UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

**POTENCIAL DE SUPERFÍCIE DE
FILMES DE LANGMUIR E
LANGMUIR-BLODGETT**

CLÁUDIA BONARDI

**Dissertação apresentada ao Instituto de
Física de São Carlos, da Universidade de
São Paulo, para obtenção do Título de
Mestre em Ciências - Física Aplicada.**

Orientador: Prof.Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior

**São Carlos
1995**

IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CLAUDIA BONARDI KNIPHOF DA CRUZ APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 19 DE OUTUBRO DE 1995.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior

Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira

Dr. Luiz Henrique C. Mattoso

*aos meus pais, Carlos e Marly,
à minha irmã Cristina
e ao Gerson*

Agradeço

- pelo Dom da Vida.

- aos meus pais, que mesmo não entendendo meu trabalho e as necessidades a que ele me obriga, sempre estiveram presentes como refúgio, quando eu me sentia sozinha, ainda que não soubessem disso.

- ao Gerson, meu companheiro e amigo, pelo amor, carinho, compreensão e apoio em todas as horas. Pelos desenhos e correções. Sem você este trabalho jamais teria ficado pronto a tempo.

- ao Chu, meu orientador. Raras vezes se tem a oportunidade de encontrar um orientador tão dedicado e preocupado com seus orientados. Pelo trabalho, apoio e compreensão, pelo entusiasmo, ele merece meu respeito e carinho.

- ao professor Guilherme, pelas discussões e sugestões.

- aos técnicos Bertho, Níbio e Ademir, sem os quais este trabalho absolutamente não seria possível, e às secretárias Yvone e Rosângela pela paciência e presteza.

- à Sarita, que me esclareceu muitas vezes sobre questões em química que eu não dominava.

- aos companheiros, Nalva, Totó, Laura, Chico, Mal, Paraná, Dante, Fonseca, Gerson, Casé, Bráz e outros tantos que tornaram a realização deste trabalho sempre mais prazerosa.

- à FAPESP, pelo apoio financeiro e manutenção da Sala Limpa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO _____ 1

CAPÍTULO 2

A TÉCNICA DE LANGMUIR-BLODGETT _____ 4

2.1 - Aspectos Fundamentais _____ 5

2.2 - Condições Necessárias para a Produção de Filmes de Langmuir e LB _____ 6

2.3 - Produção de Filmes de Langmuir e LB _____ 7

2.3.1 - Cuba de Langmuir _____ 7

2.3.2 - Preparação dos Filmes de Langmuir _____ 8

2.3.3 - Preparação dos Filmes LB (depositados) _____ 11

2.4 - Caracterização dos Filmes de Langmuir _____ 15

2.4.1 - Pressão de Superfície (Π) _____ 15

2.4.2 - Potencial de Superfície (ΔV) _____ 18

2.5 - Caracterização dos Filmes LB _____ 20

2.5.1 - Indicativas da "TR" _____ 20

2.5.2 - Potencial de Superfície (ΔV_{LB}) _____ 21

CAPÍTULO 3

MODELOS PARA O POTENCIAL DE SUPERFÍCIE	23
3.1 - Filmes de Langmuir	24
3.1.1 - Modelo de Helmholtz	24
3.1.2 - Modelo de Davies e Rideal	25
3.1.3 - Modelo de Demchak e Fort (DF)	25
3.1.4 - Modelo DF Modificado (DF*)	27
3.1.5 - Modelo de Vogel e Möbius (VM)	27
3.2 - Monocamadas Expandidas	28
3.3 - Monocamadas Ionizadas	30
3.4 - Modelos para o Potencial de Superfície de Filmes LB	31
3.4.1 - Modelo tradicional	31
3.4.2 - Modelo de Iwamoto	32

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL	35
4.1 - Condições Ambientais	35
4.2 - Procedimento de Limpeza dos Materiais Utilizados na Sala Limpa	36
4.3 - Fabricação dos Filmes de Langmuir	37
4.3.1 - Cuba de Langmuir	37
4.3.2 - Substâncias Utilizadas	39
4.3.3 - Rotina de Fabricação dos Filmes de Langmuir	41
4.3.4 - Determinação das Condições Otimizadas para a Fabricação dos Filmes de Langmuir	42
4.3.5 - Estudo da Monocamada em Função do pH e da Adição de CdCl_2	44
4.4 - Deposição de Filmes LB	45

CAPÍTULO 5

RESULTADOS PARA FILMES DE LANGMUIR	48
5.1 - Resultados Preliminares: Obtenção das Condições Experimentais Otimizadas	48
5.2 - Monocamadas em Subfase de Água Pura	54

5.3 - Comportamento de Filmes de Langmuir em Função do pH da Subfase	58
5.4 - Subfase com Adição de Sais	61
5.5 - Análise Quantitativa dos Resultados de Potencial de Superfície	64
 CAPÍTULO 6	
RESULTADOS PARA FILMES LB	66
6.1 - Introdução	66
6.2 - Filmes LB de Ácido Esteárico e Estearato de Cádmio	67
6.3 - Análise Qualitativa dos Resultados	69
 CAPÍTULO 7	
CONCLUSÕES FINAIS	72
 REFERÊNCIAS	 74

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação esquemática de uma molécula anfifílica.	5
Figura 2.2 - Representação esquemática de uma Cuba de Langmuir.(Fora de escala).	7
Figura 2.3 - Formação do filme de Langmuir: moléculas inicialmente dispersas (a) são comprimidas por barreiras móveis (b) até alcançarem um estado orientado (c). (Fora de escala).	9
Figura 2.4 - Ilustração do fenômeno de colapso para uma monocamada de ácido esteárico.	10
Figura 2.5 - Ilustração da deposição de camadas iniciais de um filme LB de moléculas anfifílicas simples, (a) em substrato hidrofílico e (b) em substrato hidrofóbico. (Fora de escala).	13
Figura 2.6 - Possíveis tipos de filmes LB.	14
Figura 2.7 - Esquema representativo do Método de Wilhelmy para a medida da pressão de superfície.	16
Figura 2.8 - Indicação das fases de compressão de uma monocamada de ácido esteárico na curva de pressão de superfície (Π) em função da área molecular média (A). (a) fase gasosa, (b) fase líquido-expandida e (c) fase condensada.	17
Figura 2.9 - Esquema representativo da medida do potencial de superfície de filmes de Langmuir.	19
Figura 2.10 - Esquema representativo da medida do potencial de superfície de filmes LB.	22
Figura 3.1 - Representação esquemática do capacitor de placas paralelas do modelo de Helmholtz.	24
Figura 3.2 - Representação do capacitor de três camadas do modelo DF.	26

Figura 3.3 - Esquema ilustrativo da dupla camada elétrica formada na interface monocamada/água. _____	30
Figura 4.1 - Esquema de uma molécula de álcool. (n = 17 para o grupo esteárico, n = 19 para o grupo araquídico e n = 21 para o grupo behênico). _____	39
Figura 4.2 - Esquema de uma molécula de metil éster. (n = 16 para o grupo esteárico, n = 18 para o grupo araquídico e n = 20 para o grupo behênico) _____	40
Figura 4.3 - Esquema de uma molécula de ácido graxo. (n = 16 para o ácido esteárico) _____	40
Figura 4.4 - Esquema de uma molécula de amina. (n = 17 para a amina do grupo esteárico) _____	40
Figura 5.1 - Isotermas de pressão de superfície (Π) e potencial de superfície (ΔV) em função da área molecular média (A) para uma monocamada de álcool esteárico, comprimida a velocidade de 15 mm/min, obtida a partir de solução com concentração (a) 1mg/ml e (b) 0,25 mg/ml. _____	49
Figura 5.2 - Isotermas de pressão de superfície (Π) e potencial de superfície (ΔV) em função da área molecular média (A) para uma monocamada de metil éster esteárico, comprimida a velocidade de 10 mm/min, obtida a partir de solução com concentração (a) 1mg/ml e (b) 0,25 mg/ml. _____	50
Figura 5.3 - Isotermas de pressão de superfície (Π) e potencial de superfície (ΔV) em função da área molecular média (A) para uma monocamada de álcool esteárico obtida a partir de solução de concentração 0,1 mg/ml. _____	51
Figura 5.4 - Ciclo de compressão/expansão para uma monocamada de metil éster esteárico em velocidade (a) 10 mm/min e (b) 15 mm/min. _____	53
Figura 5.5 - Observação de histerese no ciclo de compressão/expansão de uma monocamada de metil éster esteárico, comprimida a velocidade de 60 mm/min. _	54
Figura 5.6 - Tipos diferentes de colapso que ocorrem em compostos alifáticos simples: (a) ácido esteárico e (b) metil éster esteárico, ambos de forma abrupta e (c) álcool esteárico, gradativo. _____	55
Figura 5.7 - Ciclo de compressão/expansão para uma monocamada de amina esteárica. _____	57

- Figura 5.8** - Ilustração do comportamento de uma monocamada de álcool esteárico em subfase com (a) pH = 1 e (b) pH = 12. _____ 59
- Figura 5.9** - Ilustração do comportamento de uma monocamada de metil éster esteárico em subfase com (a) pH = 1 e (b) pH = 13. _____ 60
- Figura 5.10** - Sequência de isotermas de monocamadas de ácido esteárico em subfases com diferentes pH's. (a) pH = 1, (b) pH = 2, (c) pH = 12 e (d) pH = 13. 62
- Figura 5.11** - Isoterma de pressão de superfície (Π) versus a área molecular média (A) de uma monocamada de ácido esteárico em (a) presença de íons Cd^{2+} e (b) em subfase de água ultrapura. _____ 63
- Figura 5.12** - Representação esquemática da incorporação de íon Cd^{2+} em monocamada de ácidos graxos. _____ 64
- Figura 6.1** - Ilustração do processo de desprendimento de camadas ímpares em filmes LB de ácido esteárico. _____ 68
- Figura 6.2** - Comportamento previsto para o potencial de superfície de filmes LB em função do número de camadas depositadas. (a) contribuição dipolar, não centro-simétrica. (b) presença de efeitos de superfície, com saturamento do valor do potencial. (c) contribuição dipolar, com cancelamento de valores, devido a uma estrutura centro simétrica. _____ 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Características das monocamadas do grupo esteárico em subfase de água ultrapura. _____	57
Tabela 5.2 - Valores dos momentos de dipolo obtidos experimentalmente e calculados através dos modelos DF e DF*. _____	65
Tabela 6.1 - Valores do potencial de superfície de filmes LB de ácido esteárico. ____	68
Tabela 6.2 - Resultados de ΔV e ΔV_{LB} para polianilina e ligninas. _____	71

RESUMO

Resultados antigos de potencial de superfície de filmes de Langmuir não eram reprodutíveis, devido à presença de impurezas na subfase aquosa sobre a qual os filmes se formavam. Dados recentes para o ácido esteárico, no entanto, mostram um comportamento reprodutível. Neste trabalho, foi promovida com sucesso uma recharacterização através de medidas de pressão de superfície (Π) e potencial de superfície (ΔV) de compostos alifáticos simples (álcoois, ésteres, ácido e amina), obtidos sobre subfases devidamente purificadas. Os resultados obtidos são inéditos e mostram que o potencial de superfície desses filmes é nulo para grandes valores de área molecular média (A), aumentando a partir de um valor de área crítico, A_{cr} , até atingir um valor máximo, $\Delta V_{máx}$. Modelos para o potencial de superfície de filmes de Langmuir mostram boa concordância com os resultados obtidos. As curvas de pressão e potencial de superfície para os álcoois e ésteres praticamente não se modificam pela alteração do pH da subfase na faixa de 1 a 13. Porém para a amina e ácido há grandes alterações, principalmente nas curvas de potencial de superfície, em virtude da contribuição da dupla camada elétrica. Foram produzidos, também, filmes de Langmuir-Blodgett (LB) a partir de monocamadas de ácido esteárico que foram caracterizados através de medidas de potencial de superfície, com o objetivo de comprovar a importância da contribuição dipolar para o potencial desses filmes. Os resultados indicam que além da contribuição dipolar, há uma contribuição negativa (em torno de -200 mV) da interface substrato/filme. O potencial de superfície se confirma como uma técnica de caracterização bastante sensível, tanto para filmes de Langmuir como para filmes LB.

ABSTRACT

Old surface potential data in the literature were not reproducible, because of impurities in the aqueous subphase where the monolayers were formed. Recent data for stearic acid, however, show a reproducible behavior. In this work, a recharacterization of surface pressure (Π) and surface potential (ΔV) for Langmuir monolayers of simple aliphatic compounds (alcohols, esters, acid and amine), fabricated over conveniently pure subphases, were successfully carried out. These new results show that the surface potential is zero for large areas per molecule and only increased below a critical area per molecule, A_{cr} . Surface potential models for Langmuir films are in good agreement with the data obtained. There is almost no change in the surface pressure and surface potential for alcohols and esters for a subphase pH range of 1 to 13. However, for amine and acid large changes are observed, mainly in the surface potential curves, because of the electric double layer contribution. Langmuir-Blodgett (LB) films were deposited from stearic acid monolayers. They were characterized by surface potential measurements in order to confirm the importance of the contribution from dipole moments of the film-forming molecules. The results also point towards a negative contribution (around - 200 mV) due to the film/substrate interface. The surface potential technique has been demonstrated to be a very sensitive characterization technique for Langmuir monolayers as well as for LB films.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os estudos de substâncias orgânicas em nível molecular têm sido objeto de interesse de vários pesquisadores. Esse interesse deve-se ao fato dessas substâncias apresentarem uma grande variedade de estruturas moleculares e propriedades elétricas, magnéticas, óticas e biológicas interessantes. O principal objetivo de pesquisas nessa área é conseguir construir estruturas moleculares altamente organizadas, visando a aplicação em áreas que requerem controle molecular [1-5].

A técnica de Langmuir-Blodgett (LB) permite a deposição de camadas monomoleculares orgânicas (filmes finos) sobre substratos sólidos. Essa técnica tem se mostrado bastante promissora e possui atrativos como permitir a fabricação de filmes com um alto controle da espessura (da ordem de angstroms) e com grande ordenamento estrutural. A forma de filmes é adequada para várias aplicações, principalmente por ser de fácil manipulação. Mais especificamente, a fabricação de filmes ultrafinos (dimensão de nanômetros) com alto controle estrutural é interessante, pois a confecção de dispositivos eletrônicos moleculares, por exemplo, só é possível através de técnicas que possibilitam o controle de estruturas em nível molecular.

Filmes de Langmuir são filmes monomoleculares produzidos espalhando-se uma pequena quantidade de um material constituído em geral de moléculas anfipáticas (com uma parte hidrofílica e uma parte hidrofóbica) sobre a superfície limpa de um líquido (subfase), geralmente água ultrapura. Filmes Langmuir-Blodgett (LB) são obtidos a partir da transferência de um filme de Langmuir da subfase aquosa para um substrato sólido.

As técnicas mais empregadas na caracterização de filmes de Langmuir são as da medida de pressão de superfície (Π) e do potencial de superfície (ΔV). A pressão de superfície é a mudança na tensão superficial do líquido (subfase) devido à presença do filme de Langmuir, enquanto que o potencial de superfície, medido em relação ao potencial superficial da subfase limpa, aparece por causa dos dipolos das moléculas formadoras do filme e da ionização desses filmes. Até há alguns anos as curvas de ΔV em função da área média por molécula (A) não eram reprodutíveis e os valores obtidos para grandes áreas por molécula eram maiores que zero. Mais recentemente, em experimentos com ácido esteárico, observou-se que ΔV era nulo para valores de área molecular média maiores que um certo valor crítico, A_{cr} . Concluiu-se que os valores não nulos obtidos anteriormente eram causados por impurezas na subfase aquosa. Tornou-se necessária, então, a reanálise dos resultados experimentais para diversos compostos simples, como ácidos, álcoois e ésteres, com longas cadeias alifáticas, no sentido de verificar se o comportamento de monocamadas dessas substâncias, em subfases adequadamente purificadas, seria semelhante ao obtido para o ácido esteárico, o que é o objetivo inicial deste trabalho. Embora a técnica da medida do potencial de superfície em filmes de Langmuir esteja sendo empregada há mais de 60 anos, somente nos últimos anos apareceram modelos teóricos que explicam os resultados experimentais de uma maneira quantitativa. Esses modelos encontram-se bem estabelecidos e proporcionam boa concordância com os novos resultados obtidos de potencial de superfície de compostos alifáticos simples.

Para os filmes LB, a medida do potencial de superfície também representa uma técnica de caracterização bastante útil e embora existam resultados que datam da década de 1930, os estudos sobre esse assunto são quase inexistentes na literatura. Uma das razões para o número pequeno de trabalhos nessa área é a dificuldade na interpretação dos resultados, pois não existe um modelo que explique quantitativamente os valores medidos. Recentemente, apareceram novas idéias sobre o mecanismo do potencial de superfície dos filmes depositados, mas ainda não se tem um modelo acabado. Nesse contexto, as medidas do potencial de superfície em filmes LB de ácidos graxos, que constituem a segunda parte deste trabalho, têm o objetivo

de esclarecer um pouco mais quais são as contribuições mais importantes no aparecimento do potencial de superfície dos filmes depositados.

No próximo capítulo, encontra-se uma descrição minuciosa da técnica de Langmuir-Blodgett e dos processos de fabricação e caracterização dos filmes. Em seguida, apresenta-se os modelos existentes para a análise do potencial de superfície dos filmes de Langmuir e LB. Os procedimentos experimentais utilizados durante este trabalho estão detalhados no capítulo 4. Os resultados referentes aos filmes de Langmuir se encontram no capítulo 5, e no capítulo 6, os referentes aos filmes LB.

CAPÍTULO 2

A TÉCNICA DE LANGMUIR-BLODGETT

A técnica de Langmuir-Blodgett permite a fabricação de filmes ultra finos de moléculas orgânicas. Sua principal vantagem sobre outras técnicas que são normalmente utilizadas nessa área está relacionada ao alto grau de ordenamento estrutural e também ao elevado controle da espessura do filme.

O fenômeno de formação de filmes sobre a água é conhecido desde antes da era cristã, no entanto, o conhecimento acerca das causas desse fenômeno não avançou senão neste século. Há registros de práticas de adivinhação através dos padrões de espalhamento de óleo sobre a água que remontam ao século 18 a.C., com os babilônios. O óleo colocado sobre a água se espalha e forma um filme muito fino, com propriedades de acalmar as ondas de superfície. Esse efeito calmante era antes atribuído à “santidade” do óleo do que à sua oleosidade em si. A primeira tentativa de colocar o assunto em bases científicas ocorreu com Benjamin Franklin, em 1774. Investigações mais modernas desses filmes se sucederam com Agnes Pockels (1890), que construiu o protótipo dos equipamentos utilizados nos dias de hoje e desenvolveu várias das técnicas utilizadas atualmente. Foi Lord Rayleigh quem primeiro propôs que uma gota de óleo se espalharia sobre a superfície da água até atingir a espessura de uma única molécula. Por volta de 1917, Irving Langmuir começou a desenvolver a técnica de fabricação de filmes sobre a superfície da água e sua assistente Katharine Blodgett (1930) aperfeiçoou-a, conseguindo depositar os filmes sobre substratos sólidos, imergindo e retirando o substrato através da monocamada na superfície [1].

Após um período de relativo desinteresse pela área, houve um ressurgimento de pesquisas sobre o assunto na década de 1960, após a publicação de um trabalho de Kuhn e

Möbius [1], mostrando que monocamadas poderiam ser usadas para construir superestruturas moleculares, precisas, indicando novas perspectivas para a área. Desde então, a técnica tem sido cada vez mais utilizada, tendo sido reconhecida como das mais importantes na fabricação de estruturas moleculares organizadas.

2.1 - Aspectos Fundamentais

Surfactantes são materiais constituídos de moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas compostas de uma parte hidrofílica e uma parte hidrofóbica (figura 2.1). Os grupos hidrofílicos são atraídos por meios polares, como a água, e as forças que agem sobre eles são predominantemente do tipo coulombiana. Os grupos hidrofóbicos são muito menos (ou até mesmo não são) solúveis em água, e as forças que agem sobre eles são do tipo Van der Waals. As moléculas anfifílicas são aprisionadas em interfaces porque possuem dois tipos muito diferentes de ligação dentro de uma única estrutura molecular.

Figura 2.1 - Representação esquemática de uma molécula anfifílica.

Quando moléculas surfactantes são dissolvidas num solvente volátil e colocadas sobre a superfície da água, o solvente evapora, deixando-as orientadas na interface líquido-ar, com o grupo hidrofílico imerso em água e o grupo hidrofóbico em direção ao ar. O espalhamento dessas moléculas pela superfície ocorre porque elas são mais atraídas pela água do que entre si [3,6]. Uma monocamada superficial só será formada se o balanço entre as partes hidrofílica e hidrofóbica for correto. Isto é, se a “cauda” hidrofóbica for muito pequena, a hidrofobicidade da molécula é pequena, e ela poderá ser dissolvida na água. Ao contrário, se não houver parte hidrofílica, as moléculas formarão filmes muito rígidos, em multicamadas, ou poderão até evaporar.

2.2 - Condições Necessárias para a Produção de Filmes de Langmuir e LB

O controle em nível molecular fornecido pela técnica LB só é possível com alto grau de pureza e limpeza, tanto do ambiente como dos equipamentos e reagentes utilizados. Não é difícil imaginar que partículas presentes no meio (poeira, por exemplo), mesmo invisíveis a olho nu, representam uma ameaça à organização estrutural dos sistemas moleculares. Nesse sentido, um dos primeiros requisitos para a utilização da técnica LB com sucesso é a garantia de trabalhar em um ambiente com número reduzido de partículas suspensas no ar. Portanto, o local mais conveniente para a instalação de um laboratório para a produção de filmes de Langmuir e LB é uma Sala Limpa, onde a quantidade de partículas no ambiente possa ser controlada.

Há equipamentos de produção desses filmes monomoleculares funcionando em locais onde não são empregados cuidados especiais para evitar a contaminação por impurezas contidas no ar. No entanto, já foram publicados trabalhos [7,8,9,] nos quais são discutidas as dificuldades encontradas em condições inadequadas de trabalho, e que, ao contrário, em salas convenientemente limpas os filmes são melhor produzidos e de maneira mais confiável.

Igualmente importante é a qualidade da água que se usa para a subfase. Não basta que a água seja destilada e/ou deionizada. É imprescindível que ela esteja livre de compostos orgânicos, colóides e bactérias. A água nessas condições é chamada ultrapura e há equipamentos comerciais que a fornecem sob esses requisitos. A necessidade de um teor tão grande de pureza foi constatada em estudos [6,7] nos quais observou-se que quantidades ínfimas de íons e/ou surfactantes quaisquer podem afetar consideravelmente o comportamento da monocamada.

Quanto aos reagentes, devem ser, tanto quanto possível, da mais alta pureza. Quantidades muito pequenas de impurezas, especialmente se forem surfactantes, podem alterar bastante a formação dos filmes. Em geral, utilizam-se reagentes com grau de pureza apropriado para cromatografia. Os cuidados no manuseio dos equipamentos e soluções devem ser, também, objeto de rigorosa atenção. Evita-se o contato direto com os equipamentos e demais instrumentos utilizados, vestindo-se luvas e roupas apropriadas. A limpeza de todos os instrumentos deve ser feita sempre com o máximo cuidado.

2.3 - Produção de Filmes de Langmuir e LB

2.3.1 - Cuba de Langmuir

Para fabricar os filmes de Langmuir utiliza-se um equipamento que ficou conhecido como Cuba de Langmuir (figura 2.2). Consiste basicamente de um recipiente (normalmente chamado de cuba) que contém a subfase líquida (geralmente água ultrapura), onde o filme será espalhado, e de barreiras móveis que têm a função de reduzir o espaço superficial disponível para as moléculas, levando-as à compressão para formação do filme. A compressão das moléculas pode ser simétrica ou unilateral. Na compressão simétrica, a monocamada é comprimida/expandida por duas barreiras que se movem simultaneamente em sentido contrário, em direção ao centro da cuba (compressão) ou em direção às laterais (expansão). Algumas vantagens do processo de compressão simétrica em relação ao unilateral são: permitir medir a pressão de superfície com maior exatidão, favorecer a orientação uniforme da monocamada no centro da cuba, possibilitando melhores deposições; permitir que se obtenha a mesma taxa de redução de área da cuba, porém com a metade da velocidade de compressão, o que favorece a formação mais organizada da monocamada. Em geral, a velocidade com a qual as barreiras fazem a compressão pode ser controlada externamente.

Figura 2.2 - Representação esquemática de uma Cuba de Langmuir.(Fora de escala).

A cuba é confeccionada em um material inerte para evitar a acumulação de resíduos e posterior contaminação da subfase. O politetrafluoretileno, PTFE (Teflon®), é largamente usado como material para as cubas por ser hidrofóbico e resistir à maioria das substâncias químicas. As barreiras podem ser confeccionadas tanto em material hidrofílico como hidrofóbico. Os sistemas que apresentam barreiras hidrofílicas, no entanto, possuem algumas vantagens sobre os outros, pois nessa configuração o recipiente que contém a subfase não precisa ser cheio até quase transbordar, prevenindo um eventual derramamento da subfase quando a pressão de superfície torna-se muito alta. Além disso, outra vantagem importante é que evita-se o "escorregamento" do filme sob a barreira.

Ligado às barreiras há um detetor de posição para a determinação da área da superfície ocupada pelas moléculas constituintes do filme. A Cuba de Langmuir, em geral, contém também um dispositivo para deposição em substratos sólidos e instrumentos de medida utilizados na caracterização do filme monomolecular, ou seja, um sensor para medir a pressão de superfície (variação na tensão superficial do líquido devido à monocamada) e uma prova de medida de potencial de superfície.

2.3.2 - Preparação dos Filmes de Langmuir

Antes de iniciar o processo de fabricação dos filmes, têm que ser feitos os processos de limpeza usuais. A cuba é limpa com um solvente orgânico de alta pureza, com o objetivo de remover vestígios de materiais usados anteriormente e também de impurezas do ar. Preenche-se o recipiente com água ultrapura e esvazia-se várias vezes a fim de que pequenas partículas possam ser retiradas juntamente com a água. A superfície da subfase deve ser limpa, para retirar eventuais partículas que possam prejudicar a boa formação dos filmes. Para tanto, utiliza-se um sistema de sucção de água que permite a aspiração da superfície.

O material constituinte do filme é dissolvido num solvente orgânico volátil, insolúvel em água, como o clorofórmio, e essa solução é colocada sobre a superfície da água, com uma micropipeta. A solução se espalha por toda a superfície e o solvente evapora em poucos minutos. Para obter um espalhamento uniforme e eficaz, é recomendável que a solução seja pipetada gota a gota, lentamente, deixando que cada gota evapore totalmente antes de colocar a próxima. É útil, também, que se distribua as

gotas igualmente por toda a superfície. As moléculas assim dispersas começam a ser comprimidas pelas barreiras móveis e são forçadas a formar um arranjo regular (figura 2.3).

Figura 2.3 - Formação do filme de Langmuir: moléculas inicialmente dispersas (a) são comprimidas por barreiras móveis (b) até alcançarem um estado orientado (c). (Fora de escala).

Se a monocamada é comprimida além do ponto de máxima compactação, as moléculas começam a se agrupar desordenadamente, fenômeno ao qual se dá o nome de "colapso" do filme (figura 2.4). O colapso pode acontecer abruptamente, mas há substâncias para as quais o colapso é um processo contínuo, mais lento. A pressão de colapso (Π_{col}) pode ser definida como o máximo que a monocamada pode ser comprimida sem expulsão de moléculas do filme de Langmuir.

As condições experimentais que são importantes para a obtenção de filmes de Langmuir de boa qualidade (e consequentemente, bons filmes LB) incluem os procedimentos de limpeza e os parâmetros experimentais como concentração da solução que vai ser espalhada, velocidade de compressão das moléculas, constituição da subfase, etc. Dependendo da substância a ser tratada, alguns deles podem ser críticos para a formação de um bom filme. Em geral, a escolha dos valores ideais desses parâmetros é

feita com base na análise dos resultados experimentais das curvas de pressão de superfície. No entanto, sendo a medida do potencial de superfície (ΔV) mais sensível [6], sempre que possível a escolha deve ser feita em relação aos resultados de ΔV .

Figura 2.4 - Ilustração do fenômeno de colapso para uma monocamada de ácido esteárico.

A concentração da solução deve ser escolhida levando-se em consideração o número de moléculas que estão sendo colocadas na superfície, em cada gota, em soluções mais ou menos concentradas. Para facilitar o espalhamento é conveniente que as soluções tenham concentrações menores. O que se imagina é que numa gota de solução mais concentrada, as moléculas, em maior número, estão mais juntas e ao serem colocadas sobre a superfície teriam mais dificuldade em se espalhar do que moléculas de uma solução menos concentrada. Isso poderia provocar o surgimento de agrupamentos (domínios) que dificultariam a boa formação dos filmes. Em relação à velocidade, deve-se ter em mente que as moléculas têm que ter tempo suficiente para se reorganizar na superfície da subfase. Por isso elas têm que ser comprimidas mais ou menos lentamente, favorecendo um ótimo empacotamento.

A constituição da subfase é um dos principais fatores na produção de uma boa monocamada [1,10]. Foi comentado que a água utilizada para a subfase deve ser ultrapura. No entanto, às vezes torna-se necessária a adição de substâncias à subfase de forma que determinadas características dos filmes possam ser observadas. As substâncias mais comuns são aquelas que alteram o pH (ácidos e bases) e sais. A influência do pH sobre as propriedades das monocamadas já foi constatada em vários casos [10-13]. As modificações de pH da subfase ressaltam ou inibem a ionização de determinadas moléculas, como os ácidos graxos. Tais alterações refletem-se nas medidas de potencial de superfície e também nas de pressão de superfície. A adição de sais visa modificar a força iônica da subfase [1]. Há incorporação de íons na estrutura da monocamada, o que pode torná-la mais ou menos estável [14], dependendo da natureza das moléculas e da valência dos íons. Outros efeitos, como alteração na pressão de colapso e diferenças no empacotamento molecular, também podem ocorrer.

Quando o filme de Langmuir está formado, com as moléculas comprimidas até um arranjo regular, atingido pouco antes do colapso do filme, pode-se iniciar a fabricação dos filmes de Langmuir-Blodgett, imergindo um substrato limpo na monocamada superficial. Imersões e retiradas subsequentes do mesmo substrato produzem estruturas com várias camadas.

2.3.3 - Preparação dos Filmes LB (depositados)

Uma boa deposição depende da natureza das moléculas envolvidas, de uma boa formação da monocamada, das condições de pH e da quantidade de íons da subfase, da estabilidade do filme de Langmuir formado, do tipo de substrato (hidrofílico ou hidrofóbico), e das velocidades de imersão e retirada do mesmo na subfase [1,5]. A deposição pode ser feita verticalmente, na qual o substrato é mergulhado na subfase e então retirado, ou horizontalmente em que o substrato é abaixado até tocar a superfície da subfase, transferindo a monocamada para sua superfície. A deposição horizontal é mais empregada quando se trata da transferência de filmes muito rígidos, que é o caso de alguns filmes poliméricos. Ela tem a desvantagem de não permitir o controle de quanto material é depositado, ou seja, não é possível saber se toda a superfície do substrato em contato com o filme está sendo recoberta igualmente, além de dificultar a reconstrução da monocamada

após a subida do substrato pois todas as moléculas vizinhas à área de onde o filme foi retirado terão que se reorganizar para recobrir esse espaço vazio. Ao contrário, na deposição vertical, esse processo é muito menos drástico, pois conforme o substrato abaixa ou sobe, lentamente, as moléculas vão se reorganizando aos poucos.

Embora haja uma longa história de uso da técnica LB, os detalhes da deposição da monocamada ainda são pouco compreendidos, e algumas pequenas variações no procedimento experimental resultam em variações drásticas no processo de deposição [1,5]. O primeiro fator importante para se obter bons filmes LB é a estabilidade da monocamada formada sobre a subfase líquida. Uma monocamada estável é definida como aquela que sofre pequenas variações de área, a uma pressão de superfície constante, durante um longo intervalo de tempo. Variações grandes na área, quando a pressão é constante, podem estar indicando perda do filme para a subfase aquosa ou até mesmo o colapso do filme [1]. Aumento da estabilidade do filme pode ser conseguido com compressões/relaxações sucessivas da monocamada. O segundo fator é a manutenção da pressão de superfície (Π) constante durante todo o processo. O valor de Π que dá os melhores resultados depende do tipo de material empregado na monocamada e é determinado empiricamente através das curvas ($\Pi \times A$). O limite normalmente imposto é um valor pouco abaixo do valor de colapso, na região condensada, quando o filme está altamente organizado.

A medida de quanto a monocamada está sendo transferida para um substrato é dada pela taxa de transferência (TR, "transfer ratio"). A TR é definida como a razão entre a área de monocamada removida da superfície e a correspondente área do substrato coberta pelo filme. A primeira camada depositada parece sempre interferir marcadamente no resultado da deposição de todas as camadas subsequentes [1]. Se a primeira monocamada mostra uma pobre adesão sobre o substrato, então a segunda pode despregar-se da lâmina e reespalhar-se sobre a subfase. Com isso têm-se baixos valores de transferência. Uma boa deposição ocorre quando as moléculas são adsorvidas espontaneamente sobre o substrato na mesma velocidade que uma nova área é criada com a retirada da lâmina. Se a velocidade com a qual a área a ser coberta é maior que a velocidade de adsorção das moléculas, a monocamada é forçada sobre o substrato ocorrendo uma distorção do menisco [5]. O filme depositado é, então, facilmente

removido devido à fraca adsorção, também reduzindo a taxa de deposição. Em outras palavras, o material na interface ar/água que será depositado precisa ter tempo suficiente para se mover em direção ao substrato e as moléculas que ainda permanecem na interface também demoram um certo intervalo de tempo para se reorganizar e cobrir o local de onde foi removida parte da monocamada. A velocidade na qual esse processo ocorre é limitada pela viscosidade do material que forma o filme de Langmuir. Não é difícil imaginar que um filme muito viscoso é incapaz de ajustar-se de maneira a manter um filme homogêneo nas vizinhanças de uma lâmina movendo-se rapidamente: não há tempo suficiente para que as moléculas se reorganizem próximo à lâmina, levando a resultados insatisfatórios de deposição [1].

A formação do menisco na interface monocamada/substrato e o tipo de substrato (hidrofílico ou hidrofóbico) determinam o sentido (subida ou descida) no qual a deposição é favorecida. Para substratos hidrofóbicos, a primeira camada será depositada durante a primeira imersão e, nos casos mais comuns, em todas as retiradas e imersões subsequentes. Para um substrato hidrofílico, não há deposição durante a primeira imersão. A primeira monocamada é depositada na emersão e então em todas as imersões e emersões seguintes (figura 2.5). Em geral, se o substrato move-se na mesma direção da formação do menisco haverá deposição [1,5].

Figura 2.5 - Ilustração da deposição de camadas iniciais de um filme LB de moléculas anfifílicas simples, (a) em substrato hidrofílico e (b) em substrato hidrofóbico. (Fora de escala).

Dependendo de como as monocamadas são depositadas, os filmes podem ser classificados em X, Y ou Z. Quando as deposições ocorrem apenas na retirada do substrato da subfase, a estrutura do filme LB formado é denominada tipo Z. Filmes tipo X ocorrem quando as deposições se dão apenas na descida do substrato, e os tipo Y quando ocorrem tanto na imersão quanto na retirada do substrato (figura 2.6). O tipo de filme formado X, Y ou Z [1,3,5], depende tanto do material utilizado quanto do procedimento experimental. Isto é, alguns materiais resultam sempre no mesmo tipo de filme, independentemente da maneira como são produzidos. Outros materiais, dependendo da velocidade de imersão do substrato, do valor de pH da subfase, e de outros parâmetros experimentais, mudam de comportamento resultando em diferentes tipos de filmes [1,6,15]. Deposições de filmes tipo Z ocorrem geralmente em materiais aromáticos com cadeias de carbono relativamente curtas, como no caso dos polímeros, ou então em materiais com moléculas que possuem duas extremidades polares, como alguns compostos sulfurosos [6].

Figura 2.6 - Possíveis tipos de filmes LB.

Outro ponto a ser considerado é que existe um filme líquido entre a lâmina e a monocamada depositada, e a ligação entre a monocamada e o substrato só será completa após esta camada de água ser drenada ou evaporada [1,5]. Por essa razão, um cuidado especial deverá ser tomado para assegurar a secagem completa do filme depositado, principalmente da primeira camada, antes de qualquer tratamento posterior.

É importante salientar que a otimização das condições ideais para a deposição é um processo trabalhoso, repetitivo e, em geral, lento, pois são várias as possibilidades a serem testadas.

2.4 - Caracterização dos Filmes de Langmuir

As características de uma monocamada na superfície da água são estudadas através da medida das mudanças na tensão superficial e no potencial de superfície devidas à compressão das moléculas. Os filmes de Langmuir são geralmente estudados e analisados através de curvas de pressão e potencial de superfície em função da área molecular média. Apesar de serem medidas simples, elas permitem estudar propriedades da camada monomolecular, como o grau de ionização das moléculas e reorientação das mesmas durante a compressão. Também fornecem uma idéia acerca do empacotamento e ordenamento molecular, além da homogeneidade macroscópica da monocamada.

2.4.1 - Pressão de Superfície (Π)

A presença de moléculas anfipáticas sobre a superfície de um líquido faz com que sua tensão superficial decresça. A pressão de superfície (Π) é a diferença na tensão superficial do líquido devido à presença do filme. A diminuição na tensão superficial pode ser considerada como a manifestação macroscópica da repulsão entre as moléculas, ou seja, a resistência através da qual a monocamada se opõe à compressão.

Para controlar e monitorar a pressão de superfície, requer-se uma barreira que intercepte a interface ar-água, que possa ser movida para comprimir ou expandir o filme na superfície, e um instrumento que meça a pressão de superfície. Normalmente se emprega o método de Wilhelmy, no qual o sensor que mede a pressão de superfície, também chamado de placa de Wilhelmy ou sensor de Wilhelmy, é um pequeno pedaço retangular de um material hidrofílico (papel de filtro, por exemplo) que intercepta a interface ar-água e é suspenso pelo braço de uma balança eletrônica. A balança mede a força para manter o sensor estacionário sob as variações de tensão superficial.

As forças que agem sobre o sensor de Wilhelmy são a gravidade e a tensão superficial, ambas no sentido do ar para a água, e o empuxo, no sentido contrário. Para uma placa com dimensões $l \times w \times t$ (respectivamente comprimento, largura e espessura), densidade ρ , imersa na água até uma profundidade h (figura 2.7) tem-se a seguinte equação para a força resultante (F) sobre a placa:

$$F = \rho g l w t - \rho' g h w t + 2\gamma(t + w) \cos \theta \quad , \quad (2.1)$$

Figura 2.7 - Esquema representativo do Método de Wilhelmy para a medida da pressão de superfície.

onde ρ' é a densidade da subfase, γ é a tensão superficial, g é a aceleração da gravidade e θ é o ângulo de contato da placa com o líquido (igual a zero para um papel de filtro completamente úmido).

Num procedimento normal de medida, a balança é zerada inicialmente de forma que o peso e o empuxo se cancelam. A diferença de força (ΔF) sentida pela placa entre uma subfase limpa (tensão superficial γ) e uma subfase coberta com uma monocamada (tensão superficial γ') é dada por:

$$\Delta F = 2(\gamma - \gamma')(t + w) \quad . \quad (2.2)$$

Considerando a espessura (w) da placa desprezível (como no caso de um papel de filtro), temos:

$$\Delta F = 2 \Delta \gamma t \quad , \quad (2.3)$$

ou seja, a força sentida pela placa é diretamente proporcional à diferença das tensões superficiais ($\Delta \gamma$), em outros termos, à pressão de superfície, Π . O método de Wilhelmy fornece, portanto, uma medida direta da pressão de superfície.

Conforme vai ocorrendo a compressão das moléculas, há um aumento da pressão de superfície, pela diminuição da área disponível para as moléculas. O valor de Π no qual começa o colapso do filme é a pressão de colapso, Π_{col} . Valores típicos para pressão de colapso podem se estender no intervalo de 15 a 60 mN/m, em média, dependendo da substância. É importante conhecer a pressão de colapso da substância com a qual se trabalha para evitar a formação de bicamadas ou arranjos estruturais irreversíveis durante a compressão e/ou deposição, resultando em perda do filme.

A compressão é caracterizada por três fases distintas, representadas esquematicamente na figura 2.3 e correspondentemente na curva $\Pi \times A$, figura 2.8. Na fase gasosa (a), as moléculas não interagem entre si, na fase líquido-expandida (b) as moléculas já apresentam alguma interação e na fase condensada (c) as moléculas estão dispostas de forma organizada, formando o filme de Langmuir condensado. Para filmes de substâncias simples, essas fases são bem características, o mesmo não ocorrendo com moléculas mais complicadas, como polímeros.

Figura 2.8 - Indicação das fases de compressão de uma monocamada de ácido esteárico na curva de pressão de superfície (Π) em função da área molecular média (A). (a) fase gasosa, (b) fase líquido-expandida e (c) fase condensada.

A partir do gráfico de $\Pi \times A$, é possível obter a área da seção transversal da molécula que está sendo investigada. Quando o filme de Langmuir se encontra na fase condensada, as moléculas estão dispostas bastante próximas entre si. Extrapolando a porção da curva $\Pi \times A$ correspondente a essa fase para o valor de pressão zero, obtém-se a área extrapolada, A_{ex} , que é a área que cada molécula ocuparia, à pressão zero, no estado condensado ou área de máximo ordenamento das moléculas. Para substâncias simples, a área de máximo ordenamento pode ser obtida pela simples verificação do valor

de área correspondente ao colapso A_0 , sendo praticamente igual ao valor da área A_{ex} . Utiliza-se o valor de área extrapolada para substâncias em que as fases da curva $\Pi \times A$ não são bem definidas. Também através da análise da curva $\Pi \times A$ se obtém o valor da pressão de colapso, Π_{col} .

A curva $\Pi \times A$ em geral é obtida à temperatura constante e por isso refere-se a ela comumente como "isoterma" $\Pi \times A$ ou simplesmente isoterma. O ciclo de compressão/expansão da monocamada, por sua vez, é normalmente chamado de "histerese", pois a maneira como a monocamada responde à compressão nem sempre é igual à maneira como ela responde à descompressão.

A existência de histerese nas curvas de pressão de superfície versus a área molecular média é uma evidência da formação de domínios ou agregados de moléculas, que são pequenas ilhas formadas a partir de uma interação entre as moléculas do filme, à medida que ele é comprimido. Esses domínios não se dispersam na mesma proporção área/molécula que foram formados na compressão, resultando em histerese. Para substâncias muito simples, esse comportamento não é esperado. No entanto, para moléculas como polímeros, podem ser observadas grandes histereses.

2.4.2 - Potencial de Superfície (ΔV)

Medidas do potencial de superfície em filmes de Langmuir são feitas há várias décadas e são usadas para caracterizar as monocamadas, juntamente com as isotermas de pressão de superfície. A medida do potencial de superfície (ΔV) fornece informações sobre os efeitos de pH e da temperatura da subfase nas monocamadas, permitindo, também, identificar transições de fase resultantes da orientação molecular durante a compressão.

A interface entre o ar e a superfície da água limpa é naturalmente polarizada devido à orientação espontânea das moléculas de água nas proximidades da interface, com os átomos de oxigênio preferencialmente orientados em direção ao ar. Isso dá origem a uma diferença de potencial através da interface de - 450 a - 500 milivolts, quando medida com eletrodo de platina. Essa diferença de potencial é modificada na presença de uma monocamada. Essa mudança se deve à componente normal à interface do momento de dipolo médio das moléculas constituintes e também à reorientação e polarização das

moléculas da subfase. Assim, o potencial de superfície, ΔV , de um filme de Langmuir é definido como sendo a diferença de potencial entre uma superfície aquosa coberta pelo filme e a superfície na ausência do filme. Em média, valores do potencial de superfície para monocamadas no estado condensado são da ordem de algumas centenas de milivolts.

A medida do potencial de superfície é feita, em geral, com uma prova de Kelvin ou prova do capacitor vibrante. Essa técnica foi inicialmente proposta por Zisman [16] para medir diferenças de potencial de contato entre dois metais diferentes. Mais tarde, começou a ser utilizada na medida do potencial de superfície de filmes de Langmuir [17]. Ela emprega o método nulo, que basicamente compara a voltagem que se quer medir com uma voltagem de um gerador contínuo estável, que pode ser variada para anular a voltagem inicial.

Na medida do potencial de superfície dos filmes de Langmuir, a superfície da subfase funciona como uma das placas do capacitor. A segunda placa, metálica, encontra-se vibrando logo acima da superfície, e paralela a ela (figura 2.9). A vibração da placa vibrante, P, causa uma variação na capacitância. Uma corrente alternada i flui através de uma resistência de carga R. A voltagem através desse resistor é amplificada e medida por um detetor síncrono, D. Se na ausência da monocamada a fonte dc, variável, F, conectada ao eletrodo de referência ER, é ajustada até que a corrente seja zero, então o campo elétrico entre a placa P e a subfase se anula, e o potencial em P é igual ao potencial da superfície limpa. Esse valor, V_{ref} , que anula o potencial de superfície da água limpa, é tomado como referência para as medidas.

Figura 2.9 - Esquema representativo da medida do potencial de superfície de filmes de Langmuir.

Repetindo o processo na presença de uma monocamada, obtém-se um novo valor, V , que satisfaz a condição de campo elétrico nulo entre as placas. O potencial de superfície da monocamada é dado, então, pela diferença entre V e V_{ref} . A principal vantagem desse método é trabalhar com uma alta impedância de entrada e baixa corrente na saída, o que permite medir sinais muito pequenos. Além disso, como o sinal é de pouca intensidade (da ordem de milivolts), há problemas com ruído que são minorados em razão da modulação do sinal.

Em geral, a prova de potencial é colocada sobre a cuba numa posição fixa, normalmente no centro se a compressão é simétrica, ou ao final da região de compressão, se a compressão for unilateral. Conforme as moléculas são comprimidas e a monocamada vai se formando, registra-se as mudanças no potencial de superfície numa curva $\Delta V \times A$, analogamente à isoterma $\Pi \times A$. Através dessa curva obtém-se o valor máximo do potencial de superfície da monocamada, $\Delta V_{máx}$, obtido para a área de máximo ordenamento. A placa vibrante deve estar o mais próximo possível da superfície, sendo a separação entre as placas do capacitor aproximadamente igual à amplitude de vibração da placa vibrante. Nessas condições há um aumento da sensibilidade da medida [18].

2.5 - Caracterização dos Filmes LB

A caracterização de um filme LB começa com a caracterização do filme de Langmuir que vai lhe dar origem. É indiscutível que a obtenção de um filme LB de alta qualidade só será possível se a monocamada também for de boa qualidade. Há variadas técnicas de caracterização de filmes LB, concernentes às diversas propriedades por eles apresentadas. Serão discutidas aqui aquelas mais importantes no desenvolvimento deste trabalho.

2.5.1 - Indicativas da “TR”

A TR (“transfer ratio”) é um dos primeiros parâmetros que permitem a avaliação de um filme LB, ainda durante o processo de deposição. Ela é um sinal de como a monocamada está sendo depositada no substrato e uma medida da eficiência do processo

de deposição. Define-se a TR como a razão entre a área de monocamada removida da superfície da água (ΔA) e a área imersa do substrato (A_s). Isto é:

$$TR = \frac{\Delta A}{A_s} \quad (2.4)$$

A área removida da superfície da subfase é facilmente calculada pelo mecanismo usado para manter Π constante no processo de deposição. Uma boa deposição é associada a uma taxa de transferência unitária ($TR=1$). Em muitas circunstâncias, uma TR igual a um é tomada como um critério de deposição ideal, e com isso espera-se que a orientação das moléculas sobre a lâmina seja parecida com a orientação das mesmas sobre a água [1]. É muito comum, entretanto, que a TR seja bem diferente de um, ocorrendo tanto valores maiores como menores e até mesmo negativos. Isto aponta para uma situação em que a orientação das moléculas é variada constantemente durante a deposição, indicando que os filmes de Langmuir formados são muito instáveis. As deposições são de má qualidade nestes casos. Um valor negativo de TR, que é um caso extremo, indica perda de filme da lâmina para a superfície da subfase. Valores de TR maiores que um ocorrem quando, além do decréscimo na área do filme devido à deposição, também acontece uma diminuição na área por perda do filme ou rearranjo molecular. TRs menores do que um denotam recobrimento apenas parcial do substrato, havendo dificuldades na transferência da monocamada para o substrato. Também pode ser medida a TR instantânea, cuja evolução indica a uniformidade da deposição. Há situações em que a TR se aproxima de 1, o que denotaria recobrimento total, mas a deposição não é uniforme com quantidades desiguais de material sendo depositadas em partes diferentes do substrato, fornecendo, na média, o valor unitário.

Apesar de não ser um critério definitivo, o monitoramento das TR's correspondentes às diversas camadas, durante o processo de deposição, é uma estimativa razoável da organização do filme LB.

2.5.2 - Potencial de Superfície (ΔV_{LB})

A medida do potencial de superfície dos filmes LB fornece informações sobre propriedades elétricas, e também sobre a qualidade da deposição. Através dela, é possível

investigar a homogeneidade macroscópica dos filmes e estudar efeitos de envelhecimento, entre outros.

A técnica é semelhante à utilizada na medida com filmes de Langmuir, sendo usado, também, o método do capacitor vibrante. Os filmes devem ser depositados em substratos metálicos, que podem ser chapas metálicas ou lâminas de vidro sobre as quais foi evaporada uma camada metálica. Ao contrário da medida em filmes de Langmuir, a prova de potencial se move por toda a extensão do filme depositado, fazendo uma varredura do potencial em relação ao comprimento da amostra.

Para medir esse potencial, utiliza-se um voltímetro eletrostático, que faz as medidas de voltagem sem fluxo de corrente. Analogamente ao caso dos filmes de Langmuir, a superfície não é tocada, mas a prova de potencial é colocada tão próxima quanto possível da superfície do filme. Utilizando o método nulo, o voltímetro leva a prova de potencial a ficar com o potencial igual ao da superfície. A referência de potencial é tomada em relação ao substrato limpo. O filme é depositado em parte do substrato, e a leitura do potencial é zerada em relação a essa porção limpa do substrato (figura 2.10). Como no caso dos filmes de Langmuir, um eletrodo P é vibrado para produzir uma modulação capacitiva entre ele e a superfície. Se a voltagem na superfície é diferente da voltagem de referência, um sinal é induzido no eletrodo em virtude dessa modulação em presença de um campo elétrico. Uma fonte de tensão variável fornece a voltagem necessária para anular o campo elétrico entre as placas, que é igual ao potencial de superfície do filme.

Figura 2.10 - Esquema representativo da medida do potencial de superfície de filmes LB.

CAPÍTULO 3

MODELOS PARA O POTENCIAL DE SUPERFÍCIE

Apesar do uso frequente das medidas de ΔV , principalmente na caracterização de filmes de Langmuir, o desenvolvimento de teorias que possibilitam entender os mecanismos do potencial de superfície foi lento. Para os filmes de Langmuir, os modelos relacionam a magnitude do potencial com os momentos de dipolo moleculares. No entanto, esses modelos tratam, em geral, a monocamada apenas no estado condensado. Em parte, isso se deve ao fato de que até há poucos anos atrás, as curvas para o potencial de superfície para grandes áreas por molécula (região expandida) não eram reprodutíveis. Esses modelos levam em consideração os momentos de dipolo efetivos nas interfaces filme-ar e filme-água. No caso de filmes LB, a situação é ainda menos favorável, pois a pequena quantidade de resultados existentes não possibilitou o surgimento de uma teoria que explicasse os resultados experimentais. Atualmente, com o aumento de pesquisas na área, começaram a surgir modelos para o potencial de superfície dos filmes LB. No entanto, não são modelos acabados, pois ainda há vários mecanismos e contribuições que não são suficientemente bem entendidos.

Nas seções seguintes, é utilizado o sistema internacional de unidades, porém, para facilitar a comparação com resultados da literatura, os valores de momento de dipolo serão expressos em unidades de Debye (D), $1D = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{Cm}$.

3.1 - Filmes de Langmuir

3.1.1 - Modelo de Helmholtz

O modelo atribuído a Helmholtz é o mais antigo usado na interpretação dos resultados do potencial de superfície. Nele, a monocamada condensada é considerada como um conjunto uniforme de dipolos moleculares. De um ponto de vista macroscópico, esses dipolos contribuem igualmente para uma polarização cuja componente normal à monocamada originaria a diferença de potencial através dela [19]. A relação entre ΔV e os momentos de dipolo individuais das moléculas pode ser obtida tratando a monocamada como um capacitor de placas paralelas (figura 3.1), distantes d entre si, com um dielétrico homogêneo, de constante dielétrica ϵ , em seu interior. Essa constante dielétrica é extrapolada para o material formador da monocamada, e usualmente era tomada com valor unitário. Por convenção, o potencial de superfície é dito positivo quando a superfície positivamente carregada do capacitor imaginário está dirigida para o ar. A equação de Helmholtz para o potencial de superfície é, então, dada por:

$$\Delta V = \frac{\mu_{\perp}}{\epsilon_0 \cdot A}, \quad (3.1)$$

onde $\mu_{\perp}$ é a componente normal do momento de dipolo da molécula, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, e A é a área média por molécula.

Figura 3.1 - Representação esquemática do capacitor de placas paralelas do modelo de Helmholtz.

Os valores dos momentos de dipolo calculados a partir de medidas do potencial de superfície, utilizando o modelo de Helmholtz, eram muito menores do que os obtidos experimentalmente por outros métodos. As diferenças entre os valores eram atribuídas a alguns fatores, como: (i) a polarização das moléculas da subfase poderia estar em sentido contrário ao dos dipolos, (ii) existência de uma polarização induzida dentro da própria monocamada, (iii) a orientação dos dipolos no estado condensado poderia ser diferente da suposta, (iv) a constante dielétrica da monocamada seria maior que 1.

3.1.2 - Modelo de Davies e Rideal

Com o objetivo de melhorar a aplicabilidade da equação de Helmholtz, Davies e Rideal [6,19] sugeriram considerar a monocamada como um capacitor de três camadas. O momento de dipolo perpendicular à superfície, $\mu_{\perp}$, seria devido a três contribuições: μ_1 , causado pela reorientação das moléculas de água, induzidas pelas moléculas do filme; μ_2 , referente à contribuição do grupo hidrofílico (cabeça); e μ_3 , devido à contribuição da cauda hidrofóbica. A equação de Helmholtz (3.1) seria reescrita, então, como:

$$\mu_{\perp} = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 = \varepsilon_0 \cdot A \cdot \Delta V \quad . \quad (3.2)$$

Tentou-se estimar μ_3 usando o modelo de Davies e Rideal, substituindo-se sistematicamente a parte final da cauda hidrofóbica [20-22]. Foram utilizados compostos de ácidos graxos, substituindo o grupo terminal CH_3 por CH_2X ou CX_3 , onde X é um halogênio. Calculou-se μ_3 a partir dos resultados das medidas de ΔV , e ainda assim, foram obtidos valores menores que os esperados. A diferença entre eles era em geral atribuída à polarização mútua induzida entre dipolos vizinhos e à constante dielétrica unitária.

3.1.3 - Modelo de Demchak e Fort (DF)

Como refinamento do modelo de Davies e Rideal, Demchak e Fort [23] propuseram que cada uma das três camadas do capacitor tinha valores diferentes de permissividade relativa (ε), de maneira que pudessem ser levadas em conta as diferentes polarizabilidades do meio circundante aos dipolos (figura 3.2). Dessa

forma, a componente do momento de dipolo perpendicular à superfície, para uma monocamada não ionizada, é dada por:

$$\mu_{\perp} = \frac{\mu_1}{\epsilon_1} + \frac{\mu_2}{\epsilon_2} + \frac{\mu_3}{\epsilon_3} = \epsilon_0 \cdot A \cdot \Delta V \quad , \quad (3.3)$$

onde em ϵ_2 e ϵ_3 estão incluídos todos os fatores que fazem com que os momentos da cabeça e da cauda, respectivamente, se desviem dos valores que teriam em moléculas isoladas. Entre esses fatores estariam incluídas a polarização por dipolos vizinhos e moléculas da subfase, e interações entre moléculas vizinhas. Em μ_1/ϵ_1 estão incorporadas a polarização e reorientação das moléculas da subfase, μ_2/ϵ_2 é o dipolo resultante da cabeça hidrofílica e μ_3/ϵ_3 é o dipolo resultante da cauda hidrofóbica.

Figura 3.2 - Representação do capacitor de três camadas do modelo DF.

É importante notar que o modelo DF pressupõe, simplificadamente, que o efeito de monocamadas de compostos diferentes na contribuição μ_1/ϵ_1 é o mesmo, e que as constantes ϵ_2 e ϵ_3 são independentes da natureza das moléculas que formam a monocamada.

Demchak e Fort estimaram valores para μ_1/ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 usando uma série de compostos terfenílicos, substituindo sistematicamente a cabeça hidrofílica (μ_2) e a parte final da cauda hidrofóbica (μ_3). Supuseram que todas as outras variáveis mantinham-se as mesmas e encontraram $\mu_1/\epsilon_1 = + 40$ mD, $\epsilon_2 = 7,6$ e $\epsilon_3 = 5,3$

fornecendo boa concordância com os resultados de potencial de superfície desses compostos.

Utilizando o modelo DF para ácidos graxos e ácidos graxos halogenados, no entanto, Oliveira et al [6,24] obtiveram valores de momento de dipolo maiores que os esperados, o que parece indicar que para esses compostos alifáticos simples, valores menores do parâmetro ϵ_3 devem ser utilizados.

3.1.4 - Modelo DF Modificado (DF*)

Oliveira et al [24] utilizaram o mesmo método empregado por Demchak e Fort e empregaram valores listados na literatura dos momentos de dipolo e de ΔV de vários ácidos graxos halogenados, obtendo um valor médio para $\epsilon_3 = 2,8$. De posse desse novo valor de ϵ_3 , Oliveira et al usaram, então, resultados de potencial de superfície de monocamadas de compostos sulfurosos e de ácido esteárico não ionizado para recalculer os parâmetros restantes. Obtiveram $\mu_1/\epsilon_1 = -65$ mD e $\epsilon_2 = 6,4$. Repetindo os cálculos originalmente feitos por Demchak e Fort para monocamadas de compostos alifáticos não ionizados, observou-se que esse novo conjunto de valores proporcionou boa adequação com os valores experimentais. O modelo DF* resulta em boa concordância, também, em relação aos resultados de compostos halogenados que o modelo DF não conseguia explicar. Oliveira deixa antever que apesar do modelo DF ser um avanço no entendimento do potencial de superfície, diferentes valores dos parâmetros μ_1/ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 são necessários para diferentes classes de compostos.

3.1.5 - Modelo de Vogel e Möbius (VM)

O modelo de Vogel e Möbius é muito parecido em filosofia com o modelo de Demchak e Fort. Eles propuseram [6,25], ao invés de três camadas como no modelo DF, apenas duas: a interface ar-filme e a interface filme -água, eliminando os aspectos de reorientação das moléculas da água. No modelo VM as permissividades não são explicitamente consideradas, e o momento de dipolo aparente, μ_L , inclui:

i) o momento de dipolo efetivo da interface hidrofílica, μ_α , que inclui o momento de dipolo intrínseco da cabeça, e a contribuição da reorientação das moléculas da água;

ii) o momento de dipolo efetivo da parte hidrofóbica, μ^ω , incluindo a contribuição do momento de dipolo do grupo da cauda.

Dessa forma, o momento de dipolo total normal à monocamada pode ser escrito como:

$$\mu_\perp = \mu_\alpha + \mu^\omega \quad . \quad (3.4)$$

O modelo VM inclui os fatores advindos da interação dipolo-dipolo e polarização mútua nos momentos efetivos μ_α e μ^ω . Então, μ_α é equivalente a $(\mu_1/\epsilon_1 + \mu_2/\epsilon_2)$ no modelo DF, enquanto μ^ω é equivalente a μ_3/ϵ_3 . Em princípio, o modelo VM teria a vantagem de exigir um número menor de parâmetros, alguns dos quais são sempre obtidos através de ajustes no modelo DF (como as contribuições da reorientação da água). Entretanto, ao fazer isso, o modelo VM não permite comparação direta de monocamadas que diferem apenas pela parte hidrofílica.

A questão de uma análise quantitativa do potencial de superfície não teve, mais recentemente, qualquer inovação. O modelo de Demchak e Fort (DF), e o modelo DF modificado (DF*), continuam sendo aplicados na análise dos resultados. Houve uma contribuição adicional [19,26], que confirma, agora com cálculos matemáticos, que a abordagem fenomenológica usada parece consistente, obtendo parâmetros com valores muito próximos aos do modelo DF*.

3.2 - Monocamadas Expandidas

Uma característica importante é que para grandes valores de área média por molécula o potencial de superfície é, em média, nulo, apresentando um aumento abrupto numa área crítica, A_{cr} . Isso contradiz resultados antigos, como os de Harkins e Fischer [27], que relatam que para áreas grandes, onde os filmes estão no estado expandido, o potencial de superfície torna-se irreprodutível quando se mede em filmes diferentes, ou mesmo em processos de compressão distintos com o mesmo filme. Eles

explicavam essa variação (que chegava a atingir mais de 100 mV) como sendo consequência da existência de "ilhas" de filme condensado na superfície da água. Resultados de Kim e Cannell [28] mostram também uma incerteza muito grande nos valores de potencial de superfície para grandes áreas por molécula.

A causa para a não reprodutibilidade dessas curvas era a pureza inadequada da subfase aquosa, como foi constatado por Oliveira [6,7] em suas experiências com água de diferentes qualidades. Foi observado então [6] para filmes de ácido esteárico, que para a subfase preenchida com água ultrapura, os resultados do potencial de superfície para áreas grandes eram nulos, enquanto que utilizando a mesma solução em subfase com água menos pura, apareciam valores não nulos de potencial. Ocorre que a água utilizada atualmente nos diversos laboratórios de filmes de Langmuir e LB é de um grau de pureza superior à água empregada anteriormente, principalmente devido ao aperfeiçoamento dos sistemas de purificação de água. Resultados mais recentes para ΔV [29,30] confirmam esse comportamento de valores nulos na fase gasosa do filme, não só para compostos simples mas também para fosfolipídios. Na fase condensada, o valor do potencial, $\Delta V_{\text{máx}}$, não se modifica, porque nessa fase os traços de impureza parecem ser eliminados [7]. Assim, os valores experimentais de potencial máximo obtidos neste trabalho estão próximos dos valores publicados na literatura, mesmo quando oriundos de resultados experimentais antigos.

Gutkowski et al [31] apresentam resultados para uma subfase onde se adiciona apenas cloreto de sódio (NaCl). O comportamento de ΔV é semelhante aos obtidos recentemente, com valores nulos para grandes áreas. À medida que a subfase passa a conter outras substâncias, cuja pureza é de difícil controle, a curva de ΔV começa a apresentar valores não nulos. Esse fato é confirmado por Oliveira [6], que relata uma certa dificuldade em obter valores nulos e reprodutíveis para soluções de ácido esteárico em subfase de solução de NaCl, em virtude da introdução involuntária de impurezas durante a manipulação dessa solução, evidenciando que a presença de impurezas na subfase é crítica para as medidas de ΔV .

3.3 - Monocamadas Ionizadas

Quando uma solução iônica está adjacente a uma superfície eletricamente carregada, íons de sinal oposto são atraídos para a superfície e os de sinal contrário são repelidos. O resultado dessa interação coulombiana é o estabelecimento de uma dupla camada elétrica, consistindo de uma camada de íons relativamente imóvel, próximos à superfície carregada, e uma região difusa de íons que se estende pela solução. Esse sistema como um todo dá origem a uma diferença de potencial através da interface. Esse é o caso de monocamadas ionizadas. No caso do ácido esteárico, a subfase de água ultrapura tem pH levemente acidificado em função da absorção de CO₂ da atmosfera, com relativo excesso de íons H⁺, enquanto a monocamada está negativamente carregada, devido à ionização (figura 3.3).

Figura 3.3 - Esquema ilustrativo da dupla camada elétrica formada na interface monocamada/água.

A teoria mais amplamente aceita para a dupla camada elétrica é a de Gouy e Chapman. Essa teoria supõe que a superfície carregada é um plano impenetrável e uniformemente carregado e os contra-íons são considerados pontuais e distribuídos de acordo com a distribuição de Boltzman. Mostra-se que o potencial da dupla camada elétrica, ψ_0 , é dado por [6]:

$$\psi_0 = \frac{2kT}{e} \sinh^{-1} \left[\frac{e \cdot \alpha}{A(5,88 \cdot 10^{-7} \cdot c \cdot \epsilon \cdot T)^{\frac{1}{2}}} \right] , \tag{3.5}$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, e é a carga eletrônica, α é o grau de dissociação da monocamada, c é a concentração iônica da subfase, ϵ a constante dielétrica da subfase e A é a área média por molécula, em angstroms.

No caso da monocamada de ácido esteárico negativamente carregada em subfase de água ultrapura (pH = 5,6) e temperatura média de 22°C, tem-se que $\epsilon=78,5$, $\alpha = 2 \cdot 10^{-3}$ e $c = 2,5 \cdot 10^{-6}$ M, correspondente ao pH = 5,6. A substituição desses valores na equação 3.5 leva à forma mais condensada:

$$\Psi_0 = -50,9 \cdot 10^{-3} \sinh^{-1} \left(\frac{173}{A} \right) . \quad (3.6)$$

Para uma monocamada condensada de ácido esteárico ($A_0 \sim 20 \text{Å}^2$) em subfase de água ultrapura, $\psi_0 = -145$ mV. Portanto, mesmo quando a subfase é levemente ácida, a contribuição de ψ_0 é bastante significativa.

3.4 - Modelos para o Potencial de Superfície de Filmes LB

No que concerne aos modelos para o potencial de superfície dos filmes LB, o que se tenta fazer na maioria das vezes é relacionar o potencial desses filmes depositados com o correspondente potencial do filme de Langmuir. Novas hipóteses, no entanto, têm surgido mais recentemente.

3.4.1 - Modelo tradicional

Segundo essa abordagem, são vários os fatores que contribuem para o potencial de superfície. Entre eles, mecanismos interfaciais, os dipolos associados com as moléculas do filme e moléculas de água que podem estar aprisionadas no filme ou no substrato [32]. Já que o potencial da monocamada de Langmuir advém principalmente das contribuições dos dipolos das moléculas e da reorientação das moléculas de água, parece razoável pressupor que no caso de filmes LB essa seja a contribuição dominante. Em estudos do potencial de superfície de filmes LB depositados sobre substratos semicondutores [32,33,34], observou-se que a contribuição dipolar é importante, porém parece existir, também, um mecanismo interfacial que modifica a altura da barreira de Schottky do semicondutor.

O modelo de Demchak e Fort (DF), que funciona bem na explicação do potencial de superfície de filmes de Langmuir, pode ser adaptado para os filmes LB. Nesse caso, a modificação a ser feita é descartar a contribuição da subfase e da dupla

camada (se o filme for ionizado). O valor do potencial de superfície, ΔV_{LB} , é dado, então, por:

$$\Delta V_{LB} = \left[\frac{\mu_2}{\epsilon_2} + \frac{\mu_3}{\epsilon_3} \right] \frac{1}{A \cdot \epsilon_0} \quad (3.7)$$

Aqui, μ_2 e μ_3 são as componentes do momento de dipolo devido aos grupos polares da cabeça e da cauda, respectivamente, ϵ_2 e ϵ_3 são as constantes dielétricas na vizinhança desses dipolos e A é a área por molécula.

A utilização do modelo DF não é, no entanto, imediata. Um dos motivos pelos quais isso acontece é que os valores das constantes dielétrica, ϵ_2 e ϵ_3 , não são conhecidos. Para ϵ_3 , que corresponde à região hidrofóbica das caudas, é razoável supor que seu valor não muda quando o filme de Langmuir é transferido para o substrato. No entanto, ϵ_2 que representa o meio que circunda as cabeças não pode ser tomada com o mesmo valor, pois a transferência desses grupos da superfície da água para um substrato sólido e seco deve causar uma mudança substancial. Se for considerado, a despeito disso, que as constantes dielétricas se mantêm iguais e que as moléculas não se redirecionam enquanto são transferidas da superfície da água para o substrato, então a equação acima pode ser usada como uma maneira de encontrar ΔV_{LB} .

Essas dificuldades não invalidam a generalização do modelo DF aos filmes LB, uma vez que esse modelo trata os filmes como sendo constituídos de camadas de dipolos, independentemente do ambiente em que estão imersos. A utilização desse modelo, no entanto, deve vir acompanhada do estudo de um mesmo filme em diferentes substratos, de maneira que a contribuição da interface possa ser bem avaliada.

3.4.2 - Modelo de Iwamoto

Em trabalhos recentes [35,36], Iwamoto relata medidas de potencial de superfície em filmes LB de poliimida depositados em substratos metálicos diversos. Preocupado com os fenômenos eletrônicos que podem acontecer na interface metal-filme LB, objetivando a aplicação em eletrônica, ele sugere um modelo com base na distribuição espacial de cargas no filme LB. Sua abordagem é, portanto, bastante

inovadora, pois ignora uma possível contribuição dipolar para o potencial de superfície.

As medidas realizadas por ele são do potencial de superfície (ΔV_{LB}) (medido com uma ponta de prova de Kelvin comum) versus o número de camadas depositadas. Ele observa que ΔV_{LB} depende do tipo de metal do substrato, sendo que os metais com função trabalho pequena são mais capazes de carregar negativamente os filmes do que os metais com função trabalho grande. Além disso, o potencial de superfície decresce à medida que o número de camadas cresce, até chegar a um valor de saturação. Esse tipo de resultado indica que há um fluxo de elétrons do metal para o filme depositado, provavelmente porque o nível de Fermi do metal deve estar numa energia maior do que o nível de energia do filme. Há evidências de que esse fluxo de elétrons persiste até que o equilíbrio termodinâmico se estabeleça na interface filme-metal.

Com base na abordagem da densidade de carga, o potencial é dado por:

$$\Delta V_{LB} = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \int_0^t x \rho(x) dx \quad , \quad (3.8)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ϵ é a constante dielétrica relativa do filme, t é a espessura do filme (que pode ser avaliada a partir do número de camadas depositadas) e $\rho(x)$ é a densidade de cargas na posição x (onde x indica a direção perpendicular à superfície do metal e cujo sentido positivo é do metal para o filme). Derivando a equação acima em relação a t , obtém-se a distribuição $\rho(t)$:

$$\rho(t) = \frac{\epsilon \epsilon_0}{t} \left(\frac{dV_{LB}}{dt} \right) \quad . \quad (3.9)$$

Pressupõe-se que $\rho(t)$ não se altera após sucessivas deposições, ou seja, que não ocorrem redistribuições de cargas. Segundo os dados por ele obtidos, a densidade de cargas decresce à medida que o número de deposições aumenta, de maneira que a maioria das cargas livres se concentra no limite de uma pequena espessura dentro do filme.

A abordagem da transferência de elétrons do metal para o filme em termos do deslocamento do nível de Fermi sugere um mecanismo de caráter altamente interfacial, análogo à junção que ocorre entre dois metais. Os elétrons que se

acumulam no filme seriam provenientes de um processo de tunelamento pela barreira de potencial que se forma na interface. Para comprovar tal hipótese são necessárias ainda outras investigações.

A omissão da contribuição relativa dos dipolos no modelo de Iwamoto pode ser resultante do cancelamento dos dipolos devido ao tratamento térmico que é realizado nos filmes empregados nesses estudos em particular, já que o filme LB de poliimida é obtido através de conversão térmica de um filme LB originalmente constituído à base de ácido poliâmico. No entanto, esse fato não precisa necessariamente ocorrer para outras substâncias. Por exemplo, Christie et al [37] relatam o aumento do potencial de superfície de filmes alternados ácido-amina devido à contribuição dipolar.

O modelo de Iwamoto tem a favor de si o fato da dependência do potencial de superfície com a função trabalho do metal ser linear. Também é um ponto favorável o comportamento de saturação de ΔV_{LB} num patamar que independe do número de camadas. Entretanto, essas evidências não são suficientes para atestar que o modelo seja totalmente correto, principalmente porque ele baseou suas hipóteses em resultados obtidos com apenas uma substância.

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritas as condições experimentais nas quais foram fabricados e caracterizados os filmes de Langmuir e LB. Por se tratar de uma técnica de manipulação em nível molecular, a atenção a todos os detalhes experimentais é condição imprescindível para obter resultados confiáveis.

4.1 - Condições Ambientais

Nosso laboratório está localizado em uma sala limpa, fechada e acondicionada, para minimizar a troca de ar com o meio externo, que é feita através de um sistema de filtros de ar da Veco. Esse sistema faz com que a pressão atmosférica no interior da Sala seja maior do que no exterior, dificultando a entrada de partículas. A temperatura ambiente se mantém na faixa de 20 a 22°C. Para evitar a contaminação por partículas que estejam aderidas nas roupas de uso diário, são utilizadas vestimentas especiais (aventais, máscaras e botas) e luvas de látex descartáveis. A troca de roupas é feita numa ante-sala que tem ligação com a sala principal.

A água utilizada na Sala Limpa, e sobre a qual vai ser formado o filme, também sofre tratamento especial, até que se obtenha elevado grau de pureza. A água ultrapura é obtida de um sistema Milli-RO 10 acoplado a um Milli-Q Plus, ambos da Millipore. Nesse conjunto a água é inicialmente tratada com carvão ativado para remoção de cloretos e compostos orgânicos. É então submetida a uma pré-filtragem para remoção de partículas e atravessa uma membrana semipermeável de osmose reversa. A água assim obtida tem

baixos níveis de sais orgânicos, matéria orgânica, colóides e bactérias [38]. Essa água purificada é mantida num reservatório especial, acoplado ao sistema Milli-Q Plus, que se encontra no interior da Sala Limpa. Nesse sistema, a água é novamente submetida a um tratamento com carvão ativado para a remoção de material orgânico que eventualmente não tenha sido removido na fase inicial. Passa então por uma resina de troca iônica até que sua resistividade chegue a um valor de $18\text{M}\Omega/\text{cm}$ e depois através de um outro filtro que remove compostos orgânicos até a concentração de 10 ppb. A água é submetida, então, à radiação ultravioleta, cujo objetivo é oxidar os poucos traços de substâncias orgânicas que restaram e destruir bactérias [39]. Em caso do sistema não ser utilizado durante 55 minutos, a água armazenada é automaticamente recirculada, por 5 minutos. Assim, garante-se a não contaminação ou proliferação de bactérias.

Embora o sistema Milli-RO 10 esteja projetado para produzir água pura a partir da rede de água municipal, foi necessária a colocação de pré-filtros, anteriores à linha de entrada, que eliminam partículas maiores, evitando o sobrecarregamento dos filtros mais sensíveis. Essa linha de filtros iniciais compõem-se de um filtro de piscina Jacuzzi, comum, em seguida um filtro de papelão da Filterinte, passando então para um filtro para remoção de partículas até $3\text{ }\mu\text{m}$, da Millipore, e por um filtro à base de carvão ativado, para remover cloro, também da Millipore. Só então a água entra no Milli-RO 10.

4.2 - Procedimento de Limpeza dos Materiais Utilizados na Sala Limpa

A limpeza de frascos de solução e demais utensílios de vidro (bequers, pipetas, provetas, etc) utilizados, é realizada fora da Sala Limpa, pois não contamos com uma capela no interior da sala que nos permita manipular soluções de limpeza mais fortes, à base de ácidos, por exemplo.

Inicialmente, o procedimento de limpeza utilizado consistia em deixar os materiais mergulhados em solução sulfocrômica, durante 30 minutos, enxaguando, posteriormente, com água ultrapura. O principal aspecto levantado acerca desse processo foi que a utilização de solução sulfocrômica nos frascos de vidro eventualmente deixa resíduos de cromo, que podem se mesclar à solução como íons. Para evitar esse tipo de contaminação,

o processo foi modificado, para primeiramente mergulhar os vidros em solução de NaOH (ou KOH) alcoólico, à quente se possível, que é altamente desengordurante. Enxaguar abundantemente em água pura (pelo menos destilada). Colocar os vidros em solução sulfonítrica (ácido sulfúrico PA e ácido nítrico PA, na proporção de 1:1) durante um intervalo de tempo razoável (cerca de 30 min a 1 hora). Lavar abundantemente em água ultrapura, do sistema Milli-Q, da Millipore, já no interior da Sala Limpa. Esse procedimento se mostrou muito mais eficaz. Além de ser uma solução de limpeza adequada para remoção de compostos orgânicos, a solução sulfonítrica tem a vantagem de não deixar qualquer resíduo nos vidros, garantindo a qualidade das soluções preparadas para posterior espalhamento e formação de filmes de Langmuir.

Os frascos e demais utensílios são deixados a secar espontaneamente ou são secos em fluxo de nitrogênio. Se os frascos não forem usados imediatamente, são fechados e acondicionados em filme de PVC (tipo Magipack), evitando o contato direto com o ambiente externo à Sala Limpa, exceto durante a pesagem das substâncias formadoras das soluções. Os outros utensílios de uso corrente na Sala Limpa são mantidos em seu interior. Vale ressaltar que durante o processo de limpeza, são utilizadas luvas descartáveis prevenindo o contato direto das mãos com os utensílios e frascos.

4.3 - Fabricação dos Filmes de Langmuir

4.3.1 - Cuba de Langmuir

As cubas que possuímos são adquiridas da KSV - Finlândia, modelo KSV5000. Possuem recipiente para a subfase confeccionado em Teflon[®], um material adequado para esse fim por ser altamente hidrofóbico e inerte. As barreiras são de material hidrofílico. Os sensores também foram adquiridos junto à KSV e esse conjunto é operado via microcomputador (inicialmente foi utilizado um PC-XT e atualmente é utilizado um 386-SX 16 MHz). Com esse equipamento é feita a avaliação dos filmes de Langmuir, através de experimentos de compressões e/ou expansões da monocamada à temperatura constante, e também a deposição de filmes LB. As cubas se encontram sobre mesas de granito, o que visa minimizar problemas com vibrações.

A cuba na qual o presente trabalho foi realizado mede 15 cm de largura por 46,5 cm de comprimento, tendo uma profundidade de 0,5 cm. Para a deposição, há um poço central, com profundidade de 10 cm e largura 2 cm. O sistema de compressão da monocamada é simétrico.

Alguns experimentos pré-definidos do sistema KSV5000, como os utilizados para a deposição e avaliação de isotermas, permitem que se escolha entre uma velocidade de compressão fixa, durante todo o processo, ou linear, isto é, a velocidade é regulada pela taxa de crescimento da pressão, de modo que pode se explicitar, na verdade, o quanto vai haver de incremento em Π , por unidade de tempo.

No sistema KSV5000, a pressão de superfície é medida através do método de Wilhelmy. A placa de Wilhelmy é um pedaço de papel de filtro, colocado paralelamente à direção da velocidade das barreiras, pendurado a uma eletrobalança. O papel de filtro é cortado com 2 cm de largura e 1 cm de altura. Essas dimensões não podem ser alteradas pois o programa de gerenciamento do equipamento não prevê a utilização de outras medidas. A leitura feita na eletrobalança supõe que a largura do sensor seja 2 cm. Como a força é diretamente proporcional a essa largura do sensor (equação 2.3), alterações nesse valor provocam erros na medida da pressão de superfície. O papel de filtro é enxaguado em água ultrapura antes de ser utilizado, a fim de retirar partículas superficiais que poderiam passar para a superfície da subfase, contaminando-a. É conveniente trocar o sensor a cada nova monocamada, sendo obrigatória a troca quando as monocamadas são de substâncias diferentes.

O potencial de superfície é medido através do método do capacitor vibrante. A placa vibrante e o eletrodo de referência são confeccionados em platina, e a placa vibrante, circular, tem diâmetro de 43 mm e oscila numa frequência de 80 Hz. Durante a medida, a prova de potencial é colocada a aproximadamente 1 mm da superfície da subfase.

O programa de gerenciamento da cuba da KSV [40] contém uma série de experimentos já pré-definidos, como a avaliação de isotermas de pressão e potencial de superfície, o monitoramento das “histereses”, além do modo de deposição. Em geral esses programas são acompanhados de uma tela de controle onde os principais parâmetros relativos ao experimento devem ser anotados. Entre esses, é imprescindível fornecer os valores de concentração da solução espalhada, do volume espalhado, e do peso molecular

da substância que está sendo investigada, pois é a partir desses dados que o programa calcula a área molecular média. O programa permite, também, que se especifique a taxa de armazenamento de dados experimentais. O valor usual é de um conjunto de valores (Π , ΔV , tempo, posição das barreiras, etc) armazenados a cada 2 segundos.

4.3.2 - Substâncias Utilizadas

No decorrer deste trabalho foram utilizados materiais com cadeias alifáticas grandes, da classe de álcoois, ésteres, ácidos e aminas.

Álcoois têm como grupo funcional a hidroxila (-OH) ligada a um carbono saturado da cadeia de hidrocarbonos (figura 4.1). Álcoois com cadeias alifáticas pequenas são altamente solúveis em água. Quanto maior a cadeia, no entanto, aumenta-se a hidrofobicidade da molécula, e acima de 12 carbonos essas moléculas já permanecem orientadas na superfície da água. À temperatura ambiente, os álcoois com mais de 14 carbonos formam monocamadas relativamente incompressíveis e estáveis, com perfis semelhantes aos de ácido esteárico. Variações de pH na faixa de 1 a 13 não parecem produzir mudanças significativas no comportamento das monocamadas. Valores de pH acima de 13 podem dar origem a uma ionização do grupo OH [41].

Figura 4.1 - Esquema de uma molécula de álcool. (n = 17 para o grupo esteárico, n = 19 para o grupo araquídico e n = 21 para o grupo behênico).

Os ésteres são caracterizados por um radical proveniente de um ácido ligado a um outro radical carbônico. Neste trabalho, foram utilizados ésteres onde esse radical é um grupo (-CH₃) (figura 4.2). Esse grupo confere à molécula uma nova contribuição hidrofóbica. Ésteres simples de cadeia longa formam filmes condensados com área molecular média próxima à do ácido esteárico. Ionização de ésteres parece acontecer apenas no caso de subfases altamente alcalinas.

Ácidos carboxílicos ou ácidos graxos têm grupo funcional caracterizado pelo grupo carboxila (figura 4.3). Analogamente ao caso dos álcoois, se a cadeia hidrocarbônica for grande o suficiente, então as moléculas permanecem orientadas na

interface ar-água. Em subfases com pH's, em torno de 2, as moléculas se encontram num estado não ionizado. Com aumento de pH começa a haver ionização das moléculas, fato que influi enormemente nas propriedades do filme, especialmente no potencial de superfície.

Figura 4.2 - Esquema de uma molécula de metil éster. (n = 16 para o grupo esteárico, n = 18 para o grupo araquídico e n = 20 para o grupo behênico)

Figura 4.3 - Esquema de uma molécula de ácido graxo. (n = 16 para o ácido esteárico)

As aminas são substâncias cujo grupo funcional é (-NH₂) (figura 4.4). Analogamente ao caso dos ácidos, as moléculas se ionizam, porém em sentido contrário, ou seja, em presença de meios ácidos as aminas cedem cátions. Portanto, em subfases com pH alto (maior que 10) as aminas se encontram praticamente não ionizadas, favorecendo a formação de monocamadas mais estáveis.

Figura 4.4 - Esquema de uma molécula de amina. (n = 17 para a amina do grupo esteárico)

Neste trabalho foram utilizados álcoois e metil-ésteres do grupo esteárico (18 carbonos), araquídico (20 carbonos) e behênico (22 carbonos) além do ácido esteárico e da amina esteárica. Todos esses compostos foram adquiridos da Sigma Products, com pureza mínima de 99%. Inicialmente investigou-se todos os compostos. Numa análise mais detalhada, bem como para a otimização das condições experimentais e no estudo da monocamada em função do pH, optou-se por utilizar o

álcool, metil éster e ácido do grupo esteárico, por serem as substâncias simples mais utilizadas no âmbito da técnica de Langmuir-Blodgett.

4.3.3 - Rotina de Fabricação dos Filmes de Langmuir

A confecção de filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett exige, inicialmente, uma rotina experimental de cuidadosa limpeza para a posterior realização dos procedimentos usuais de fabricação, caracterização e deposição das monocamadas.

Antes de entrar na Sala Limpa onde estão os equipamentos destinados a confeccionar os filmes, vestem-se luvas descartáveis, que são então lavadas com detergente próprio para assepsia, em água limpa, do sistema Milli RO 10. Entra-se, então, na ante-sala que proporciona acesso à Sala Limpa, onde são colocadas as roupas especiais: avental, touca, máscaras e botas. Já na Sala Limpa, inicia-se o processo de limpeza da Cuba de Langmuir. A cuba é mantida, usualmente, cheia de água ultrapura. Ela é esvaziada e limpa, utilizando-se lenços de papel comuns embebidos em clorofórmio. A cuba é então cheia e esvaziada de 2 a 4 vezes com água limpa, de maneira a assegurar que vestígios de poeira ou do próprio lenço de papel utilizado na limpeza sejam removidos. Somente depois desse processo ela é preenchida com água que servirá de subfase.

As soluções são preparadas no interior da Sala Limpa, a partir de substâncias previamente pesadas (na ordem de poucos décimos de miligramas) numa balança Mettler, modelo AE 240, com precisão de centésimos de miligrama. Utiliza-se clorofórmio, grau para cromatografia, da Merck, como solvente. O clorofórmio é pipetado no frasco que guardará a solução com uma pipeta volumétrica comum, limpa, de 2 ml, graduação em $\frac{1}{100}$ ml. As soluções são utilizadas por um intervalo de tempo curto (até dois dias), pois sendo altamente volátil, o clorofórmio evapora e a solução tem sua concentração alterada. Como o programa utiliza esse valor para calcular a área molecular média, um valor de concentração incorreto faz com que as curvas experimentais $(\Pi \times A)$ e $(\Delta V \times A)$ se desloquem no eixo de área por molécula. Esse é o principal fator de incerteza nos valores da área de máximo ordenamento (A_0).

Antes da solução ser colocada sobre a superfície da água, faz-se com que as barreiras diminuam a área disponível entre elas e aspira-se a superfície com uma ponta descartável de micropipeta, conectada a uma trompa de água. Esse procedimento tem por

objetivo a remoção de traços de impurezas que por acaso tenham permanecido na superfície da subfase. Feito isso, as barreiras voltam à posição inicial e a solução é pipetada com uma micropipeta, Cole Parmer, modelo Chempette® 7947-20, sobre a superfície da água, tendo o cuidado de pipetar por toda a extensão de área livre da superfície, facilitando o espalhamento das moléculas. Nesse momento observam-se alterações nas leituras de pressão e potencial de superfície, que tendem a desaparecer à medida que as moléculas se espalham, já que no estado expandido elas estão tão longe entre si, que tudo se passa como se a superfície estivesse "limpa". O volume de solução pipetado depende do objetivo do experimento. Para a observação da fase expandida da monocamada, no caso dos compostos utilizados e para uma cuba com as dimensões citadas, esse volume é da ordem de 200 µl de solução de concentração 0,25 mg/ml. Para o caso de deposição, como vai haver transferência de moléculas para o substrato, esse volume pode ser maior, por volta de 300 µl.

Espera-se em torno de 10 a 15 minutos, tempo para que todo o clorofórmio evapore e para que as moléculas se espalhem totalmente. Essa condição pode ser verificada observando se o potencial e a pressão de superfície retornaram aos valores iniciais, anteriores ao espalhamento da solução. A compressão pode ser iniciada, analisando-se as grandezas pretendidas, dentro das opções permitidas pelo programa. Ao final do experimento, comprime-se e aspira-se a superfície, retirando-se as moléculas e procede-se ao mesmo sistema de limpeza inicial.

É preciso estar sempre atento às condições gerais do equipamento observando, por exemplo, se os sensores de pressão e potencial de superfície estão calibrados. Tais observações, como o valor da tensão superficial e do potencial de superfície de água pura, tornam-se rotineiras e qualquer sinal de irregularidade é prontamente verificado. O aparelho é recalibrado frequentemente e sempre que necessário.

4.3.4 - Determinação das Condições Otimizadas para a Fabricação dos Filmes de Langmuir

As condições experimentais que são importantes para a obtenção de filmes de Langmuir de boa qualidade (e consequentemente, bons filmes LB) incluem os procedimentos de limpeza e os parâmetros experimentais: preparo de solução, velocidade

de compressão do filme, etc. Quando se trata de filmes de Langmuir de ácidos, álcoois, ésteres (compostos alifáticos simples), supõe-se substâncias muito fáceis de serem manejadas, solúveis nos solventes mais comuns, de fácil empacotamento e deposição. Isso quase sempre é verdadeiro, mas não exclui a necessidade de verificar detalhes como a concentração da solução, em particular para um trabalho amplo de recharacterização. Foi feito um estudo sistemático dessas condições. O plano elaborado para avaliar essas condições foi o seguinte: verificar (i) concentração ideal de solução; (ii) velocidade de compressão e (iii) Δt , onde Δt é o intervalo de tempo entre a pipetagem e o início da compressão. Esses parâmetros foram analisados com base nas curvas de potencial de superfície. Quanto menos ruidosas, as curvas eram consideradas melhores. A escolha pelas curvas de potencial leva em consideração que elas são muito mais sensíveis a parâmetros externos [6,7] e também por serem o objetivo deste trabalho.

Primeiramente foi investigada a concentração da solução. Para tanto, foi usada uma velocidade baixa (10 a 15mm/min) e um Δt razoavelmente grande (15 a 20 min), enquanto se variava a concentração: 1; 0,5; 0,25; 0,2 e 0,1mg/ml. A velocidade baixa é para que a organização do filme se dê lentamente, sem formação de aglomerados (domínios ou "clusters") ou empacotamento em bi-camadas. O Δt grande é para garantir que todo o solvente tenha evaporado e que as moléculas tenham se espalhado satisfatoriamente. Dessa forma, procurou-se garantir que outros parâmetros exceto a concentração não interfeririam nos efeitos devidos à sua mudança. Durante esses testes foi observado também o comportamento da pressão de colapso (Π_{col}) e de ΔV_{max} , verificando se há ou não alteração no valor devido à concentração.

Descoberta a melhor concentração, mantida a partir de então, a velocidade da barreira foi variada (5, 10, 15, 20, 25 e 60mm/min), mantendo o Δt anterior (± 20 min). Para esses testes com a velocidade, optou-se por experimentos de compressão/expansão para verificar a existência ou não de histereses com a mudança da velocidade. A escolha pelo modo histerese leva em conta que essa é uma maneira de se observar diretamente como a monocamada responde à compressão/expansão, e, portanto, à velocidade.

O tempo de espera entre a pipetagem e o início da compressão foi fixado em 15 min. Esse tempo deve ser suficientemente grande para que todo o solvente evapore (não menos que 7-10 minutos), mas não deve ser muito grande a ponto de comprometer a

estabilidade da monocamada (às vezes, se as moléculas não têm partes suficientemente hidrofóbicas, uma longa permanência na superfície pode resultar em solvatação das mesmas).

Descobertas as melhores condições, elas foram mantidas nas análises em que o pH da subfase foi variado e nos demais experimentos.

4.3.5 - Estudo da Monocamada em Função do pH e da Adição de CdCl_2

A água ultrapura tem pH levemente acidificado (em torno de 5,6) em virtude da dissolução de moléculas de CO_2 do ar na subfase. A alteração de pH da subfase foi feita através da adição de ácido e base fortes.

As subfases ácidas foram preparadas com a adição de HCl concentrado, grau PA, da Merck. O ácido era previamente dissolvido em solução de água ultrapura, em concentração 1M, e as diluições restantes, para os diferentes valores de pH, eram feitas a partir dessa solução, já no interior da Sala Limpa.

No preparo das subfases básicas, foi utilizado NaOH, grau PA, da Merck. O NaOH é comercializado em pequenos grãos e para manipulá-lo mais facilmente eram preparadas soluções 1M de NaOH em água ultrapura, que posteriormente eram diluídas para conseguir os valores de pH desejados. Para preparar um litro de solução 1M, 40g de NaOH eram dissolvidos em um pouco de água ultrapura. O NaOH não solubiliza rápido em água, tendo sido usado, por isso, um agitador magnético. A solução era, então, transferida para um balão volumétrico, que era completado com água ultrapura até o volume correto.

A obtenção das curvas ($\Pi \times A$) e ($\Delta V \times A$) em subfases com diferentes pHs segue o mesmo procedimento padrão utilizado em subfase de água ultrapura.

A preparação de subfase à qual se adicionou cloreto de cádmio é semelhante ao procedimento descrito para variação do pH da subfase. Utilizou-se $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$, da Carlo Erba Reagenti. O cloreto de cádmio hidratado é mais fácil de ser manipulado do que o puro. Ocorre que este último é bastante higroscópico e facilmente absorve água do ambiente, sendo difícil manter um controle de quanto material está sendo pesado para preparar a subfase. Diluições de sais em água não são tratadas, rigorosamente, em unidades de molaridade porque o sal na água se dissocia em íons, não se mantém como

uma molécula inteira dissolvida em água. Seria mais correto utilizar o conceito de força iônica, portanto. No entanto, a grande maioria de resultados apresentados na literatura trata as diferentes concentrações de sal em termos de concentrações molares. Foi utilizado o mesmo procedimento neste trabalho. O cloreto de cádmio foi inicialmente dissolvido em água ultrapura numa concentração de 10^{-1} M. Diluições a partir dessa solução permitiram obter os valores empregados na subfase.

4.4 - Deposição de Filmes LB

No sistema KSV, a deposição também é um processo controlado via microcomputador. O modo de deposição do sistema consiste de 3 fases distintas. Na primeira fase, é feito o filme de Langmuir, através dos procedimentos normais já discutidos. Devem ser fornecidos ao computador, além dos parâmetros usuais (concentração da solução, volume espalhado, peso molecular da substância) as dimensões do substrato, que servirão para o cálculo da taxa de transferência (TR) da monocamada. A compressão das moléculas é feita na opção linear, com incremento máximo de 1mN/m a cada minuto e é especificado um valor limite de Π , que ficará constante durante todo o processo. Uma vez atingido esse valor, passa-se para a segunda fase, ou estabilização da monocamada. Nesse estágio, as barreiras movimentam-se num vai-e-vem contínuo para manter a pressão estável. Essa velocidade das barreiras, em geral não é a mesma velocidade com a qual as moléculas foram comprimidas. O valor ideal é aquele que proporciona menor oscilação da pressão superficial, e é empírico. A monocamada passa de 20 a 30 min nessa condição. Atingindo a estabilização, inicia-se a terceira fase, ou a deposição, propriamente dita. As velocidades de imersão e retirada do substrato e o intervalo de tempo entre as deposições são controlados pelo computador. Durante a deposição, a pressão de superfície diminui porque estão sempre sendo retiradas moléculas da subfase. Para compensar essa diminuição, a velocidade das barreiras pode ser alterada durante o processo, mas em geral é um valor próximo ao obtido para estabilizar a monocamada na fase anterior.

Os parâmetros de controle da deposição no modelo KSV 5000 são quatro: a pressão de superfície, que deve se manter constante durante todo o processo, uma função

do movimento das barreiras, a taxa de transferência (TR) instantânea e a TR acumulada. A função do movimento das barreiras ("transfer") calcula o quanto a barreira deve andar durante o processo de deposição de uma camada para recobrir toda a superfície do substrato. Essa função é calibrada internamente com os parâmetros fornecidos (concentração da solução espalhada, peso molecular da substância, volume espalhado e dimensões do substrato) de maneira que, num caso ideal, ela deve ter um comportamento linear, de 0 a 1, durante a deposição de cada camada. O valor 1 significa que a área de monocamada previamente calculada para recobrir o substrato foi alcançada. Valores maiores podem indicar perdas da monocamada para a subfase e valores menores tendem a indicar uma deposição não satisfatória. Os outros dois parâmetros são a taxa de transferência instantânea e a taxa de transferência acumulada. Para o cálculo da TR instantânea, especifica-se ao programa, de quantos em quantos milímetros do substrato a TR será avaliada. Já a TR acumulativa integra, durante todo o processo, para cada camada, os valores de TR instantânea.

Foram fabricados filmes de ácido esteárico e estearato de cádmio. Em ambos os casos, a monocamada era comprimida à velocidade de 10 mm/min, com taxa de incremento de pressão de superfície igual a 1 mN/m a cada minuto. A pressão foi mantida em 25 mN/m durante o processo de deposição. A estabilização da monocamada era conseguida com velocidade das barreiras em torno de 1 a 2 mm/min, sendo esse também o valor mantido durante a deposição. A velocidade de imersão e retirada do substrato era fixada em 1 mm/min no início de cada camada, sendo alterada gradativamente até 3 mm/min, antes que se atingisse $\frac{1}{3}$ da área a ser recoberta com filme.

Foram usados como substrato lâminas de vidro comum, marca Corning, sobre as quais foi evaporada uma camada metálica de alumínio. Previamente à evaporação, as lâminas eram limpas com um detergente próprio para vidros e enxaguadas abundantemente em água comum. Depois passavam pelo mesmo tratamento de limpeza descrito no item 4.2. Substratos metalizados com alumínio são, em geral, hidrofílicos, devido à fina camada de óxido de alumínio que se forma na superfície.

A caracterização dos filmes LB foi feita através dos valores de TR obtidos durante a deposição e por medidas de potencial de superfície, ΔV_{LB} . O substrato era colocado sobre uma plataforma metálica, aterrada, que pode ser mover nas direções

X e Y do plano, possibilitando a medida do potencial em qualquer região da amostra. O potencial de superfície foi medido com um voltímetro eletrostático Trek, modelo 320B. A placa vibrante, confeccionada em ouro, mede 6 mm de diâmetro sendo mantida a uma distância máxima de 1 mm da superfície da amostra, durante as medidas.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS PARA FILMES DE LANGMUIR

A primeira etapa de utilização da técnica de Langmuir-Blodgett é a obtenção e caracterização de filmes de Langmuir. Entender o comportamento e as propriedades das monocamadas é o primeiro passo para entender os filmes LB, depositados.

Ressalta-se que os resultados gráficos mostrados a seguir não sofreram qualquer tipo de tratamento, como o cálculo da média de várias curvas, o que poderia ter encoberto efeitos pequenos, mas importantes, como os de concentração, que serão abordados a seguir.

5.1 - Resultados Preliminares: Obtenção das Condições Experimentais Otimizadas

Seguindo o procedimento descrito no item 4.3.4, foi possível encontrar valores de concentração, velocidade das barreiras e intervalo de tempo anterior à compressão (Δt) que possibilitaram a obtenção de monocamadas em condições ótimas.

Em relação à concentração, não era esperada qualquer variação, especialmente para compostos simples, como os que se tratou aqui. As variações observadas, na verdade, não são grandes. No entanto, é indiscutível que elas existem. Em se tratando a primeira parte deste trabalho de uma caracterização definitiva de compostos alifáticos, é imprescindível que não haja dúvidas acerca dos resultados obtidos. Nesse sentido, a observação desses efeitos de concentração no comportamento da monocamada é importante. Nas figuras que seguem (figura 5.1 para álcool do grupo

esteárico e figura 5.2 para metil éster do grupo esteárico), pode-se observar que o comportamento da isoterma ($\Pi \times A$) permanece inalterado pela mudança da concentração, ainda que as fases de compressão pareçam discretamente mais nítidas para os valores menores. No entanto, a curva ($\Delta V \times A$), especialmente na fase expandida, sofre alterações significativas.

Figura 5.1 - Isotermas de pressão de superfície (Π) e potencial de superfície (ΔV) em função da área molecular média (A) para uma monocamada de álcool esteárico, comprimida a velocidade de 15 mm/min, obtida a partir de solução com concentração (a) 1mg/ml e (b) 0,25 mg/ml.

W.C. - 1990

Figura 5.2 - Isotermas de pressão de superfície (Π) e potencial de superfície (ΔV) em função da área molecular média (A) para uma monocamada de metil éster esteárico, comprimida a velocidade de 10 mm/min, obtida a partir de solução com concentração (a) 1mg/ml e (b) 0,25 mg/ml.

A diminuição das oscilações durante a fase expandida indica que há menor formação de agregados de moléculas, ou seja, o espalhamento é mais eficiente nesse caso. Pode-se observar que essa condição se dá, em todos os casos, para as curvas nas quais a concentração da solução espalhada é menor. Não foram observadas alterações no valor de $\Delta V_{\text{máx}}$ em função da mudança da concentração. Pequenas

alterações na pressão de colapso (Π_{col}) estão no intervalo de incerteza relacionado a essa grandeza. As variações na área por molécula são, como já mencionado, resultado de imprecisões inerentes ao valor da concentração da solução, que sofre alteração, em qualquer dos casos, em virtude da evaporação do solvente.

Poder-se-ia imaginar que para concentrações cada vez menores (em relação ao valor de 1 mg/ml) o espalhamento das moléculas pela superfície da subfase seria cada vez mais eficiente, com conseqüente melhor formação da monocamada. No entanto, concentrações muito baixas podem representar um problema para a formação da monocamada. Como ilustração desse comportamento, a figura 5.3 apresenta as isotermas ($\Pi \times A$) e ($\Delta V \times A$) obtidas para uma solução de álcool esteárico à concentração 0,1 mg/ml. Comparando essas isotermas com as de concentração igual a 1 observa-se o aumento de oscilações em ($\Delta V \times A$) e poucas mudanças na isoterma de pressão.

Figura 5.3 - Isotermas de pressão de superfície (Π) e potencial de superfície (ΔV) em função da área molecular média (A) para uma monocamada de álcool esteárico obtida a partir de solução de concentração 0,1 mg/ml.

Esse tipo de problema acontece porque para depositar a mesma quantidade de moléculas sobre a superfície da água necessita-se de mais solução menos concentrada. Em outras palavras, é preciso pipetar mais vezes sobre a subfase. Cada gota que cai

desestabiliza a superfície, pois até que as moléculas se espalhem, há alterações locais da tensão superficial e do potencial. Quanto maior o número de gotas, mais vezes essa desestabilização ocorre. Nessas condições é preciso esperar mais tempo, em relação às concentrações intermediárias, para se iniciar a compressão. Analisando esses aspectos, decidiu-se optar por uma concentração intermediária de 0,25 mg/ml para todas as soluções.

Com relação à velocidade de compressão da monocamada, deve se lembrar que os resultados exibidos nas figuras advêm de medidas coletadas e armazenadas a cada 2 segundos. Assim, aumentar o valor da velocidade de compressão equivaleria, em princípio, a aumentar o intervalo de tempo no qual são armazenados os pontos, ou armazenar menos pontos em cada porção das curvas. Isso não é verdadeiro, porque o fator predominante nos perfis das curvas de isoterma para diferentes taxas de compressão é a maneira pela qual as moléculas se organizam. Seguindo esse raciocínio, uma monocamada comprimida a uma velocidade fixa mas com dados armazenados a diferentes taxas, eventualmente apresenta menos ruído onde o intervalo de captação de dados é maior. A fim de evitar esse tipo de engano de interpretação, só foram executados experimentos nos quais o intervalo de armazenagem de dados foi mantido fixo em 2 segundos.

Os experimentos de histerese mostram que para velocidades baixas, variando de 5 a 15 mm/min, há pouca alteração no comportamento geral das curvas. Especificamente em relação à curva de $(\Delta V \times A)$, observa-se maior oscilação quando a velocidade é menor, porém isso se deve exclusivamente à maior quantidade de pontos colhidos para uma velocidade menor. A característica mais importante se mantém, ou seja, a ausência de histerese pronunciada (figura 5.4). Desvios da ordem de 10 mV são aceitáveis, por se encontrarem na margem de erro do equipamento.

Para velocidades maiores, observa-se a tendência à histerese, devida à má formação da monocamada (figura 5.5). Havendo poucas diferenças entre as curvas de velocidade baixa, optou-se por aquela onde o tempo gasto em cada experimento fosse o menor possível, mantendo um bom comportamento da monocamada. Assim, em experimentos ulteriores de avaliação de isotermas e histereses utilizou-se a velocidade de 15 mm/min. Em experimentos de deposição, a compressão inicial da monocamada

foi fixada em 10 mm/min, com taxa de incremento da pressão de superfície fixada em 1 (mN/m)/min, para favorecer a estabilidade da monocamada.

Figura 5.4 - Ciclo de compressão/expansão para uma monocamada de metil éster esteárico em velocidade (a) 10 mm/min e (b) 15 mm/min.

Figura 5.5 - Observação de histerese no ciclo de compressão/expansão de uma monocamada de metil éster esteárico, comprimida a velocidade de 60 mm/min.

O intervalo de tempo entre o término da pipetagem da solução e o início da compressão das moléculas, Δt , está relacionado com o tempo que as moléculas levam para se espalhar até atingir uma condição de isotropia, e o tempo que o solvente, no caso o clorofórmio, leva para evaporar totalmente. Embora testes de espalhamento de clorofórmio puro sobre a superfície da água ultrapura mostrem que não há resíduos sobre a superfície após 5 minutos ao espalhamento, observadas as medidas de potencial de superfície, optou-se por um valor entre 10 a 15 minutos, garantindo que as moléculas tenham se espalhado por completo.

5.2 - Monocamadas em Subfase de Água Pura

Filmes de Langmuir de compostos alifáticos simples apresentam comportamento bastante semelhante entre si. Em resultados preliminares já apresentados, evidencia-se a inexistência de histerese pronunciada em ciclos de compressão/expansão tanto na curva ($\Pi \times A$) quanto em ($\Delta V \times A$). Em relação às curvas de pressão de superfície, observa-se com clareza as fases de compressão da monocamada.

Analisando as isotermas ($\Pi \times A$) com presença de colapso, observa-se certa diferença entre o comportamento do álcool em relação ao metil éster e ácido do grupo esteárico. Enquanto o colapso para os últimos se dá de forma abrupta, não há registro de uma quebra drástica de organização da monocamada de álcool (figura 5.6).

Figura 5.6 - Tipos diferentes de colapso que ocorrem em compostos alifáticos simples: (a) ácido esteárico e (b) metil éster esteárico, ambos de forma abrupta e (c) álcool esteárico, gradativo.

Tal comportamento se explica a partir das características intrínsecas das moléculas. Como já abordado anteriormente, moléculas de álcool produzem monocamadas relativamente incompressíveis e estáveis. Chegando à condição de máximo empacotamento, portanto, a monocamada de álcool tem uma organização mais rígida e resiste à compressão sem perder drasticamente seu ordenamento. Ao contrário, o ácido, especialmente em água ultrapura ($\text{pH} \sim 5,6$), encontra-se parcialmente ionizado e curvas de estabilidade da monocamada indicam perda de moléculas para a subfase, pois registra-se movimento contínuo de compressão pelas barreiras mantendo-se a pressão de superfície constante. Assim, ao atingir o colapso, parte das moléculas possivelmente se perde para a subfase, deixando lacunas na monocamada, ocasionando a queda abrupta em II. O comportamento do metil-éster é intermediário a ambos os casos, aproximando-se mais ao ácido. O grupo esterificante $-\text{CH}_3$, hidrofóbico, previne a pronta dissolução das moléculas na subfase. No entanto, o caráter hidrofóbico não é suficientemente elevado e em se mantendo a compressão ocorre o mesmo tipo de comportamento registrado para o ácido.

Um dos objetivos principais deste trabalho era caracterizar compostos simples, com relação à curva (isoterma) ($\Delta V \times A$), observando se o comportamento seria semelhante às curvas obtidas recentemente com ácido esteárico [6]. Obteve-se sucesso nesse projeto, verificando-se que o potencial de superfície de álcoois e ésteres é constante e tem valor nulo para grandes áreas por molécula, analogamente ao já observado com o ácido esteárico. Observa-se também que a partir de um determinado valor de área molecular média (ou área crítica, A_{cr}) inicia-se o aumento do potencial de superfície, como pode ser verificado nas curvas já apresentadas. Na tabela 5.1 lista-se os valores dos parâmetros característicos das monocamadas analisadas mais detalhadamente (grupo esteárico), em subfase de água ultrapura. Valores de A_0 foram considerados apenas para as soluções novas, para minimizar os efeitos de perda de concentração por evaporação de solvente.

As aminas, em pH de água ultrapura, encontram-se ionizadas, porém no sentido contrário ao dos ácidos. Nessa situação, elas formam monocamadas instáveis, semelhantemente ao que acontece com os ácidos em pH's altos, como será tratado a seguir, e observa-se a existência de histerese (figura 5.7). Pode-se observar que a

curva ($\Delta V \times A$) tem o mesmo perfil das demais, porém, com uma diferença importante. O potencial de superfície é aproximadamente constante para grandes áreas por molécula, mas não é nulo, 200 mV em média. Esse comportamento é repetitivo e deve-se ao potencial da dupla camada elétrica.

Figura 5.7 - Ciclo de compressão/expansão para uma monocamada de amina esteárica.

A existência de uma área onde se inicia a subida do potencial está relacionada à diminuição brusca do valor de ϵ_2 , relatada por Oliveira [6], durante a compressão (organização) do filme. Argumenta-se que na fase expandida, com os grupos polares hidrofílicos suficientemente longe entre si, o valor de ϵ_2 deve corresponder ao valor da água pura (~ 78) enquanto na fase condensada, o valor de ϵ_2 decai para 6,4 (modelo DF*).

Tabela 5.1 - Características das monocamadas do grupo esteárico em subfase de água ultrapura.

composto	$A_o(\text{\AA}^2)$	$A_{cr}(\text{\AA}^2)$	$\Delta V_{\text{máx}}(\text{mV})$	$\Pi_{\text{col}}(\text{mN/m})$
ácido	19,5	40	250	60
álcool	19	38	400	55
metil éster	19,5	40	500	38
amina	18,3	41	835	48

5.3 - Comportamento de Filmes de Langmuir em Função do pH da Subfase

Na análise das monocamadas em função de diferentes pH's da subfase, foram utilizados os compostos disponíveis do grupo esteárico: álcool, metil éster e ácido. As subfases foram preparadas segundo procedimento detalhado no item 4.3.5 e foram analisados os pH's bastante ácidos (1,2 e 3), um pH levemente acidificado, 5,6 a 5,8, correspondente à água ultrapura e pH's básicos (10, 11, 12 e 13).

Sendo o pH da água ultrapura já levemente acidificado, as subfases de pH's ácidos são mais facilmente obtidas. As subfases básicas, no entanto, necessitam comparativamente de maior quantidade de solução 1M para serem obtidas.

Uma diferença importante entre as soluções ácidas e básicas é que o nível de impurezas parece ser maior nas soluções básicas do que nas ácidas. Durante a realização das medidas, a tela do microcomputador mostra a medida em tempo real (e não um valor a cada 2 segundos, como quando é gravada) e nessa visualização é possível constatar as impurezas através das curvas de ($\Pi \times A$). Mesmo para grandes áreas por molécula aparecem sinais de impurezas que provocam pequeno desvio de Π do valor constante. Muitas vezes esses desvios desaparecem no arquivo gravado por não estarem acontecendo no momento exato em que um valor é recolhido. O nível de impurezas pode, realmente, ser maior no caso do NaOH, primeiramente porque apesar de ter grau PA, ele ainda apresenta resíduos, segundo as especificações da Merck. Isso não ocorre com o HCl, usado para as subfases ácidas, que possui maior pureza. Além disso, a solução 1M de NaOH necessita ser mais manipulada, tendo que ser agitada em agitador magnético, trocando de frascos, devido à sua difícil dissolução em água. Isso não ocorre com o HCl que praticamente é transferido do vidro comercial para o balão volumétrico.

Como era esperado, não foram observadas alterações significativas nas isotermas ($\Pi \times A$) e ($\Delta V \times A$) do álcool e do metil éster esteárico, visto que não estão previstas ionizações dessas moléculas na faixa de pH analisada. Comenta-se sobre a possibilidade de ionização para o álcool e para o metil éster, em menor escala, em pH's maiores [41]. Isso resulta em discreta diminuição do valor máximo, $\Delta V_{\text{máx}}$, em pH's altos. Como ilustração do comportamento observado, são apresentadas as

isotermas ($\Pi \times A$) e ($\Delta V \times A$) nos casos extremos (pH $\sim$ 1) e (pH $\sim$ 13) para ambos os compostos, figura 5.8 para álcool esteárico e figura 5.9 para metil éster esteárico, que podem ser comparadas com os resultados já apresentados em subfase de água ultrapura.

Figura 5.8 - Ilustração do comportamento de uma monocamada de álcool esteárico em subfase com (a) pH = 1 e (b) pH = 12.

Figura 5.9 - Ilustração do comportamento de uma monocamada de metil éster esteárico em subfase com (a) pH = 1 e (b) pH = 13.

Para o ácido esteárico, a situação é diferente pois há ionização pronunciada. Para pH's baixos (1 e 2) a monocamada está não ionizada [41]. À medida que o pH aumenta, no entanto, as moléculas vão se dissociando, cada vez em maior quantidade. Como já observado, em pH em torno de 5 (água ultrapura) a monocamada ainda mantém suas características. No entanto, para pH's maiores, por exemplo pH = 12, há

uma completa descaracterização, tanto na curva da pressão de superfície e especialmente na curva do potencial de superfície. As mudanças começam a se evidenciar a partir do espalhamento das moléculas. Em condições normais, ou seja, subfase levemente acidificada (água ultrapura) as gotas que caem na superfície da subfase demoram alguns segundos para sumirem, espalhando-se pela área disponível. No caso de pH's altos esse processo é praticamente instantâneo e ocorrem alterações imediatas e não desprezíveis nos valores de Π e ΔV , que não retornam aos valores anteriores à pipetagem. Sabe-se que uma monocamada de ácido esteárico em pH's altos é bastante instável, sendo que em $\text{pH} = 10$ todas as moléculas devem estar ionizadas. Quando Δt é maior (em torno de 40 min) a compressão das moléculas não resulta em aumento significativo da pressão de superfície. Então, aparentemente parece haver uma taxa de dissolução das moléculas na subfase maior do que a correspondente em condições normais.

Outro resultado interessante é que a área crítica onde o potencial inicia sua subida (A_{cr}) se desloca para valores menores, conforme o pH aumenta, mostrando que a monocamada vai perdendo cada vez mais sua estruturação com pH crescente.

Na figura 5.10 mostra-se as isotermas ($\Pi \times A$) e ($\Delta V \times A$) para diferentes pH's. Observa-se a completa perda das fases de compressão na curva ($\Pi \times A$) e o comportamento anômalo do potencial de superfície, sempre negativo, em virtude da dupla camada, em pH's altos.

5.4 - Subfase com Adição de Sais

A adição de sais à subfase pode ser um fator importante para a estabilidade de algumas monocamadas. No caso específico dos ácidos graxos, sabe-se que alguns sais melhoram a qualidade da monocamada. A adição de sais monovalentes (NaCl, KCl) aumenta a solubilidade do ácido pois formam-se sais desses ácidos que são solúveis em água [1]. Quando os sais são divalentes, como o cloreto de cádmio (CdCl_2) e o cloreto de bário (BaCl_2), os sais de ácido resultantes são insolúveis em água e advém daí a maior estabilidade das monocamadas de ácidos em subfases nas quais foram adicionadas pequenas quantidades de sal divalente.

Figura 5.10 - Sequência de isotermas de monocamadas de ácido esteárico em subfases com diferentes pH's. (a) pH = 1, (b) pH = 2, (c) pH = 12 e (d) pH = 13.

As concentrações de sal utilizadas normalmente na subfase variam na faixa de 10^{-3} M a 10^{-5} M, e a taxa de incorporação dos íons à monocamada depende, além da concentração molar do íon, também do pH da subfase, que está relacionado intimamente com o grau de ionização da monocamada, e portanto, com a quantidade de moléculas disponíveis para a ligação com o íon divalente (Cd^{2+}). Foram feitos testes de estabilidade da monocamada para diferentes concentrações de sal, sem variar o pH. Observou-se que para concentrações maiores a estabilidade é maior, havendo no entanto pouca diferença entre valores de 10^{-3} a 10^{-4} M, que é a faixa de valores

mais citada na literatura. Optou-se por um valor de $5 \cdot 10^{-4}$ M, que foi usado posteriormente, também, nos experimentos de deposição.

As subfases salinas foram utilizadas apenas para monocamadas de ácido esteárico. Comparando-se as isotermas de pressão de superfície ($\Pi \times A$) para subfase na presença e ausência de CdCl_2 , (figura 5.11), observa-se que há um aumento da fase condensada da monocamada na subfase onde foi adicionado o sal. Esse aumento pode ser explicado em função da ligação dos íons Cd^{+2} às moléculas de ácido esteárico (ionizadas) (figura 5.12). Observa-se, também, pouca mudança na área de máximo empacotamento e no valor máximo do potencial de superfície.

Figura 5.11 - Isoterma de pressão de superfície (Π) versus a área molecular média (A) de uma monocamada de ácido esteárico em (a) presença de íons Cd^{2+} e (b) em subfase de água ultrapura.

Figura 5.12 - Representação esquemática da incorporação de íon Cd^{2+} em monocamada de ácidos graxos.

5.5 - Análise Quantitativa dos Resultados de Potencial de Superfície

O objetivo principal deste capítulo foi oferecer uma completa caracterização das isotermas de potencial de superfície para alguns compostos alifáticos simples. O potencial é, na maioria dos casos, nulo para grandes áreas por molécula e aumenta a partir de uma área crítica, comportamento análogo ao que foi observado para o ácido esteárico anteriormente. A exceção é a amina que sobre água ultrapura está ionizada e possui grande contribuição positiva da dupla camada elétrica.

A tabela 5.2 apresenta os valores calculados do momento de dipolo dos compostos listados, segundo os modelos DF [6,23] e DF* [6]. Para o caso da amina o valor calculado está corrigido em relação à contribuição da dupla camada elétrica.

Os valores obtidos concordam muito bem com os calculados no caso do ácido e álcool. Para o metil éster, o valor é mais alto que o calculado pelo modelo DF*, mas se aproxima do valor de DF. Vale ressaltar, também, que o valor experimental do momento de dipolo encontrado por Demchak e Fort em seu artigo [23] é de 250 mD, portanto bastante próximo ao obtido. Em relação a amina, Oliveira [6] já tinha observado uma discrepância relativamente grande entre os resultados. Feitas as correções para dupla camada, a diferença diminui, mas ainda é significativa. É provável que tal discrepância esteja relacionada ao momento de dipolo empregado para o grupo NH_2 , segundo Demchak e Fort [23], de apenas 150 mD.

Tabela 5.2 - Valores dos momentos de dipolo obtidos experimentalmente e calculados através dos modelos DF e DF*.

composto	$\Delta V_{\text{máx}}$ (mV)	$\mu_{\perp}$ exp	$\mu_{\perp}$ DF [6,23]	$\mu_{\perp}$ DF* [6]
ácido esteárico ⁽¹⁾ (pH=2,não ionizado)	390	206	230	210
álcool ⁽²⁾	400	212	230	212
metil éster ⁽²⁾	500	265	250	230
amina ⁽²⁾ (ionizada)	835	442	226	185

$\mu_{\perp}$ exp: valores obtidos a partir dos resultados experimentais de $\Delta V_{\text{máx}}$.

$\mu_{\perp}$ DF: valores calculados com os parâmetros do modelo DF.

$\mu_{\perp}$ DF*: valores calculados com os parâmetros do modelo DF*.

(1): subfase de água ultrapura com adição de HCl.

(2): subfase de água ultrapura.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS PARA FILMES LB

6.1 - Introdução

O entendimento dos mecanismos responsáveis pelo aparecimento do potencial de superfície nos filmes depositados, LB, requer uma análise criteriosa das variáveis envolvidas no processo de fabricação dos filmes, desde a obtenção e caracterização da monocamada até sua transferência para o substrato.

Ao longo dos anos, parece ser consenso que tal potencial de superfície advém principalmente das contribuições dos momentos de dipolo das moléculas constituintes dos filmes, à semelhança do que ocorre nos filmes de Langmuir. Entretanto, modelos teóricos baseados em contribuições dipolares - bem sucedidos para estes últimos filmes - não conseguem explicar quantitativamente resultados para os filmes LB depositados, por razões a serem discutidas adiante. Além disso, Iwamoto [35,36], recentemente propôs uma nova abordagem para analisar os potenciais de superfície. Como já discutido no Capítulo 3, segundo ele o potencial seria inteiramente devido à injeção de cargas do eletrodo metálico para o filme. O trabalho experimental realizado para esta dissertação visa investigar as possíveis contribuições ao potencial, e com isso verificar qual modelo é o mais adequado.

O potencial de superfície para os filmes LB foi medido camada a camada. Esse processo difere sensivelmente dos comumente relatados, nos quais a medida é feita apenas a cada duas camadas, no caso de substrato hidrofílico, sempre nas camadas ímpares, que são aquelas onde o substrato é retirado da subfase. O procedimento de

medida, camada a camada, é consideravelmente mais trabalhoso, pois nas camadas intermediárias (pares, no substrato hidrofílico) o substrato se encontra mergulhado na subfase. Para retirá-lo, é preciso, antes, retirar a monocamada formada, para que durante a subida do substrato nenhuma molécula se deposite. Além disso, é interessante fazer todas as medidas em um mesmo substrato, pois dessa forma as contribuições relativas à interface substrato/filme se mantêm constante, em cada amostra.

A razão de se utilizar tal procedimento advém da necessidade de investigar qual é a contribuição dos momentos de dipolo moleculares no potencial de superfície dos filmes depositados. Como as moléculas de ácido esteárico são moléculas simples, com orientação de momento de dipolo conhecida, e sendo o filme LB resultante do tipo Y, espera-se verificar através das medidas se há cancelamento ou não dos dipolos e quais seriam, possivelmente, as demais contribuições.

6.2 - Filmes LB de Ácido Esteárico e Estearato de Cádmio

As monocamadas de ácido esteárico em subfase de água ultrapura se mostraram razoavelmente estáveis. Foi observado que o substrato de vidro metalizado apresenta realmente caráter hidrofílico, pois não permitiu a deposição de monocamadas na primeira imersão. Por esse motivo, quando se tratava da primeira camada a ser depositada, o substrato era mergulhado na subfase antes do espalhamento das moléculas.

A deposição de ácido esteárico puro nos substratos metalizados mostrou-se satisfatória apenas para as duas primeiras camadas. Para elas foram conseguidos valores de TR muito próximos de 1 e o monitoramento da TR acumulada durante o processo garante o sucesso da deposição. Ao tentar depositar a terceira camada, no entanto, ocorre desprendimento da segunda camada, evidenciado pelo movimento retrógrado das barreiras, mantida a pressão de superfície constante. Esse comportamento se repetiu mesmo quando o filme foi deixado a secar por 24 horas antes da tentativa de nova deposição. O que parece acontecer nesse caso é que, sendo o substrato hidrofílico e a deposição do tipo Y, quando a segunda camada é

depositada, o substrato volta a ter caráter hidrofílico, e está submerso na subfase aquosa. Se a segunda monocamada depositada não estiver firmemente ligada ao substrato, o que acontece é que os moléculas de ácido esteárico, com os grupos hidrofílicos apontados em direção à subfase (figura 6.1) se sentirão muito mais propensas a voltar para a superfície da subfase. No caso da terceira camada, obtém-se TR's muito baixas, da ordem de 0,5. Tentativas de depositar uma nova camada no substrato a partir desse ponto, durante a imersão (o que seria a quarta camada) permitem obter, novamente, excelente TR e um ótimo padrão de deposição. A deposição de uma quinta camada, no entanto, volta a repetir o processo descrito para a terceira, quando as barreiras voltam para posições anteriores, mantendo a pressão de superfície constante.

Figura 6.1 - Ilustração do processo de desprendimento de camadas ímpares em filmes LB de ácido esteárico.

Medindo o potencial camada a camada, inclusive a terceira, mesmo não tendo ótimos valores de TR, obteve-se os resultados listados na tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Valores do potencial de superfície de filmes LB de ácido esteárico.

número de camadas	ΔV_{LB} (mV)
1	+50
2	-120
*3	+190

* deposição com TR baixa.

Em relação aos filmes LB de estearato de cádmio, foi seguido o mesmo procedimento e foi possível observar marcado efeito de envelhecimento nas amostras

nas medidas de potencial de superfície. Esse efeito está relacionado, muito provavelmente, com a evaporação da camada de água, depositada juntamente com as moléculas. Resultados preliminares das medidas, apesar de não conclusivos, indicam comportamento semelhante ao obtido com o ácido esteárico puro.

6.3 - Análise Qualitativa dos Resultados

As medidas de potencial de superfície em filmes LB não são largamente difundidas como em filmes de Langmuir, devido, em grande parte, à dificuldade em se interpretar os resultados obtidos. As medidas podem, a princípio, apresentar-se sob três formas básicas, distintas, ilustradas na figura 6.2. Um comportamento semelhante ao da figura (a) indica uma deposição com contribuição dipolar, não centro-simétrica como o relatado por Christie [37]. Um perfil como o observado em (b) se deve a efeitos de superfície como os relatados em trabalhos de Tredgold e Iwamoto, e uma apresentação como (c) indica contribuição dipolar, de estrutura centro-simétrica.

Figura 6.2 - Comportamento previsto para o potencial de superfície de filmes LB em função do número de camadas depositadas. (a) contribuição dipolar, não centro-simétrica. (b) presença de efeitos de superfície, com saturamento do valor do potencial. (c) contribuição dipolar, com cancelamento de valores, devido a uma estrutura centro simétrica.

Os resultados preliminares obtidos indicam um perfil do tipo (c). Parece, portanto, não haver dúvida que é substancial a contribuição dipolar ao total do potencial medido, o que está em contradição frontal com a hipótese de Iwamoto [35]. Há que se considerar, entretanto, que o material empregado por Iwamoto é a poliimida, que sofre tratamento térmico a altas temperaturas. Tal tratamento poderia

causar o cancelamento de possíveis contribuições dipolares. Além disso, como será mostrado a seguir, existe uma importante contribuição da interface filme/substrato. Como a contribuição dipolar é importante, em princípio o modelo Demchak-Fort poderia ser adaptado para os filmes LB.

Emprega-se tal modelo com a pressuposição de que as moléculas não têm sua orientação alterada quando transferidas para o substrato sólido. Com isso, o potencial de um filme LB seria dado pela equação 3.7, na qual já foram eliminadas as contribuições da reorientação das moléculas da subfase e da dupla-camada elétrica. A eliminação desta última, entretanto, pode ser bastante controversa, pois filmes LB obtidos de monocamadas depositados sobre subfases de pHs inteiramente diferentes teriam o mesmo potencial final. Isso não é razoável, e nem ocorre na prática. Por exemplo, o potencial de um filme LB de uma camada de ácido esteárico não ionizado (monocamada sobre subfase bastante ácida) é de cerca de 150 a 200 mV [6], ao passo que encontramos um valor de 50 mV para um filme equivalente, mas cuja monocamada foi depositada em água ultrapura. De qualquer forma, ainda que se analisem filmes de monocamadas não ionizadas, quando cálculos são feitos segundo o modelo DF, descobre-se que o potencial calculado é muito superior ao medido. Para o ácido esteárico não ionizado, o modelo DF prevê um potencial de mais de 500 mV.

Uma possível fonte de erro pode estar na retirada da água, quando se transfere a monocamada para o substrato sólido. Mas nesse caso, dever-se-ia esperar uma constante dielétrica ainda menor para o filme depositado, e portanto, o valor calculado seria ainda maior. A única explicação plausível para as discrepâncias deve estar associada à contribuição da interface filme/substrato. Neste aspecto, é interessante notar que para várias substâncias pesquisadas e não apenas para moléculas simples, como o ácido esteárico, há um comportamento sistemático do potencial de superfície do filme LB ser menor do que o correspondente potencial de superfície da monocamada, mantendo-se a diferença entre 100 e 200 mV. Esses resultados se encontram na tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Resultados de ΔV e ΔV_{LB} para polianilina e ligninas.

	Polianilina [42] (4 camadas)	lignina [15] (<i>Pinus caribaea hondurensis</i>)	lignina [15] (bagaço da cana)
ΔV (mV)	350	400	150
ΔV_{LB} (mV)	100	+150	-80

Os resultados das ligninas, em particular, foram considerados intrigantes por um longo tempo. Era difícil compreender porque monocamadas que possuíam potencial positivo, quando sobre a superfície da água, pudessem fornecer potenciais negativos em filmes LB. Apenas quando se descobriu esta sistematicidade na diferença entre os potenciais de filmes de Langmuir e LB, é que tal inversão de sinal pôde ser explicada. Ocorre que o potencial das monocamadas de lignina de bagaço de cana é consideravelmente menor do que o das ligninas de Pinus (150 mV comparado com 400 mV). E esse baixo potencial, advindo inteiramente das contribuições dipolares, já que as ligninas não são ionizadas em água ultrapura, não é suficiente para sobrepor-se à contribuição negativa da interface.

A contribuição negativa da interface, presente em todos os compostos para os quais temos resultados de monocamadas e filmes LB, remete novamente à hipótese de Iwamoto. Essa hipótese pode, afinal, estar correta para o caso específico das poliimidas, se houver cancelamento das contribuições dipolares devido ao tratamento térmico. Mas certamente o modelo de Iwamoto não pode ser considerado como geral.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES FINAIS

As contribuições principais deste trabalho são duas: o estudo do comportamento do potencial de superfície (ΔV) de filmes de Langmuir de ésteres, álcoois e amina e a verificação experimental da existência de contribuições dipolares e da interface substrato/filme para o potencial de superfície (ΔV_{LB}) de filmes Langmuir-Blodgett. Em relação à parte inicial deste trabalho, obteve-se completo sucesso em caracterizar compostos alifáticos simples. O comportamento das curvas ($\Delta V \times A$) para esses materiais se mostrou semelhante ao obtido mais recentemente para o ácido esteárico, confirmando que os resultados não reprodutíveis da literatura antiga, especialmente para grandes áreas por molécula, se devem essencialmente à má qualidade da subfase utilizada. A observação de uma área crítica para os diversos compostos é outro resultado importante, pois o aparecimento dessa densidade de empacotamento crítico está associado a modificações importantes da monocamada. Por exemplo, áreas críticas que correspondem ao mesmo valor da subida do potencial, para um dado composto, já foram observadas em medidas de condutância lateral [6]. Como esta área crítica é bem maior do que a área em que a pressão de superfície começa a subir, torna-se possível investigar propriedades de filmes de Langmuir numa faixa maior de conformações moleculares.

O potencial de superfície se confirma como uma técnica bastante sensível, quando comparado à medida da pressão de superfície. Pequenas alterações, pouco notadas nas isotermas ($\Pi \times A$), tornam-se nítidas quando se observa ($\Delta V \times A$). Essa

situação se repete em relação aos filmes LB, verificada principalmente em função do efeito de envelhecimento dos filmes, prontamente constatado.

As evidências que mostram que existe uma contribuição negativa da interface substrato/filme ao potencial de superfície, juntamente com indicações da contribuição dipolar, esclarecem um pouco mais os mecanismos pelos quais aparece o potencial de superfície dos filmes LB. Investigados mais a fundo, esses fatores podem levar ao entendimento desses mecanismos e à formulação de um modelo mais conclusivo.

São propostas para trabalhos futuros a investigação de compostos simples halogenados a nível de filmes de Langmuir, com vistas a observação da contribuição de grupos hidrofóbicos negativos ao potencial de superfície. A deposição desses filmes e caracterização por medidas de potencial de superfície traria uma contribuição bastante importante para elucidar a questão do potencial de superfície de filmes depositados. Também seria igualmente importante investigar cuidadosamente os efeitos de envelhecimento dos filmes LB e sua influência nos resultados da medida de ΔV_{LB} .

REFERÊNCIAS

- [1] Roberts,G.G.; "Langmuir-Blodgett Films" Plenum Press, New York, 1990
- [2] Roberts,G.G., Advances in Physics, 34(4)(1985)475
- [3] Oliveira Jr, O.N., Braz.J.Phys., 22(2)(1992)60
- [4] Peterson,I.R., J.Molec.Electr. 3(1987)103
- [5] Ulman,A. "An Introduction to Ultrathin Organic Films - from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", Academic Press, Inc., 1991
- [6] Oliveira Jr, O.N., PhD. Thesis, University of Wales, Bangor, UK, 1990
- [7] Taylor,D.M.; Oliveira Jr.,O.N.; Morgan,H., Thin Solid Films, 173(1989)L141
- [8] Pethica,B., Thin Solid Films, 152(1987)3
- [9] Mingins,J., Owens,N.F., Thin Solid Films, 152(1987)9
- [10] Kalachev,A.A.; Sauer,T.; Vogel,V; Plate,N.A.; Wegnerr,G.; Thin Solid Films, 188(1990)341
- [11] Xu,S.; Miyano,K.; Abraham,B.M. J.Colloid Interf.Sci, 89(2)(1992)581
- [12] Binks,B.P.; Fletcher,P.D.I.; Price,A., Thin Solid Films, 207(1992)273-278
- [13] Aveyard,R.; Binks,B.P.; Fletcher,P.D.I. e Ye,X., Thin Solid Films, 210/211(1992)36
- [14] Pezron,E; Claesson,P.M.; Berg,J.M.; Vollhardt,D.; J.Coll.Interf.Sci, 138(1)(1990)245
- [15] Constantino, C.J.L., Dissertação de Mestrado, IFSC-USP, em andamento
- [16] Zisman,W.A., Rev.Sci.Instr., 3(1932)367
- [17] Yamins,H.G., Zisman,W.A., J.Chem.Phys., 1(1933)656
- [18] Noblet,A.; Ridelaire,H.; Sylin,G., J. Phys. E: Sci. Instrum., 17 (1984) 234
- [19] Bayes,G.F., PhD Thesis, University of Wales, Bangor, UK, 1995

- [20] Bernett, M.K. Jarvis, N.L. Zisman, W.A., J. Phys Chem. 68(1964)3520
- [21] Fox, H.W., J.Am.Chem.Soc., 61(1957)1058
- [22] Frumkin, A. Gerovids, M., J.Chem.Phys., 4(1936)624
- [23] Demchak,R.J.; Fort,T.J., J. Coll. Interf. Sci., 46 (1974) 191
- [24] Oliveira Jr,O.N.; Taylor,D.M.; Lewis,T.J.; Salvagno,S. E Stirling,C.J.M.;
J.Chem.Soc.Faraday Trans. 85(1989)1009
- [25] Vogel,V.; Möbius,D., J.Coll.Interf.Sci., 126 (1988) 408
- [26] Taylor,D.M., Bayes,G.F., Phys.Rev.E, 49(2)(1994)1439
- [27] Harkins,W.D.; Fischer,E.K., J.Chem.Phys., 1 (1933) 852
- [28] Kim,M.W.; Cannell,D.S., Phys.Rev.A, 14 (1976) 1299
- [29] Vogel,V.; Möbius,D., Thin Solid Films, 159 (1988) 73
- [30] Oliveira Jr.,O.N.; Riul,A.; Ferreira,G.F.L., Thin Solid Films, 242(1994)239
- [31] Gutkowski,P.; Haber,J.; Pawelek,J., J. Coll. Interf. Sci., 78 (1980) 289
- [32] Tredgold,R.H., Smith,G.W., Thin Solid Films, 99(1983)215
- [33] Tredgold,R.H., Smith,G.W., J.Phys.D., 14(1981)L193
- [34] Jones,R., Tredgold,R.H., Hoorfar,A., Thin Solid Films, 123(1985)307
- [35] Iwamoto,M., Fukuda,A., Itoh,E., J.Appl.Phys. 75(3)(1994)1607
- [36] Iwamoto,M., Fukuda,A., Itoh,E., Thin Solid Films, 243(1994)476
- [37] Christie,P., Jones,C.A., Petty,M.C., Roberts,G.G., J.Phys.D, 19(1986)L167
- [38] Manual Milli-RO 10, Millipore
- [39] Manual Milli-Q Plus, Millipore
- [40] Instructions Manual, KSV 5000 Operating Manual
- [41] GainesJr,G.L., "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces", Interscience, New
York, 1966
- [42] Riul Jr,A., Dissertação de Mestrado, IFSC-USP,1995