UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

TIAGO DOS SANTOS RODRIGUES

Efeitos Fototérmicos em Filmes Ultrafinos

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

04/12/2006

TIAGO DOS SANTOS RODRIGUES

Efeitos Fototérmicos em Filmes Ultrafinos

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química (Físico-Química).

São Paulo

2006

Aos meus pais, aos meus avós e à
minha noiva.

*Não deixe o Urgente
atrapalhar o Importante*

Agradecimentos

Em primeiro lugar à minha noiva, Lizandra, por todo companheirismo durante estes longos quatro anos. Espero ter sido uma companhia tão agradável e maluca pra você como você foi pra mim. Um abraço pro pingüim, pro sapão e pra toda a galera!

Aos meus pais, por toda a atenção dedicada ao telefone nestes anos e em todos os anos passados, pela força nos anos de faculdade e por toda a atenção desde 1979. Abraços pros dois! Abraços para minhas irmãs e para minha sobrinha, por toda a alegria que passamos juntos e separados. Valeu meninas! Aos meus avós Antônio e Margarida, pelo carinho nestes anos todos.

Ao Paulo Marcelo, pelas discussões sobre filosofia, vida, ciência e tudo mais. Valeu Abacas, seu zeca meleca! Ao Massari, ao Caio e a Vanessa, pelas discussões, baladas, almoços, viagens e tudo mais. Espero que tenhamos muitos anos ainda de diversão, não importando a distância, afinal existe email. Abraços pros três! E pro Iélou também! Ao Pop e à Fê, pelas conversas, pelas baladas e atenção. Um abraço pra vocês e outro pra Marina, que sempre estava quietinha lá no canto!

Abraços para o Pé, Brasil, Nathália, Dani, Mark, Felipe, Pessoa, Fer, Cleiton, Vi, Macedo, Vassão, Rato, LaBamba, Bruna, pela companhia, pelos emails no quim, pelas viagens, pelas presenças nas diversas OktoberRévis, pelas várias tentativas de concretização da S. Universitária, enfim, por estarem por perto (mesmo longe) ao longo destes anos! Se eu esqueci de alguém, desculpe-me! Mas se eu esqueci é porque você não aparece!

Abraços para todos os caras que moraram comigo e me agüentaram nestes anos em São Paulo, em especial ao Marcelão, que me ensinou que quando a vida estiver difícil, você sempre pode jogar as coisas do alto, ao Gú pelo chão do quarto para um bixo maluco, ao Ademir, Wallace, Rancharia, a menina que comeu meu queijo sem querer, o paraguaio que dormiu no chão, enfim, todos os caras que moraram comigo no CRUSP! Ao Macabro, pela acolhida em seu estúdio/ateliê/casa/república e pelas dicas de música e piano nestes anos e todos os ensaios das suas mil bandas! Ao Sven, o alemão mais maluco que eu conheci, e que segurou a onda do aluguel do argentino que fugiu sem pagar nada no meio da noite..., e ao Guilherme. Abraços pro Gabriel e para o Fred.

Ao Mimi, por ter feito eu desistir de tocar guitarra e ser químico, ao Décio, por ter sido o nosso maridão do lab, à Mara, à Fátima, pelas conversas no lab, ao Marcão, que me incentivou desde a iniciação, à Profa. Daisy pelas conversas, a Sílvia pela super-ajuda, para o Cabelo, para o Bigui, para o Xá, Prof. Mau, as meninas do Mau, enfim, para o pessoal do lab com quem convivi neste anos! Abraços para o Carlão, que saiu do lab há tempos e está na Nitroquímica agora, pela força no começo da iniciação. Ao Luís, pelas conversas sobre “Ciência” durante todos estes anos. Um abraço pro Gregoire também!

Ao seu Ruy e a dona Elenice por todo o apoio nestes anos, que foi realmente importante para conclusão desta jornada! Um abraço pro Henrique, pro Rodrigo e para a Jussara.

Ao João Carlos, da Láctea, por um ano e meio de convivência me ensinando o lado prático da vida no meu sandwich-empresarial. Ao pessoal da Krüss Gmbh, Alemanha, em especial ao Dr. Udo Ohlerich, pela receptividade quando da minha visita e pela convivência via email neste

período. Aprendi muito de química de superfícies durante este ano, principalmente os aspectos práticos. E aprendi bastante de marketing também. Abraços pra Regiane e pro Giovani, e pra todo pessoal da empresa.

Ao Prof. Paulo Teng, pelas conversas e conselhos desde a graduação! Valeu professor! E à todos os professores que colaboraram com cartas de recomendação nas minhas mil tentativas de doutorado no exterior, em especial ao Prof. Lúcio que sempre se mostrou prestativo! Um agradecimento especial ao Prof. Dr. Colin Bain (U. of Durham, UK), que apesar dos contatos somente por email, incentivou-me bastante nas minhas investidas para o exterior. Uma pena a bolsa não ter saído. *Thank you, professor!*

Ao pessoal da comissão de pós-graduação, pela convivência no meu ano como representante. Um abraço especial para a chapa daquele ano também! Alunos do IQ, uni-vos!

Um abraço especial a todos os funcionários do IQ, sem os quais o instituto não andaria. Em especial, ao pessoal da graduação, o Edson, A Cida, a Inês e o Wellington e ao da pós, a Cibele, o Milton e o Emiliano. Valeu pela força e por ter ajudado um monte nestes anos! Um abraço pro Jailton e pro Chico, da Xerox! E pro cara que lavava os vidros no lab.

A Profa. Dra. Maria Cecília Salvadori, pelo uso do microscópio de força atômica e pela experiência de ter conseguido na primeira vez.. Ao prof. Robert Schumacher pelas sondas fluorescentes... E ao professor Henrique Toma e ao Marcelo pelas horas no AFM deles, embora não tenhamos conseguido obter uma boa imagem.

And at last, but not least, ao grande mestre e amigo, professor Mário Xuds Politi, pelas orientações e desorientações nestes oito anos. Valeu Xudão, aprendi bastante contigo! Vai, vai, Pastel!

E ao pessoal do dinheiro: CNPq (Bolsa de Mestrado, Processo nº 133295/2003-6), CAPES, e a FAPESP.

Sumário

1	Objetivo	17
2	Introdução	18
2.1	Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett	18
2.1.1	Histórico	18
2.1.2	Filmes de Langmuir	20
2.1.3	Filmes de Langmuir do Ácido Octadecanóico	25
2.2	Filmes Automontados	28
2.3	Aquecimento Localizado de Superfícies a Laser	29
2.4	A movimentação de interfaces induzida por gradientes de tensão superficial:Efeito Marangoni induzido por Temperatura e por Concentração. . .	31
2.5	A utilização do aquecimento localizado na deposição de filmes LB e correlatos	33
3	Materiais e Métodos	34
3.1	Estudos realizados na balança de superfície	34
3.1.1	Reagentes	34
3.1.2	A Balança de Superfície	34
3.1.3	Filmes de Langmuir	35
3.1.4	Filmes de Langmuir-Blodgett	36
3.2	O efeito do laser em monocamadas: Experimentos de Deflexão Fototérmica Transversa (PDB).	37
3.2.1	Instrumentação	37
3.2.2	Reagentes	39
3.3	Instrumentação para Incisão do laser durante a deposição de filmes LB .	40
3.4	Microscopia de Fluorescência	41
3.4.1	Instrumentação	41
3.4.2	Reagentes	41
3.5	Microscopia de Força Atômica	43
3.6	Geração de Calor na interface sólido-líquido.	43
3.6.1	Instrumentação	43
3.6.2	Amostras	45
4	Resultados e Discussão	47
4.1	Experimentos de transferência de calor na interface sólido-líquido: Lente térmica de filmes automontados de NiPC imersos em solventes	47
4.1.1	Geração de Calor na interface sólido-líquido: Experimentos de lente térmica em filmes finos imersos em solvente orgânicos	47

4.2	Experimentos de Geração de Calor na Interface líquido-ar na presença de monocamadas	54
4.2.1	Monocamadas de hexadecanol em subfases contendo CV	54
4.2.2	Influência das monocamadas na transferência de calor para o ar .	60
4.3	Experimentos de Aquecimento do menisco durante a deposição de filmes LB	65
4.3.1	Subfases contendo OG e seu efeito na compressão de monocamadas dos ácidos hexadecanóico e octadecanóico.	65
4.3.2	Movimentação de Monocamadas a Laser: Estudos com microscopia de fluorescência	69
4.3.3	Experimentos de geração de calor durante a deposição LB	71
5	Conclusões	82
6	Perspectivas	84
	Apêndices	86
A	Determinação da Difusividade Térmica por Experimentos Fototérmicos .	86
B	Microscopia de Fluorescência	88
C	Microscopia de Força Atômica	89
C.1	Modo de Contato Intermitente	91
	Referências Bibliográficas	93

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática da molécula de ácido octadecanóico (ácido esteárico)	20
2.2	Acúmulo de moléculas anfifílicas na interface ar-água	21
2.3	Representação Esquemática de uma isoterma $\pi^s \times A$	24
2.4	Diagrama de fases simplificado para monocamadas de ácidos graxos em água	25
2.5	Curvas de pressão versus área para o ácido octadecanóico em diferentes condições	27
2.6	Diagrama de Fases para o Ácido Octadecanóico, segundo Overbeck. ¹ Os estados descritos correspondem aos da figura 2.4. O estado L3 representado nesta figura é um estado líquido intermediário encontrado por Overbeck. ¹	28
2.7	Diagrama de Jablonski simplificado.	29
2.8	Variação da tensão superficial da água em função da temperatura. ²	32
3.1	Diagrama esquemático de uma balança de superfície	35
3.2	Fórmula Estrutural do Orange G. O contra-íon do composto utilizado foi o sódio. Massa Molar = 452,38 g/mol.	36
3.3	Esquema representando a instrumentação utilizada nos estudos dentro da sala limpa (visão superior).	38
3.4	Esquema representando a instrumentação utilizada nos estudos dentro da sala limpa (visão lateral).	39
3.5	Fórmula Estrutural do CV.	39
3.6	Representação da posição de incidência do feixe de laser durante a deposição LB.	40
3.7	Cuba utilizada para os estudos de fluorescência de monocamadas.	42
3.8	Esquema da incidência do laser na cuba utilizada para microscopia de fluorescência.	42
3.9	Fórmula Estrutural da RBH	43
3.10	Esquema da instrumentação fototérmica utilizada.	44
3.11	Disposição da placa dentro da cubeta com solvente	44
3.12	Esquema de um filme NiPC/PDDA.	45
3.13	Esquema de um filme de Zr/NiPc.	46
4.1	Espectro de absorção no visível de um filme de PDDA-NiPC com número crescente de camadas.	49
4.2	Absorção no visível de um filme de PDDA-NiPc com 5 camadas em diversos solventes	49
4.3	Varredura Z de uma solução de NiPc em água (absorbância em 633 nm = 0,029)	51
4.4	Varredura Z de um filme de PDDA-NiPc (4 camadas) imerso em tetracloreto de carbono	51

4.5	Crescimento dos sinais de lente térmica em função do número de camadas depositadas	51
4.6	Transiente de um filme de PDDA-NiPc (2 camadas) imerso em tetracloreto de carbono	55
4.7	Sinal de Lente Térmica para a configuração mostrada na figura 3.11b. . .	55
4.8	Isoterma de compressão de uma solução concentrada de CV e seu módulo de compressibilidade c^{-1}	58
4.9	Isoterma de compressão do hexadecanol em água e seu módulo de compressibilidade c^{-1}	58
4.10	Isoterma de compressão do hexadecanol em solução de CV e seu módulo de compressibilidade c^{-1}	58
4.11	Isotermas de octadecanol em diferentes subfases	59
4.12	Sinais de PBD em função da pressão superficial para uma monocamada de hexadecanol em CV(aq)	63
4.13	Alguns sinais de deflexão para π^s em torno de 20 mN/m. Divisões idênticas nos eixos das quatro figuras.	64
4.14	Sinal de deflexão fototérmica para a monocamada com $\pi^s = 5,7 \text{ mNm}^{-1}$. .	64
4.15	Efeito do OG na isoterma de ácido hexadecanóico (pH=2, solução aquosa de H_2SO_4	67
4.16	Efeito do OG na isoterma de ácido hexadecanóico em água (pH ~ 6) . . .	67
4.17	Efeito do OG na isoterma de ácido octadecanóico em pH=7,5 (NaHCO_3) e BaCl_2 , com concentrações idênticas ao do filme (b) (Tabela 3.1). . . .	68
4.18	Influência da temperatura nas curvas pressão versus área do ácido octadecanóico em subfase contendo OG	68
4.20	Esquema do resultado visual da placa de silício utilizada na deposição de um filme LB de ácido octadecanóico, com a incisão de um feixe de laser para a geração de calor	73
4.19	Micrografias de Fluorescência de uma monocamada de ácido octadecanóico em água, usando RBH como sonda fluorescente. Aumento de 200x . . .	74
4.21	Taxa de transferência durante a deposição LB. A linha mais escura corresponde a deposição onde houve a incidência do laser. As outras duas linhas correspondem a deposições comuns, onde não houve aquecimento localizado.	74
4.22	Microscopia óptica por reflexão da placa de silício da figura 4.20, na região onde houve a formação de anéis. Aumento de 200 x.	76
4.23	Microscopia óptica por reflexão da placa de silício da figura 4.20, na região onde houve a formação de anéis. Aumento de 400 x.	76
4.24	Micrografias de Força Atômica das 3 amostras descritas na tabela 3.1. . .	79
4.25	Cortes das micrografias mostradas na figura 3.1. Os traços nas micrografias correspondem aos cortes realizados. Cada divisão na escala das ordenadas corresponde a 0,25 nm.	80
6.1	Representação esquemática da instrumentação utilizada para obtenção de micrografias de fluorescência.	88
6.2	Representação esquemática de um microscópio de força atômica. O detector monitora a posição do laser e conseqüentemente a deflexão do cantilever. .	90
6.3	Forças de van der Waals em função da distância ponta-amostra. São indicados também as faixas de trabalho dos diferentes modos de varredura. .	91

Lista de Tabelas

2.1	Classificação dos estados bidimensionais para monocamadas, segundo Davies e Rideal ³	24
3.1	Subfases utilizadas na deposição dos filmes LB descritos na seção e utilização de laser na deposição 4.3.3.	37
4.1	Valores de difusividade térmica obtidos.	53
4.2	Rugosidades calculadas para os três filmes apresentados	81

Símbolos, Abreviaturas e Acrônimas

AFM	Microscopia de Força Atômica (do inglês <i>A</i> tomical <i>F</i> orce <i>M</i> icroscopy)
CV	C ristal v ioleta (IUPAC: Cloreto de N-(4-{bis[4-(dimetilamino)fenil]metileno}ciclohexa-2,5-dien-1-ilideno)-N-metilmetanamínio)
DMSO	D imetilsulf ó xido.
NiPc	Sal sódico da Níquel Ftalocianina Tetrasulfonada (do inglês <i>Ni</i> ckel <i>P</i> htalo c yanine)
OG	O range G (IUPAC: 7-hidróxi-8-(fenilazo)-1,3-naftalenodissulfonato de sódio)
PBD	Deflexão Fototérmica Transversa (do inglês <i>P</i> hoto t hermal <i>B</i> eam <i>D</i> eflection)
PDDA	Cloreto de p olidialildimetil a mônio
PTFE	P olitetrafluoretileno
RBH	Perclorato de r odamina B , éster H exílico.
SFE	Energia Livre de Superfície (do inglês <i>S</i> urface <i>F</i> ree <i>E</i> nergy)
TPCL	Linha de Contato entre as três fases (do inglês <i>T</i> hree- <i>P</i> hase <i>C</i> ontact <i>L</i> ine)
Laser	Amplificação de Luz por Emissão Estimulada de Radiação (do inglês <i>L</i> ight <i>A</i> mplification by <i>S</i> timulated <i>E</i> mission of <i>R</i> adiation)
LB	L angmuir- B lodgett
RMS	Valor Quadrático Médio (do inglês <i>R</i> oot <i>M</i> ean <i>S</i> quare)
ρ	Densidade
γ	Tensão Superficial ou Energia Livre de Superfície (mN/m)
κ	Difusividade Térmica
π^s	Pressão Superficial
ϵ	Coefficiente de Extinção Molar (Absortividade)
t_r	Taxa de transferência (para filmes LB)
A_L	Área da e ntre as barreiras na balança de Lanmguir
A_S	Área do Substrato
a	Área por molécula, em nm ² /molécula
θ	Sinal de lente térmica (definido pela equação 6.5)

Preâmbulo

Esta dissertação trata de uma série de experimentos sobre o aquecimento localizado de superfícies líquidas contendo surfatantes insolúveis adsorvidos, em especial o efeito das instabilidades geradas pelo aquecimento na construção de monocamadas destes surfatantes em superfícies sólidas. Este trabalho apresenta uma série de resultados de caráter exploratório, visando compreender os fenômenos envolvidos e levantar possíveis pontos para novas pesquisas.

A divisão do texto segue a apresentação clássica, com a Introdução abordando aspectos básicos dos filmes ultrafinos, com especial atenção para filmes de surfatantes em superfícies líquidas e sólidas, contextualizados pelo seu histórico e seguido de revisão bibliográfica sobre os métodos de caracterização e a fenomenologia dos sistemas. O campo de filmes insolúveis é vastíssimo, não sendo realizada uma revisão extensiva do assunto. Quando pertinente, é indicado ao leitor um artigo de revisão especializado no tópico em questão. O texto da introdução é finalizado com uma breve explicação sobre o aquecimento localizado a laser das superfícies, uma breve noção sobre técnicas fototérmicas e o efeito de movimentação de líquidos causada por gradientes de tensão superficial é também descrito.

Tanto o capítulo destinado aos métodos empregados (capítulo 3) quanto o destinado aos Resultados (capítulo 4) estão dispostos de modo seccionado, separando, assim, cada série de experimentos. Embora todos eles envolvam o aquecimento de interfaces, cada um possui peculiaridades que justificaram esta abordagem. São apresentados primeiramente os resultados sobre o aquecimento da interface sólido-líquido, sem a presença de surfatantes. No capítulo seguinte são descritos os resultados de aquecimento de superfícies líquidas contendo surfatantes. Como os lasers utilizados tinham emissão no visível, foi necessária a utilização de corantes para geração de calor, e antes dos resultados de aquecimento em si são apresentados dados sobre o efeito deste corante na monocamada. Em seção seguinte são apresentadas observações sobre a movimentação de monocamadas induzidas por aquecimento, observada por microscopia de fluorescência. Por último são mostrados os resultados do aquecimento durante a deposição de filmes LB, devidamente precedida pelo estudo da influência do corante utilizado na monocamada. Após as conclusões, são apresentados alguns apêndices com fundamentos de algumas das técnicas utilizadas.

Tiago S. Rodrigues

São Paulo, 1º de dezembro de 2006

Resumo

Rodrigues, T. S.; **Efeitos fototérmicos em filmes ultrafinos**. 2006. 97 páginas. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química (Físico-Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nesta dissertação são estudados três sistemas interfaciais, com o objetivo de observar o efeito do aquecimento localizado por laser. O primeiro sistema consistiu de filmes ultrafinos de níquel ftalocianina tetrasulfonada, com intercalantes diferentes (Zr e PDDA), analisados pela técnica fototérmica de lente térmica (LT). Foi montada uma instrumentação de LT completa, sendo a fonte excitante um laser de He-Ne de baixa potência (10 mW). Estes filmes, com diferentes números de camadas, foram imersos em solventes orgânicos e a transferência de calor na interface foi estudada através do ajuste do sinal de LT. Os dados obtidos revelaram a proporcionalidade do sinal de LT com o aumento do número de camadas e permitiram a determinação das difusividades térmicas dos solventes utilizados.

O segundo sistema consistiu de monocamadas de hexadecanol depositadas na superfície de soluções de cristal violeta (CV). A superfície destas soluções foi aquecida a laser e a transferência do calor gerado foi detectada através de uma instrumentação de deflexão fototérmica transversa (PDB). Estes experimentos foram realizados em uma balança de superfície, com uma compressão controlada da monocamada. Foi observado um aumento da transferência de calor para o ar a partir de um certo ponto da isoterma de compressão da monocamada. O mecanismo de supressão de correntes de convecção por surfatantes é indicado como provável causador deste aumento de transferência de calor.

O terceiro sistema consistiu na fabricação de filmes LB de ácido octadecanóico modificados pelo aquecimento do menisco durante a sua deposição. Uma instrumentação semelhante a empregada no segundo experimento serviu de base para estes experimentos, com o laser de excitação direcionado próximo ao substrato. Foram observadas as curvas de taxa de transferência e foram comparadas as morfologias do filme resultante deste aquecimento com filmes não aquecidos do ácido octadecanóico e do ácido octadecanóico na presença de Orange G (OG), o corante empregado para geração de calor. Nestes estudos morfológicos são apresentadas microscopias ópticas do filme, que mostram a formação de anéis no filme, provavelmente devido à evaporação da subfase. São também apresentadas imagens de microscopia de força atômica deste filme submetido a aquecimento, evidenciando o enrugamento da superfície em nível micrométrico, mostrando ser possível modificar o processo de formação de filmes através do aquecimento localizado.

Palavras-chave: Aquecimento a Laser; Filmes Langmuir-Blodgett; Formação de Padrões. Lente Térmica.

Abstract

Rodrigues, T. S.; **Photothermal effects on ultrathin films**. 2006. 97 pages. Master's Dissertation - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this dissertation three interfacial systems were examined, with the goal of observing the effect of localized laser-heating on them. The first studied system were ultrathin films of nickel tetrasulfophthalocyanine, with different compounds (Zr or PDDA), analyzed by thermal lens. A complete instrumentation of LT was mounted, being the exciting source a He-Ne laser of low power (10 mW) and low cost. These films, with different numbers of layers, had been immersed in organic solvents and the heat transfer through the interface was studied through mathematical fitting of the LT signal. The acquired data had disclosed the proportionality of the signal of LT with the increase in the number of layers and had allowed the determination of thermal diffusivities of the used solvents.

Hexadecanol monolayers on the surface of Crystal Violet (CV) aqueous solutions were the second system to be studied. The surface of these solutions was laser-heated and the heat transfer to the air was detected through a photothermal beam deflection instrumentation (PDB). These experiments have been carried out in a surface balance to provide controlled compression of the monolayer. An increase in the heat transfer to the air from a certain point of the monolayer isotherm was observed. The mechanism of suppression of surface tension-induced convection by surfactants is proposed as the probable cause of such increase.

LB films of octadecanoic acid were used in the third set of experiments, with the aim of modifying the film surface morphology by laser heating of the meniscus region during the deposition process. An instrumentation similar to the one employed in the previous experiment served as base for these experiments, with the laser of excitement pointed close to the substrate. The curves of transfer ratio had been observed and the morphologies of the laser-heated film were compared to the non-heated films of octadecanoic acid with and without Orange G (OG, dye used as auxiliary for heat generation). Optical microscopy images from the laser-heated film were obtained, showing ring formation, probably due the evaporation of subphase. Also images of atomic force microscopy of this laser-heated film are shown, evidencing the wrinkling of the surface in micrometric level when compared to similar films from non-heated films. This behaviour shows the feasibility of modification in the process of formation of LB films through localised laser-heating.

Keywords: Laser-Heating; Langmuir-Blodgett Films; Patterning; Thermal Lens; Self-assembled monolayers;

Capítulo 1

Objetivo

O objetivo desta dissertação foi o estudo da transferência de calor em interfaces contendo filmes ultrafinos. Dentre os experimentos estipulados estava a montagem da instrumentação necessária para o estudos de monocamadas na interface líquido-ar. Em especial, foi proposta a modificação da morfologia de filmes LB através do aquecimento localizado do menisco durante a deposição de filmes Langmuir-Blodgett. Dentro do escopo do estudo estava também o emprego de filmes auto-montados ultrafinos de Níquel Ftalocianina no estudo da transferência de calor de um substrato sólido para o líquido.

Capítulo 2

Introdução

2.1 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett

2.1.1 Histórico

O efeito de substâncias apolares insolúveis em água nas propriedades interfaciais é conhecido desde os primórdios da civilização. O primeiro experimento registrado na literatura científica é atribuído a Benjamin Franklin que, por volta de 1770, despejou uma pequena quantidade de óleo em um lago inglês. Este experimento tinha como objetivo observar a diminuição da quantidade de ondas presentes na superfície do lago e onde Franklin relata que houve espalhamento por uma grande área, com o filme ficando tão pouco espesso que se tornou invisível, mas ainda com o efeito “calmante” sobre as ondas na água.⁴ Os estudos continuaram no século 19, com experimentos de Shields e Aitken,⁴ focados no efeito do óleo nas ondas, tentando acalmar as águas turbulentas. Embora demonstrando alguns resultados e registrando algumas patentes, a idéia foi colocada de lado do ponto de vista prático, devido a pouca compreensão do fenômeno e as grandes quantias de dinheiro envolvidas, sem contar os efeitos ambientais de tal prática, pouco pensados à época.

Um nome importante no desenvolvimento da área é John Strutt, Lorde Rayleigh, que durante os anos em que os efeitos de atenuação de ondas eram estudados, estudava o movimento ondulatório de forma geral. Em seus estudos sobre jatos de água concluiu

que a presença de sabões insolúveis na superfície da água tinham uma grande influência no comportamento dos mesmos. Estes fatos despertaram seu interesse para superfícies líquidas, com cinco publicações lidando com o assunto. Em um deles é discutido o efeito de azeite de oliva na tensão superficial da água, onde aparecem indícios de que possivelmente haveria a formação de um filme com espessura molecular, mas Rayleigh não possuía métodos para confirmar suas medidas.⁴

Foi em 1891 que Rayleigh conseguiu um dispositivo para calcular a espessura da camada de óleo, descrito em carta pessoal de Agnes Pockels. Apesar de não pertencer a nenhuma instituição de pesquisa, Pockels desenvolveu, na cozinha de sua casa, um instrumento que ainda hoje é a base para os estudos de superfície e levantou pontos, como a limpeza da superfície, que até hoje são imprescindíveis nestes sistemas. Rayleigh enviou a carta de Pockels para publicação, juntamente com uma nota de recomendação e anos depois voltou a se interessar pelo assunto. Nestes experimentos o valor calculado para as dimensões das moléculas envolvidas são muito próximas dos valores conhecidos atualmente.

Porém quem, indiscutivelmente, contribuiu de forma decisiva para a fundamentação da área de ciência de superfícies foi Irving Langmuir. Com contribuições em diversas áreas, e um grande número de trabalhos e patentes publicados, Langmuir conseguiu relacionar uma série de conclusões dispersas e prestar atenção em uma hipótese que, apesar de sugerida por Rayleigh dezesseis anos antes, havia passado despercebida pela comunidade científica da época: a natureza monomolecular dos filmes de óleos em superfícies aquosas. Especificamente na área de filmes insolúveis, Langmuir realizou vários experimentos com monocamadas na superfície da água e aperfeiçoou o dispositivo inventado por Pockels, instalando uma barreira móvel utilizada para medir a força resultante na superfície. As dimensões obtidas em seus trabalhos foram confirmados anos depois com o advento da difração de raios-X. Dentre os experimentos realizados estava a transferência das monocamadas da superfície da água para superfície sólida, trabalho estendido por Katherine Blodgett, companheira de laboratório de Langmuir no centro de pesquisas da General Electric. Os filmes construídos pela transferência destas monocamadas para sólidos são

Figura 2.1: Representação esquemática da molécula de ácido octadecanóico (ácido esteárico)

hoje chamados de filmes de Langmuir-Blodgett (LB), em homenagem aos dois principais responsáveis pela difusão da técnica.

Apesar do imenso volume de trabalhos publicados tanto sobre filmes monomoleculares insolúveis em superfícies líquidas, conhecidos como filmes de Langmuir, quanto sobre filmes de LB, não há ainda uma total compreensão do fenômeno, sendo boa parte dos conhecimentos ainda empíricos. Parâmetros envolvidos na deposição de filmes LB, como a velocidade de deposição, devem ser determinados experimentalmente para cada sistema utilizado e a construção de filmes perfeitos ainda pode ser considerada uma arte. Nas subseções seguintes desta seção serão discutidos os princípios da formação e deposição de filmes Langmuir-Blodgett, precedidos por uma breve discussão sobre monocamadas insolúveis em superfícies líquidas, conhecidas como filmes de Langmuir.

2.1.2 Filmes de Langmuir

Todos os experimentos citados na seção anterior estudavam o comportamento de substâncias oleosas. Se examinarmos cuidadosamente a estrutura de uma molécula de ácido graxo, como o ácido octadecanóico, (figura 2.1) podemos observar a assimetria da molécula, apresentando um grupo carboxila em uma das terminações da molécula. Devido à distância da carboxila em relação a outra terminação da molécula, costuma-se representar a molécula como um conjunto de duas partes, não afetadas entre si: uma parte polar, composta pela carboxila, e uma parte apolar, composta pelo restante da cadeia carbônica. Estruturas análogas a esta são chamadas de anfifílicas, em alusão ao duplo caráter de sua estrutura.

Substâncias anfifílicas, quando colocados em contato com água, tendem a se acumular na superfície, orientando sua parte apolar para o ar e mantendo a parte polar imersa na

Figura 2.2: Acúmulo de moléculas anfifílicas na interface ar-água

água, como mostrado na figura 2.2. Este acúmulo causa a diminuição da tensão superficial do líquido em questão, sendo estas moléculas chamadas surfatantes por isso. A tensão superficial é uma propriedade característica de interfaces, proveniente do desbalanço de forças de atração intermoleculares entre a superfície e o seio da solução. Com este desbalanço, existe a tendência das moléculas se dirigirem do interior para a superfície do líquido, forçando o sistema a diminuir sua área superficial. A presença de moléculas anfifílicas com cadeias apolares diminuem as atrações intermoleculares da água, diminuindo conseqüentemente a tensão superficial. Na figura 2.2 observa-se a orientação das moléculas como descrito, além da representação pictórica usual das substâncias anfifílicas, em um desenho com uma circunferência representando a parte polar. Muitas vezes a cauda é representada somente por um traço reto, sem o zig-zag das cadeias carbônicas. Nesta figura ainda se observa o termo subfase, normalmente utilizado quando nos referimos ao líquido sobre o qual o surfatante foi depositado.

Como parte essencial na caracterização das propriedades de filmes de surfatantes insolúveis está o experimento desenvolvido por Pockels de compressão do filme por barreiras. Nos experimentos modernos, uma quantidade de surfatante é dissolvida em um solvente, e algumas gotas do mesmo são depositadas na superfície. Após a evaporação do solvente, a área disponível para uma quantidade fixa de surfatante é sucessivamente reduzida e a

mudança na tensão superficial é medida. Consagrada pelo uso, a pressão superficial é a unidade mais utilizada nestes experimentos, e é definida pela equação ??:

$$\pi^s = \gamma - \gamma_0 \quad (2.1)$$

onde π^s é a pressão superficial, γ_0 a tensão superficial do líquido puro e γ a tensão superficial medida em cada estágio da compressão. Ao gráfico obtido é dado o nome de isoterma de compressão, e o experimento é análogo a uma isoterma de pressão em função do volume. Em um dos eixos se representa a π^s medida e na outra a área por molécula a , definida como $\frac{A}{N^s}$, sendo A a área disponível e N^s o número de moléculas do surfatante. Um exemplo de uma isoterma genérica de $\pi^s \times A$ pode ser observada na figura 2.3. Nesta figura está representado uma isoterma para um surfatante genérico em água, ilustrando também os diferentes estados de agregação do filme (que assume-se ser uma monocamada) em função da compressão, segundo a classificação proposta por Harkins.⁵ Normalmente a quantidade de surfatante inicialmente colocada não é suficiente para provocar mudanças na tensão superficial da água (γ_0). Têm-se, então, as moléculas de surfatante afastadas umas das outras, com uma interação tão pequena que pode ser feita a analogia com um gás ideal, e este estado é normalmente chamado de estado gasoso. Neste estado gasoso as moléculas apresentam-se desorganizadas, não apresentando orientação proeminente. Continuando-se a compressão da monocamada, ocorre uma transição de fase, e a formação de um estado líquido acontece. Esta transição, que é normalmente atribuída a orientação das cadeias carbônicas para longe da fase aquosa, é dificilmente observado, já que a energia necessária para esta orientação é pequena e está fora da sensibilidade dos equipamentos.

A analogia do estado líquido com o estado de agregação tridimensional não é tão adequada quanto a do estado gasoso, existindo vários tipos de estados líquidos, dependendo do tipo de interação entre os monômeros da monocamada. Harkins⁵ divide o estado líquido em líquido-expandido(L_1) e líquido-condensado(L_2), apresentando ainda um estado intermediário entre ambos. É no estado líquido que se observa a formação de agregados na monocamada,⁶ chamados domínios, que se apresentam em diferentes geometrias em função das interações intermoleculares, o que explica a diversidade destes estados. Com a poste-

rior compressão da monocamada atingimos um estado onde prevalece o empacotamento ordenado das moléculas de surfatante, similar a um sólido. Neste caso a estabilidade da monocamada está ligada a possibilidade de contato entre as moléculas, visto que as forças intermoleculares que estabilizam monocamadas sólidas são de curto alcance. Substâncias onde impedimentos estéricos ocorrem tendem a exibir o estado sólido a altas pressões e dependendo da dificuldade de empacotamento, não exibi-lo. Por último, se observarmos a figura 2.3 veremos que ocorre uma inflexão na curva, e que a π^s começa a diminuir. Neste ponto ocorre o chamado colapso da monocamada, onde a interação entre as moléculas de surfatantes não é suficiente para suportar a pressão exercida. Neste ponto não existe mais um monocamada, havendo a formação de estruturas tridimensionais. A classificação de Harkins,⁵ apesar de ideal para uma rápida apresentação, é muito simplificada, e vários estudos mostram a presença de uma grande variedade de fases e transições mesmo em monocamadas formados por compostos simples, como ácidos graxos. Uma descrição detalhada sobre o assunto pode ser encontrada no artigo de Kaganer e colaboradores.⁷ O principal parâmetro utilizado para a diferenciação entre os estados da monocamada é a compressibilidade, c , definido pela equação 2.2 e seu recíproco, c^{-1} , chamado de módulo de compressibilidade. Segundo Davies e Rideal³ pode-se inclusive classificar os estados de acordo com seus módulos de compressibilidade, sendo maior o valor quanto mais condensado o filme. Na tabela 2.1 estão as faixas de módulos de compressibilidade apresentadas por Davies e Rideal.

$$c = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \pi^s} \right)_{T,P,n_i} \quad (2.2)$$

Tabela 2.1: Classificação dos estados bidimensionais para monocamadas, segundo Davies e Rideal³

Monocamada	$c^{-1}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
Superfície Limpa	0
Gasoso	0,0 - 12,0
Líquido Expandido	12,5 - 49,9
Intermediário	50,0 - 99,9
Líquido Condensado	100,0 - 249,9
Sólido	$> 249,9$

Figura 2.3: Representação Esquemática de uma isoterma $\pi^s \times A$.

Como citado anteriormente, as monocamadas se agregam em fases distintas em função da compressão exercida. A temperatura também exerce uma grande influência nos estados de agregação da monocamada. Na figura 2.4 está representado um diagrama de fases genérico, baseado nos trabalhos de Overbeck e Möbius¹ e Bibo et al.⁸ Nestes trabalhos, mais recentes, observa-se uma quantidade maior de estados de agregação, resultado de pesquisas realizadas com técnicas de microscopia, em especial microscopia por ângulo de Brewster, de fluorescência e espalhamento de raio-X. Estes estados diferem na orientação espacial das moléculas, com a existência de mesofases similares as de cristais líquidos. Como pode ser observado no gráfico, quanto maior a temperatura, mais expandida é a fase.

Figura 2.4:

Diagrama de fases simplificado para monocamadas de ácidos graxos em água.^{1,8} A área sombreada em cinza corresponde a fase sólida segundo Harkins,⁵ a área hachurada com as fases L_2, L_2', L_2'' corresponde ao estado líquido-condensado, a fase L_1 a fase líquido-expandida e G ao estado gasoso. CS = Sólido Cristalino, S = Sólido, LS = Sólido Líquido, L_x = Líquido e G = Gasoso.

2.1.3 Filmes de Langmuir do Ácido Octadecanóico

Os ácidos graxos de cadeia longa são há muito conhecidos, sendo componentes importantes nos seres vivos. Seu uso como surfatante remonta tempos ancestrais. Não é de se estranhar, portanto, que tenham sido os primeiros compostos a serem estudados na formação de filmes insolúveis, como já citado na subseção 2.1.1. O ácido octadecanóico, conhecido como esteárico, foi utilizado nos trabalhos pioneiros de Langmuir e Blodgett e desde então extensivamente estudados, com uma série de dados na literatura a respeito dos mesmos. Os filmes LB são relativamente bem conhecidos e são inclusive utilizados na formação de filmes de moléculas mais complicadas,⁴ ora como agente diluidor da monocamada ora como camada precursora.

O ácido esteárico é um sólido branco, com ponto de fusão de 70 °C e com fórmula molecular $C_{18}H_{36}O_2$ e massa molecular de 284,47 g/mol. . A molécula de ácido octadecanóico está representada pictóricamente na figura 2.1, mostrando o grupo carboxila em uma das extremidades e uma cadeia carbônica com 17 átomos na outra extremidade. Na figura 2.5 estão representadas uma série de isotermas de ácido octadecanóico, mostrando a variação das características da isoterma com o pH da subfase, com a presença de íons

simples, como o Na^+ e o K^+ e com a força iônica do meio.

As curvas $\pi^s \times A$ do ácido octadecanóico não-ionizado não são afetadas pela presença de íons na subfase, como pode ser observado comparando-se os gráficos A e B da figura 2.5. Observando-se a curva para $pH = 2,1$ em ambas as curvas, percebe-se que o aumento de 0,9 na força iônica não produz mudança na monocamada. A adição de potássio provoca o mesmo efeito, como mostrado nos gráficos C e D da figura 2.5. Mesmo íons divalentes, como Cu^{+2} , que possuem efeito acentuado nas isotermas de ácidos graxos ionizados, não apresentam efeitos em isotermas de ácidos graxos não ionizados.⁹

Os sais de ácidos graxos com metais alcalinos tendem a ser solúveis em água.² Quando é necessária a formação de monocamadas estáveis, como por exemplo para a formação de filmes LB, passa a ser necessária a adição de íons e metais alcalino-terrosos (bário, por exemplo) na subfase, diminuindo, assim, sua solubilidade. A qualidade dos filmes LB é bastante dependente do contra-íon utilizado,⁴ o que indica o papel destes cátions na estrutura do filme.

Como pode ser visto na figura 2.5, as isotermas do ácido octadecanóico são bastante afetadas pelo pH da subfase, devido à ionização do grupo carboxila. A determinação do grau de ionização do ácido na monocamada pode ser realizada por diversos métodos, como potencial de superfície,¹¹ variação da pressão de colapso¹² e geração de segundo harmônico,¹³ com valores de aproximadamente $5,7 \pm 0,2$.¹³ Este valor está um pouco acima do valor encontrado na literatura que está por volta de 4,8.² Os pKas aparentes das monocamadas podem ainda ser alterados na presença de cátions metálicos,⁴ e como ressaltado por Tomoiaia-Cotisel et al.,¹² são também dependentes da π^s , já que a proximidade dos grupos tendem a modificar as propriedades da monocamada.

No caso específico do ácido octadecanóico, temos quatro estados de agregação na faixa de 10 °C até 60 °C, como mostrado na figura 2.6, segundo dados experimentais de Overbeck e Möbius.¹

Figura 2.5:

Curvas de $\pi^s \times a$ para o ácido octadecanóico em diferentes condições¹⁰ Em todos os gráficos estão apresentados os dados da compressão em função do pH. Neles as curvas inferiores representam o menor pH, enquanto que as superiores representam o maior pH. A diferença entre as isotermas corresponde ao íon presente na subfase e a força iônica: (A) Na^+ e 0,1; (B) Na^+ e 1,0; (C) K^+ e 0,1; (D) K^+ e 1,0; Os autores¹⁰ utilizaram tampão bicarbonato-carbonato para os pHs $\geq 9,0$.

Figura 2.6: Diagrama de Fases para o Ácido Octadecanóico, segundo Overbeck.¹ Os estados descritos correspondem aos da figura 2.4. O estado L3 representado nesta figura é um estado líquido intermediário encontrado por Overbeck.¹

2.2 Filmes Automontados

Até meados de 1980, a única opção disponível para a fabricação de filmes ultrafinos monomoleculares era técnica de LB. Nessa década foi desenvolvida a técnica de auto-montagem,^{14,15} que se baseia na formação espontânea de um filme monomolecular pela imersão de um substrato apropriado em uma solução da substância desejada para a construção do filme. Para a obtenção dos filmes auto-montados utiliza-se normalmente superfícies de óxidos inorgânicos, como por exemplo a sílica, cuja superfície pode ser modificada de acordo com as propriedades químicas do composto a ser depositado.

Em 1988, Mallouk e colaboradores¹⁶ publicaram uma série de trabalhos que estendia o método inicial de auto-montagem, o qual era limitado a algumas classes de compostos. Este método é baseado na forte interação entre metais tetravalentes (usualmente zircônio) e fosfatos ou fosfonatos orgânicos. As principais características dos filmes formados por este método são sua estabilidade térmica e resistência a solventes orgânicos. Outros métodos têm sido desenvolvidos para a formação de filmes auto-montados, como os que envolvem interações eletrostáticas entre polieletrólitos e vidro.¹⁷ Modificações nestes

Figura 2.7: Diagrama de Jablonski simplificado.

métodos permitem a extensão desta técnica para a imobilização de moléculas de corantes em multi-camadas.¹⁸

2.3 Aquecimento Localizado de Superfícies a Laser

A interação de luz com a matéria dá origem a uma série de eventos. Na figura 2.7 está representado o diagrama conhecido como diagrama de Jablonski, onde normalmente se resumem os processos fotofísicos que ocorrem quando a luz interage com a matéria. Neste diagrama, as setas contínuas representam processos que emitem algum tipo de luz, como a fluorescência e a fosforescência. Já os representados pelas setas onduladas ilustram os chamados processos não-radiativos. Por não-radiativos compreendem-se os processos que, ao devolver a energia recebida na forma de luz, o fazem na forma de calor. O calor gerado pela absorção de luz está diretamente relacionado com a absorbância da amostra, descontando-se os fótons utilizados em outros processos fotofísicos, como fluorescência, cruzamento intersistemas, espalhamento Raman e reações fotoquímicas.

Estes efeitos não-radiativos, combinados com as propriedades da luz laser, deram origem a uma série de aplicações industriais,^{19,20} como a solda, corte e perfuração a laser, difusão de dopantes em semicondutores e na gravação de informações. Na área analítica este efeito é utilizado em uma variedade de técnicas, chamadas de forma geral de fototer-

mia,²¹ onde a sensibilidade de detecção dos analitos é aumentada em relação às técnicas espectrofotométricas convencionais. Em todas estas aplicações a grande vantagem da utilização de lasers é devida a sua coerência espacial e a possibilidade de concentrar grandes quantidades de luz em áreas extremamente pequenas.

O perfil de intensidade dos lasers varia dependendo do tipo utilizado, sendo o mais utilizado em áreas que necessitam modelagem o laser que opera no chamado modo TEM_{00} , com perfil gaussiano de intensidade. Se tomarmos que a intensidade I está relacionada com o campo elétrico U através da seguinte relação:

$$I(x, y, z) = |U(x, y, z)|^2 \quad (2.3)$$

Podemos escrever que o perfil de intensidades para um laser operando no modo TEM_{00} com a relação:

$$I(x, y, z) = \frac{2P}{\pi\omega^2(z)} e^{\left\{ \frac{-2(x^2+y^2)}{\omega^2(z)} \right\}} \quad (2.4)$$

onde P é a potência total do laser, z é a direção de propagação do feixe de laser, x e y são perpendiculares ao eixo de propagação e $\omega(z)$ é o diâmetro do feixe, que é praticamente constante para feixes não focados. Para feixes focados por lentes $\omega(z)$ pode ser obtido segundo a equação:

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right] \quad (2.5)$$

com $z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}$, chamado de distância confocal ou de Rayleigh. O diâmetro do feixe no foco é representado por ω_0 . Esta equação tem boa validade nas proximidades do foco da lente ou para feixes não focados que apresentam pouca divergência.

Uma das técnicas fototérmicas mais difundidas é a técnica de lente térmica. Esta técnica consiste no monitoramento do gradiente de índice de refração gerado por uma variação na temperatura do meio após a absorção de um feixe de laser Gaussiano. A variação de temperatura é causada pela liberação de calor em função do decaimento não-radiativo de uma sonda absorvedora. O gradiente de índice de refração formado na

amostra funciona como uma lente, focando ou defocando o feixe que a atravessa. O sinal observado é um transiente que corresponde à variação da intensidade no centro do feixe do laser após atravessar a lente térmica formada na amostra. A técnica de LT é comumente utilizada para a determinação de propriedades da amostra como a absorbância (A), a variação do índice de refração com a temperatura ($\frac{dn}{dT}$) e a difusividade térmica (κ).

O sinal de LT é obtido se observando a variação de intensidade no centro do feixe de laser. Este sinal varia com a distância no eixo de propagação do feixe (Z) e o máximo sinal de LT é determinado através de uma varredura z, onde as intensidades dos sinais são medidas ao longo do eixo de propagação. O principal modelo de lente térmica disponível é o aberrante.²²

Uma outra técnica fototérmica é a técnica de deflexão fototérmica transversal (PBD, do inglês *photothermal beam deflection*). Nesta técnica, a amostra também é excitada por um feixe de laser, porém o feixe de laser de monitoramento passa acima da região aquecida. Quando o feixe passa pela região adjacente aquela aquecida, ele sente o calor que foi transferido através da mudança no $\frac{dn}{dT}$, defletindo o laser de monitoramento.

Esta técnica tem sido aplicada com sucesso na medição da transferência de calor em líquidos²³ e na obtenção de espectros vibracionais de moléculas depositadas em superfícies sólidas.²⁴ Entretanto não há registros na literatura do uso da PDB no estudo de monocamadas em superfícies líquidas.

2.4 A movimentação de interfaces induzida por gradientes de tensão superficial: Efeito Marangoni induzido por Temperatura e por Concentração.

Sendo resultado do desbalanço das forças intermoleculares de um líquido, a tensão superficial é uma propriedade bastante afetada pela agitação molecular. Normalmente a tensão superficial diminui com a temperatura, já que as moléculas tendem a se afastar e há menos interação entre elas. Na figura 2.8 observamos a variação de tensão superficial (γ) da água em função da temperatura (T)², onde podemos obter o coeficiente $\frac{d\gamma}{dT}$

presente em diversas equações. Além disto, a presença de substâncias de caráter apolar também gera modificações na tensão superficial. Estas variações, quando não acontecem de maneira uniforme, geram gradientes de tensão superficial na interface. Com isso, acaba acontecendo uma movimentação da superfície, pois parte do líquido está submetido a uma tensão maior do que a outra.

A movimentação de líquidos causada por gradientes de tensão superficial pode ser observada também no fenômeno conhecido como “lágrimas de vinho”,²⁵ caracterizada pela formação de gotas na parede de copos com bebidas de alta graduação alcoólica. Estas soluções apresentam tensão superficial menor que a da água devido à presença de etanol na composição. Com a formação de um filme fino de líquido na parede do copo, há uma evaporação preferencial do etanol e um conseqüente aumento na tensão superficial da solução. Parte do líquido adjacente é então drenado para a parede do copo, acumulando-se na forma de gotas, que coalescem e voltam para a solução. Os fenômenos de movimentação de líquidos por diferença de temperatura e de concentração são também conhecidos por efeitos MARANGONI,²⁶ e possuem implicações em vários processos industriais, como os de solda a *laser*.²⁷

Uma das formas de produção controlada de efeitos MARANGONI é a utilização de *lasers*, presentes na movimentação de gotas em superfícies sólidas²⁸ e na geração de ondas capilares na superfície de líquidos.²⁹

Figura 2.8: Variação da tensão superficial da água em função da temperatura.²

2.5 A utilização do aquecimento localizado na deposição de filmes LB e correlatos

Apesar de existirem métodos para a moldagem de estruturas através do aquecimento localizado, como na moldagem de hidrogéis fabricados a partir da técnica de sol-gel³⁰ e na modificação das propriedades magnéticas do substrato,³¹ nenhum trabalho até o momento descreve a indução por *laser* de efeitos MARANGONI para a formação de padrões em filmes ultrafinos. Existem exemplos na literatura de manipulação de microestruturas em monocamadas na interface líquido-ar através de aquecimento localizado,³² porém não está relatada a sua transferência para substratos sólidos. Além disso, este artigo³² mostra uma abordagem de manipulação uma a uma das estruturas, e não a produção de instabilidades que formem estruturas em larga escala.

Alguns trabalhos na literatura mostram a formação de estruturas em larga escala em filmes LB,^{33,34} através da retirada rápida do substrato da subfase. Os padrões formados são listras paralelas, que se repetem por centímetros. Um destes trabalhos mostra inclusive que um leve aquecimento localizado pode alterar a direção das listras.³³ Apesar destes trabalhos, o mecanismo de formação destas listras não está totalmente elucidado, acreditando-se na formação de instabilidades mecânicas devido à alta velocidade de retirada do substrato. Através da geração de ondas capilares podem ser criadas instabilidades semelhantes às que levam ao aparecimento de canais em filmes LB,^{33,34} mostrando ser promissora a idéia de controlar estes efeitos na moldagem de filmes ultrafinos. Em um dos trabalhos publicados nos últimos anos,³⁵ Os autores do artigo citam brevemente a utilização de um laser de baixa potência para modificar a temperatura localmente e modificar os padrões envolvidos. Embora este experimento não tenha sido foco do trabalho, isto mostra que a modificação de filmes, especialmente LB, pelo aquecimento localizado, tem um futuro promissor.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Estudos realizados na balança de superfície

3.1.1 Reagentes

Na preparação de todas as subfases nos estudos na balança de superfície foi utilizada água ultrapura proveniente de um sistema de purificação de água. A resistividade da água utilizada foi sempre igual a $17,1 \text{ } M\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Todas as soluções de surfatantes utilizadas foram preparadas com clorofórmio (Synth) e armazenadas em geladeira entre os experimentos. Os ácidos graxos foram utilizados como recebidos e as isotermas obtidas não apresentaram discordância das disponíveis na literatura.³⁶ Foram utilizados ácido hexadecanóico (PA, Aldrich) e ácido octadecanóico (PA, Synth). Nos experimentos de deposição LB foram utilizadas soluções com concentração de $(1,8 \pm 0,1) \text{ mg/mL}$. Nos outros experimentos foram empregadas soluções com concentrações de $(1,0 \pm 0,1) \text{ mg/mL}$.

3.1.2 A Balança de Superfície

A balança de superfície KSV 5000 (KSV instruments) controlada por computador foi utilizada em todos os experimentos com filmes de Langmuir e LB. Um diagrama esquemático pode ser visto na figura 3.1. A balança é constituída de uma cuba de politetrafluoretileno (PTFE), termostatizada, onde se coloca o líquido utilizado como subfase. As barreiras, utilizadas na compressão da superfície, são fabricadas em polioximetileno

(Delrin) e sua direção de compressão está indicada na figura 3.1. O equipamento possui uma placa de Wilhelmy acoplada a uma balança eletromecânica como sensor para a determinação da π^s . Todos os experimentos onde a temperatura não é mencionada foram realizados a $(20 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$, com controle de temperatura através de um banho criostático (Optotherm). A balança de superfície está acondicionada em uma sala limpa classe 1000, com sistema de circulação e filtração de ar, ante-sala para troca de roupas e uma sala para preparo de amostras isolada do restante do laboratório. A temperatura dentro da sala limpa foi mantida através de um sistema de ar condicionado.

Figura 3.1: Diagrama esquemático de uma balança de superfície

3.1.3 Filmes de Langmuir

Todos os experimentos foram realizados a velocidade constante de compressão, e como subfase foi utilizada água ultrapura. Antes de todos os experimentos as barreiras foram limpas com clorofórmio e água, para a retirada de possíveis impurezas advindas do ar. As barreiras eram, então, colocadas em suas posições e o líquido utilizado como subfase era colocado dentro da cuba, até completar totalmente o recipiente. Em todos os experimentos foi colocado um excesso de água, de modo que a superfície ficasse um pouco acima do topo da cuba. Para garantir a ausência de impurezas, a placa foi aquecida em um bico de

Figura 3.2: Fórmula Estrutural do Orange G. O contra-íon do composto utilizado foi o sódio. Massa Molar = 452,38 g/mol.

Bunsen antes de cada experimento. Esta era, então, imersa na subfase e depois emergida até que apenas 1/3 da placa estivesse submerso.

A superfície da subfase foi limpa através da compressão das barreiras sem a monocamada. A sujeira presente na água era então retirada por aspiração com uma ponteira de micropipeta de 1mL, conectada à mangueira acoplada a uma trompa de vácuo. Este procedimento foi repetido várias vezes antes de cada experimento, até não ser verificado mudança substancial na tensão superficial em função da compressão ($\pi^s = 0$). Para a deposição da monocamada na superfície aquosa foi utilizada uma micro-seringa (Hamilton) de 100 μL , e em todos os experimentos foram realizados pela deposição de 40 μL da solução do surfatante utilizado em clorofórmio na superfície da subfase.

3.1.4 Filmes de Langmuir-Blodgett

A deposição dos filmes LB foi realizada seguindo o mesmo procedimento dos filmes de Langmuir (subseção 3.1.3). Os parâmetros específicos da deposição LB foram os seguintes: velocidades de compressão (antes e durante a deposição) de 2 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. A velocidade de compressão utilizada foi de 1 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e as deposições foram realizadas com π^s constante e com valor igual 30 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Em todas as deposições foram adicionados 40 μL de solução de ácido octadecanóico. Na tabela 3.1 estão descritas as condições de preparo dos filmes cujas micrografias são mostradas nas subseções 4.3.3.1 e 4.3.3.2.

Com o objetivo de gerar calor durante a deposição de uma parte dos filmes, o corante Orange G (OG) (figura 3.2) foi dissolvido na subfase. As concentrações utilizadas em cada deposição estão representadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Subfases utilizadas na deposição dos filmes LB descritos na seção e utilização de laser na deposição 4.3.3.

Filme	Concentrações / $10^{-2}\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			Aquecimento a laser
	$\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NaHCO_3	OG	
(a)	4,5	0,9	0	NÃO
(b)	5,0	1,2	9,8	NÃO
(c)	5,0	1,2	9,8	SIM

3.2 O efeito do laser em monocamadas: Experimentos de Deflexão Fototérmica Transversa (PDB).

3.2.1 Instrumentação

A instrumentação utilizada nos experimentos de deflexão fototérmica consistiu de um laser de excitação (Nd:YAG, Uniphase, contínuo, 532 nm, 50 mW), modulado por um obturador (Uniblitz) em intervalos de 5 s para exposição e bloqueio. A contagem do tempo iniciou-se com a abertura do obturador. O feixe incidiu perpendicularmente na superfície, tendo sido focado por uma lente convergente com distância focal de 5 cm. Um laser de monitoração (He-Ne, Oriel Instruments, 632.8, 10 mW), focado ($f = 20$ cm), foi propagado o mais próximo possível da superfície da solução. A instrumentação foi alinhada de modo que os feixes se interceptassem em seus respectivos pontos focais. O feixe de monitoração foi direcionado para um detector de posição (Hamamatsu) e os sinais elétricos convertidos por um conversor analógico/digital e armazenados em um computador pessoal. Neste detector, o sinal é proporcional ao deslocamento do laser e quanto maior o deslocamento do laser em relação à posição inicial, maior o módulo da tensão fornecida a placa. O sinal da tensão é dado pelo sentido do deslocamento. O esquema desta instrumentação está esquematizado nas figuras 3.3 e 3.4.

Os experimentos foram realizados na balança de superfície (KSV 5000)(subseção 3.1.2), com o laser de monitoração dentro da sala limpa. A outra parte da instrumentação

ficou localizada no exterior da sala (Figura 3.3). O laser de prova foi montado em uma plataforma xy micrométrica e posicionado dentro da sala, ao lado da cuba. Usando somente um espelho, o laser de prova foi propagado próximo a superfície e direcionado através de um orifício na parede da sala até atingir o detector de posição localizado fora da sala. Na direção oposta, o laser de excitação foi direcionado do exterior para o interior da sala por uma segunda abertura na parede. Após refletir em um espelho colocado acima da cuba, o feixe foi focado na superfície da solução a uma distância de 6 cm da placa de Wilhelm.

A circulação de ar dentro da sala foi desligada durante a aquisição dos dados para minimizar os ruídos nos sinais obtidos. Todos os experimentos foram realizados na temperatura ambiente. Antes dos experimentos de PDB na balança de superfície foram obtidas duas isotermas de hexadecanol em água pura para verificar influências dos orifícios na parede da sala limpa. Nenhuma mudança significativa foi observada com os orifícios abertos ou fechados, tendo sido a área mínima por molécula de $0,2 \text{ nm}^2$ para as duas condições.³⁶

Figura 3.3: Esquema representando a instrumentação utilizada nos estudos dentro da sala limpa (visão superior).

Figura 3.4: Esquema representando a instrumentação utilizada nos estudos dentro da sala limpa (visão lateral).

3.2.2 Reagentes

Monocamadas de hexadecanol (Aldrich) foram depositadas na superfície das soluções com o auxílio de uma microseringa (solução em clorofórmio). Como sonda para geração de calor foi utilizado Cristal Violeta (CV, Aldrich, figura 3.5), dissolvidas na subfase (experimentos da seção 4.2.2) em concentração de $3,6 \cdot 10^{-2}$ g/L. As absorbâncias em 532 nm da subfase foram medidas espectrofotometricamente (Espectrofotômetro Shimadzu) e seu valor em cubetas com caminho óptico de 0,2 mm foi de 0,38.

Figura 3.5: Fórmula Estrutural do CV.

3.3 Instrumentação para Incisão do laser durante a deposição de filmes LB

Nos experimentos de geração localizada de calor por laser durante a deposição foi utilizado um laser de Ar^+ , operando em modo *multiline*, com tempo de exposição controlado por obturador (Uniblitz). A faixa espectral do laser utilizado abrange a região de 500 ± 50 nm, com potência máxima de 7 W, regulável através da tensão aplicada na cavidade do laser. Nos experimentos durante a deposição foi utilizada a potência de 2,5 W. Esta potência corresponde ao valor medido na saída do laser, sendo o valor que atinge a amostra menor, devido às perdas na propagação com espelhos. Para a irradiação da amostra o laser foi propagado até a parede da sala limpa, penetrando nesta por um orifício. Foi utilizado um espelho especial para a potência do laser, evitando efeitos fototérmicos no próprio espelho. Já dentro da sala limpa, o laser foi refletido por um espelho, de modo a atingir o menisco formado pela placa imersa na subfase, como mostrado na figura 3.6. O laser inicialmente estava bloqueado e foi acionado juntamente com a deposição LB. O laser incidiu no menisco durante todo o processo de deposição sem ter sido focado por lente. No experimento da seção 4.2.2 a potência do laser foi inicialmente ajustada para 1 W. No ponto indicado no gráfico da figura 4.21 como aumento da potência o laser foi ajustado para 4W.

Figura 3.6: Representação da posição de incidência do feixe de laser durante a deposição LB.

3.4 Microscopia de Fluorescência

3.4.1 Instrumentação

Nos estudos por microscopia de fluorescência foi utilizado um microscópio invertido de fluorescência, modelo Eclipse TS 100 (Nikon). O filtro de excitação utilizado nos experimentos permitiu a passagem de radiação na região de 500 nm e o de emissão bloqueava toda radiação com comprimento de onda menor que 540 nm. Para os estudos de microscopia de fluorescência em monocamadas na interface líquido-gás, foi necessária a utilização de uma cuba especial. A cuba consistiu de duas peças de PTFE, rosqueáveis uma na outra. Entre estas duas placas foi colocada uma placa de quartzo, devidamente vedado por um o-ring de borracha. Ao serem rosqueadas as peças de PTFE resultaram em um recipiente cilíndrico de fundo transparente. O recipiente foi preenchido com a subfase a ser utilizada e o surfatante depositado na superfície. Um esquema da cuba utilizada está representado na figura 3.7.

Nos experimentos de visualização do aquecimento a laser da monocamada o laser incidiu com inclinações entre 30° e 45°, devido à geometria do microscópio, como representado na figura 3.8(a). Em um dos experimentos (seção 4.3.2) foi utilizada uma lamínula de vidro (Corning) de $20 \times 20 \times 0,1 \text{ mm}^3$, previamente lavada com solução piranha (figura 3.8(a)).

3.4.2 Reagentes

Como sonda fluorescente foi utilizada o éster hexílico da Rodamina B (RBH, perclorato de rodamina B, éster hexílico, 3.9, Molecular Probes). A sonda, inicialmente dissolvida em DMSO, foi diluída na solução do ácido octadecanóico em clorofórmio na concentração de 1% .

Figura 3.7: Cuba utilizada para os estudos de fluorescência de monocamadas.

Figura 3.8: Esquema da incidência do laser na cuba utilizada para microscopia de fluorescência.

Figura 3.9: Fórmula Estrutural da RBH

3.5 Microscopia de Força Atômica

Nos estudos de microscopia de força atômica foi utilizado um microscópio de força atômica NanoScope Multimode IIIA (Digital Instruments, atual Veeco). Estes experimentos foram realizados no Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (Adquirido no processo FAPESP nº 95/5651-0). Foi utilizado modo intermitente de operação e as amostras medidas no ar, a temperatura ambiente. Foram utilizados cantilevers de silício com pontas de nitreto de silício, com raio nominal de 50 nm e frequência de ressonância nominal de aproximadamente 315 kHz. Em todas as imagens obtidas foi utilizada a resolução de 512×512 pixels, com as áreas medidas indicadas nas figuras presentes na dissertação. Quando necessário, o processamento da imagem foi realizado no próprio software da Digital Instruments fornecido com o aparelho, assim como o cálculo de rugosidade (RMS).

3.6 Geração de Calor na interface sólido-líquido.

3.6.1 Instrumentação

Foi utilizada uma instrumentação de feixe único de lente térmica, representada esquematicamente na figura 3.10, montada no próprio laboratório. Um laser de He-Ne (10 mW, contínuo, Oriel Instruments) foi instalado em uma mesa óptica, modulado por um obturador (Uniblitz) e focado na amostra por uma lente convergente ($f = 10$ cm). Os sinais foram adquiridos ora por um osciloscópio, ora por uma placa conversora analógico-digital acoplada a um computador. Como suporte da amostra foi utilizada uma cubeta

preenchida com o solvente desejado, posicionado obliquamente como mostrado na figura 3.11. Os experimentos de varredura Z foram realizados movendo-se a cubeta ao longo do eixo de propagação do feixe e adquirindo o sinal a cada ponto. A partir desta varredura obteve-se o ponto de máximo sinal, onde foram adquiridos os sinais para o cálculo da difusividade térmica. No ajuste dos dados foi utilizado o modelo aberrante de lente térmica.²²

Figura 3.10: Esquema da instrumentação fototérmica utilizada.

Figura 3.11:

Disposição da placa dentro da cubeta com solvente. (a) experimentos com a placa inclinada; (b) experimentos com a placa encostada na parede da cubeta.

3.6.2 Amostras

3.6.2.1 Substrato e Corante

Em todos os experimentos foram utilizadas como substrato placas de vidro BK7 com dimensões de 30 mm×7,5 mm×1 mm . Estas placas foram previamente lavadas com solução piranha (H_2SO_4 concentrado : H_2O_2 30%, 7 : 3) por 30 minutos e extensivamente lavadas com água milliQ[®]. A lavagem foi realizada antes da deposição, evitando o armazenamento das placas lavadas. Como corante foi utilizado em todos os experimentos o sal sódico da Níquel ftalocianina tetrasulfonada (NiPc). A NiPc foi escolhida por não apresentar fluorescência e gerar calor quando absorve luz.

3.6.2.2 Filmes de NiPC/PDDA

Uma parte dos substratos foi recoberta por um filme do corante com um polieletrólito positivamente carregado, o cloreto de polidialildimetilamônio (PDDA). O PDDA utilizado (Aldrich) encontrava-se com solução aquosa 20% em massa e possuía massa molecular (MW) entre 100 000 D e 200 000 D. Para obtenção dos filmes com PDDA, os substratos foram imersos em uma solução aquosa de 10^{-3}mol L^{-1} de PDDA por 10 minutos, lavados exhaustivamente com água Milli-Q[®] , imersos por 10 minutos em uma solução aquosa de NiPc 10^{-3}mol L^{-1} e novamente lavados extensivamente com água Milli-Q[®]. O processo foi repetido o número de vezes necessárias para que fossem obtidos a quantidade de camadas indicadas. Este processo é similar ao presente na literatura,¹⁸ com diferenças apenas no tempo de imersão. Todas as deposições foram realizadas a temperatura ambiente. Na figura 3.12 está desenhada uma representação da estrutura lamelar resultante deste método de fabricação de filmes.

Figura 3.12: Esquema de um filme NiPC/PDDA.

3.6.2.3 Filmes de Zr/NiPc

Para a deposição dos filmes de Zr/NiPc o substrato foi silanizado segundo método descrito na literatura³⁷ com 3-aminopropiltrietóxisilano (Aldrich). Esta silanização promove a formação de uma superfície modificada com grupos $-NH_2$. O substrato aminado foi imerso posteriormente por 15 minutos em uma solução 0,2 mol/L de $POCl_3$ e 0,2 mol/L de colidina em acetonitrila, com objetivo de fosforilar o substrato, formando terminações $-PO_3$ na superfície.³⁸ Após a fosforilação o substrato foi lavado com acetonitrila, depois lavado exaustivamente com água, e imerso numa solução 10^{-2} mol L^{-1} de cloreto de zirconila ($ZrOCl_2$) por 10 minutos.³⁸ Após lavagem, a placa retirada do cloreto de zirconila foi imersa em uma solução 10^{-3} mol L^{-1} de NiPc por 10 minutos. Com isso foi construído uma primeira camada do filme, com estrutura $-PO_3/Zr/NiPc$. A interação dos grupos sulfonato da NiPc interagem com o Zircônio, estabilizando a estrutura. Para a construção de novas camadas a placa foi reimersa, após lavagem, na solução de cloreto de zirconila e o processo repetiu-se o número necessário de vezes, formando camada Zr/NiPc. O número de camadas foi acompanhado através da absorção no visível da NiPc, com espectros adquiridos em um espectrofotômetro modelo U2000 (Hitachi), com ar como meio circundante. Com exceção da silanização, todas as outras deposições foram realizadas a temperatura ambiente. Um esquema representando estas estruturas é mostrado na figura 3.13.

Figura 3.13: Esquema de um filme de Zr/NiPc.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Experimentos de transferência de calor na interface sólido-líquido: Lente térmica de filmes automontados de NiPC imersos em solventes

4.1.1 Geração de Calor na interface sólido-líquido: Experimentos de lente térmica em filmes finos imersos em solvente orgânicos

4.1.1.1 Filmes finos de NiPc

Os espectros de absorção do filme de PDDA-NiPC utilizados nos experimentos de Lente Térmica estão representados na figura 4.1. Cada espectro representado na figura corresponde a duas camadas uma camada de cada lado do substrato de vidro BK7, sendo o espectro mais intenso correspondente a 6 camadas de ftalocianina em cada lado. Devido a pouca quantidade de material presente nestes filmes, percebe-se a absorbância extremamente baixa dos mesmos pela forma dos espectros, já no limite de detecção do aparelho, o que causa os saltos discretos nas absorbâncias. Apesar disto é possível identificar estes filmes como sendo de NiPc, devido a semelhança entre os espectros apresentados aqui e os disponíveis na literatura para NiPc em solução³⁹ e em fase sólida.⁴⁰ O espectro de ab-

sorção no visível da NiPc possui uma característica peculiar: a intensidade dos dois picos presentes na banda Q (presente na região de 580 - 700 nm) varia conforme o grau de agregação da NiPc.³⁹ Apesar da baixa absorção podemos observar estes dois picos na banda apresentada na figura 4.1. Podemos reparar que a intensidade no pico referente a forma agregada é ligeiramente maior que a do pico com menor λ . Apesar de no estado sólido o pico em 680 nm estar presente, seria esperado uma prevalência do pico em 640 nm, devido ao estado agregado de uma monocamada. Filmes alternados de NiPc/PDDA descritos na literatura¹⁸ e realizados por um método similar ao utilizado neste experimento mostram exatamente o mesmo comportamento, mesmo para filmes com 27 camadas em cada lado do substrato.

Foi também realizado experimentos para verificar a possível dissolução do filme nos solventes orgânicos que seriam utilizados, de modo a garantir que o sinal obtido fosse proveniente da placa. Fato este que foi constatado conforme exemplificado na figura 4.2, onde é mostrado o espectro de uma placa de PDDA/NiPc após 13 horas de imersão em água Milli-Q e após uma hora em CCl_4 . Observa-se que após a imersão em água há uma diminuição na absorbância do filme na banda da esquerda, atribuída a forma monomérica. O ocorrido pode ser devido ao desprendimento da última camada, ou a um rearranjo das moléculas dentro do filme, sendo esta última hipótese a mais provável. Após a imersão em CCl_4 não houve mudança no espectro. Apesar desses resultados, sempre após a aquisição de um sinal de LT, a placa com o filme era retirada da solução para se certificar que parte do filme não havia dissolvido.

4.1.1.2 Varredura Z de filmes de NiPc imersos em solventes orgânicos.

Na figura 4.3 está representada uma varredura Z para uma solução aquosa de NiPc, realizada para verificar as condições da instrumentação montada. Observa-se na figura uma pequena assimetria na curva, que teoricamente deveria ter sinais de mesma intensi-

Figura 4.1: Espectro de absorção no visível de um filme de PDDA-NiPC com número crescente de camadas.

Figura 4.2:
Absorção no visível de um filme de PDDA-NiPc com 5 camadas em diversos solventes. Em preto está representado o espectro logo após o preparo, em vermelho após 13 horas imerso em água milliQ. Em azul o mesmo filme após 1 hora de imersão em CCl_4 .

dade em posições simétricas. Tal assimetria provém do alinhamento da instrumentação, que pode ter contribuído como fator de erro.

Na figura 4.4 está apresentado uma varredura Z de uma filme de PDDA-NiPc imerso em CCl_4 . Pode ser observado que esta varredura possui perfil idêntico a curva anterior, indicando que há a geração de um gradiente de temperatura na amostra, indicando um comportamento semelhante ao sistema anterior e a possibilidade de uso do sistema.

4.1.1.3 Sinal de Lente Térmica em função da espessura do filme

Foi possível também verificar o aumento do sinal de lente térmica com o número de camadas depositadas na placa, como pode ser visto na figura 4.5. Este fato é importante, pois permite um melhor controle da instrumentação. Segundo o modelo aberrante²² utilizado para o ajuste dos sinais, apenas sinais com valores de θ menores que 0,2 resultam em valores de D confiáveis. Portanto, variando o grau de recobrimento da placa através do seu número de camadas podemos acessar uma gama muito grande de potências de lasers a serem usados, permitindo o uso de Lasers ainda menos potentes do que o utilizado neste trabalho. Apesar do pouco número de pontos é possível verificar a linearidade do sinal em função do número de camadas, o que mostra que o sinal medido é devido somente a LT formada no solvente.

4.1.1.4 Determinação da Difusividade Térmica do Sistemas Estudados

Como os sistemas estudados são compostos de múltiplas camadas (o vidro, o filme depositado onde o calor é gerado e o fluido circundante), o calor gerado deve ser dividido entre as várias camadas presentes. No caso mais simples haveria somente a difusão do calor no filme, deformando-o. Este efeito provocaria a mudança de fase no feixe de laser,

Figura 4.3:

Varredura Z de uma solução de NiPc em água (absorbância em 633 nm = 0,029). O ajuste com a equação 6.3 resultou em valores de $\theta = 0,352 \pm 0,001$ e $Z_c = (3,42 \pm 0,05)$ cm.

Figura 4.4:

Varredura Z de um filme de PDDA-NiPc [4 camadas] imerso em CCl_4 . Valores do ajuste $\theta = 0,060 \pm 0,001$ e $Z_c = (3,55 \pm 0,05)$ cm. O perfil da curva é idêntico ao da curva em solução, o que indica que a lente está sendo gerada preferencialmente no líquido e não no filme.

Figura 4.5: Crescimento dos sinais de lente térmica em função do número de camadas depositadas

funcionando o filme como uma lente. Com isso seria obtida a D do filme a partir do ajuste dos sinais obtidos. Porém os coeficientes de transferência de calor para as camadas vizinhas (vidro e líquido) tendem a alterar os valores de difusividade obtidos, já que o calor passa a deformar o substrato e a formar um gradiente de índice de refração no solvente, levando a duas novas lentes térmicas, que podem se combinar de forma a minimizar ou maximizar o sinal. Este exemplo é somente uma simplificação, já que provavelmente os efeitos da adição ou subtração das lentes não são lineares, devendo-se levar em conta as equações de propagação do feixe de laser e o efeito de formação da lente no eixo Z de propagação do feixe. Outro fator que deve ser lembrado é a dependência temporal dos sinais. Os valores de κ para sólidos⁴¹ são pelo menos uma ordem de grandeza maior que a dos líquidos, tornando a condução muito mais rápida e conseqüentemente o tempo característico do sinal de LT é menor. Isto indica que sinais provenientes da lente térmica em sólidos estão em um intervalo de tempo diferente daqueles sinais vindos de líquidos. Com isso mesmo havendo a transmissão de calor de um meio para outro, o valor de α calculado seria a do meio analisado no intervalo de tempo adequado. O que seria comprometido porém seria a proporcionalidade do sinal em função do número de camadas, já que o número de coeficientes variaria a cada camada depositada e com a morfologia de cada camada.

Para verificar se haveria a possibilidade de calcular o valor de α para o solvente em questão foram ajustados sinais de lente térmica adquiridos na posição de máximo sinal. Na figura 4.6 está mostrado um sinal obtido com um filme, de PDDA-NiPc de 2 camadas, imerso em CCl_4 seu respectivo ajuste segundo a equação 6.2. O perfil do sinal esperado, assim como o valor de t_{ce} e α obtidos indicam que a lente térmica medida realmente está sendo formada no solvente. Na tabela 4.1 estão colocados os valores de difusividade térmica obtidos para alguns solventes e tipos de filmes. Percebe-se que o comportamento é praticamente o mesmo. O único solvente que mostra-se discrepante é o hexano, que possui absorção nesta região, devido a sobretons de frequências vibracionais, e apresenta sinal de LT mesmo sem sonda, o que pode ter prejudicado o ajuste dos dados.

Tabela 4.1: Valores de difusividade térmica obtidos.

AMOSTRA	SOLVENTE	$D / 10^{-3} cm^2 s^{-1}$		DIFERENÇA
		CALCULADA	TABELADA ⁴¹	
NiPc(solução)	água	1,47	1,42	+3,5%
Placa NiPc/PDDA	CCl ₄	0,71	0,75	-5,3%
Placa NiPc/ZrPO ₃	CCl ₄	0,77	0,75	+2,6%
Placa NiPc/ZrPO ₃	hexano	1,17	0,84	+39,2%
Placa NiPc/ZrPO ₃	etanol	0,84	0,89	-5,6%

Os resultados obtidos mostram que é possível a aplicação da metodologia apresentada como novo método de determinação da difusividade térmica de líquidos orgânicos, sem a necessidade de desenvolvimento de um novo modelo. Além do baixo custo da instrumentação em relação aos normalmente utilizados, o método proposto apresentou boa sensibilidade, possibilitando a determinação de variações no sinal pela deposição de apenas uma camada no filme. Os resultados nos ajustes de α mostram a possibilidade de uso dos filmes como sonda na determinação deste parâmetro.

4.1.1.5 Sinais anômalos devido a espessura da fase líquida

Alguns sinais foram obtidos com a placa encostada na cubeta, como descrito na figura 3.11b. Nestes casos havia a formação de um filme fino de líquido entre a cubeta e uma das faces da placa. Este filme fino não foi quantificado, mas devido à proximidade da placa a parede da cubeta, deve ter um máximo de 0.1 mm. Nestes casos foram obtidos sinais como o mostrado na figura 4.7, o sinal apresenta um comportamento anômalo. Apesar de todos os sinais apresentados terem apresentado como regra um decréscimo inicial do sinal, nenhum deles apresentou uma regularidade, o que indica a presença de algum fenômeno divergente, como a convecção, quando o sistema é aquecido. Os sinais mostrados representam a defocagem do laser, indicando uma diminuição do índice de refração da amostra. Este brusco aumento do sinal pode ser devido a variação de tensão superficial com a temperatura, já que devido a espessura do filme este é um parâmetro

relevante na movimentação do líquido. Quando o líquido é aquecido há o estabelecimento do efeito Marangoni, que drena líquido para fora do caminho do laser. Como neste caso não estamos trabalhando com uma superfície livre, a interação do líquido com a superfície sólida interfere no sinal, sendo um dos fatores que contribuem para o comportamento instável do sinal.

4.2 Experimentos de Geração de Calor na Interface líquido-ar na presença de monocamadas

Nesta seção são apresentados dados obtidos em colaboração com o Dr. Marcos Gugliotti, que à época estava em seu pós-doutoramento no laboratório. Estes resultados, em conjunto com outros obtidos pelo Dr. Gugliotti em sua tese de doutoramento,⁴² foram publicados em 2004.⁴³

4.2.1 Monocamadas de hexadecanol em subfases contendo CV

O corante escolhido nos estudos de deflexão fototérmica foi o Cristal Violeta (CV), devido a sua conhecida capacidade de gerar calor quando excitado⁴⁴, especialmente em solventes não viscosos⁴⁴. Como foi utilizado um laser de baixa potência, foi necessária a utilização de concentrações altas do corante para que houvesse a geração do calor necessário, como já havia sido mostrado em trabalhos anteriores do grupo⁴². O único inconveniente é o fato do CV, como outros corantes, alterar a tensão superficial da solução, especialmente em grandes concentrações. Este efeito pôde ser observado durante os experimentos, devido a estabilização de espumas nas soluções concentradas.

Antes dos experimentos de PBD foi realizada a compressão de uma subfase contendo CV sem a adição de surfatantes. Na figura 4.8 podemos observar a isoterma de compressão obtida neste experimento, mostrando que o CV modifica a tensão superficial da água na

Figura 4.6:
 Transiente de um filme de PDDA-NiPc [2 camadas] imerso em CCl_4 . Valores do ajuste:
 $\theta = 0,168 \pm 0,001$ e $t_c = (0,0255 \pm 0,0005)$ s.

Figura 4.7: Sinal de Lente Térmica para a configuração mostrada na figura 3.11b.

concentração utilizada. O CV forma agregados em solução⁴⁵ e estes agregados tendem a se acumular na superfície, possibilitando a formação de um filme de Langmuir quando devidamente depositado.⁴⁶

Soluções de surfatantes solúveis não apresentam isotermas de compressão, pois conforme as barreiras são comprimidas o surfatante volta para o seio da solução. Este é um processo dinâmico, e caso a cinética de redissolução seja menor que a velocidade de compressão é possível observar uma isoterma transiente. Este efeito pode ser observado na figura 4.8, mostrando que apesar de solúvel o CV tem uma cinética de redissolução lenta. No artigo de Giles sobre filmes de Langmuir de CV⁴⁶ é reportado uma espera de 30 minutos após a deposição para a execução das isotermas e que não há perda de material durante este tempo. Neste caso, porém, percebeu-se que o efeito era transiente, devido a dependência da isoterma com a velocidade de compressão. A queda de π^s observada na figura 4.11 exemplifica este efeito. Durante cada medida de PBD realizada, parava-se a compressão, mantendo a área constante. O resultado destas pausas é uma isoterma descontínua, pois quando voltava-se a comprimir a superfície, a π^s era menor do que a quando foi parado o processo. Este evento não é observado quando medimos a isoterma do hexadecanol em água, reforçando a hipótese de dissolução do corante.

Nas figuras 4.8, 4.9 e 4.10 são apresentados também os módulos de compressibilidade das respectivas monocamadas. Com estes valores é possível observar a natureza das transições de fase das monocamadas. Na isoterma da solução de CV sem a presença de hexadecanol (figura 4.8), pode ser observado que não há inflexões na curva e não há quebras na curva de c_s^{-1} , indicando a ausência de transições de fase de 1ª ordem. Os valores de compressibilidade obtidos estão todos dentro do estado gasoso, segundo a classificação de Davies e Rideal (Tabela 2.1). A presença de inflexões na curva de c_s^{-1} indica a possível existência de transições de 2ª ordem na monocamada de CV.

A isoterma de hexadecanol apresentada (figura 4.9) é similar as encontradas na literatura³⁶. Até uma área de 230 cm² observa-se a monocamada no estado gasoso, com compressibilidade aproximadamente constante. Neste ponto começa o suave aumento nos valores de c_s^{-1} , indicando uma transição de 2ª ordem na monocamada. Esta fase da

monocamada se apresenta até 205 cm², quando acontece uma mudança na inclinação da isoterma, reforçada pela brusca mudança na curva de c_s^{-1} , característica de uma transição de 1ª ordem. Podemos atribuir esta fase ao um estado líquido, já que os valores de c_s^{-1} atingem um máximo de 70 mN·m⁻¹. Esta fase é seguida por uma fase líquido-condensada, até 195 cm² e a partir daí apresenta a fase sólida, com c_s^{-1} atingindo valores superiores a 400 mN·m⁻¹. Observa-se que de forma geral os valores de c_s^{-1} para a monocamada de hexadecanol são maiores que os obtidos na compressão da solução de CV (figura 4.8), evidenciando o caráter expandido daquela monocamada.

Na figura 4.10 está mostrada a isoterma do hexadecanol em subfase contendo CV em alta concentração (a mesma concentração utilizada na isoterma da figura 4.8). Observa-se um c_s^{-1} máximo de 64 mN·m⁻¹, indicando uma monocamada expandida. A isoterma tem um aumento c_s^{-1} constante até uma área 225 cm², quando a inclinação da curva muda, indicando uma fase menos expandida na molécula.

Na figura 4.11 estão agrupados as três isotermas anteriores, com o objetivo de salientar que a monocamada apresentada na figura 4.10 consiste em uma monocamada mista de CV com hexadecanol e que há um efeito sinérgico do CV com o hexadecanol para a formação de uma monocamada combinada. Se observarmos a hipotética isoterma de hexadecanol descontando a isoterma de CV da isoterma 4.10, percebemos que não há semelhança da mesma com a isoterma de hexadecanol em água (figura 4.9). Como citado, a isoterma de CV obtida não corresponde a uma isoterma estável, havendo a dissolução do CV em função da compressão. A presença de hexadecanol pode estabilizar o CV na superfície, aumentando a tensão superficial do filme. A isoterma do CV em água obtida por deposição do corante na superfície⁴⁶ apresenta uma inclinação muito maior, apesar de atingir pressões superficiais muitos menores ($\pi_{max}^s = 18$ mN·m⁻¹) do que as obtidas no isoterma do filmes misto CV e hexadecanol, indicando que o hexadecanol é o responsável pela modificação adicional de tensão superficial, tendo sido a sua compactação prejudicada pela presença do CV, que eventualmente pode ter sido ejetado da monocamada com o maior grau de compressão desta.

Figura 4.8: Isotherma de compressão de uma solução concentrada de CV e seu módulo de compressibilidade c^{-1} .

Figura 4.9: Isotherma de compressão do hexadecanol em água e seu módulo de compressibilidade c^{-1} .

Figura 4.10: Isotherma de compressão do hexadecanol em solução de CV e seu módulo de compressibilidade c^{-1} .

Figura 4.11:

Isotermas de hexadecanol em diferentes subfases. A isoterma representada por círculos representa uma monocamada de hexadecanol em água, enquanto a linha contínua escura representa a isoterma de hexadecanol na solução concentrada de CV. A linha contínua mais fina representa a isoterma da figura 4.8 e a linha tracejada a subtração da isoterma de CV puro da isoterma da mistura hexadecanol e CV.

4.2.2 Influência das monocamadas na transferência de calor para o ar

Como primeiro experimento de PBD foi aquecida a laser uma amostra de água sem o corante, para estabelecer a linha base, e nenhuma deflexão do laser foi observada. Foram então realizados os experimentos com a solução concentrada de CV recoberta com uma monocamada de hexadecanol, mostrados nas figuras 4.12, 4.13 e 4.14. As escalas mostradas nesses gráficos estão em volts, e são diretamente proporcionais ao deslocamento do laser, ou seja, sua deflexão.

Na figura 4.12 são apresentados três sinais de deflexão em função do tempo para aquecimento a laser de uma mesma camada de hexadecanol, nas π^s de 5,7 mN/m, 15,9 mN/m e 19,6 mN/m. Percebe-se que o sinal de deflexão para a π^s de 5,7 mN/m é muito pequena, apesar de apresentar transmissão de calor, como pode ser observado na figura 4.14. Os sinais se mostraram idênticos aos de π^s igual a 5,7 mN/m (não mostrados) até uma pressão de 15,9 mN/m, onde pode se observar um pequeno aumento no sinal de deflexão. Um aumento brusco no sinal foi observado para o sinal da monocamada com π^s igual a 19,6 mN/m, como pode ser visto na figura 4.12. Neste experimento os sinais foram obtidos para outras π^s , e alguns foram omitidos para aumentar a clareza do gráfico.

No final do experimento, a monocamada foi descomprimida e recomprimida sucessivamente, com π^s variando de 16,4 até 20,9 mN/m. A intensidade dos sinais seguiram as mudanças na compressão, desaparecendo em 16,4 mN/m e reaparecendo em 20,9 mN/m. A mudança de amplitude é relativamente grande, com diferenças de amplitude cerca de 7 vezes maior entre o ponto em 15,9 mN/m e 19,6 mN/m. Na figura 4.13 são apresentados sinais obtidos nestas compressões, nas pressões por volta de 20 mN/m. Percebe-se em todos eles um mesmo valor máximo pouco antes do laser ser bloqueado pelo obturador, em $t = 5$ s. Além disso, em todos os sinais temos uma volta brusca do laser a sua posição inicial neste mesmo instante. Os sinais obtidos têm um perfil semelhante a outros experimentos anteriores do grupo⁴² para ácido fosfatídico e hexadecanol depositados em uma placa de Petri, em experimentos realizados fora da sala limpa e sem a possibilidade de compressão da monocamada.

Um fator que poderia causar um aumento na deflexão é a evaporação do solvente utilizado para depositar a monocamada. Com a evaporação, o solvente muda a composição do ar, que por sua vez altera o índice de refração, causando a deflexão do laser. Este fator é, porém, descartado, pois segundo resultados obtidos anteriormente no laboratório⁴² concluiu-se que a evaporação do solvente não interfere nos resultados, ao menos nos volumes usados para deposição de monocamadas.

O brusco aumento no sinal de deflexão após um certo grau de compressão (correspondendo a 16mN/m) pode indicar a dependência da transferência de calor com o estado da monocamada. Embora seja difícil afirmar que foi observado uma transição de fase para hexadecanol nas condições utilizadas, já que a subfase é uma solução concentrada de cristal violeta, uma transição em uma monocamada na interface o/w foi detectada através de mudanças na transferência de calor⁴⁷ e parece razoável pensar que esta metodologia pode ser usada para detecção de transições de fase. Se observarmos a figura 4.10, a mudança de inclinação no gráfico de c_s^{-1} ocorre em áreas que correspondem a π^s próximas de 20 mN/m, mostrando que a mudança de fase da monocamada pode estar relacionada com o efeito observado.

O aumento observado na magnitude da deflexão e conseqüentemente na transferência de calor para o ar, pode ser explicado pela atenuação nas correntes de convecção na presença de monocamadas.⁴⁸ Com o aquecimento local, uma forte convecção Marangoni se desenvolve abaixo da superfície da solução concentrada, drenando líquido para fora da área aquecida. Para superfícies limpas, o calor gerado na região iluminada pelo laser é transferido para o seio da solução por condução e por convecção. Para superfícies cobertas com monocamadas, entretanto, as moléculas de surfatantes são jogadas para fora da área aquecida junto com o movimento da superfície,⁴⁹ e as mudanças locais na concentração superficial geram um segundo gradiente de tensão superficial na monocamada. Tal efeito foi usado com sucesso para a micro-manipulação mecânica de monocamadas^{32,50} e, mais recentemente, para a modificação na hidratação de filmes escuros.⁵¹

O gradiente de tensão superficial formado na monocamada contrabalança a convecção Marangoni induzida por aquecimento a laser, causando atenuação das correntes de con-

vecção, que por sua vez diminui a taxa de transferência de calor para o seio da solução e leva a um crescimento adicional na temperatura local. O calor transferido por condução para o ar é então aumentada, aumentando a temperatura acima da superfície. Claramente a condução de calor ocorre mesmo sem a presença de um filme (deflexões são observadas para superfícies limpas), mas é aumentada na presença de uma monocamada, que causa as maiores deflexões do laser de prova. O aumento na viscosidade superficial como função da compressão da monocamada também suprime movimentos na superfície líquida. Entretanto, como mudanças na deflexão são também observadas quando pequenas quantidades de surfatantes são adicionadas na superfície e quando a monocamada não está comprimida,⁴³ pode-se acreditar que a formação de um segundo gradiente de tensão superficial é o efeito dominante na atenuação de correntes de convecção.⁴⁹

Os sinais mostrados nas figuras 4.12 e 4.13 apresentam outro aspecto interessante. O sinal de deflexão no intervalo entre $t = 0$ e $t = 2$ s tem um comportamento diferente do intervalo entre $t = 2$ s e $t = 5$ s. Em vários sinais ela apresenta uma queda e depois uma nova subida até 5s. Este efeito pode ser devido ao gradiente de tensão superficial formado não ser suficiente para suprimir a convecção Marangoni. Entretanto não está claro o motivo que leva este decréscimo a ocorrer em 2 s de excitação, independente da concentração da subfase.

Figura 4.12:

Sinais de PBD em função da pressão superficial para uma monocamada de hexadecanol em CV(aq). Os valores de π^s nos quais os sinais foram adquiridos estão representados na isoterma na figura ?? . Percebe-se um aumento da deflexão com o aumento da π^s .

Figura 4.13: Alguns sinais de deflexão para π^s em torno de 20 mN/m. Divisões idênticas nos eixos das quatro figuras.

Figura 4.14: Sinal de deflexão fototérmica para a monocamada com $\pi^s = 5,7 \text{ mNm}^{-1}$.

4.3 Experimentos de Aquecimento do menisco durante a deposição de filmes LB

4.3.1 Subfases contendo OG e seu efeito na compressão de monocamadas dos ácidos hexadecanóico e octadecanóico.

Com o objetivo de testar o efeito do OG na subfase de filmes de Langmuir, como feito com o CV no caso dos experimentos de transferência de calor, foram realizadas compressões de ácido hexadecanóico em subfases contendo o corante. A escolha do ácido hexadecanóico (também conhecido como palmítico) deve ao fato de ser análogo ao hexadecanol no tamanho de sua cadeia carbônica, diferindo na presença de uma carboxila ao invés da hidroxila. O hexadecanol não foi mantido nestes experimentos porque a estabilidade de filmes LB de álcoois graxos é muito baixa.⁴

Na figura 4.15 está representada a curva $\pi^s \times A$ para o ácido hexadecanóico em subfase contendo OG, e outra para o mesmo surfatante sem a presença do corante, ambas em pH = 2. Percebe-se que, na presença de OG, há um deslocamento da curva para áreas maiores, o que pode indicar a participação do corante. Dados da literatura indicam que azo-compostos similares ao OG não tendem a interagir com micelas negativamente carregadas.⁵² Porém estes estudos foram realizados em meios menos ácidos (pHs > 4), e a protonação dos grupos sulfonato não foi levada em consideração.

O pKa de um grupo sulfonato ligado a um benzeno é de 0,7,² e dados da literatura mostram que grupos sulfonato ligados a naftalenos substituídos podem ter pKas de até 1,25.⁵³ Se supusermos para este composto um pKa₁=0,5 para o primeiro grupo sulfonato e um pKa₂=1,0 para o segundo, para ambos os sulfonatos, teríamos ainda 0,3 % da forma diprotonada em solução em pH=2. Esta porcentagem corresponde a $3,9 \cdot 10^{17}$ moléculas de OG na concentração utilizada, um número comparável ao das moléculas de ácido hexadecanóico presentes na monocamada ($8,6 \cdot 10^{16}$ moléculas). A forma diprotonada do OG tem sua solubilidade em água reduzida, o que pode levar a incorporação na monocamada, que neste pKa esta praticamente toda protonada.

Podemos observar na figura 4.16, que mostra a isoterma do ácido hexadecanóico em água ($\text{pH} \sim 6,0$), que a diferença entre as monocamadas é bem menor. Neste pH a monocamada já está com um grau de ionização de 50% e o OG está totalmente dissociado, e ambos se-repelem, corroborando com o dado de interação com micelas.⁵² As pequenas diferenças presentes podem ser devido ao aumento de força iônica da subfase pela adição de corante, como observa-se pela adição de sal à subfase.⁷ O OG possui, ainda, uma hidroxila ligada diretamente ao anel aromático, com pKa reportado na literatura de 11,3.¹³ Em todos os pHs utilizados este grupo permaneceu protonado.

Na figura 4.17 estão apresentadas as curvas de $\pi^s \times A$ para o ácido octadecanóico em $\text{pH} = 7,5$, com a composição da subfase segundo a solução (b) da tabela 3.1. Neste ponto foi trocado o ácido graxo utilizado, pois o ácido hexadecanóico em $\text{pH} 7,5$ apresentou grandes perdas por solubilidade, mesmo na presença de bário, tornando-o menos apropriado a formação de filmes LB. Foi escolhido, então, o ácido octadecanóico, com apenas mais 2 carbonos na cadeia e propriedades muito similares, o que mantém validade todos os estudos anteriores válidos. Os resultados mostram uma diferença nas isotermas, que podem ser devido a formação de OG-sulfonato de bário e possível agregação na monocamada ou a formação de agregados de OG. Porém não existem dados que suportem estas suposições, e este efeito pode dar origem a um novo estudo, visando entender a interação do corante com a monocamada.

Na figura 4.18 está mostrada uma comparação das isotermas de ácido octadecanóico em subfase contendo bário e OG em duas temperaturas. Percebe-se que com um aumento da temperatura para 30°C provoca uma diminuição nas pressões superficiais, o que provavelmente é devido a dissolução do material. Na figura menor inserida no canto superior direito da figura 4.18, pode se ver uma diminuição da π^s em função do tempo, não presente na isoterma à 20°C , o que indica dissolução da monocamada. É possível também ter havido perdas por evaporação, porém os coeficientes de evaporação são sempre menores que os de dissolução nas condições utilizadas.⁴

Figura 4.15: Efeito do OG na isoterma de ácido hexadecanóico (pH=2, solução aquosa de H_2SO_4).

Figura 4.16: Efeito do OG na isoterma de ácido hexadecanóico em água (pH ~6)

Figura 4.17: Efeito do OG na isoterma de ácido octadecanóico em pH=7,5 (NaHCO_3) e BaCl_2 , com concentrações idênticas ao do filme (b) (Tabela 3.1).

Figura 4.18:

Influência da temperatura nas curvas $\pi^s \times a$ do ácido octadecanóico em subfase contendo OG. A subfase consistiu de OG (0,1 g/L), $\text{BaCl}_2(8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L})$ e $\text{NaHCO}_3(0,01 \text{ mol/L})$. pH da solução = 7,5. No detalhe: parte do gráfico correspondente ao intervalo entre 0,3 e 0,9 $\text{nm}^2/\text{molécula}$, não mostrado no gráfico maior. Grandezas idênticas nas escalas dos dois gráficos.

4.3.2 Movimentação de Monocamadas a Laser: Estudos com microscopia de fluorescência

Primeiramente foram realizados experimentos de microscopia de fluorescência na interface ar-água com a sonda RBH dissolvida na monocamada, que possui como característica fluorescer em meio apolar e não fluorescer em meio polar. Possuindo afinidade pela monocamada, devido a sua estrutura (figura 3.9), permite a visualização da mesma, como mostrado na figura 4.19. Nesta figura estão representadas duas micrografias de fluorescência da monocamada de ácido octadecanóico (4 μ L de uma solução 1 mg/mL em clorofórmio depositados na superfície de água), com RBH incorporada a monocamada numa proporção de 1%. Apesar da nítida diferença entre ambas, as micrografias correspondem a uma mesma amostra, demonstrando a possibilidade de coexistência de diferentes fases na monocamada à uma mesma π^s .

Na figura 4.19a observa-se que a monocamada está no estado líquido-expandido, segundo a classificação de Davies e Rideal (tabela 2.1) onde as moléculas já começam a se aglomerar, mas ainda com uma grande fluidez. Já na figura 4.19b percebe a existência de grandes aglomerados, e com uma fluidez bem menor que a do estado anterior. Costuma-se chamar este estado de intermediário, por apresentar ainda uma certa fluidez, mas bem menor que a do líquido-expandido. Nas condições utilizadas para a realização deste experimento podem ser observadas as duas fases, dependendo da quantidade de material adicionado. Como foi utilizada uma cuba sem compressão e o aumento na pressão superficial é realizado pela adição da solução do surfatante, não foi possível atingir a fase sólida. Isto ocorre porque a formação da monocamada é dependente do espalhamento da gota do solvente e sua posterior evaporação. Porém a partir de uma certa π^s (chamada pressão de espalhamento³⁶) o líquido não se espalha na superfície e as gotas tendem a evaporar formando cristais do surfatante na superfície, fato observado nos experimentos.

A seguir foi verificado o efeito da presença do OG na subfase nestes experimentos, já que o corante absorve na mesma faixa da radiação excitante. Os experimentos mostraram

que há uma perda na fluorescência da monocamada, por causa da menor quantidade de luz excitante, porém ainda suficiente para a visualização da monocamada. Após esta verificação, foi realizado um experimento para observar a movimentação destas monocamadas com a geração localizada de calor por laser. O esquema utilizado está representado na figura 3.8, que mostra a mesma cuba utilizada para a microscopia de fluorescência com um feixe de laser incidindo no foco da objetiva, de modo a observar o feixe do laser no campo de visão.

O laser utilizado possuía o mesmo comprimento de onda da radiação excitante, por volta de 500 nm. Apesar do corante absorver parte da radiação excitante e parte da radiação utilizada para a geração de calor ser absorvida por fluorescência, há dois fatores que compensam estes pontos negativos. O primeiro é o fato de ser utilizado um só filtro, já embutido no microscópio, para barrar tanto a radiação excitante proveniente da lâmpada do microscópio quanto o feixe de laser, que devido a alta potência podia danificar a câmera do microscópio. O laser utilizado era de alta potência, o que compensa perdas provenientes da absorção pelas sondas fluorescentes.

Os resultados obtidos confirmaram resultados anteriores,^{43,49} mostrando a movimentação da monocamada quando o laser estava ligado, provavelmente devido à formação de gradientes de tensão superficial. Foi possível modular a velocidade de movimentação da monocamada com a potência do laser, sendo mais rápida a movimentação quanto maior a potência do laser. Foi possível observar a relaxação da monocamada ao se recuperar da interferência realizada, modulando-se o tempo de exposição da amostra ao laser através de um obturador.

Um experimento semelhante foi realizado, porém desta vez com uma placa de vidro de 0,1 mm de espessura (4 cm² de área) flutuando na superfície, em cima da monocamada. Esta técnica, conhecida como Langmuir-Schaefer (LS),⁵⁴ é utilizada também na construção de filmes de surfatantes e poderia ser uma alternativa nos estudos realizados. Foi observado que com a placa de vidro não havia movimentação da monocamada, mesmo com potência maiores que as utilizadas no experimento anterior. Se a potência do laser fosse aumentada para valores próximos a 2 W começava a ocorrer a vaporiza-

ção da amostra, verificada pela formação de bolhas de vapor embaixo da placa de vidro. Provavelmente o resultado é devido a interação da monocamada e da camada adjacente da subfase com o vidro, o que prejudica a movimentação pelo efeito Marangoni. Esta ausência de movimentação mostrou que a utilização da técnica LS para estes estudos não seria a mais adequada.

Os resultados obtidos são promissores, porém a impossibilidade de digitalizar as imagens obtidas prejudicou o andamento destes experimentos. A utilização de um microscópio com uma placa digitalizadora acoplada e a análise dos resultados com um software de análise de imagens pode gerar bons resultados, explorando a visualização direta da viscosidade superficial e permitindo a análise de sub-estruturas dentro da monocamada. Estratégias similares estão presentes na literatura, como por exemplo a manipulação de domínios em monocamadas com pinças ópticas^{32,50} e de aquecimento localizado.³²

4.3.3 Experimentos de geração de calor durante a deposição LB

Os experimentos de geração de calor foram realizados como mostrado na figura 3.6, com o laser incidindo de forma contínua e com potência de 2 W. Na figura 4.20 está descrita a aparência macroscópica da placa de silício após a deposição de um filme de ácido octadecanóico a partir de uma subfase com OG e BaCl₂.

Nestes experimentos foi introduzido um fator indesejável, a variação de forma durante a deposição do filme LB, por causa do tamanho máximo da placa para a realização dos experimentos de AFM ser $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Se a placa fosse colocada de modo a TPCL ter perímetro constante, o suporte disponível no aparelho tomaria boa parte da placa, e a deposição seria comprometida. Outras opções, como colocar a placa grudada em uma placa maior ou empregar uma placa maior e cortá-la depois foram descartadas, pois trariam mais problemas que a abordagem utilizada. Fazer o filme em uma placa maior e cortar um pedaço, aliás, é uma alternativa muito ruim para filmes LB, devido a fragilidade do mesmo. A probabilidade de arruinar o filme seria muito grande.

Com esta limitação, porém, foi possível observar a variação do efeito em função do perímetro da TPCL. No começo da deposição estava presente uma pequena quantidade

de material depositado, também disposto em linhas, porém com quantidades de materiais depositados bem pequenas. Quando aproximou-se do centro, a placa não exibiu mais estas estruturas, e permaneceu assim até cerca de 3 mm da posição inicial da TPCL. Neste ponto não havia sinais de depósitos nem quando a placa foi observada no microscópio óptico, com aumento de $400\times$. Nesta região foram obtidas as imagens de AFM, como será descrito na próxima seção.

A partir do ponto marcado na figura 4.20 observa-se a formação de precipitado, provavelmente de OG com BaCl_2 , em forma de linhas semi-circulares, no mesmo formato do menisco. Estas faixas, também relacionadas com o efeito Marangoni, podem ser encontradas na literatura para a evaporação de líquidos, chamados de efeito “gota de café”.⁵⁵

Dois fatores podem ter levado a esta variação de morfologia na placa. Um é a variação de temperatura em função do tempo, que no final da placa levaria o menisco a estar bem mais aquecido que no início da deposição. A outra é variação do volume confinado pela interação com o substrato, sendo menor na parte inferior da placa. Esta camada de água imobilizada não poderia circular pela solução e se resfriar por convecção e com isso a temperatura subiria mais rapidamente, levando a evaporação de água e formação dos anéis. Com um volume de líquido imobilizado um pouco maior este efeito não ocorreria. Provavelmente ambos os fatores estão presentes, pois mesmo no começo houve a tímida formação de anéis.

A taxa de transferência (t_r) para amostras irradiadas com laser e outras sem o laser estão mostrados na figura 4.21. Devido a variação de t_r presente em todos os experimentos, estão representados dois resultados de filmes sem a incidência de laser para enfatizar a mudança ocorrida. Percebe-se em todas as curvas uma diminuição da taxa de transferência conforme avança a deposição. Isto não é um problema da deposição, e sim um artefato. O programa empregado para os cálculos não permite o uso de substratos não retangulares, portanto a área final do substrato foi menor que suposta pelo programa, que o levou a um cálculo que subestima a t_r .

Percebe-se no gráfico que quando há incidência de laser há um aumento na t_r , eviden-

ciado quando a potência do laser é aumentada. Percebe-se inicialmente uma diminuição drástica da t_r , indicada pelo valor negativo (0,5), que significa que houve aumento de material na monocamada. Em seguida o sistema responde com um aumento da t_r , indicando uma transferência de quantidade maior do que o suportado pela placa. Levando-se em conta os dados apresentados na figura 4.18, é plausível que esteja acontecendo a dissolução do surfatante, porém a dissolução do surfatante (ou sua evaporação) não explica esta súbita diminuição da taxa de transferência quando a potência do laser é aumentada. É possível que neste momento estejam acontecendo fluxos de material, como os descritos na seção 4.3.2, retirando o material das proximidades da placa.

Figura 4.20:

Esquema do resultado visual da placa de silício utilizada na deposição de um filme LB de ácido octadecanóico, com a incisão de um feixe de laser para a geração de calor. O eixo de incidência do laser está representado pelo retângulo escuro. As linhas finas representam as linhas de precipitado presentes no filme ao término da deposição.

4.3.3.1 Microscopia Óptica do Filme Aquecido por Laser

Nas figuras 4.22 e 4.23 são mostradas as micrografias ópticas por reflexão do filme da figura 4.20, mostrando o espaçamento entre os anéis. Percebe-se que o espaçamento entre os anéis diminui com a distância, o que provavelmente é função do aumento da temperatura, como descrito na seção anterior. A velocidade de deposição foi mantida constante durante toda a deposição. A evaporação, porém, aumentava, pois a quantidade

Figura 4.19: Micrografias de Fluorescência de uma monocamada de ácido octadecanóico em água, usando RBH como sonda fluorescente. Aumento de 200x

Figura 4.21: Taxa de transferência durante a deposição LB. A linha mais escura corresponde a deposição onde houve a incidência do laser. As outras duas linhas correspondem a deposições comuns, onde não houve aquecimento localizado.

de líquido aprisionado na placa diminuía. Com isso havia o rompimento da TPCL mais rapidamente, dando origem a faixas mais estreitas. Este era o principal objetivo deste trabalho, porém esperava-se observar estes efeitos em nível microscópico e com o filme de surfatante. Estes resultados mostram que é possível estender os estudos realizados com gotas para filmes em substratos sólidos, possível novos estudos.

4.3.3.2 Microscopias de Força Atômica dos Filmes LB

Nesta subseção optou-se pela apresentação conjunta das micrografias de AFM, com objetivo de facilitar a comparação das mesmas. Na figura 4.24 podem ser observados três pares de micrografias, precedidas das letras (a), (b) e (c), que representam três amostras distintas. As condições utilizadas na deposição de cada um destes filmes está descrita na tabela 3.1. Cada par de micrografias corresponde a uma resolução, indicada na primeira linha da figura, em μm^2 . Na figura 4.25 são mostrados cortes transversais das micrografias dos filmes (a), (b) e (c), com a posição dos cortes indicadas nas imagens da parte superior da figura. Para cada filme são mostrados quatro cortes: Um na posição vertical e outro na posição horizontal para cada varredura realizada. Reconhece-se cada varredura pela escala, definida em micrômetros.

O filme LB (a) da figura 4.24 consiste de ácido octadecanóico na ausência de corante na subfase. Percebe-se a presença de áreas escuras no filme, que se distribuem de forma diferente em duas regiões distintas, como pode ser observado na varredura $5 \times 5\mu\text{m}^2$. A parte superior do filme apresenta uma densidade menor destas áreas escuras, enquanto que na parte inferior há um aumento desta densidade. Na varredura de $1 \times 1\mu\text{m}^2$ ficam evidenciadas estas áreas escuras no filme.

Se observarmos a figura 4.19, podemos ver uma semelhança do filme de ácido octadecanóico na superfície líquida com o filme depositado em silício. Esta semelhança indica que realmente um filme de ácido octadecanóico foi formado, e que estas áreas escuras são buracos na monocamada, que ao se depositar não encontrava-se em um estado condensado. Esta morfologia, presente nas imagens por fluorescência e por AFM, estão descritas na literatura,⁴ sendo já conhecidas⁵⁶ e servindo de suporte a estas afirmações. A presença

Figura 4.22: Microscopia óptica por reflexão da placa de silício da figura 4.20, na região onde houve a formação de anéis. Aumento de 200 x.

Figura 4.23: Microscopia óptica por reflexão da placa de silício da figura 4.20, na região onde houve a formação de anéis. Aumento de 400 x.

de regiões distintas podem ser atribuídas a regiões em diferentes fases, sendo aquela com menos orifícios mais condensada. No corte apresentado encontramos um valor de 1,41 nm para profundidade de um dos orifícios, que não está de acordo com o tamanho da cadeia do ácido esteárico, com comprimento máximo aproximado de 2,34 nm.³⁶ Este valor porém, não pode ser levado em conta, pois não foi realizado nenhum controle durante o experimento para que a ponta não deformasse a amostra, e o ruído nas imagens não permite uma determinação adequada. Outro fator que limita a determinação de espessuras por AFM é o tamanho da estrutura em relação ao tamanho da ponta: sendo a ponta do mesmo tamanho do orifício, em nenhum momento a ponta chega a determinar o fundo real do poço, estando as laterais da ponta em contato com as extremidades do poço. Se observarmos o corte da figura 4.25 referente a amostra **(a)**, percebemos que a maior depressão presente tem diâmetro de 200 nm, e o raio de curvatura da ponta utilizado é de no mínimo 50 nm.

Na figura 4.24, filme **(b)** estão mostradas micrografias do filme de ácido esteárico com OG. Percebe-se, na figura 4.24a, a presença de estruturas da ordem de micrômetros. Na figura 4.24b é mostrada uma varredura de $1 \times 1 \mu m^2$, em uma região sem os depósitos, que mostra uma superfície menos rugosa que as demais na escala apresentada. A rugosidade calculada para a varredura mais ampla não é muito maior que a do filme, apesar de visualmente ser possível observar uma mudança na morfologia. Na varredura de $1 \times 1 \mu m^2$, entretanto, a rugosidade é cerca da metade da correspondente para o ácido octadecanóico. Pela observação do filme por AFM é difícil concluir se houve a deposição de ácido octadecanóico no substrato. A única evidência apresentada é da t_r para este filme ser equivalente a do filme de ácido octadecanóico. Os depósitos que aparecem nas imagens podem ser, eventualmente, depósitos de hidróxido de bário ou de OG com bário, ou serem referentes a alguma impureza contida no ar, já que os filmes LB são muito suscetíveis a contaminação.

Na figura 4.24, filme **(c)** estão mostradas as micrografias de um filme análogo aos da figura 4.24-**(b)**, porém submetido a ação do laser, como esquematizado na figura 3.6. Percebe-se uma modificação na morfologia em relação as micrografias equivalentes da

figura 4.24-(b), observando-se um enrugamento. Este enrugamento pode ser devido ao efeito do laser durante a deposição, com efeito direto de uma reorganização da monocamada ou como efeito indireto da formação dos precipitados de bário. O filme utilizado para a micrografia 4.24-(c) é o mesmo descrito na figura 4.20, porém com as varreduras realizadas nas áreas sem precipitado. Esta mudança na morfologia observada visualmente não tem correlação na rugosidade, que se mostra a mesma para os filmes (a) e (c). Esta similaridade é esperada, pois o filme de ácido esteárico também não é uniforme, possuindo orifícios. Apesar de também não ser possível afirmar que o filme de ácido octadecanóico está presente, é perceptível a mudança de comportamento do sistema com a incidência do laser.

Durante estes experimentos pode ter havido a evaporação do surfatante durante o processo. Os experimentos realizados com fluorescência (seção 4.3.2) mostram que não há diminuição de intensidade de fluorescência quando o filme é aquecido com laser de alta potência. Neste experimentos é possível observar que há evaporação de água da subfase sem perda substancial na monocamada. Este resultado também foi observado nos experimentos de PDB (seção 4.2.2), onde em certos casos foi observada a evaporação de líquido sem uma influência significativa no sinal. Esta influência seria esperada no caso de evaporação do solvente, já que o efeito observado (aumento da transferência de calor para o ar) só ocorre na presença de surfatantes. Estes fatos, embora não suficientes para certificar que o surfatante não evaporou durante a incidência do laser, servem para direcionar novos estudos neste sentido.

Figura 4.24: Micrografias de Força Atômica das 3 amostras descritas na tabela 3.1.

Figura 4.25: Cortes das micrografias mostradas na figura 3.1. Os traços nas micrografias correspondem aos cortes realizados. Cada divisão na escala das ordenadas corresponde a 0,25 nm.

Tabela 4.2: Rugosidades calculadas para os três filmes apresentados

	Rugosidades (RMS) / nm	
Filme	Varredura $5 \times 5 \text{ nm}^2$	Varredura $1 \times 1 \text{ nm}^2$
	$6 \text{ } \mu\text{m}^2$ (sem depósitos)	área total ($1 \text{ } \mu\text{m}^2$)
(a)	0,9	0,3
(b)	0,7	0,2
(c)	0,5	0,3

Capítulo 5

Conclusões

Foram construídos filmes auto-montados ultrafinos de NiPC, com zircônio ou PDDA como intercalantes para a formação de multi-camadas. Para análise destes filmes foi usada uma instrumentação, montada no próprio laboratório, de lente térmica (LT). Estes filmes, quando analisados em contato com ar não apresentaram sinal de LT, em especial por causa da baixa potência do laser utilizado (10mW). É sabido que solventes orgânicos possuem propriedades termo-ópticas que aumentam o sinal de LT, então imergiu-se os filmes em uma série de solventes orgânicos. Os resultados evidenciaram a potencialidade da técnica na determinação da absorbância destes filmes, sendo os sinais de LT proporcionais ao número de camadas de NiPc presentes no substrato. Foi mostrado que os sinais nos filmes apresentam o mesmo perfil dos sinais obtidos com a NiPc dissolvida em solução. A partir do ajuste dos sinais obtidos com o modelo aberrante foram determinadas as difusividades térmicas (κ) do sistema, que aproximou-se bastante dos valores de κ dos solventes presentes na literatura.²¹ Não houve diferença entre os filmes de NiPc/Zr e NiPc/PDDA nos valores calculados de κ , o que é justificável já que o processo observado de transferência de calor ocorre no fluido, como se percebe pela proximidade dos valores obtidos com os do solvente puro.

Na segunda série de experimentos apresentados foi construída uma instrumentação para a análise por deflexão fototérmica de monocamadas na interface líquido-gás. Pôde ser observado um aumento significativo na transferência de calor da fase líquida para a gasosa. Segundo resultados anteriores do grupo,⁴⁹ observou-se que a presença de surfa-

tantes na superfície cessa as correntes de convecção antes presentes quando o laser aquecia a superfície. Com base nisto, propõe-se que a geração de um gradiente de tensão superficial por concentração seja o responsável pelo aumento de transferência de calor para a fase gasosa. Este gradiente por concentração contra-balancearia o gradiente de tensão superficial por temperatura gerado pelo aquecimento a laser, cessando a movimentação da superfície. O resfriamento pelo líquido via correntes de convecção seria suprimido, e o calor passa a ser transferido para a fase gasosa. Verificou-se também que o sinal de PDB depende das fases da monocamada, o que indica a possibilidade da determinação de mudança de fases por esta técnica. Neste estudo, porém, não foi possível devido ao grande efeito do corante usado na isoterma do hexadecanol.

Na seção final são mostrados resultados do aquecimento do menisco durante a deposição de filmes Langmuir-Blodgett de ácido octadecanóico. O estudo mostrou ser possível alterar o processo de deposição dos filmes através do aquecimento da região próxima ao substrato. São apresentadas as alterações superficiais, tanto macroscopicamente, na forma de imagens de microscopia óptica, quanto microscopicamente, com imagens de AFM. Percebe-se que em um certo ponto da deposição o substrato apresenta padrões em forma de anéis, aparentemente resultado da evaporação da subfase, formando cristais no substrato. Já nas imagens de AFM foi possível observar um enrugamento da superfície do filme, assim como uma mudança na morfologia do filme na presença de OG. Uma outra consequência destes experimentos foi a implantação da técnica de formação de filmes Langmuir-Blodgett no Laboratório de Cinética Rápida e Fototermia, com os ajustes necessários para a utilização do software e cálculo das taxas de transferência.

Capítulo 6

Perspectivas

Os experimentos da seção 4.1 podem ser estendidos, primeiramente melhorando a qualidade do sistema de aquisição. Uma das limitações do sistema utilizado era a aquisição manual dos dados nos experimentos de varredura Z, devido à ausência de um sistema integrado de movimentação de amostra e aquisição dos sinais. Com um sistema deste tipo é possível adquirir uma série de sinais em cada ponto e aumentar significativamente o número de pontos. Com isso seria possível estudar a variação das varreduras Z, que são bastante utilizadas em estudos ópticos não-lineares.⁵⁷

Outro tipo de estudo que pode ser realizado com os conceitos utilizados é a construção de um sensor para determinação de propriedades termo-ópticas de solventes orgânicos, a partir de fontes de laser de baixo custo. Para isso seria necessário a verificação da validade do modelo aberrante²² no sistema empregado. Pode ser que um novo modelo seja necessário, sendo inclusive possível avaliar as contribuições de propriedades ópticas vindo do filme e do substrato. Além disso, o desenvolvimento de cálculos de lente térmica para solventes que absorvam a radiação, como foi o caso do hexano, deve ser desenvolvido.

Na seção 4.2 há uma série de novos experimentos que podem ser realizados. Um deles é a escolha de corantes que não tenham tanta influência na isoterma dos surfatantes, ou os utilizar em baixa concentração aliados ao uso de um laser de alta potência, como foi realizado nos experimentos da seção 4.3. Porém, como pode ser observado nos resultados desta seção (4.3), mesmo em concentrações menores os corantes ainda interferem nas isotermas, atrapalhando a análise dos dados. A melhor alternativa, inicialmente a pro-

posta deste projeto, é o uso de lasers no infravermelho próximo, excitando diretamente a água ou as cadeias carbônicas.

Uma outra linha de trabalho pode ser seguida para o desenvolvimento de um modelo sobre a deflexão fototérmica em interfaces líquidas, levando em conta o papel da convecção na transferência de calor e sua inibição por surfatantes. Estes estudos passariam sem dúvida pela área de reologia de superfícies, onde estão definidos os parâmetros necessários para estes modelos.

A deposição de filmes LB é um campo ainda não totalmente compreendido, e que pode originar uma série de experimentos. A primeira abordagem seria trabalhar o projeto aqui proposto de aquecimento do menisco com uma abordagem prática, utilizando filmes finos e coatings, e observando a modificação nas propriedades destes filmes. Efeitos como os anéis vistos na figura 4.3.3.1 podem ser estendidos, e resultaram em padrões macroscópicos com tintas, por exemplo.

Uma outra abordagem seria continuar estudando filmes LB, porém adotando o aquecimento com laser infravermelho, e um planejamento fatorial de todos os fatores envolvidos. A deposição por dip-coating, e em especial a deposição LB, são extremamente sensíveis a diversos fatores envolvidos, como velocidade de deposição, temperatura, concentração, entre outros. Com uma compreensão mais profunda do processo de deposição LB, é possível que a geração de um gradiente de temperatura no menisco torne-se uma técnica interessante para modular as propriedades de superfície.

O Orange G é também um composto interessante de ser estudado em separado. O OG faz parte do grupo dos azo-corantes, o que já o torna um composto importante, mas além disso a sua molécula é bastante assimétrica. A cristalização do OG é bastante interessante, e estudos com estes sistemas podem ter resultados importantes.

Apêndices

A Determinação da Difusividade Térmica por Experimentos Fototérmicos

A difusividade térmica (α) representa a taxa de transferência de calor por condução, tendo importância em várias áreas da engenharia, principalmente como forma indireta de cálculo da condutividade térmica. Outro exemplo da utilidade deste parâmetro está na possibilidade de previsão da existência ou não de transferência de calor por convecção, já que se esta transferência ocorrer por condução e este processo for muito rápido (alta α), não há tempo para a formação de gradientes de densidade que levariam a movimentação do líquido. A difusividade térmica é definida pela relação:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (6.1)$$

onde λ representa a condutividade térmica, C_p o calor específico a pressão constante e ρ a densidade do material. A unidade no SI é cm^2s^{-1} .

Um dos métodos utilizados para o cálculo de α estão os fototérmicos,⁵⁸ vistos como uma alternativa aos demais métodos.⁵⁸ Sabendo-se do potencial dos filmes ultrafinos automontados, que encontram aplicação em diversas áreas, como na produção de dispositivos ópticos e de sensores químicos,⁵⁹ pode-se combinar a versatilidade de tais estruturas com a sensibilidade da fototermia, na determinação de α . As técnicas fototérmicas são baseadas no aquecimento do meio através do decaimento não-radiativo de uma sonda, ou

do próprio material caso absorva e decaia na forma de calor. Quando o meio é líquido existe a limitação da solubilidade da sonda, que pode ser contornada utilizando-se uma sonda para cada solvente. A utilização de sondas imobilizadas⁶⁰ sana este problema, tornando mais prática a determinação da constante.

. Este modelo permite o cálculo de α a partir das seguintes equações:

$$\frac{I(t) - I(\infty)}{I(\infty)} = \frac{1 - \theta \arctan \left[\frac{2\zeta}{3 + \zeta^2 + (9 + \zeta^2) \left(\frac{t_c}{t} \right)} \right]}{1 - \theta \arctan \left[\frac{2\zeta}{3 + \zeta^2} \right]} - 1 \quad (6.2)$$

$$\frac{I(0) - I(\infty)}{I(\infty)} = \frac{1}{1 - \theta \arctan \left[\frac{2\zeta}{3 + \zeta^2} \right]} - 1 \quad (6.3)$$

Os parâmetros utilizados são definidos como

$$\zeta = \frac{Z}{Z_c} \quad (6.4)$$

$$\theta = \frac{0,24P\ell}{\lambda} \frac{b}{\kappa} \frac{dn}{dT} \quad (6.5)$$

$$\omega_0^2 = \frac{Z_c \lambda}{\pi} \quad (6.6)$$

$$t_c = \frac{\omega}{4\alpha} \quad (6.7)$$

Nos parâmetros apresentados P indica potência do laser, b a absorbância da sonda utilizada, ℓ o caminho óptico da cubeta, κ a condutividade térmica do solvente, λ o comprimento de onda do laser e $\frac{dn}{dT}$ a variação do índice de refração com a temperatura. O modelo prevê que o maior sinal de LT ocorre para a posição $\pm\sqrt{3Z_c}$, onde $\omega = 2\omega_0$, e todos os transientes mostrados neste trabalho foram adquiridos nesta posição. A partir da equação 6.7 foram calculados os valores de α apresentados nesta dissertação.

B Microscopia de Fluorescência

A técnica de microscopia de fluorescência consiste na captação, através de um sistema de objetivas, da fluorescência emitida por amostras devidamente excitadas. Quando a amostra não é fluorescente são empregadas sondas fluorescentes, que são incorporadas a amostra, permitindo a visualização. Para a seleção dos comprimentos de ondas corretos para a excitação da amostra e para a análise da fluorescência obtida são utilizados filtros. No caso do microscópio utilizado a configuração destes filtros está esquematizada na figura 6.1

Figura 6.1: Representação esquemática da instrumentação utilizada para obtenção de micrografias de fluorescência.

C Microscopia de Força Atômica

Os métodos de microscopia por varredura por sonda (SPM, do inglês Scanning Probe Microscopy) consistem de uma sonda que varre a superfície da amostra., registrando em cada ponto um tipo de interação entre a sonda e a amostra. Um tipo de SPM é a microscopia de força atômica (AFM), onde a sonda utilizada é uma ponta de dimensões nanométricas (~ 10 nm de diâmetro na extremidade da ponta), montada na extremidade livre de um cantiléver com cerca de 150 μ m de comprimento. Esta sonda é movimentada próxima a superfície, e um laser monitora a deflexão do cantilever em função da movimentação da ponta. Esta deflexão é devida as forças de atração entre a superfície da amostra e a extremidade da ponta, aumentando com a proximidade até o limite do contato com a amostra, onde as forças de repulsão começam a agir. A partir dos valores de deflexão do laser refletido no cantilever é possível gerar, computacionalmente, um mapa da topografia da superfície, relacionando-se a magnitude da deflexão do cantilever com a variação da altura na amostra. Este modo, porém, não é utilizado nos equipamentos, preferindo-se a abordagem de manter a força aplicada constante, através de um sistema de feedback, movimentando a amostra no eixo z. A movimentação da amostra é realizada por um translador piezoelétrico, que responde a diferenças de potencial deslocando-se micrométrica mente nos três eixos, x, y e z. Na figura 6.2 está desenhada uma representação esquemática do princípio de funcionamento de um AFM. Os equipamentos disponíveis no mercado diferem na estratégia utilizada, alguns movimentando a amostra, outros movimentando a sonda, mas o princípio de funcionamento permanece o mesmo. Cada ponto na imagem de AFM corresponde a um par (x, y), relativo a movimentação da amostra (eixos x e y) e a uma intensidade na direção z, correspondente a deflexão do cantilever, convertidos em altura da superfície. a intensidade na direção z é normalmente representado por um gradiente de cores, por exemplo um gradiente de cinza, onde o preto representa as menores alturas e o branco as partes mais altas.

Figura 6.2: Representação esquemática de um microscópio de força atômica. O detector monitora a posição do laser e conseqüentemente a deflexão do cantilever.

Na figura 6.3 está representado um gráfico qualitativo mostrando a correlação entre a distância ponta-amostra e a força de van der Waals existente. Percebe-se que longe da amostra a força se aproxima de zero. Ao aproximar-se a ponta da superfície, a força atrativa é aumentada até certo ponto, onde começa a diminuir até tornar-se repulsiva. Neste gráfico encontramos também as faixas utilizadas em cada modo de operação. Existem três modos de operação em AFM, que diferem entre si pelo modo de interação entre a ponta e o substrato. No primeiro modo, chamado de modo de contato, a ponta é mantida muito próxima da superfície e a força entre a ponta e amostra é repulsiva, como mostrado na figura 6.3. O segundo modo é chamado de não-contato e a ponta é mantida a até dezenas de nanômetros, exibindo forças atrativas. No terceiro modo disponível, chamado modo intermitente, ocorre a oscilação do cantilever próximo a superfície da amostra, tocando-a suavemente. Os modos de contato intermitente e não-contato empregam a oscilação do cantilever em seus métodos, porém no modo não-contato não ocorre, em momento algum, o contato da ponta com a amostra. As regiões de forças são diferentes, como pode ser observado na figura 6.3. As forças envolvidas são da ordem de 10^{-12}N para o modo de não-contato, entre 10^{-6}N e 10^{-7}N para o modo de contato e valores intermediários entre estes dois para o modo de contato intermitente.

Figura 6.3: Forças de van der Waals em função da distância ponta-amostra. São indicados também as faixas de trabalho dos diferentes modos de varredura.

C.1 Modo de Contato Intermitente

O modo de contato intermitente é similar ao modo de não contato, exceto pela oscilação da sonda, que toca a amostra delicadamente a cada período de oscilação. Na figura 6.3 está representada, dentro do quadrilátero pontilhado, a faixa de distâncias ponta-amostra utilizadas no modo de contato intermitente.

Algumas amostras são mais adequadamente analisadas pelo modo de contato intermitente do que pelos modos de contato ou não-contato, em especial amostras frágeis. O modo de contato gera uma força de arrastamento de matéria da superfície pela ponta, causando dano se a amostra for mais mole que a ponta. Já a modalidade de não-contato apresenta problemas relacionados com a distância da amostra, que causa uma menor resolução lateral e a presença de artefatos. Um artefato que pode ocorrer no modo de não-contato é não distinguir gotas de líquidos eventualmente grudadas na superfície. Com a ponta afastada da amostra, a gota seria sentida pela ponta como parte da superfície. Os outros dois modos fornecem o perfil correto, já que penetram na superfície da amostra. Uma das limitações do método de contato intermitente é a menor velocidade de aquisição de dados em relação a modo de contato.

Os modos que são baseados na oscilação do cantilever, como o de contato intermitente, tratam o cantilever como um oscilador amortecido. Os métodos utilizados para esta oscilação variam com o fabricante do aparelho. No caso do aparelho utilizado nesta dissertação, um transdutor posicionado no suporte da ponta aplica uma força no conjunto

de modo a oscilá-lo. A frequência é ajustável e o amortecimento é devido à resistência do material do cantilever. O próprio equipamento possui em seu software um sistema de determinação da frequência de ressonância do cantiléver e trabalha-se com a oscilação nesta frequência, que depende das condições do meio onde a superfície está imersa, além dos parâmetros do cantilever. Com a aproximação da ponta da amostra, mais uma força passa a agir no sistema, modificando a frequência de ressonância do sistema.

A amplitude de oscilação do cantilever é da ordem de 20 a 100 nm e a frequência de oscilação pode variar entre 100 e 400 kHz. Como há contato com a superfície, não é possível a análise por frequência, sendo o parâmetro mantido constante a amplitude, Assim, mantendo o RMS da amplitude tem-se uma altura média da ponta constante através de correções no eixo z realizadas durante a varredura em cada ponto. Ao final da varredura, obtêm-se a imagem topográfica da superfície.

Referências Bibliográficas

- [1] Gernot A. Overbeck e Dietmar Möbius. **A New Phase in the Generalized Phase Diagram of Monolayer Films of Long-chain Fatty Acids.** *Journal of Physical Chemistry*, 97:7999–8004, 1993.
- [2] David R. Lide, editor. **CRC Handbook of Chemistry and Physics.** CRC Press, Inc., 82 edição, 2002.
- [3] J. T. Davies e E. K. Rideal. **Interfacial Phenomena.** Academic Press, New York, 1963.
- [4] Gareth Roberts, editor. **Langmuir-Blodgett Films.** Plenum Press, 1st edição, 1990.
- [5] W. D. Harkins, T. F. Young, e E. Boyd. **The thermodynamics of Films: Energy and entropy of extension and spreading of insoluble monolayers.** *Journal of Chemical Physics*, 8:954–956, 1940.
- [6] M. Seul e D. Andelman. **Domain shapes and patterns: The phenomenology of modulated phases.** *Science*, 267:476–83, 1995.
- [7] Vladimir M. Kaganer, Helmuth Möhwald, e Pulak Dutta. **Structure and phase transitions in Langmuir monolayers.** *Reviews in Modern Physics*, 71(3):779–819, 1999.
- [8] A. M. Bibo, C. M. Knobler, e I. R. Peterson. **A Monolayer Phase Miscibility Comparison of Long-chain Fatty Acids and Their Ethyl Esters.** *Journal of Physical Chemistry*, 95:5591–5599, 1991.
- [9] George C. Nutting e William D. Harkins. **Pressure-Area Relations of Fatty Acid and Alcohol Monolayers.** *Journal of the American Chemical Society*, 61:1180–1187, 1939.
- [10] G. S. Patil, R. H. Matthews, e D. G. Cornwell. **Effect of ionization and cation selectivity on the expansion of stearic acid monolayers.** *J Lipid Res*, 13(5):574–9, 1972.
- [11] J. J. Bets e B. A. Pethica. **The ionization characteristics of monolayers of weak acids and bases.** *Transactions of Faraday Society*, 52:1581–1589, 1956.
- [12] Maria Tomoaia-Cotisel, János Zsakó, Aurora Mocanu, Mihaela Lupea, e Emil Chifu. **Insoluble mixed monolayers iii the ionization characteristics of some fatty acids at the air/water interface.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 117(2):464–476, 1987.

- [13] Patrycja Dynarowicz-Latka, Anantharaman Dhanabalan, e Osvaldo N. Oliveira Jr. **Modern physicochemical research on langmuir monolayers.** *Advances in Colloid and Interface Science*, 91:221–293, 2001.
- [14] Abraham Ulman. *An introduction to ultrathin organic films:from langmuir-blodgett to self-assembly.* Academic Press, 1991.
- [15] L. Netzer e J. Sagiv. **A new approach to construction of artificial monolayer assemblies.** *Journal of the American Chemical Society*, 105:674, 1983.
- [16] H. Lee, L. J. Kepley, H. G. Hong, S. Akhter, e Thomas E. Mallouk. **Adsorption of ordered zirconium phosphonate multilayer films on silicon and gold surfaces.** *Journal of Physical Chemistry*, 92:2597–2601, 1988.
- [17] Gero Decher. **Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites: Frontiers in materials science.** *Science*, 277:1232, 1997.
- [18] DeQuan Li, M. Lutt, M. R. Fitzsimmons, R. Synowicki, M. E. Hawley, e G. W. Brown. **Preparation, Characterization, and Properties of Mixed Organic and Polymeric Self-Assembled Multilayers.** *Journal of the American Chemical Society*, 120:8797, 1998.
- [19] John F. Ready. *Industrial applications of lasers.* Academic Press, 1997.
- [20] K. R. Nambiar. *Lasers: Principles, Types and Applications.* New age publishers, 2004.
- [21] S. E. Bialkowski. *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis.* Wiley-Interscience, 1996.
- [22] S. J. Sheldon, L. V. Knight, e J. M. Thorne. **Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model.** *Applied Optics*, 21:1663, 1982.
- [23] J. Sun, J. P. Longtin, e T. F. Irvine. **Laser-based thermal pulse measurement of liquid thermophysical properties.** *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44:645–657, 2001.
- [24] Colin D. Bain, P. B. Davies, e T. H. Ong. **Pulsed photothermal beam deflection for infrared spectroscopy of molecules at surfaces.** *Chemical Physics Letters*, 194:391–397, 1992.
- [25] Jearl Walker. **The amateur scientist: Funny things happen when drops of oil or other substances are placed on water.** *Scientific American*, 284:164–170, 1983.
- [26] L. E. Scriven e C. V. Sternling. **The marangoni effects.** *Nature*, 187:186–188, 1960.
- [27] T. R. Anthony e H. E. Cline. **Excitation of capillary waves in strongly absorbing liquids by a modulated laser beam.** *J. Appl. Phys.*, 48:3888–3894, 1977.
- [28] D T Wasan, A D Nikolov, e H Brenner. **Fluid dynamics. droplets speeding on surfaces.** *Science*, 291(5504):605–6, Janeiro 2001.

- [29] A. A. Kolomenskii e H. A. Schuessler. **Excitation of capillary waves in strongly absorbing liquids by a modulated laser beam.** *Applied Optics*, 38:6357, 1999.
- [30] Clinton D Jones, Michael J Serpe, Laura Schroeder, e L Andrew Lyon. **Microlens formation in microgel/gold colloid composite materials via photothermal patterning.** *J Am Chem Soc*, 125(18):5292–3, Maio 2003.
- [31] L. P. Wang, D. Kuo, e J. Gui. **Photothermal patterning on magnetic media.** *Journal of Applied Physics*, 91:8685, 2002.
- [32] S. Wurlitzer, H. Schmiedel, e Th. M. Fischer. **Electrophoretic relaxation dynamics of domains in langmuir monolayers.** *Langmuir*, 18:4393–4400, 2002.
- [33] M. Gleiche, L. F. Chi, e H. Fuchs. **Nanosopic channel lattices with controlled anisotropic wetting.** *Nature*, 403:173–175, 2000.
- [34] B. Pignataro, L. Sardone, e G. Marletta. **From micro-to nanometric scale patterning by langmuir–blodgett technique.** *Materials Science Engineering C*, 22:177, 2002.
- [35] Steven Lenhert, Li Zhang, Jens Mueller, Hans Peter Wiesman, Gerhard Erker, Harald Fuchs, e Lifeng Chi. **Self-organized complex patterning: Langmuir-blodgett lithography.** *Advanced Materials*, 16:620–624, 2004.
- [36] G. L. Gaines Jr. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. Wiley, New York, 1966.
- [37] Denise F. Siqueira Petri, Gerhard Wenz, Peter Schunk, e Thomas Schimmel. **An Improved Method for the Assembly of Amino-Terminated Monolayers on SiO₂ and the Vapor Deposition of Gold Layers.** *Langmuir*, 15:4520–4523, 1999.
- [38] Magali A. Rodrigues, Denise F. S. Petri, Mario J. Politi, e Sergio Brochsz-tain. **Novel self-assembled films of zirconium phosphonater1,4,5,8-naphthalenediimides.** *Thin Solid Films*, 371:109–113, 2000.
- [39] Paul C. Martin, Martin Gouterman, Barry V. Pepich, George E. Renzoni, e Deborah C. Schindele. **Effects of Ligands, Solvent, and Variable Sulfonation on Dimer Formation of Aluminum and Zinc Phthalocyaninesulfonates.** *Inorganic Chemistry*, 30:3305–3309, 1991.
- [40] Aleksandra B. Djuricic, Chung Yin Kwong, Tsz Wai Lau, Zheng Tong Liu, Hoi Sing Kwok, Lillian Sze Man Lam, e Wai Kin Chan. **Spectroscopic ellipsometry of metal phthalocyanine thin films.** *Applied Optics*, 42:6382–6387, 2003.
- [41] N. J. Dovich. **Thermo-optical spectrophotometries in analytical chemistry.** *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 17:357–423, 1987.
- [42] Marcos Gugliotti. *Novas aplicações de técnicas fototérmicas para o estudo de interfaces*. Tese de Doutorado, Universidade de S? Paulo, 2002.
- [43] Marcos Gugliotti, Tiago dos Santos Rodrigues, Maurício S. Baptista, e Mário José Politi. **Large increase in the heat transfer through monolayers detected by beam deflection.** *Langmuir*, 20(14):5648–5650, july 6 2004.

- [44] D. Ben-Amotz e C. B. Harris. **Ground- and excited-state torsional dynamics of a triphenylmethane dye in low-viscosity solvents.** *Chemical Physics Letters*, 119(4):305–311, Setembro 1985.
- [45] A. A. Ishchenko e S. A. Shapovalov. **Heterogeneous association of the ions of dyes in solutions(review).** *Journal of Applied Spectroscopy*, 71(5):605–629, 2004.
- [46] C. H. Giles, V. G. Agnihotri, e N. Mciver. **Measurement of aggregation number of monionic dyes with the langmuir film balance.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 50(1):24–31, Janeiro 1975.
- [47] Fang e Shah. **The effect of surfactant monolayers on the heat transfer through air/water and oil/water interfaces using ir imaging technique.** *J Colloid Interface Sci*, 205(2):531–534, Setembro 1998.
- [48] I. Langmuir e D. B. Langmuir. **The effect of monomolecular films on the evaporation of ether solutions.** *Journal of Physical Chemistry*, 31:1719–1731, 1927.
- [49] Marcos Gugliotti, Maurício S. Baptista, e Mário José Politi. **Laser-induced marangoni convection in the presence of surfactant monolayers.** *Langmuir*, 17:9792, 2002.
- [50] S. Wurlitzer, C. Lautz, M. Liley, C. Duschl, e Th. M. Fischer. **Micromanipulation of langmuir-monolayers with optical tweezers.** *Journal of Physical Chemistry B*, 105:182–187, 2001.
- [51] J J Benattar, Q Shen, S Bratskaya, V Petkova, M P Krafft, e B Pucci. **Modification of black film hydration by infrared irradiation.** *Langmuir*, 20(4):1047–50, Fevereiro 2004.
- [52] John Oakes, Peter Gratton, e Toby Gordon-Smith. **Combined kinetic and spectroscopic study of oxidation of azo dyes in surfactant solutions by hypochlorite.** *Dyes and Pigments*, 46:169–180, 2000.
- [53] Hans Eduard Fierz e Paul Weissenbach. **Über die reduktion von nitronaphtal-insulfosäuren.** *Helvetica Chimica Acta*, 3:305–311, 1920.
- [54] I. Langmuir e Vincent J. Schaefer. **Activities of urease and pepsin monolayers.** *Journal of the American Chemical Society*, 60:1351, 1938.
- [55] Van X Nguyen e Kathleen J Stebe. **Patterning of small particles by a surfactant-enhanced marangoni-bénard instability.** *Phys Rev Lett*, 88(16):164501, Abril 2002.
- [56] K J Stine. **Investigations of monolayers by fluorescence microscopy.** *Microsc Res Tech*, 27(5):439–50, Abril 1994.
- [57] J. Wang, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, D. J. Hagan, e E. W. Van Stryland. **Time-resolved z-scan measurements of optical nonlinearities.** *Journal of the Optical Society of America B*, 11:1009, 1994.

- [58] H. Vargas e L. C. M. Miranda. **Photothermal techniques applied to thermo-physical properties measurements (plenary)**. *Review of Scientific Instruments*, 74(1):794, 2003.
- [59] V. B. Nascimento e Lúcio Angnes. **Screen-printed electrodes**. *Química Nova*, 21:614, 1998.
- [60] Daniel Comeau, Alain Hache, e Nouredine Melikechi. **Reflective thermal lensing and optical measurement of thermal diffusivity in liquids**. *Applied Physics Letters*, 83(2):246, 2003.