquist, A.; Almqvist, N.; Fredriksson, S.; *Appl. Phys. A*, 66, 891, (1998).
- [36] Family, F. and Vicsek, T. *J. Phys. A* 18, L75, (1985).
- [37] Almqvist, N.; *Surface Science*, 355, 221, (1996).
- [38] Dotto, M. E. R.; Kleinke, M. U.; *Physical Review B*, 65, (2002).
- [39] Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G.W.; Spiess, H.W.; Vill, V.: *In Handbook of Liquid Crystals*. Wiley-VHC: New York, V.1, Cap. 8, (1998).
- [40] Singh, S.; *Physics Reports*, 324, 107, (2000).
- [41] de Gennes, P. G.; Prost, J.: *The Physics of Liquid Crystals*. 2nd ed, Oxford Press, (1993).

- [42] Bustamante, E. A. S.; Henriquez, C. M. G.; Lehyt, G. A. R.; Toloza, R. O. V.; *Liquid Crystal*, 34, 833, (2007).
- [43] Cristiano, R.; Santos, D.M.P.O.; Conte, G.; Gallardo, H.; *Liquid Crystals*, 33, 997, (2006).
- [44] Kittel, C.: *Introdução à Física do Estado Sólido*. Oitava edição, LTC, (2006).
- [45] Parra, M. L.; Hidalgo, P. I.; Soto-Bustament, E. A.; Barberá, J.; Elgueta, E. Y.; Trujillo-Rojo, V. H.; *Liquid Crystals*, 35, 1251, (2008).
- [46] Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G.W.; Spiess, H.W.; Vill, V.: *In Handbook of Liquid Crystals*. Wiley-VHC, New York, V.2A, (1998).
- [47] Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalla, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M.; *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 4832, (2007).
- [48] Donnio, B.; Heinrich, B.; Gulik-Krzywicki, T.; Delacroix, H.; Guillon, D.; Bruce, D. W.: *Chemistry of Materials*, 9, 2951, (1997).
- [49] Morale, F.; Date, R. W.; Guillon, D.; Bruce, D. W.; Finn, R. L.; Wilson, C.; Blake, A. J.; Schröder, M.; Donnio, B.; *Chemistry-A European Journal*, 9, 2484, (2003).
- [50] Lehmann, M.; Jahr, M.; *Chemistry of Materials*, 20, 5453, (2008).
- [51] Venkatesan, K.; Kouwer, P.H.J.; Yagi, S.; Müller, P.; Swager, T.M.; *Journal of Materials Chemistry*, 18, 400, (2008).
- [52] Gray, G. W.; Goodby, J. W. G.: *Smectic Liquid Crystals Textures and Structures*, (1984).
- [53] Katritzky, A. R.; Rees, C. W. *Comprehensive Heterocycle*

Chemistry. The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocycle Compounds. Bord. V.6.

- [54] H. Gallardo, F.R. Bryk, A.A. Vieira, T.E. Frizon, G. Conte, B.S. Souza, J. Eccher, I.H. Bechtold.; *Liq. Cryst.* 36, 839, (2009).
- [55] Lam, J. W. Y.; Kong, X.; Dong, Y.; Cheuk, K. K. L.; Xu, K.; Tang, B. Z.; *Macromolecules*, 33, 5027, (2000).
- [56] Sienkowska, M. J.; Monobe, H.; Kaszynski, P.; Shimizu, Y.; *Journal of Materials Chemistry*, 17, 1392, (2007).

APÊNDICE

APENDICE A - Artigo científico publicado na revista Journal of Molecular Liquids, intitulado: Image processing as a tool for phase transitions identification

Este artigo foi fruto da união de esforços de diferentes pesquisadores e contribuiu na análise e caracterização de transições de fase em sistemas líquido-cristalinos.

J. Eccher, A. R. Sampaio, R. C. Viscovini, G. Conte, E. Westphal, H. Gallardo, I. H. Bechtold. *Journal of Molecular Liquids*, 153, 162-166, (2010).