Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Departamento de Física e Ciência dos Materiais
Área de Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais

Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) de ligninas

Carlos José Leopoldo Constantino

Tese apresentada ao Departamento de Física e Ciência dos Materiais do Instituto de Física de São Carlos/USP para a obtenção do título de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais Oliveira Jr.
Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Aprigio da Silva Curvelo

São Carlos
1999

USP/IFSC/SBI
8-2-001263

Constantino, Carlos José Leopoldo
Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) de ligninas/Carlos José Leopoldo Constantino – São Carlos, 1999.
171 p.

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, 1999.

Òrientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior
Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Aprigio da Silva Curvelo

1. Filmes de Langmuir. 2. Langmuir-Blodgett. 3.Ligninas.
I. Título

Área Interunidades
Ciência e Engenharia de Materiais
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369
CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil
Tel/Fax: (016) 273-9777
E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **CARLOS JOSÉ LEOPOLDO CONSTANTINO,** APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26/2/1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. *OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JUNIOR (Orientador)* (FCM-IFSC-USP)

Profa. Dra. *AGNIESZKA JOANNA PAWLICKA MAULE* (DFQ-IQSC-USP)

Profa. Dra. *MARIA ELIZABETE DARBELLO ZANIQUELLI* (FFCLRP-USP)

Profa. Dra. *ANA MARIA CARMONA RIBEIRO* (IQ-USP)

Prof. Dr. *WATSON LOH* (UNICAMP)

"Quem mata o tempo não é um assassino: é um suicida..."

Millôr Fernandes

Agradecimentos

Ao meu orientador, Chu, com o qual mantive uma relação informal e de grande amizade ao longo destes quase oito anos, da iniciação científica ao doutorado... ufa!!. Além de me oferecer todo o suporte e incentivo para o desenvolvimento deste trabalho, sempre inovando com suas teorias e lendas que, ao que parecem, vêm se confirmando em fatos verídicos...

Ao Dhan... por tudo... Onde você estiver, fica aqui o meu muito obrigado!!!

Ao Prof. Aprígio (IQSC), meu co-orientador, e à Débora Balogh pelo fornecimento das ligninas e de informações relevantes ao meu trabalho, sem o que talvez eu já tivesse mudado de material logo no preparo das soluções.

Ao Níbio, Bertho e Ademir pela amizade e por "quebrarem todos os galhos", além de, no mínimo, tornarem este grupo muuuito divertido.

À secretária Rosângela pela paciência, atenção e presteza nas inúmeras ligações à Fapesp, universidades, agências de viagem...

À "rapazeada" do grupo, particularmente ao Aílton, à Sarita e todos os "LBistas", com os quais "dividi" as Cubas, sujei a sala limpa e troquei muitas idéias, ajudas e ... lamentações. Um agradecimento especial ao Totó, figura humana de primeiro time... "obrigado por tudo, de novo"... e ao Shirley pela descontração dos últimos meses.

À Prof. Mônica Cotta (Unicamp) e ao Marcelo (IFSC) pela força nas medidas de AFM.

Ao Prof. Ticianelli (IQSC), à Márcia e a Liliane pela execução e discussão das medidas de elipsometria.

Aos meus pais e meus irmãos que sempre estiveram comigo, mesmo sem saber o que faço por aqui... É muito bom saber que temos para onde correr ...

Aos penapolenses das diversas escalações da "República" (Gu Moçouçah, Natão, Cova, Tchepão, Toy, Manelão, Cesinha, Mau, Déo e a população flutuante...) que, além de companheiros de festa, são grandes amigos e com certeza fazem parte desta conquista. Nesta seleção jamais poderia deixar de escalar o Cléber, Fábio, Luisão e Mineiro, sempre titulares nas "listas" da vida. Também não poderia esquecer dos "parceros" Zinho, Piu, Guisão, Gegê... e do bom e velho Dodô... rapazeada, "aquele abraço"...

À própria vida por tudo, inclusive você... Pat....

A todos que contribuíram de forma direta e/ou indireta para a realização deste trabalho.

À **FAPESP** pelo suporte financeiro.

Sumário

Lista de figuras

Lista de tabelas

Resumo

Abstract

Apresentação 01

***Capítulo I* - Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)** 06

1.1 - Contexto histórico 06

1.2 - Fabricação dos filmes de Langmuir 07

1.3 – Instrumentação 08

1.4 - Filmes LB 09

1.5 - Aplicações de filmes LB 10

1.6 - Fabricação de filmes LB 11

1.7 - Tipos de deposição de filmes LB 15

***Capítulo II* – Ligninas** 17

2.1 - A lignina nos vegetais 17

2.2 – Modelos propostos para moléculas de lignina 21

2.3 - Aplicação das ligninas 24

2.4 - Extração das ligninas 25

2.5 - Massa molar das ligninas 26

2.6 - Classificação das ligninas 27

***Capítulo III* - Filmes de lignina de bagaço cana-de-açúcar** 29

3.1 - Filmes de Langmuir 29

3.1.1 – Introdução 29

3.1.2 - Procedimento experimental 32

3.1.3 – Efeito do solvente 33

3.2 – Elipsometria dos filmes LB de lignina 35

3.2.1 – Introdução 35

3.2.2 - Procedimento experimental 37

3.2.3 - Resultados e discussão 38

3.2.3.1 - Efeito da massa molar da lignina 40

3.2.3.2 - Efeito da velocidade de compressão 41

3.2.3.3 - Efeito do tipo de filme (X, Y ou Z) 42

3.2.3.4 - Discussão geral 44

3.3 –"Mínimo" na isoterma π-A 46

3.3.1 – Introdução 46

3.3.2 - Procedimento experimental 46

3.3.3 – Isoterma π-A 49

3.3.4 – Histerese 51

3.3.5 – Explicação para o aparecimento do "mínimo 55

***Capítulo IV* - Filmes mistos de lignina de cana e estearato de cádmio** 58

4.1 – Filmes de Langmuir 58

4.1.1 – Introdução 58

4.1.2 - Procedimento experimental 58

4.1.3 – Isotermas π-A e ΔV-A 59

4.1.4 – Estabilidade da monocamada 61

4.1.4.1 - Estabilidade em função da velocidade 61

4.1.4.2 - Estabilidade em função do tempo 65

4.2 – Filmes LB 66

4.2.1 – FTIR 66

4.2.1.1 – Introdução 66

4.2.1.2 - Procedimento experimental 67

4.2.1.3 - Resultados e discussão 67

4.2.2 – UV-vis 71

4.2.2.1 – Introdução 71

4.2.2.2 - Procedimento experimental 71

4.2.2.3 - Resultados e discussão 72
4.2.3 – Raios-X 74
4.2.3.1 – Introdução 74
4.2.3.2 - Procedimento experimental 74
4.2.3.3 - Resultados e discussão 75
4.2.4 – AFM 80
4.2.4.1 – Introdução 80
4.2.4.2 - Procedimento experimental 84
4.2.4.3 - Resultados e discussão 86
4.2.5 – Potencial de superfície 102
4.2.5.1 – Introdução 102
4.2.5.2 - Procedimento experimental 102
4.2.5.3 - Resultados e discussão 103
4.3 – Modelagem molecular 104

***Capítulo V* - Filmes de Langmuir de ligninas: um estudo comparativo** 108
5.1 – Introdução 108
5.2 - Procedimento experimental 109
5.3 – FTIR 111
5.4 – UV-vis 113
5.5 – Isotermas π-A e ΔV-A 118

***Capítulo VI* - Potencial de superfície** 119
6.1 – Introdução 119
6.2 - Modelos de potencial para filmes de Langmuir 120
6.2.1 – Modelo de Helmholtz 120
6.2.1.1 – Considerações do modelo 120
6.2.1.2 – Problemas do modelo de Helmholtz 121
6.2.2 –Modelo de Davies e Rideal 122
6.2.2.1 – Considerações do modelo 122
6.2.2.2 – Problemas do modelo de Davies e Rideal 123
6.2.3 –Modelo de Demchak e Fort (DF) 123
6.2.3.1 – Considerações do modelo 123
6.2.3.2 – Problemas do modelo de Demchak e Fort 125
6.2.4 –Modelo de Demchak e Fort modificado (DF*) 125
6.2.5 – Modelo de Vogel e Möbius (VM) 126

6.3 - Modelos de potencial para filmes LB 127
6.3.1 – Modelo de Demchak e Fort adaptado 127
6.3.2 – Modelo de Iwamoto 128
6.4 – O potencial de superfície de filmes LB de lignina 130
6.4.1 – Introdução 130
6.4.2 - Procedimento experimental 133
6.4.3 - Resultados e discussão 134
6.5 – Estearato de cádmio 138
6.5.1 – Introdução 138
6.5.2 - Procedimento experimental 138
6.5.3 - Filmes de Langmuir 139
6.5.4 - Filmes LB 141
6.5.4.1 - V_{LB} para diferentes números de camadas 141
6.5.4.2 - V_{LB} em função do tempo 143
6.5.4.3 – Aprofundando o estudo de V_{LB} 144
6.6 – Polianilina dopada e não dopada 155

***Capítulo VII* – Conclusões** 160

Referências 166

Lista de figuras

Figura 1: Isoterma π-A 08

Figura 2: Representação de uma cuba de Langmuir 09

Figura 3: Tipos de filme obtidos durante a deposição de filmes LB.... 16

Figura 4: Representação esquemática do caule 18

Figura 5: Representação esquemática de 3 células vegetais 20

Figura 6: Fração (1/10) do modelo da molécula de lignina 21

Figura 7: Isoterma π-A para lignina de cana, 100 mm/min 33

Figura 8: Pressão de superfície e variação da área por molécula..... 34

Figura 9: Espectro elipsométrico (Δ e ψ) 41

Figura 10: Espectro elipsométrico (Δ e ψ) 42

Figura 11: Espectro elipsométrico (Δ) 43

Figura 12: Espectro elipsométrico (ψ) 43

Figura 13: Cuba de Langmuir de compressão simétrica 47

Figura 14: Cuba de Langmuir de compressão simétrica 47

Figura 15: Cuba de Langmuir de compressão unidirecional 48

Figura 16: Cuba de Langmuir de compressão unidirecional 48

Figura 17: Isoterma π-A para lignina de cana 49

Figura 18: Isoterma π-A para lignina de cana 50

Figura 19: Isoterma π-A para lignina de cana 51

Figura 20: Isoterma π-A para lignina de cana 52

Figura 21: Isoterma π-A para lignina de cana 53

Figura 22: Isoterma π-A para lignina de cana 54

Figura 23: Isoterma π-A para filmes mistos 60

Figura 24: Área por molécula para diferentes porcentagens de lignina 61

Figura 25: Isoterma π-A para filmes mistos 62

Figura 26: Isoterma ΔV-A para filmes mistos 63

Figura 27: Histerese π-A (2 ciclos consecutivos)..... 65
Figura 28: Espectro de FTIR de filmes LB mistos..... 68
Figura 29: Espectro de FTIR de filmes casting de lignina pura..... 70
Figura 30: Espectro UV-vis de filmes LB mistos..... 72
Figura 31: Absorbância em 285 nm dos filmes LB mistos..... 73
Figura 32: Difratogramas de raios-X de filmes LB mistos..... 75
Figura 33: Difratogramas de raios-X de filmes LB mistos..... 78
Figura 34: Possível estrutura dos filmes LB mistos..... 79
Figura 35: Esquema básico do funcionamento do microscópio..... 82
Figura 36: Imagem de AFM de Filme LB de estearato de cádmio puro..... 87
Figura 37: Imagem de AFM de filme LB misto..... 87
Figura 38: Imagem de AFM de filme LB de lignina pura..... 88
Figura 39: Imagem de AFM de filme LB de estearato de cádmio puro..... 88
Figura 40: Imagem de AFM de filme LB de estearato de cádmio puro..... 89
Figura 41: Imagem de AFM de filme LB misto..... 89
Figura 42: Imagem de AFM de filme LB misto..... 90
Figura 43: Imagem de AFM de filme LB de lignina pura..... 90
Figura 44: Imagem de AFM de filme LB de lignina pura..... 91
Figura 45: Imagem de AFM de filme LB misto..... 99
Figura 46: Imagem de AFM de filme LB misto..... 101
Figura 47: Imagem de AFM de filme LB misto..... 102
Figura 48: Estrutura da molécula de lignina isolada..... 105
Figura 49: Estrutura de 2 moléculas de lignina (dímero)..... 105
Figura 50: Espectro de FTIR (pastilhas de KBr) para ligninas..... 112
Figura 51: Espectro UV-vis (solução) para ligninas..... 113
Figura 52: Isoterma π-A das ligninas extraídas de diferentes fontes.... 114
Figura 53: Isoterma ΔV-A das ligninas..... 116

Figura 54: Área por molécula e área crítica em função da massa molar..... 118

Figura 55: Modelo de Helmholtz..... 121
Figura 56: Modelo de Demchak e Fort..... 123
Figura 57: Modelo de Iwamoto..... 129
Figura 58: Esquema do método da corrente nula..... 134
Figura 59: Inversão entre o potencial de superfície..... 138
Figura 60: Estrutura da molécula de estearato de cádmio..... 140
Figura 61: Potencial de superfície de filmes LB de estearato de cádmio..... 141
Figura 62: Contribuição dos momentos dipolares e do substrato..... 142
Figura 63: Potencial de superfície de filmes LB de estearato de cádmio..... 144
Figura 64: Potencial de superfície de filmes LB de estearato de cádmio..... 145
Figura 65: Potencial de superfície de filmes LB de estearato de cádmio..... 145
Figura 66: Potencial de superfície de filmes LB de estearato de cádmio..... 146
Figura 67: Disposição das camadas depositadas..... 148
Figura 68: Potencial de superfície de filmes LB de estearato de cádmio..... 149
Figura 69: Moléculas de PANi entre os domínios de estearato de cádmio..... 153
Figura 70: Contribuição positiva para o potencial de superfície..... 156
Figura 71: Contribuição positiva para o potencial de superfície..... 157
Figura 72: Diferentes contribuições negativas..... 158

Lista de tabelas

Tabela 1 - Valores do índice de refração (n), espessura (d) e coeficiente de extinção (k) de filmes LB de lignina de cana-de-açúcar para diferentes massas molares em número (M_N)..... 41

Tabela 2 - Valores do índice de refração (n), espessura (d) e coeficiente de extinção (k) de filmes LB de lignina de cana-de-açúcar para diferentes velocidades de compressão da monocamada..... 42

Tabela 3 - Valores do índice de refração (n), espessura (d) e coeficiente de extinção (k) de filmes LB (tipos X, Y e Z) de lignina de cana-de-açúcar..... 44

Tabela 4 - Valores de área extrapolada e área crítica para diferentes velocidades de compressão da monocamada mista 50% lignina e 50% estearato de cádmio..... 64

Tabela 5 - Altura pico/vale (H) e rugosidade quadrática média (R_{ms}) para filmes LB de lignina pura, StCd puro e lignina+StCd (5 camadas, 1μm *x* 1μm)..... 91

Tabela 6 - Abeto..... 94

Tabela 7 - Vidoeiro..... 94

Tabela 8 - Eucalipto..... 94

Tabela 9 - Abeto acetonada..... 94

Tabela 10 - Fontes e métodos de extração, massas molares e polidispersividades para as quatro ligninas utilizadas neste trabalho..... 111

Tabela 11 - Valores da área extrapolada, pressão de colapso, área crítica e potencial de superfície ($\Delta V_{máx}$) para as quatro ligninas estudadas neste trabalho..... 117

Tabela 12 - Potencial de superfície (V_{LB}) de filmes LB tipos X, Y e Z de ligninas de cana-de-açúcar (M_N de 550 e 1600 g/mol) para diferentes números de camadas depositadas..... 135

Tabela 13 - Potencial de superfície de filmes de Langmuir (ΔV_L) e filmes LB (V_{LB}) para diferentes tipos de ligninas depositadas sobre Al..... 137

Tabela 14 - Potencial de superfície de filmes de Langmuir (ΔV_L) e a contribuição da dupla camada φ_0 para o ácido esteárico em diferentes valores de pH..... 140

Tabela 15 - V_{LB} (StCd puro) para diferentes números de camadas depositadas..... 151

Tabela 16 - V_{LB} (StCd puro) para diferentes números de camadas depositadas..... 152
Tabela 17 - V_{LB} (StCd puro) para diferentes números de camadas depositadas..... 152
Tabela 18 - V_{LB} (20% StCd) para diferentes números de camadas depositadas..... 154
Tabela 19 - V_{LB} (80% StCd) para diferentes números de camadas depositadas..... 154
Tabela 20 - Valores de V_{LB} e ΔV_L para filmes de PANi dopada e não dopada..... 155

Resumo

Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) de ligninas extraídas do bagaço de cana-de-açúcar, via processo organossolve, foram fabricados. As isotermas de pressão revelaram uma área para a seção média da lignina em torno de 100 $Å^2$ para a monocamada condensada, enquanto a modelagem a partir dos espectros elipsométricos indicou uma espessura por camada de cerca 60 Å para os filmes LB. Porém a deposição não se mostrou homogênea sobre toda a superfície do substrato como observado pelas medidas de microscopia de força atômica (AFM), de forma que filmes mais homogêneos foram obtidos a partir de uma solução mista de lignina com estearato de cádmio. A área por molécula, calculada com base no número de moléculas de ácido esteárico sobre a subfase, aumenta com a quantidade de lignina na solução mista, indicando a presença de ambos os componentes também na monocamada. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) mostraram que tanto a lignina quanto o estearato de cádmio são transferidos e os espectros de ultravioleta visível (UV-vis) indicaram que esta deposição é homogênea até a 20ª camada. Os difratogramas de raios-X e as medidas de AFM mostram que a deposição de lignina e estearato de cádmio ocorre em domínios separados. As medidas de AFM revelaram ainda um aumento da rugosidade do filme com o aumento do número de camadas depositadas e com a maior irregularidade do substrato utilizado. Vale destacar que os filmes de lignina pura mostraram-se mais homogêneos que os filmes mistos, apesar da maior estabilidade destes sobre a subfase. A uniformidade macroscópica dos filmes LB foram confirmadas por medidas de potencial de superfície. Um estudo comparativo de filmes de Langmuir de ligninas extraídas por diferentes processos e de diferentes fontes (madeira mole, madeira dura e cana-de-açúcar) foi realizado. Destacou-se a importância dos grupos funcionais nas medidas de pressão e potencial de superfície, sendo que a área molecular média mostrou-se aumentar com a massa molar das ligninas em questão. A observação de uma inversão nos valores do potencial de superfície para filmes LB de lignina de cana e de pinus abriu caminho para uma investigação mais detalhada dos fatores que contribuem para o potencial de superfície dos filmes LB. Além da lignina, filmes LB de polianilina e estearato de cádmio também foram estudados. Os resultados revelaram que os valores do potencial de superfície para estes filmes podem ser melhor compreendidos levando-se em consideração modelos teóricos que tratam tanto da contribuição dipolar das moléculas que constituem o filme como da contribuição da interface filme/substrato, a qual geralmente é negativa e se dá pela injeção de cargas. No caso dos filmes LB de estearato de cádmio o potencial é positivo para um número ímpar de camadas e negativo para um número par.

Abstract

Langmuir monolayers and Langmuir-Blodgett (LB) films were produced from lignins extracted from sugar cane bagasse, via the organosolv process. The surface pressure isotherms revealed an area per molecule of 100 $Å^2$ for a condensed monolayer, and the modelling of ellipsometric data led to a thickness of 60 Å per layer for the LB films. The latter were not homogeneous, as demonstrated by atomic force microscopy (AFM) studies, and therefore mixed monolayers of lignin and cadmium stearate were transferred with the aim of achieving more homogeneous films. The area per molecule, based on the number of stearic acid molecules on the air/water interface, increased with the lignin contents in the mixed monolayers, thus confirming the presence of both components in the Langmuir monolayer. Fourier transform infra-red (FTIR) spectroscopy of LB films indicated that cadmium stearate as well as lignin were transferred onto the substrate. An equal amount of material was transferred in each deposition step, as demonstrated by the linear increase in UV-vis absorbance with the number of deposited layers up to the 20th layer. Lignin and cadmium stearate are transferred in separate domains, which was indicated in X-ray diffraction measurements and AFM images. The latter also reveal that the roughness increases with the number of layers and may depend upon the substrate. Interestingly, films of pure lignin were more homogeneous than mixed films with cadmium stearate, in spite of the higher stability and transferability of the mixed monolayers. Surface potential measurements showed a uniform profile when the probe was scanned across an LB film, which may be taken as demonstration of uniformity at least at the macroscopic level, though the film comprises domains and is usually rough for a molecular film. A comparative study was made of monolayer characteristics for lignins obtained from different sources and using different extracting procedures. The importance of functional groups was highlighted in these measurements, in which the area per molecule increased with the molecular weight of the material. The observation that LB films from pinus and sugar cane bagasse exhibit surface potentials of inverted sign has prompted us to investigate the possible contributions to such surface potentials. In addition to lignins, in this study cadmium stearate and polyaniline LB films were also used. The overall conclusion was that the surface potential depends on the dipole moment of the monolayer-forming molecules, but is also affected substantially by the contribution from the substrate/film interface. The latter arises from charge injection from the electrode and is generally negative. For simple cadmium stearate LB films, the surface potential is positive for an odd number of layers, but negative for even numbers, since the dipole contribution is cancelled out.

Apresentação

Este trabalho se insere numa área de pesquisa de novos materiais que visa à obtenção de arquiteturas controladas em nível molecular, fundamental para novas tecnologias, podendo levar à descoberta de novas propriedades e muitas vezes requerendo atuação multidisciplinar. Inovações desse tipo têm permitido que materiais naturais ainda não utilizados pelo homem, ou subutilizados, passem a ser aplicados de forma mais efetiva, além de que novos materiais sejam constantemente produzidos. O futuro destes novos materiais, principalmente no que se refere aos materiais orgânicos como alternativa ou complemento aos inorgânicos, é bastante promissor. Isso pode ser constatado pelo crescimento das publicações científicas nesta área e pelo envolvimento de grandes indústrias, sejam elas da área de fármacos, eletrônica, mecânica fina e química.

Dentre estes novos materiais orgânicos, os de origem natural começam a ocupar um espaço de destaque. O fundamental nesta área é explorar o diferencial que esses materiais apresentam, a biodiversidade e o aspecto renovável como matéria-prima. Em um país rico em biomassa como o Brasil, tanto em quantidade como em diversidade, faz-se necessário que algumas linhas de pesquisa sejam direcionadas na busca de aplicações mais nobres para estes biomateriais. O trabalho com as ligninas é um passo neste caminho, cuja estrutura rica em anéis benzeno poderia representar uma alternativa ao petróleo no que se refere ao benzeno, um dos componentes básicos da indústria de polímeros. Maiores informações sobre sua estrutura são

necessárias para que se possa introduzir estas moléculas em aplicações específicas. Por outro lado, assim como a biodiversidade representa um universo de possibilidades de aplicações, ela também exige uma caracterização controlada e pormenorizada, uma vez que a estrutura das moléculas pode depender do tipo de vegetal, do método de extração, da época do ano de plantio e colheita, da qualidade do solo, etc.

Nesta direção, aproveitando a experiência dos grupos de polímeros do IFSC e de ligninas do IQSC, iniciou-se há vários anos um trabalho de obtenção de informações em nível molecular das ligninas a partir da técnica de fabricação de filmes ultrafinos de Langmuir-Blodgett (LB). Este trabalho gerou informações importantes, como o caráter tridimensional destas moléculas nos filmes, a influência da polidispersividade na estruturação dos filmes, sem mencionar o aprendizado da própria técnica durante a otimização do processo de fabricação dos filmes LB. Novos passos vêm sendo dados como a busca de geometrias para estas estruturas via pacotes computacionais que trabalham com minimização de energia, tendo como elementos de entrada as informações por nós obtidas, e a utilização de ligninas em filmes automontados com polímeros condutores visando à construção de medidores de poluição do solo.

Entretanto, há muito por investigar na área de filmes ultrafinos de ligninas. Podemos mencionar a tentativa de se produzir monocamadas mais estáveis, consequentemente facilitando a fabricação dos filmes LB, e a utilização de outros tipos de ligninas na busca de conclusões mais genéricas. É interessante, ainda, uma exploração aprofundada da técnica de microscopia de força atômica

(AFM) no estudo da morfologia do filme, assim como a busca de modelos teóricos que se apliquem às interações entre moléculas de lignina. Este é um caminho, porém, que exige uma grande inter-relação entre diferentes grupos de pesquisa, o que foi buscado junto à Unicamp com a professora Mônica Cotta, na Embrapa com o pesquisador Luiz Henrique Mattoso e na Unesp de Rio Preto com o professor José Ruggiero.

Nesta tese, será apresentada uma introdução sobre filmes LB e ligninas e os resultados obtidos relacionados a filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) de ligninas. Merecem destaque um estudo comparativo de filmes obtidos de diversos tipos de ligninas e a fabricação de filmes mistos de lignina com estearato de cádmio, que apresentaram maior estabilidade e homogeneidade. A utilização da técnica AFM permitiu verificar que filmes LB de ligninas com rugosidades extremamente baixas podem ser obtidos, desde que se empregue um material bastante plano como substrato, como a mica. A análise de resultados de filmes de ligninas gerou, também, estudos em tópicos genéricos, não relacionados especificamente a este tipo de material. É o caso da detecção de um artefato experimental na medida da pressão de superfície, afetada pela posição do sensor, e de estudos de potencial de superfície de filmes LB.

Estrutura da tese

A tese está estruturada em 7 capítulos que são praticamente independentes entre si, ou seja, cada um deles aborda diferentes tipos de lignina ou apresenta variações como a adição de cádmio a um dos tipos de lignina estudado.

Os capítulos I e II trazem uma introdução geral à técnica Langmuir-Blodgett e às ligninas. O capítulo I contém uma descrição da técnica de fabricação dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) e suas principais aplicações, enquanto o capítulo II aborda temas relacionados à lignina, como sua classificação, onde é encontrada, métodos de extração e aplicações.

O capítulo III trata de lignina de cana-de-açúcar, cuja fabricação e caracterização dos filmes de Langmuir já foram realizadas no mestrado. Traz então a otimização dos parâmetros para a deposição, principalmente o efeito do solvente na estabilidade da monocamada e a caracterização por elipsometria dos filmes LB. O capítulo III contém ainda uma discussão, um pouco diversa do objetivo principal do capítulo, sobre um "mínimo" encontrado na descompressão durante o ciclo da isoterma de pressão de superfície-área molecular média.

O capítulo IV aborda filmes de Langmuir e LB de lignina de cana-de-açúcar misturada com estearato de cádmio. Os filmes de Langmuir são caracterizados por isotermas de pressão (π-A) e potencial de superfície (ΔV-A) para diferentes porcentagens de lignina na mistura. É feito também um estudo sobre a estabilidade da monocamada em função do tempo que ela é mantida a pressão constante. O capítulo é finalizado com a caracterização dos filmes LB por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), UV-vis, difração de raios-X, AFM e potencial de superfície.

O capítulo V contém filmes de Langmuir, caracterizados por isotermas π-A e ΔV-A, para quatro tipos de lignina, extraídas de fontes e por métodos diferentes. Duas delas foram obtidas de cana-de-açúcar, porém via processo

organossolve-ácido acético em um caso e organossolve-acetona no outro. A terceira lignina foi extraída de madeira mole via processo Kraft (solução aquosa concentrada de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio como licor de cozimento) e a quarta lignina foi extraída de madeira dura por processo organossolve-oxigênio. Estas quatro ligninas também foram caracterizadas por espectroscopias UV-vis da solução e FTIR de pastilhas de KBr.

O capítulo VI é dedicado ao potencial de superfície de filmes de Langmuir e LB. Foram utilizados diferentes materiais, como estearato de cádmio, lignina de cana-de-açúcar e polianilina dopada e desdopada para efeito comparativo dos resultados. A intenção é discutir as contribuições dipolares do filme e da injeção de carga do substrato. Finalizando, o capítulo VII traz as conclusões do trabalho. Pela própria estrutura da monografia, estas conclusões são referentes a cada capítulo separadamente.

Capítulo I

Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)

1.1 - Contexto histórico

Uma película muito fina e resistente (filme) pode se formar pelo rápido espalhamento de uma gota de óleo na superfície da água. A primeira aplicação deste fenômeno, conhecido antes mesmo da era cristã, foi em uma antiga técnica de impressão japonesa chamada *suminagashi* [1]. Através desta técnica registravam-se figuras formadas a partir do espalhamento de um corante à base de proteínas e outras moléculas orgânicas na superfície da água. Isto era feito encostando-se uma folha de papel nesta superfície.

O primeiro cientista a publicar resultados com esses filmes foi Benjamin Franklin, em 1774, especulando sobre a utilização de óleo para acalmar mares bravios [1]. Até 1889 o conhecimento sobre os filmes formados com óleo e outras substâncias evoluiu lentamente. Lord John William Rayleigh sugere então que tais filmes poderiam ser muito finos, atingindo a espessura de uma única molécula, desde que a superfície da água fosse suficientemente extensa.

Em 1917 ocorre um grande avanço no estudo desse fenômeno. Irving Langmuir, trabalhando nos laboratórios da empresa General Electric (Estados Unidos), reuniu dados experimentais e teóricos, descrevendo importantes características e propriedades dos filmes monomoleculares [1]. Tais estudos deram início à área de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett.

1.2 - Fabricação dos filmes de Langmuir

A formação de filmes monomoleculares e insolúveis na superfície da água ocorre tradicionalmente para as chamadas moléculas anfipáticas ou anfifílicas, ou seja, moléculas que possuem uma extremidade atraída pela água (hidrofílica) e outra repelida (hidrofóbica). Na fabricação do filme monomolecular utiliza-se uma solução que é obtida dissolvendo-se um composto adequado em um solvente orgânico bastante volátil. A solução é espalhada sobre uma superfície líquida ultrapura com uma micropipeta e esparrama-se espontaneamente. O filme que se obtém após a evaporação do solvente é denominado filme de Langmuir, o qual é comprimido por barreiras móveis que forçam as moléculas a se orientarem de forma que seus eixos fiquem perpendiculares à superfície da água, para moléculas anfifílicas simples. Três fases distintas caracterizam a compressão do filme: fase gasosa, na qual as moléculas não interagem entre si; fase líquida, em que as moléculas já apresentam uma interação, e a fase condensada, com as moléculas dispostas de forma organizada, formando o filme de Langmuir condensado (Figura 1). Se o filme for comprimido além deste ponto, as moléculas podem agrupar-se desordenadamente umas sobre as outras provocando o colapso do filme, como ocorre para as moléculas tipicamente anfifílicas, ou fazê-la de modo mais organizado estruturando-se em multicamadas, como ocorre para moléculas mais complexas como as ligninas [2] e os polímeros [3].

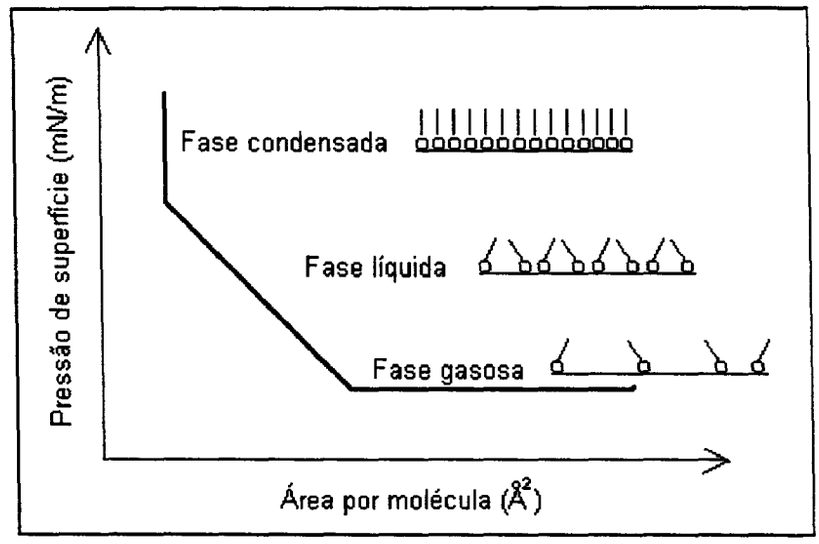


Figura 1: Isoterma π-A característica de filmes de Langmuir de moléculas anfifílicas simples e as respectivas fases do filme durante a compressão.

1.3 - Instrumentação

Na fabricação de filmes finos utiliza-se um sistema experimental conhecido como Cuba de Langmuir (Figura 2), constituída basicamente por uma cuba de Teflon onde é colocada a subfase líquida ultrapura. A importância do Teflon é que, por ser inerte, não reage quimicamente com a solução espalhada nem com a subfase. A cuba possui ainda barreiras móveis para a compressão do filme cuja velocidade pode ser controlada, um sensor para determinar a pressão de superfície (variação na tensão superficial do líquido pela presença da monocamada), uma prova de potencial para medida do potencial de superfície e um braço mecânico empregado na deposição do filme sobre um substrato sólido. Este trabalho deve ser realizado em uma sala cujo número de partículas em suspensão no ar deve ser monitorado, a temperatura controlada e os pesquisadores usando roupas especiais para evitar a contaminação do ambiente.

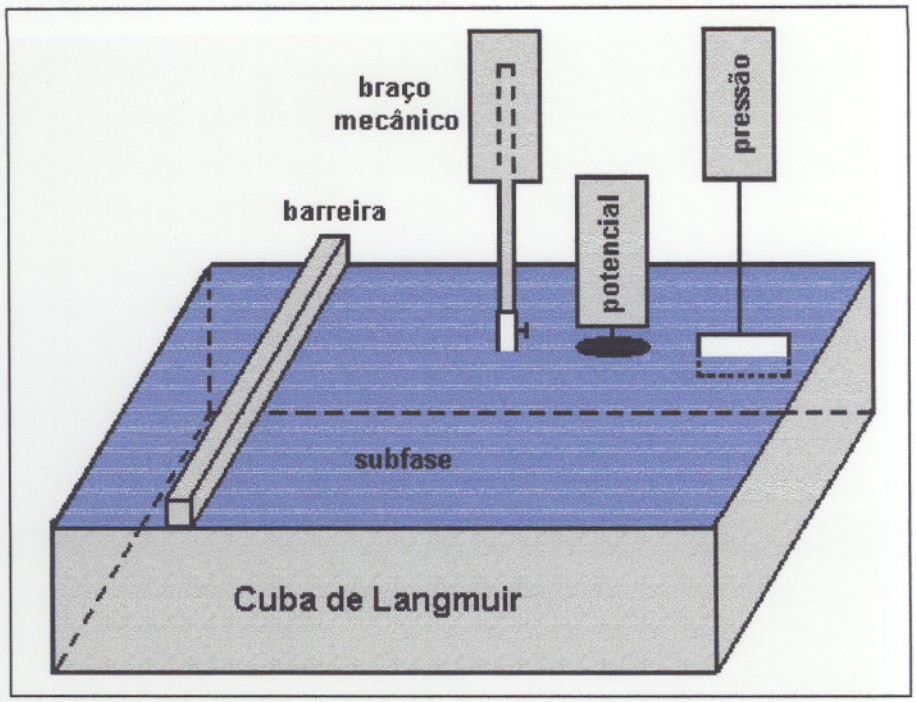


Figura 2: Representação de uma cuba de Langmuir e os principais dispositivos de caracterização dos filmes de Langmuir (pressão e potencial) e fabricação do filme LB (braço mecânico)

1.4 - Filmes LB

A partir de 1930 a técnica de fabricação de filmes de Langmuir foi aperfeiçoada por uma assistente de Langmuir, Katharine Blodgett, permitindo a deposição sucessiva de monocamadas sobre um mesmo substrato sólido. Em homenagem aos dois cientistas, tais filmes são hoje chamados de filmes Langmuir-Blodgett (LB). As características básicas do filme LB são a alta precisão da espessura que pode ser controlada até a ordem de ângstrons, o elevado ordenamento molecular e a uniformidade da superfície.

1.5 - Aplicações de filmes LB

A pesquisa de filmes LB e suas possíveis aplicações em dispositivos eletrônicos e em processos e produtos biológicos tem sido bastante intensa em entidades européias, japonesas e norte americanas [1]. A utilização de filmes LB em produtos industriais poderá se tornar realidade num futuro não muito distante, principalmente na microeletrônica com a miniaturização de circuitos [1]. A fabricação de substratos para circuitos, materiais isolantes, transístores e circuitos impressos é uma realidade, embora ainda não seja feita em escala industrial [4]. A aplicação dos filmes LB em componentes eletrônicos [5, 6 e 7] como é o caso de diodos, capacitores de baixa perda e componentes com estrutura metal-isolante-metal apresentaram bons resultados em laboratório. A descoberta de que películas com apenas algumas camadas são suficientes para proteger semicondutores da contaminação atmosférica é importante para o seu aproveitamento industrial [1]. A área médico-farmacológica também pode usufruir desta técnica. A membrana celular é composta principalmente por lipídios, proteínas e carboidratos. As moléculas de lipídios, responsáveis pela integridade estrutural da membrana celular, são anfipáticas. Desta forma pode-se incorporar substâncias presentes nas membranas celulares (proteínas e outras) em filmes LB de lipídios, simulando de maneira aproximada os sistemas biológicos [8].

É na pesquisa básica que esta técnica de fabricação de filmes possui seu maior espectro de aplicações. É evidente sua contribuição, por exemplo, na preparação de novos materiais orgânicos [3, 9 e 10]. Várias técnicas experimentais disponíveis nos laboratórios de física ou química - espectroscopia

(raios-X, ultravioleta ou infravermelho, fluorescência), microscopia eletrônica, microscopia de força atômica, elipsometria, voltametria e outras - podem ser utilizadas na caracterização dos filmes LB. Uma série de questões também pode ser investigada pela física teórica, como é o caso das interações entre as moléculas que constituem o filme, o que acontece na interface com o substrato sólido e como atuam os dipolos elétricos existentes tanto no grupo hidrofílico como hidrofóbico das moléculas [11 e 12].

A técnica de filmes LB aplicada à lignina é extremamente interessante, pois pode permitir a obtenção de informações em nível molecular destes materiais, principalmente quanto à espessura e área das moléculas que constituem a monocamada. Estas informações podem contribuir para uma melhor compreensão dos mecanismos de deslignificação, através da análise da lignina solubilizada em diferentes condições experimentais. Todos estes resultados acadêmicos poderão auxiliar na busca de aplicações mais nobres e extensivas para esta complexa e abundante matéria-prima.

1.6 - Fabricação de filmes LB

O aparato experimental utilizado na fabricação de filmes LB é o mesmo que para os filmes de Langmuir. Uma boa deposição depende da natureza das moléculas empregadas, da estabilidade do filme de Langmuir e dos parâmetros envolvidos no processo de deposição, tais como as velocidades de imersão e retirada do substrato, velocidade de compressão da monocamada, a pressão para manter a monocamada no estado condensado e a própria rigidez da

monocamada. O caráter hidrofóbico ou hidrofílico do substrato também é importante, pois a presença de um menisco orientado no mesmo sentido de movimento do substrato facilita a deposição. A garantia desta deposição de filme é determinada a partir de quatro parâmetros que vão sendo registrados na tela do computador acoplado à cuba durante o experimento [13]:

- Transferência acumulada (do inglês *cumulative transfer*): razão entre a área varrida pelas barreiras e a área de substrato utilizada na deposição.

- Razão de transferência ou TR (do inglês *transfer ratio*): o cálculo é o mesmo que para a transferência acumulada, porém o movimento do braço mecânico (*dipper*) que segura o substrato é dividido em iguais intervalos de tempo determinados pelo pesquisador, sendo a TR o valor médio da transferência em cada intervalo. No caso da transferência acumulada o cálculo é executado em tempo real.

Estes valores são calculados por um programa computacional durante a fabricação do filme LB e é esperado que sejam próximos de 1 para uma boa deposição, ou seja, que cubra de forma homogênea praticamente 100% da área do substrato.

- Transfer: está relacionado com o movimento das barreiras, variando linearmente de 0 a 1 no caso de uma deposição homogênea.

- Pressão de superfície (π): deve manter-se constante durante a deposição e geralmente refere-se a um valor de π da fase condensada do filme de Langmuir.

Uma variação de 0,5 mN/m na pressão de compressão do filme e de cerca de 10% para os demais parâmetros são indicativos de uma ótima deposição, ou seja, as monocamadas depositaram-se de forma homogênea sobre o substrato.

No procedimento usual de fabricação dos filmes LB os parâmetros pressão, velocidade das barreiras e velocidade do substrato são abordados como se segue:

- Pressão de superfície (π): o valor a ser utilizado é determinado a partir de uma compressão prévia do filme de Langmuir até que este atinja a fase condensada;

- Velocidade das barreiras para a compressão do filme: é determinada experimentalmente de acordo com a substância utilizada e geralmente é mantida constante durante a compressão do filme de Langmuir e sua posterior deposição. Alguns a diminuem durante a fase de estabilização da monocamada de modo a facilitar este processo;

- Velocidade de imersão e retirada do substrato: é determinada experimentalmente de acordo com a substância utilizada e mantida constante durante a fabricação do filme LB. Alguns a modificam entre a deposição de uma camada e outra.

Já na fabricação dos filmes LB de lignina, em virtude da dificuldade de depositá-los, algumas variações foram introduzidas por nós ao procedimento usual:

- Pressão de superfície (π): o valor previamente determinado através da compressão do filme de Langmuir é utilizado apenas como um norteador daquele

estabelecido para a deposição. É que no caso de macromoléculas este valor pode variar de compressão para compressão em virtude das diferentes formas de rearranjo das moléculas. O volume de solução sobre a subfase, as diferenças de concentração entre uma solução e outra e a própria velocidade de compressão do filme podem interferir no valor mais adequado de pressão, referente à fase condensada, a ser adotado durante a deposição. Deste modo, o melhor é determiná-lo durante a compressão do próprio filme de Langmuir que será utilizado na fabricação do LB.

- Velocidade das barreiras para a compressão do filme: segue o procedimento usual, com atenção para o fato de que se diminuída em excesso durante a fase de estabilização da monocamada, pode não ser suficiente para manter a pressão constante durante a deposição.

- Velocidade de imersão e retirada do substrato: a grande inovação está na variação desta velocidade durante a deposição. Percebeu-se uma queda na taxa de deposição (valores de TR) à medida que um número maior de camadas ia sendo depositado quando se mantinham as condições experimentais determinadas inicialmente, daí o fato de introduzir-se esta inovação. O quanto e em que instante variar a velocidade do substrato é baseado nas informações fornecidas pela curva da transferência acumulada, uma vez que é ela que fornece mais rapidamente quão boa está sendo a deposição. De modo geral, quando esta curva tende a valores maiores que 1, o melhor é aumentar a velocidade do substrato, e em contrário, diminuir o valor da velocidade. Mantendo a curva da transferência acumulada próxima de 1, as demais curvas (TR, Transfer) se

comportarão de forma semelhante ao esperado, o que ratifica o caráter de se estar executando uma boa deposição.

A principal vantagem em se utilizar estas variações em relação ao procedimento usual é a de conseguir depositar várias camadas de filme, o que não ocorria anteriormente. Outra vantagem importante é o fato de não se depositar praticamente filme algum (5% a 15%) quando isto for desejável, como no caso da fabricação de filmes dos tipos X e Z (vide Figura 3). É claro que uma maior facilidade na fabricação destes tipos de filmes depende da orientação dos meniscos em relação ao substrato, porém isto não tem sido um limitante para a técnica.

1.7 - Tipos de deposição de filmes LB

Existem dois métodos para a deposição dos filmes LB, o horizontal e o vertical. No horizontal o substrato é abaixado até tocar a monocamada e em seguida suspenso, sendo mais utilizado na deposição de filmes muito rígidos. No vertical o substrato é imerso na subfase e depois retirado, ou vice-versa, podendo-se modificar as formas de deposição dos filmes. Estas variações dependem do caráter hidrofóbico/hidrofílico do substrato em relação à sua imersão ou emersão.

É energeticamente favorável à deposição que o sentido do movimento do substrato seja o mesmo do menisco formado pela água no próprio substrato. Se o substrato for hidrofóbico o menisco será dirigido para baixo, favorecendo a deposição durante a imersão; caso o substrato seja hidrofílico o menisco será

para cima, favorecendo a deposição durante a emersão. Para moléculas anfipáticas tradicionais (cabeça hidrofílica/cauda hidrofóbica), o caráter hidrofóbico/hidrofílico do substrato altera-se a cada deposição. Considerando um substrato hidrofílico e já imerso na subfase, após a primeira retirada torna-se hidrofóbico, pois a cabeça hidrofílica fica em contato direto com o substrato, deixando a cauda hidrofóbica exposta. Caso o substrato seja hidrofóbico, é a cadeia alifática quem fica em contato direto com ele deixando a cabeça hidrofílica exposta após a primeira imersão. Pode-se obter, de acordo com a forma de deposição, três tipos de filmes LB, denominados filmes tipo X, Y ou Z (Figura 3). O tipo Y implica na deposição de uma camada a cada imersão e retirada do substrato. No tipo Z as camadas são depositadas somente nas retiradas do substrato, enquanto que no tipo X as camadas são depositadas somente nas imersões. Em se tratando de moléculas anfifílicas, estas formas de deposição induzem arquiteturas diferenciadas e pré-determinadas nos filmes. Já no caso de macromoléculas, a definição de filmes tipos X, Y e Z restringe-se a quando são realizadas as deposições (imersão e/ou retirada do substrato), não se podendo estabelecer nada sobre a arquitetura do filme.

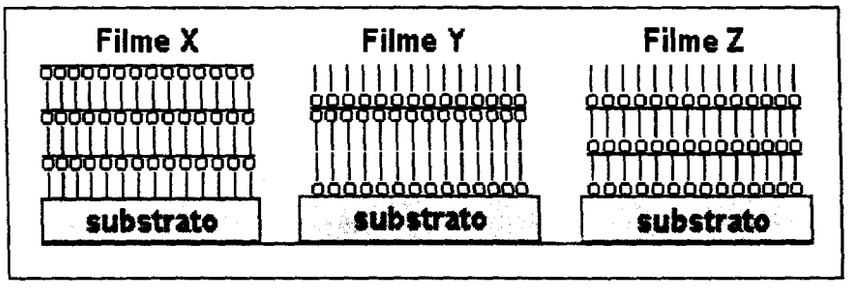


Figura 3: Tipos de filme obtidos durante a deposição de filmes LB, sendo o filme tipo Y centro-simétrico e os demais não centro-simétricos.

Capítulo II

Ligninas

2.1 - A lignina nos vegetais

Os vegetais superiores são aqueles que produzem flores e formam sementes após a fecundação destas flores, podendo ser classificados em dois grupos, as gimnospermas e as angiospermas [14 e 15]. As gimnospermas são plantas terrestres encontradas principalmente em clima temperado (frio), formam flores e sementes, mas nunca produzem frutos, como é o caso do pinus, da araucária e da sequóia, entre outras. Já as angiospermas são as plantas mais adaptadas ao meio terrestre, podendo ser encontradas tanto em lugares muito úmidos quanto em regiões desérticas. Produzem, além dos flores e sementes, os frutos como é o caso da ervilha, algodão, milho, arroz, feijão, além das árvores tipicamente frutíferas, entre outras [14 e 15].

Durante a fase de adaptação das plantas ao meio terrestre, ao longo da evolução, houve uma especialização progressiva de tal modo que os tecidos fotossintetizantes ficaram isolados nas partes verdes e aéreas das plantas, distantes das raízes que também necessitam dos produtos da fotossíntese. Por outro lado, as folhas requerem um abastecimento contínuo de água e sais minerais fornecido pelas raízes. A união destes dois centros distantes surge com os tecidos vasculares (condutores), que são verdadeiros canais que transportam rapidamente os nutrientes de uma região para outra, sendo classificados em xilema (ou lenho) e floema (ou líber) [14 e 15]. Como pode ser visualizado na

Figura 4, o xilema é mais interno ao caule da árvore, responsável pelo transporte da seiva bruta (água e sais minerais), enquanto o floema é mais externo e dedica-se ao transporte da seiva elaborada (produtos da fotossíntese). Tanto o xilema quanto o floema crescem radialmente a partir do câmbio vascular e também têm como funções o suporte mecânico e o armazenamento de substâncias de reserva. A periderme e o parênquima são outros dois tecidos que juntamente com o floema compõem a casca da árvore, sendo que a periderme tem função de proteção mecânica, enquanto o parênquima apresenta funções variadas como fotossíntese, reserva de nutrientes e excreção, entre outras. Já a madeira propriamente dita é formada pelo xilema e pelo cerne, cuja principal função é a de suporte mecânico [14 e 15].

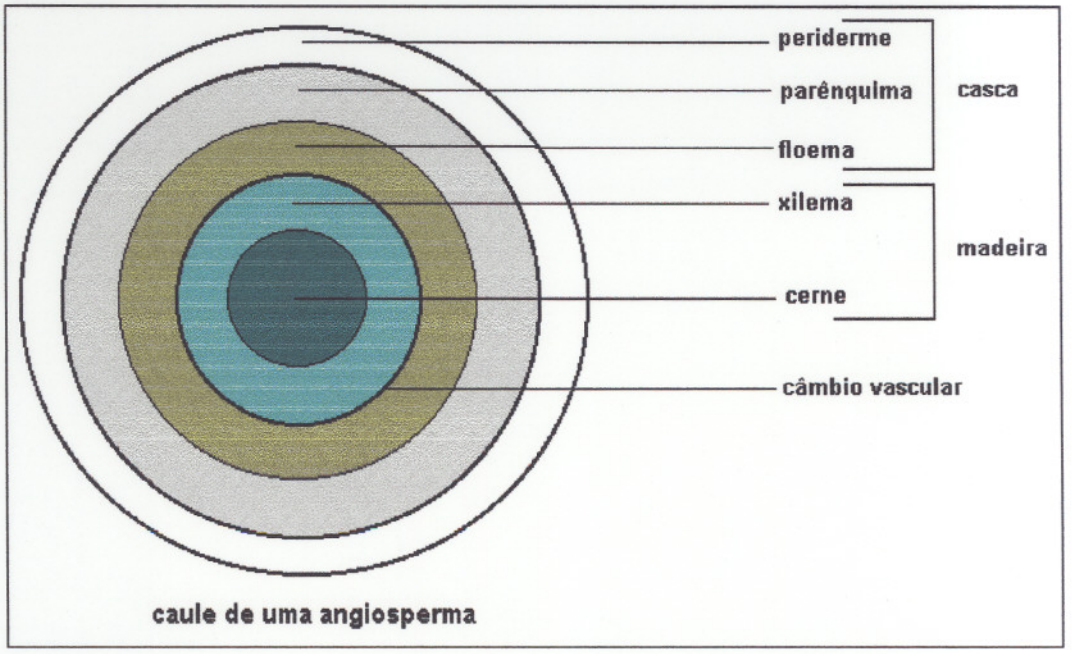


Figura 4: Representação esquemática do caule de uma angiosperma (corte transversal).

Em relação às moléculas que formam os tecidos vegetais, são de interesse as macromoléculas, as quais compreendem três classes: celulose, polioses e

ligninas. A celulose é o componente mais abundante dos tecidos vegetais, sendo responsável pela estrutura das plantas e encontra-se intimamente associada aos demais componentes do tecido vegetal. A celulose pode ser isolada através de diferentes processos químicos, chamados genericamente de polpação. As polioses são polissacarídeos de cadeias menores que as da celulose, representando a segunda fração polissacarídea dos tecidos vegetais [16]. Já a lignina é uma substância não cristalina, localizando-se preferencialmente na região entre as células (lamela média), fazendo uma junção mecânica entre elas, e na parede secundária das células vegetais (Figura 5). Neste último caso, a lignina aumenta a rigidez das paredes celulares contribuindo para o suporte mecânico da árvore e o transporte de água à medida que diminui a permeabilidade dos vasos condutores do xilema. A lignina apresenta ainda uma composição estrutural bastante heterogênea [16], uma vez que depende da espécie da qual é extraída e da região morfológica em que se encontra. É também completamente diferente, do ponto de vista químico, dos polissacarídeos, pois suas moléculas são constituídas por sistemas aromáticos de unidades fenil-propânicas.

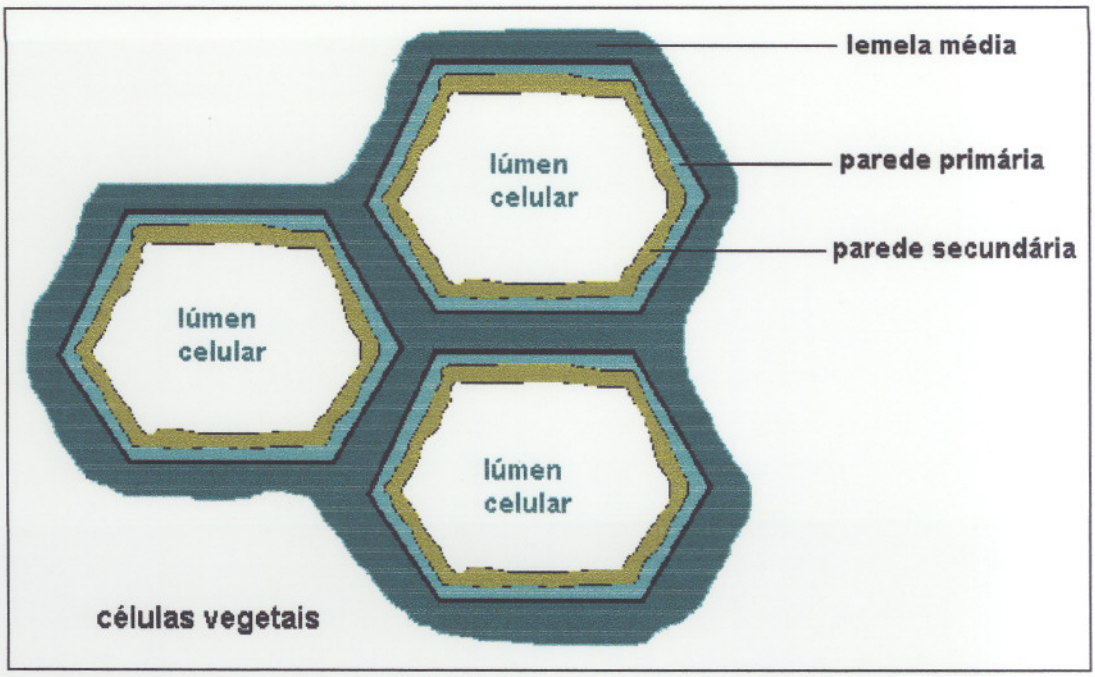


Figura 5: Representação esquemática de 3 células vegetais, destacando-se a região da lamela média e das paredes primária e secundária, que compõem a membrana celulósica, além do lúmen celular onde se encontram as organelas vegetais.

A Figura 6 ilustra uma fração de um modelo de molécula de lignina de madeira mole (*Pinus taeda*), proposto por W. G. Glasser [17], cujo modelo completo propõe uma molécula com cerca de 17.000 g/mol e 94 anéis benzeno em sua estrutura. Estes modelos são desenvolvidos a partir de análise elementar, determinação da quantidade de açúcar e cinzas, espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN), para determinação de grupos funcionais, cromatografia de permeação em gel (GPC), além de outras técnicas analíticas. Um programa de análise por computador permite um ajuste entre a estrutura da lignina e resultados analíticos, obtendo assim um modelo que se aproxima da análise real proveniente de amostras de ligninas isoladas. Vale destacar que estes modelos propõem a composição química destas moléculas, mas não seu arranjo estrutural no espaço.

O modelo da Figura 6 é apresentado em virtude de sua semelhança química com a molécula de lignina de cana no que se refere às porcentagens de carbono, hidrogênio, oxigênio e massa molar.

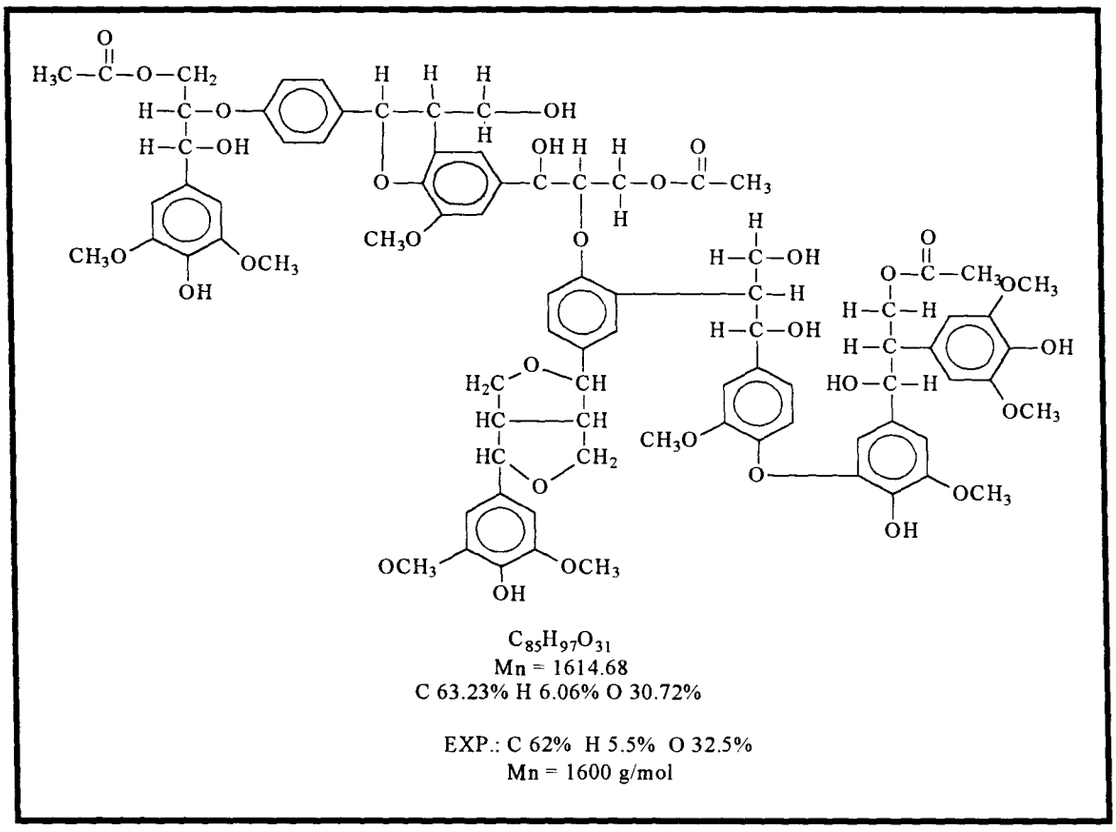


Figura 6: Fração (1/10) do modelo da molécula de lignina proposto por W. G. Glasser no caso da *Pinus taeda* [17].

2.2 – Modelos propostos para moléculas de lignina

Pode-se encontrar na literatura pelo menos cinco modelos de ligninas, os quais de um modo geral baseiam-se na análise de grupos funcionais e espectroscópica e nos produtos do fracionamento seletivo das ligninas, sendo apresentada na seqüência uma breve descrição destes modelos. O primeiro modelo de lignina foi proposto por Freudenberg em 1964 [17] baseado no

conceito de polimerização por substituição de hidrogênio terminal e informações analíticas provenientes das técnicas existentes naquela época. Este modelo possui 18 unidades fenil-propânicas e representa uma parte da molécula de lignina de abeto para a qual supõe-se que tenha mais de 100 destas unidades no estado nativo. Em 1974 Nimz [17] propôs, baseado em medidas de espectroscopia ultravioleta, infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio (H-NMR) e carbono (C-NMR) e outras técnicas analíticas, um modelo de lignina composto por 25 unidades fenil-propânicas, sendo que 6 delas podem ser substituídas por estruturas modificadas. Em 1977 Adler [17] propôs uma estrutura para a molécula de lignina de abeto compreendendo 16 unidades C_9 (fenil-propânicas). Realizou uma análise dos produtos provenientes da oxidação da lignina em que é inevitável que determinadas unidades estruturais e ligações químicas não sejam contadas com exatidão. Em 1980 Sakakibara [17] apresentou uma estrutura para as ligninas de madeira mole baseado em análises do produto do fracionamento seletivo por hidrólises em misturas de água-dioxano e de hidrogenólise. O modelo representa uma parte da molécula e contém 28 unidades C_9 com alguns elementos estruturais alternativos de acordo com informações analíticas. Já Glasser [17], em 1981, propôs um modelo de molécula de madeira mole (*Pinus taeda*) contendo 94 anéis benzênicos e massa molar superior a 17.000 g/mol.

Em oposição a estes modelos que consideram a lignina como uma distribuição aleatória de seus precursores, há outros que a consideram uma estrutura ordenada com unidades repetitivas, o que permite a determinação de

um possível grau de polimerização para as ligninas. Um modelo de lignina deste tipo foi desenvolvido em 1965 por Forss [17], baseado em um fracionamento de ligninas sulfonadas. Tal modelo consiste de um sistema ordenado de unidades repetitivas com grau de polimerização 18. Entretanto, a heterogeneidade das ligninas, os aspectos morfológicos da incorporação das ligninas a estruturas polissacarídeas da parede celular e a não homogeneidade de complexos isolados de lignina-polissacarídeo fortalecem a idéia de que as ligninas sejam macromoléculas não ordenadas. Como se observa, os modelos acima consideram as moléculas de lignina como uma estrutura bidimensional, seja ela organizada ou não. Em 1975 Goring [18] postulou um modelo no qual a lignina existente na lamela média seria uma macromolécula tridimensional, isto é, um gel composto de unidades monoméricas fenil-propânicas unidas por diferentes ligações químicas. Já a lignina presente na parede secundária seria, segundo Goring, uma macromolécula que apresenta um arranjo bidimensional devido à maior organização e limitação do espaço existente nessa região. A estrutura destas unidades monoméricas e as ligações químicas nestas ligninas diferem em função da região morfológica, tipo de célula e espécie de madeira. Estudos da parede celular através de microscopia eletrônica revelaram que a lignina presente na parede secundária se deposita em camadas concêntricas em torno do lúmen e medidas de densidade microscópica revelaram que a espessura média dessas lamelas é de 70 a 85 Å para coníferas e 100 Å para folhosas [17].

Não é surpreendente que haja vários modelos tentativos para as moléculas de lignina. A sua variedade, tanto quanto ao tipo de planta de onde é extraída

como ao processo de extração, e a dispersividade são fatores extremamente complicantes. Algumas dúvidas, entretanto, podem em princípio ser respondidas se as ligninas puderem ser analisadas a partir de técnicas com algum controle sobre a organização molecular, como é o caso da técnica de filmes LB.

2.3 - Aplicação das ligninas

As ligninas representam a segunda maior fonte de biomassa renovável, porém seu potencial de uso é subaproveitado nos processos industriais, principalmente nas indústrias de papel e açúcar, onde é simplesmente queimada e utilizada como fonte de energia. Vários esforços têm sido realizados para compreender as relações entre a estrutura e as propriedades destas moléculas a fim de que as ligninas tenham uma aplicação mais nobre [19, 20, 21 e 22]. A riqueza em sistemas aromáticos (anéis benzênicos) torna interessante o estudo da lignina, já que ela pode representar uma fonte alternativa não só de benzeno, atualmente obtido do petróleo e matéria-prima importante na indústria de polímeros, mas também de outros derivados utilizados como insumos nas indústrias químicas [23]. Embora em pequena proporção, a lignina também é utilizada para a produção de emulsificantes, dispersantes lignossulfonatos, vanilina, sequestrantes de metais, aglomerantes, adesivos, correagentes fenólicos, etc [24]. Levando-se em consideração que a lignina é liberada das matérias-primas vegetais nos processos de polpação e que a produção brasileira de polpa e papel é expressiva, a quantidade de lignina obtida seria cerca de 3,4 milhões de toneladas por ano [16]. Entretanto, por razões técnicas e econômicas,

a lignina não é extraída dos licores de cozimento, sendo queimada nos fornos de recuperação de reagentes inorgânicos necessários ao próprio processo de polpação.

2.4 - Extração das ligninas

Os processos de extração química de lignina podem ser divididos em três e denominados aquoso, misto e organossolve. De um modo geral, industrialmente estes processos não objetivam a retirada da lignina para obtê-la como um produto final, mas sim retirá-la como forma de obtenção de uma polpa celulósica mais pura. Daí tais processos serem conhecidos também como polpação [23].

O processo aquoso, que utiliza água como solvente, requer reagentes químicos inorgânicos específicos para promover a quebra das ligações covalentes na protolignina (lignina *in situ*) e introduzir grupos ionizáveis nos fragmentos formados, tornando-os solúveis em água. Os reagentes inorgânicos são geralmente utilizados em altas concentrações e os processos realizados a altas pressões e temperaturas.

No processo misto, o poder solvente dos reagentes orgânicos pode ser utilizado em associação com os processos que utilizam água como solvente. Estes processos mistos utilizam reagentes inorgânicos, que necessitam de água para sua solubilização, juntamente com reagentes orgânicos. A pressão e temperatura nestes processos também são elevadas e os reagentes inorgânicos empregados devem ser recuperados por razões de economia de processo.

No processo organossolve é utilizado um solvente orgânico, geralmente associado com água e em muitos casos com um catalisador ácido. A água age como um nucleófilo e reage com os centros ativados pelo catalisador na protolignina. O solvente age na solubilização da lignina e na impregnação do tecido vegetal, carregando os reagentes para a protolignina e transportando os fragmentos de lignina produzidas na célula para a solução. O processo é realizado a temperatura e pressão mais moderadas e não requer a recuperação dos reagentes químicos.

2.5 - Massa molar das ligninas

No isolamento da lignina dos tecidos vegetais há uma redução da massa molar em virtude da quebra de ligações químicas. A diferença em suas massas molares se deve aos diferentes processos de extração utilizados, do tipo de matéria-prima e do método de determinação [23 e 24]. Tais valores correspondem a valores médios, uma vez que a lignina apresenta alta dispersividade quando não fracionada, o que se deve às diferentes cadeias moleculares que compõem a lignina e suas massas molares, indicando uma banda larga na curva de distribuição de massas molares. Assim como nas demais macromoléculas, a massa molar das ligninas é determinada tanto pela ponderação em número quanto em massa das moléculas que as compõem. Neste caso é denominada de massa molar em peso (M_W) e naquele de massa molar em número (M_N). A relação M_W/M_N é uma medida da dispersividade dos materiais.

As principais técnicas para se determinar a massa molar de macromoléculas, ligninas em particular, são a de medida de viscosidade, espalhamento de luz, osmometria de membrana, tonometria, ultracentrifugacão e cromatografia por exclusão de tamanho (HPSEC), a qual é a mais apropriada na verificação da distribuição de massas molares, embora não apresente valores absolutos [23 e 24].

2.6 - Classificação das ligninas

As espécies vegetais possuem diferentes quantidades de ligninas [23]. Em madeiras de coníferas esta quantidade é cerca de 30%, já em madeiras de folhosas ela pode variar entre 15% e 24%, enquanto no bagaço de cana-de-açúcar é aproximadamente 21%. As ligninas apresentam também uma estrutura química diferenciada, sendo biossintetizadas a partir do álcool sinapílico, álcool coniferílico e álcool p-cumarílico, derivados do álcool cinâmico. Estes álcoois originam, respectivamente, as unidades siringila, guaiacila e p-hidroxifenila devido ao padrão de substituição do anel aromático. Em função disto e da espécie vegetal em questão, pode-se estabelecer a seguinte classificação [23]:

- Ligninas de coníferas (madeira mole): contêm praticamente só unidades guaiacila e, consequentemente, são as mais homogêneas;

- Ligninas de folhosas (madeira dura): apresentam unidades guaiacila e siringila em quantidades equivalentes e unidades p-hidroxifenila em menor proporção;

- Ligninas de gramíneas: apresentam maior quantidade de unidades p-hidroxifenila que as encontradas em coníferas ou folhosas, mas sempre em menor proporção que as outras duas unidades.

As possíveis combinações entre estas três unidades precursoras faz com que a molécula de lignina seja bem mais complexa estruturalmente que as moléculas de celulose e polioses. Por isso há diferentes modelos de lignina, todos baseados na análise de grupos funcionais e espectroscópica e nos produtos do fracionamento seletivo das ligninas.

Capítulo III

Filmes de lignina de bagaço de cana-de-açúcar

3.1 - Filmes de Langmuir

3.1.1 - Introdução

O conhecimento sobre a solubilidade da lignina na madeira é algo ainda bastante incompleto na literatura, uma vez que depende de informações ainda não disponíveis como a morfologia molecular da lignina e sua distribuição em níveis submicroscópicos nos tecidos vegetais [24]. Ligninas isoladas têm se mostrado solúveis em determinados solventes e insolúveis em outros. Schuerch em 1952 [25] investigou a solubilidade da lignina para diferentes solventes e encontrou que esta solubilidade depende da densidade de energia coesiva (dec) do solvente e da capacidade de o solvente interagir via pontes de hidrogênio. Relacionando estas observações com o parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ), em que $\delta = (dec)^{1/2}$, Schuerch constata que os melhores solventes são aqueles cujos coeficientes de Hildebrand estão entre 20 e 23 $MPa^{1/2}$, sendo que, dentro deste intervalo, aquele que possuir a maior capacidade de interagir por pontes de hidrogênio terá um maior poder de solubilidade da lignina. Esta discussão é relevante para o estudo de filmes de Langmuir, pois o primeiro passo na sua fabricação é a dissolução do material de interesse em um solvente orgânico, preferencialmente volátil e imiscível em água.

Filmes de Langmuir de lignina de cana-de-açúcar e de pinus foram fabricados e caracterizados por medidas de pressão e potencial de superfície ainda no mestrado. Tais filmes foram obtidos pelo espalhamento da lignina dissolvida em tetrahidrofurano (THF), uma vez que ela mostrou-se insolúvel em clorofórmio, comumente utilizado na fabricação destes filmes por ser imiscível em água e facilitar o espalhamento das moléculas sobre a subfase. Em 1992 Balogh *et al* [26] fizeram um estudo da ação de diversos solventes na extração de lignina de pinus (*Pinus caribaea hondurensis*), observando que o THF é um solvente cujo índice de Hildebrand em $MPa^{1/2}$ é de 22,27, enquanto que o do clorofórmio é de 19,00. Considerando o intervalo de solubilidade proposto por Schuerch, explica-se o fato de a lignina ser solúvel em THF e não em clorofórmio. Por outro lado, apesar de o THF dissolver a lignina, ele é solúvel em água, o que poderia resultar uma dissolução da monocamada na água juntamente com o solvente ou uma cristalização do material sobre a superfície da água logo após o espalhamento da solução. Porém, filmes de Langmuir de lignina puderam ser fabricados, apesar de a estabilidade destes filmes não ser a mesma encontrada para os filmes de moléculas anfifílicas tradicionais.

A metaestabilidade destes filmes de Langmuir de lignina caracteriza-se, por exemplo, por um contínuo movimento das barreiras para manter-se a pressão de superfície constante em um determinado valor na fase condensada, movimento este que tende a diminuir ao longo do tempo, mas que implica em uma redução nos valores da área por molécula. Duas possibilidades foram levantadas para explicar este efeito da metaestabilidade: uma fração das

moléculas poderia estar sendo arrastada para a subfase pelo efeito da miscibilidade do solvente com a água e/ou rearranjando-se continuamente sobre a subfase, devido ao tamanho e complexidade das moléculas, buscando uma estrutura mais estável. Como a fabricação do filme LB requer uma pressão de superfície constante durante a deposição, a estabilidade da monocamada deveria ser maximizada, pois a movimentação constante da barreira poderia adicionar perturbações ao sistema, além daquelas já decorrentes da própria deposição. Vale destacar aqui que entende-se por monocamada estável aquela que apresenta a menor redução de área, mantida a pressão constante, durante um intervalo de tempo determinado. Foi tentada a fabricação de filmes LB a partir de uma solução de lignina em uma mistura de THF e clorofórmio (5:95, v/v), uma vez que esta mistura mostrou-se eficaz na fabricação de filmes LB mistos de lignina e estearato de cádmio (capítulo IV), porém a monocamada não atingia a estabilidade necessária para a deposição. Melhores resultados foram obtidos usando-se a tradicional solução com THF apenas. Desta forma, um estudo mais detalhado do efeito do solvente sobre a estabilidade da monocamada foi feito neste trabalho. Três soluções foram preparadas, uma com clorofórmio e THF misturados, outra com dimetilacetamida (DMA) e uma terceira com THF, ou seja, duas soluções com solventes miscíveis em água (THF e DMA), porém em diferentes graus e uma mistura envolvendo um solvente miscível (THF) e outro imiscível (clorofórmio) em água.

3.1.2 - Procedimento experimental

Os experimentos foram realizados em uma sala limpa de classe 10.000, a uma temperatura de cerca de 22°C, sendo os filmes de Langmuir fabricados em uma cuba de Langmuir KSV 5000 sobre uma subfase de água ultrapura (18,2 MΩ.cm) obtida de um sistema de filtros RO60 Millipore seguido de um Milli-Q. A lignina utilizada foi extraída de bagaço de cana-de-açúcar (1600 g/mol) via processo organossolve [27], tendo ácido acético como solvente, e passou por um processo de fracionamento visando diminuir a dispersividade. Foram preparadas três soluções de lignina:

1. THF: dissolve a lignina e é miscível na água.
2. Mistura THF/clorofórmio (5:95 v/v): clorofórmio não dissolve a lignina, mas é imiscível na água.
3. DMA: dissolve melhor a lignina que o THF e também é miscível na água, porém apresenta um ponto de ebulição maior que o THF, ou seja, a tendência de ele arrastar as moléculas para a subfase é maior.

Os filmes de Langmuir foram caracterizados por isotermas de pressão de superfície-área molecular média, os quais foram comprimidos a uma velocidade de 100 mm/min. Foram mantidos a uma pressão constante de 15 mN/m (fase condensada) por um período de uma hora, para o qual registrou-se a variação na área molecular média.

3.1.3 – Efeito do solvente

As isotermas obtidas com os diferentes solventes são mostradas na Figura 7.

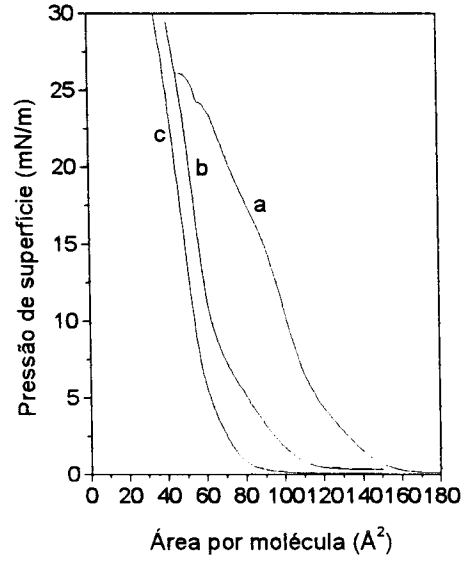


Figura 7: Isoterma π-A para lignina de cana, 100 mm/min
(a) – THF:Clorofórmio (5:95 v/v)
(b) – THF
(c) – DMA

Observa-se um deslocamento das isotermas em direção a menores áreas por molécula à medida que o grau de miscibilidade do solvente na água aumenta. Como o DMA é um solvente altamente polar, facilmente miscível em água, ele pode levar consigo uma fração significativa de lignina para dentro da subfase durante a sua dissolução, o que desloca a isoterma para menores áreas. Por outro lado, a mistura THF/clorofórmio contém uma grande fração de solvente imiscível em água (clorofórmio – 95%) o que tende a deixar as moléculas de lignina sobre a subfase, deslocando a isoterma para maiores

áreas. O uso de um solvente menos polar que o DMA, como é o caso do THF, pode apresentar um comportamento intermediário entre os dois extremos. Já a diferença no formato da curva no caso da mistura THF/clorofórmio pode ser entendida não só com base nos diferentes graus de miscibilidade do solvente com a subfase, mas também considerando-se que a lignina pode organizar-se de maneira diferente na interface água/ar para este solvente.

A Figura 8 mostra o comportamento da pressão e da área molecular média em função do tempo para 40 minutos de medida após se ter atingido e mantido a pressão em 15 mN/m para os diferentes solventes.

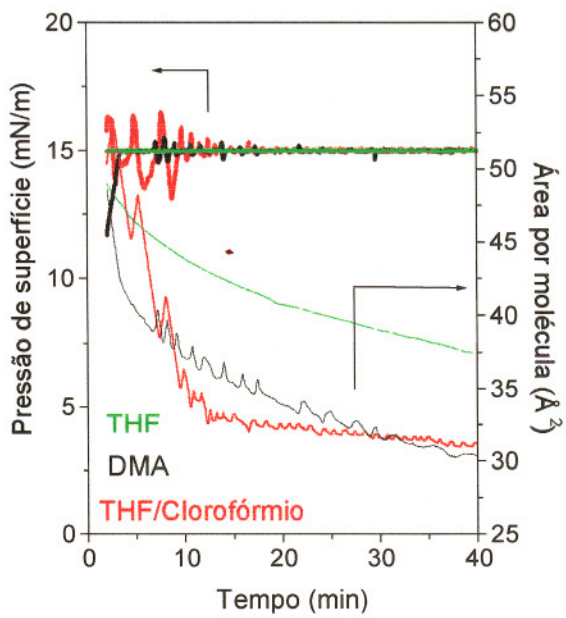


Figura 8: Pressão de superfície e variação da área por molécula em função do tempo (40 minutos) para a lignina de cana dissolvida em THF/clorofórmio (5:95 v/v), THF e DMA. A velocidade de compressão da monocamada foi de 100 mm/min.

O decréscimo nos valores de área por molécula é maior para a mistura THF/clorofórmio (em torno de 19 $Å^2$) em relação ao encontrado para o THF e

DMA puros (em torno de 12 $Å^2$). Como as isotermas π-A são diferentes, os valores citados acima devem ser tomados em relação à área para a qual a pressão de 15 mN/m é atingida. Estes valores em termos relativos passam a ser então 25%, 30% e 40% para o THF, DMA e mistura THF/clorofórmio, respectivamente. Está aí então a razão para o fato de se ter uma monocamada mais estável e possibilitando a fabricação de filmes LB no caso do THF e um comportamento adverso no caso da mistura THF/clorofórmio. Apesar de esta mistura ser menos miscível em água que o THF, ela deve promover uma instabilidade na monocamada que a faz rearranjar-se continuamente, seja formando multicamadas ou indo para dentro d'água, de forma que não se consegue manter a pressão constante para a fabricação do filme LB.

3.2 – Elipsometria dos filmes LB de lignina

Os filmes LB foram fabricados com lignina de cana-de-açúcar dissolvida em THF. Tais filmes foram caracterizados por elipsometria, microscopia de força atômica (AFM) e potencial de superfície, sendo que os resultados destas duas últimas técnicas serão apresentados e discutidos de forma comparativa nos capítulos IV e VI, respectivamente. O objetivo principal das medidas elipsométricas foi a determinação da espessura do filme.

3.2.1 – Introdução

A elipsometria foi utilizada na caracterização dos filmes LB, pois é um das únicas técnicas disponíveis para se medir a espessura de filmes tão finos. Trata-

se de um método ótico, não destrutivo, através do qual se mede a mudança de polarização da luz durante a sua reflexão na interface filme/substrato [28]. Esta medida fornece o índice de refração do filme (n), o coeficiente de extinção (k) (mede a quantidade de luz absorvida pelo filme), além da espessura (d). O objetivo neste trabalho foi detectar a influência da massa molar da lignina, do tipo de filme LB (X, Y ou Z) e da velocidade de compressão da monocamada sobre a espessura do filme e sobre o seu índice de refração, o qual pode revelar o grau de compactação das moléculas do filme. As medidas requerem a caracterização ótica da superfície do substrato e em seguida uma nova caracterização da superfície com o filme. Os parâmetros elipsométricos medidos são os ângulos Δ e Ψ, os quais medem, respectivamente, as mudanças de fase e de amplitude sofridas pela luz polarizada após a reflexão [29]. Tais ângulos relacionam-se às constantes óticas do filme, do substrato e do ar, além da espessura do filme. Como se dispõe de apenas duas grandezas experimentais (Δ e Ψ) e três incógnitas (n, k e d referentes ao filme), a determinação destas propriedades óticas e da espessura depende do estabelecimento de modelos matemáticos e/ou físicos adequados, para os quais propõem-se valores esperados para n, k e d, com base nas propriedades do material estudado. Se tais valores forem próximos do real, o método computacional converge, caso contrário ele diverge [29]. Esta dependência da escolha de modelos adequados é uma ressalva a ser feita à técnica, principalmente neste caso das ligninas, cuja estruturação das moléculas no filme LB é desconhecida.

3.2.2 - Procedimento experimental

Foi fabricado um conjunto de filmes LB de cana-de-açúcar sobre substrato de vidro BK-7 metalizado com alumínio para permitir a aplicação da técnica elipsométrica. Três variáveis foram adotadas com o objetivo de analisar aspectos mais específicos da organização estrutural do filme. Utilizaram-se duas massas molares diferentes, 530 e 1600 g/mol. Duas velocidades de compressão do filme de Langmuir, 20 e 80 mm/min, foram adotadas e fabricaram-se filmes dos tipos X, Y e Z. Os filme dos tipos X e Z foram obtidos variando-se a velocidade de imersão e retirada do substrato na subfase, sendo que velocidades altas implicam em baixas taxas de deposição e baixas velocidades implicam em altas taxas de deposição. Os filmes de Langmuir foram obtidos a partir de lignina dissolvida em THF numa concentração de 1 mg/mL. A pressão de estabilização na fase condensada foi de 15 mN/m. As velocidades do substrato para a fabricação do filme LB variaram entre 1 e 30 mm/min, dependendo do tipo de filme a ser produzido e do número de camadas já depositadas.

Os ensaios elipsométricos foram realizados em um elipsômetro da Rudolph Research (S2000) e o índice de refração, espessura e coeficiente de extinção foram determinados por iteração em um programa em linguagem Pascal, o qual usava o método de minimização de Marquardt, também da Rudolph Research. Foi utilizado um ângulo de incidência constante de 75° com as amostras expostas ao ar. Na modelagem os filmes tipo Y foram considerados como um conjunto de camadas de filmes e vazios (ou ar), enquanto os filmes dos tipos X e Z foram considerados um conjunto homogêneo de camadas. Vale ressaltar que estes

modelos são adotados após uma análise qualitativa dos espectros de Δ e ψ obtidos para cada filme. As medidas foram realizadas pela Dra. Liliane de Souza, pesquisadora do grupo do professor Édson Ticianelli, no IQSC/USP.

3.2.3 - Resultados e discussão

Medidas realizadas durante o mestrado com ligninas de cana-de-açúcar, massas molares de 1600 e 3000 g/mol, e lignina de *Pinus caribaea hondurensis* mostraram que a espessura de uma camada de filme depositado é de cerca de 60 Å. O alto valor de espessura indica que as moléculas de lignina estudadas assumem um arranjo tridimensional. Esta espessura foi confirmada por medidas preliminares de perfilometria também no mestrado. A espessura de 60 Å nos filmes de lignina é maior que as encontradas na literatura. Luner e Kempf em 1970 [30] determinaram, para uma monocamada sobre a subfase, espessuras que variavam de 22,5 a 35,3 Å. Porém, estes valores foram encontrados considerando-se que não existia qualquer volume livre na monocamada. Isto não é compatível com o índice de refração obtido por elipsometria em filmes LB por nós fabricados, o qual variou entre 1,04 e 1,30, indicando um grande volume livre nos filmes [31].

O arranjo tridimensional assumido pelas moléculas de lignina num filme monomolecular é consistente com simulações envolvendo dinâmica molecular [32]. O resultado desta simulação mostrou uma variação de 23 a 27 Å, de ponta a ponta, para uma fração da molécula proposta por Glasser [17], dependendo da temperatura considerada. Tal molécula é o modelo sugerido para a lignina de

Pinus taeda, com massa molar de 17.000 g/mol (capítulo II), sendo que a fração considerada tinha uma massa molar de 1600 g/mol. É importante ressaltar também que a conformação de uma molécula isolada pode ser alterada drasticamente quando várias moléculas são reunidas num filme condensado. Desta forma, para uma espessura em torno de 60 Å e uma massa molar de 1600 g/mol, as moléculas teriam que estar orientadas perpendicularmente ao substrato e completamente esticadas, o que é improvável já que as ligninas são constituídas basicamente por unidades fenil-propânicas, com grupos polares em diferentes partes. Uma possível explicação seria a formação de estruturas ou domínios não monomoleculares ainda na superfície da água, antes do colapso do filme de Langmuir. Tais estruturas precisam ser altamente favoráveis, do ponto de vista energético, para não serem detectadas na isoterma πxA. É de se destacar também que a espessura parece não depender da massa molar da lignina [31]. Caso esta observação se confirme, pode-se especular que exista um valor específico (em torno de 60 Å) para a formação de estruturas estáveis de ligninas em filmes LB. Não é possível, no momento, relacionar tal valor com os obtidos da espessura média de lamelas de ligninas. Estes últimos variam de 70 a 85 Å para coníferas e 100 Å para folhosas [17]. A estrutura tridimensional da lignina deve, provavelmente, ter simetria cilíndrica, pelo menos para as de cana, uma vez que a área para a molécula cresce linearmente com a massa molar e a espessura não varia [2].

Vale ressaltar que as primeiras medidas supra citadas foram realizadas pela Dra. Márcia R. Pereira do grupo do professor Édson A. Ticianelli do

IQSC/USP. As novas medidas, realizadas pela Dra. Liliane de Souza, também do grupo do professor Ticianelli, foram executadas desde o princípio, partindo da caracterização do substrato de vidro recoberto com alumínio evaporado. Todo este procedimento foi adotado em virtude de a elipsometria ser uma técnica iterativa, cuja solução se dá pelo estabelecimento de modelos físicos e/ou matemáticos apropriados, de forma que as diferentes interpretações do espectro podem levar a diferentes modelos adotados. Os resultados referentes aos efeitos da massa molar da lignina, velocidade compressão da monocamada e tipo de filme (X, Y e Z) na estruturação do filme LB são apresentados a seguir, sendo uma discussão geral realizada *a posteriori*.

3.2.3.1 - Efeito da massa molar da lignina

A Figura 9 apresenta o espectro experimental de 2 filmes com massas molares de 530 e 1600 g/mol, respectivamente. O espectro mostra o comportamento dos ângulos Δ e Ψ em função do comprimento de onda. Tais filmes são do tipo X, possuem 3 camadas cada um e a velocidade de compressão do filme de Langmuir foi de 80 mm/min.

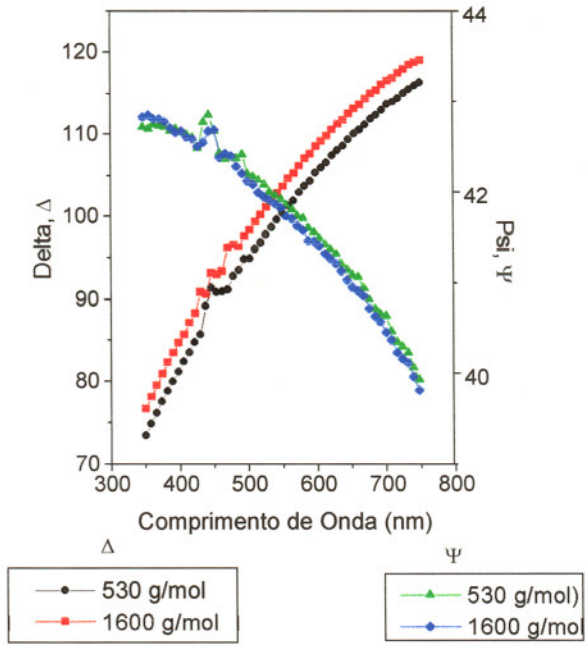


Figura 9: Espectro elipsométrico (Δ e ψ) de filmes LB de lignina de cana com diferentes massas molares (530 e 1600 g/mol)

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos do índice de refração, espessura e coeficiente de extinção obtidos por modelagem teórica a partir dos espectros da Figura 9.

Tabela 1: Valores do índice de refração (n), espessura (d) e coeficiente de extinção (k) de filmes LB de lignina de cana-de-açúcar para diferentes massas molares em número (M_N)

M_N (g/mol)	n	d (Å)	k
1600	1,1	195	0,01
530	1,1	195	0,01

3.2.3.2 - Efeito da velocidade de compressão do filme de Langmuir

A Figura 10 mostra os espectros experimentais de 2 filmes formados sob velocidades de compressão de 20 e 80 mm/min. Tais filmes são do tipo Y, massa molar de 1600 g/mol e 3 camadas cada.

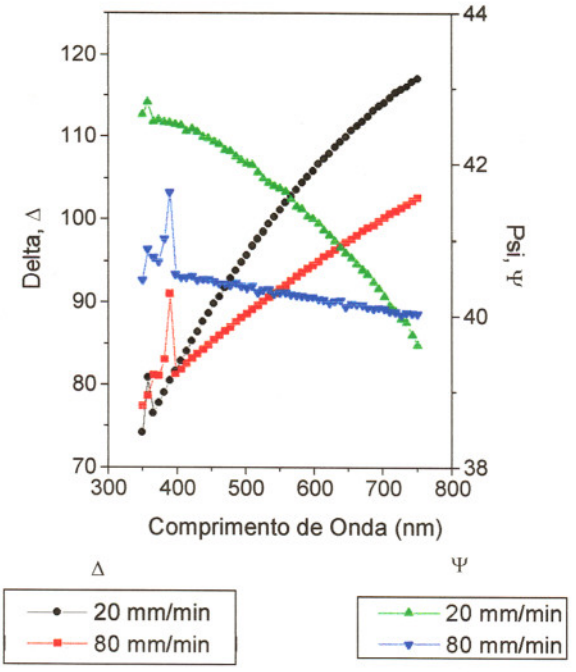


Figura 10: Espectro elipsométrico (Δ e ψ) de filmes LB de lignina de cana fabricados com diferentes velocidades de compressão da monocamada (20 e 80 mm/min).

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos do índice de refração, espessura e coeficiente de extinção obtidos por modelagem teórica a partir dos espectros da Figura 10.

Tabela 2: Valores do índice de refração (n), espessura (d) e coeficiente de extinção (k) de filmes LB de lignina de cana-de-açúcar para diferentes velocidades de compressão da monocamada

VELOCIDADE (mm/min)	n	d (Å)	k
20	1,1	265	0,01
80	1,1	205	0,04

3.2.3.3 - Efeito do tipo de filme (X, Y ou Z)

A Figura 11 mostra comparativamente os resultados experimentais de Δ encontrados para 3 filmes dos tipos X, Y e Z, respectivamente. Tais filmes

possuem massa molar de 1600 g/mol, 3 camadas cada um e a velocidade de compressão do filme de Langmuir foi de 80 mm/min. Já a Figura 12 refere-se ao espectro de Ψ sob as mesmas condições.

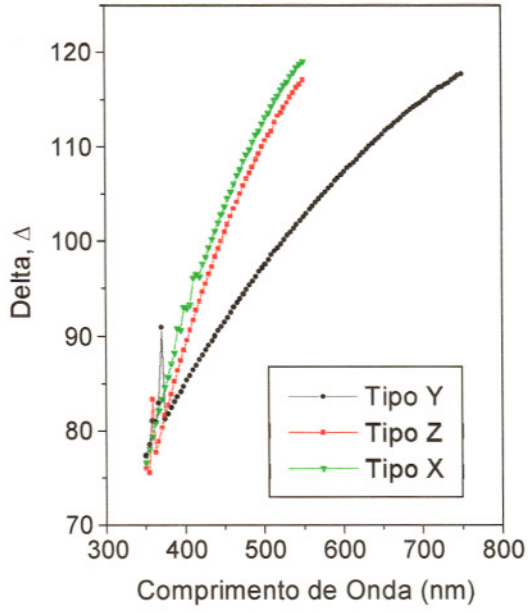


Figura 11: Espectro elipsométrico (Δ) de filmes LB de lignina de cana fabricados com diferentes modos de deposição (X, Y e Z).

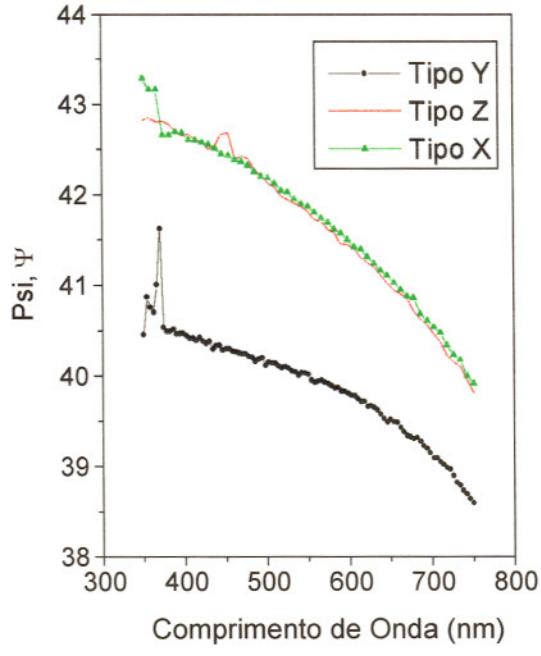


Figura 12: Espectro elipsométrico (ψ) de filmes LB de lignina de cana fabricados com diferentes modos de deposição (X, Y e Z).

A Tabela 3 mostra os valores obtidos do índice de refração, espessura e coeficiente de extinção obtidos por modelagem teórica a partir dos espectros das Figuras 11 e 12.

Tabela 3: Valores do índice de refração (n), espessura (d) e coeficiente de extinção (k) de filmes LB (tipos X, Y e Z) de lignina de cana-de-açúcar

TIPO DE FILME	n	d (Å)	k
X	1,1	195	0,01
Y	1,1	208	0,04
Z	1,1	205	0,01

3.2.3.4 - Discussão geral

Uma discussão geral é necessária porque alguns valores precisam ser cuidadosamente analisados. Por exemplo, os valores do índice de refração são muito baixos, ficando próximos do ar (n=1). Eles não dependem da massa molar, do tipo de filme ou da velocidade de compressão da monocamada. Isto pode indicar um filme excessivamente poroso. Aumentando-se o número de camadas, como o realizado em [31], este parâmetro mantém o mesmo valor. Desta forma, tal resultado pode ser oriundo de uma inadequação dos modelos utilizados (os filmes do tipo X e Z foram considerados homogêneos com constantes óticas e espessura desconhecidas, enquanto os filmes do tipo Y foram considerados como uma combinação de camadas de filme e vazios). Resultados recentes do nosso grupo têm mostrado que um único conjunto de parâmetros para todo espectro utilizado pode não ser adequado, pois pode haver variações significativas na absorção do filme.

Com relação à espessura do filme, o valor de 60-70 Å por camada parece independer do tipo de lignina, cana ou pinus [31], da massa molar da lignina e do tipo de filme. Pelas medidas apresentadas acima, a espessura por camada tende a aumentar para filmes do tipo Y quando a velocidade de compressão da monocamada é diminuída. Provavelmente uma velocidade maior possa produzir filmes menos organizados (enquanto velocidades menores produziriam filmes mais compactados), de forma que quando são transferidos para o substrato, sujeitos a tensões provocadas pela adesão simultânea à subfase e ao substrato em movimento, podem formar camadas mais finas. Os valores de k, apesar de próximos de zero porque a absorção da lignina é pequena para o intervalo utilizado, são maiores para velocidades de 80 mm/min, indicando que tais filmes absorvem relativamente mais luz, fato este que indica uma estruturação diferenciada entre os filmes fabricados a partir de monocamadas comprimidas a diferentes velocidades. Por outro lado, medidas realizadas em [31] apresentaram um valor de 60 Å por camada, sendo que todas as deposições foram realizadas a partir de filmes tipo Y fabricados por monocamadas de Langmuir comprimidas a 20 mm/min. O valor de k em torno de 0,04 para filmes do tipo Y e 0,01 para filmes dos tipos X e Z indicam que os filmes LB de lignina estruturam-se de forma diferenciada quando submetidos a diferentes condições de deposição

3.3 –"Mínimo" na isoterma π-A

3.3.1 - Introdução

Durante um ciclo compressão/descompressão foi observado um "mínimo" para os valores de pressão durante a descompressão do filme [33], porém este fato foi relevado naquele momento. Em recente visita da pesquisadora Ana Barros da Universidade de Aveiro, Portugal, ao nosso grupo, ela levantou a discussão sobre este "mínimo" [34], em que se tem procurado relacionar este comportamento com as interações intermoleculares no filme. Porém, procurando reproduzir um dos resultados obtidos no mestrado, observamos que a existência deste "mínimo", no caso das ligninas de cana, apresentou uma dependência com a posição do sensor de Wilhelmy. Desta forma, resolveu-se fazer um estudo mais detalhado deste comportamento variando-se alguns parâmetros como a velocidade da barreira, a pressão atingida na fase condensada, modo de compressão e posição do sensor de pressão em relação à barreira.

3.3.2 - Procedimento experimental

A fabricação dos filmes de Langmuir segue o procedimento descrito anteriormente. A lignina utilizada é a de bagaço de cana-de-açúcar dissolvida em THF (1mg/mL). Foram realizados experimentos variando-se a velocidade de compressão e descompressão da monocamada (4, 20 e 100 mm/min), a pressão na fase condensada (antes e depois do colapso do filme) e o modo de compressão do filme. Esta compressão deu-se de forma simétrica, com o

sensor de Wilhelmy paralelo (Figura 13) ou perpendicular (Figura 14) à barreira, e de forma unidirecional, com o sensor de Wilhelmy também paralelo (Figura 15) ou perpendicular (Figura 16) à barreira.

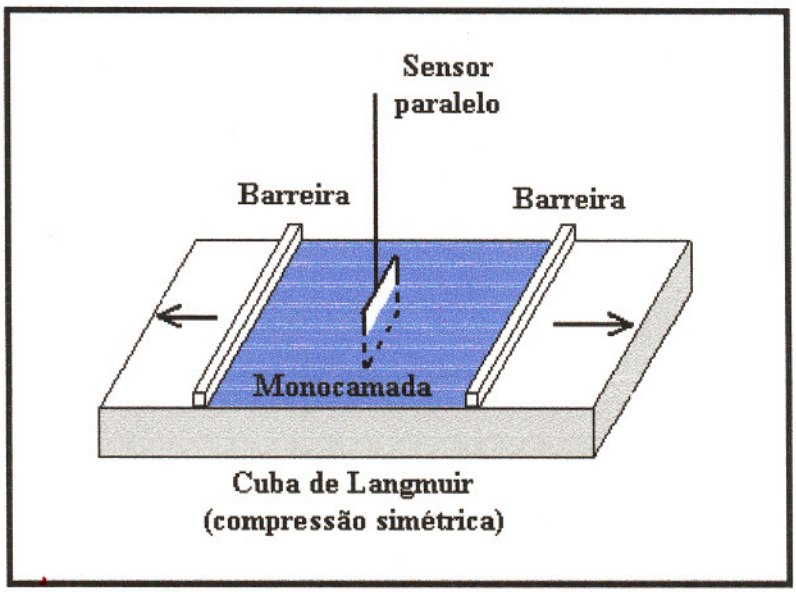


Figura 13: Cuba de Langmuir de compressão simétrica com o sensor posicionado paralelamente às barreiras.

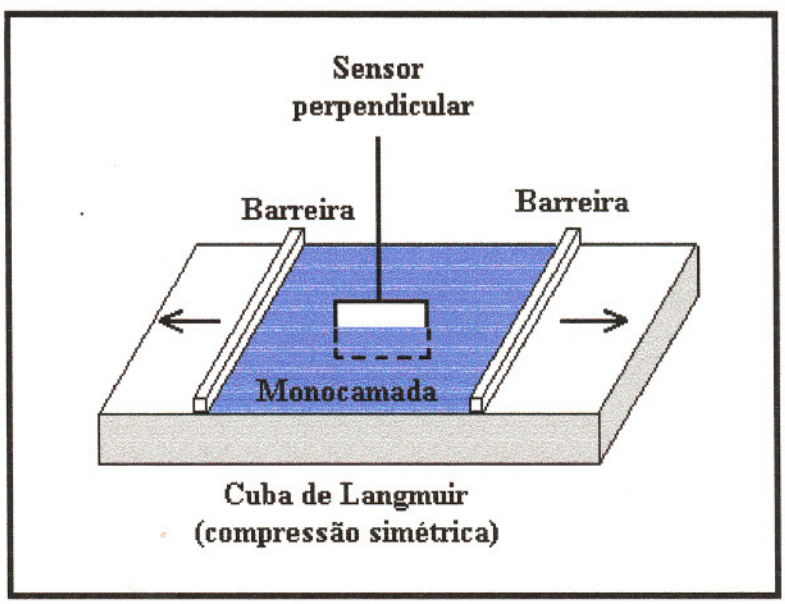


Figura 14: Cuba de Langmuir de compressão simétrica com o sensor posicionado perpendicularmente às barreiras.

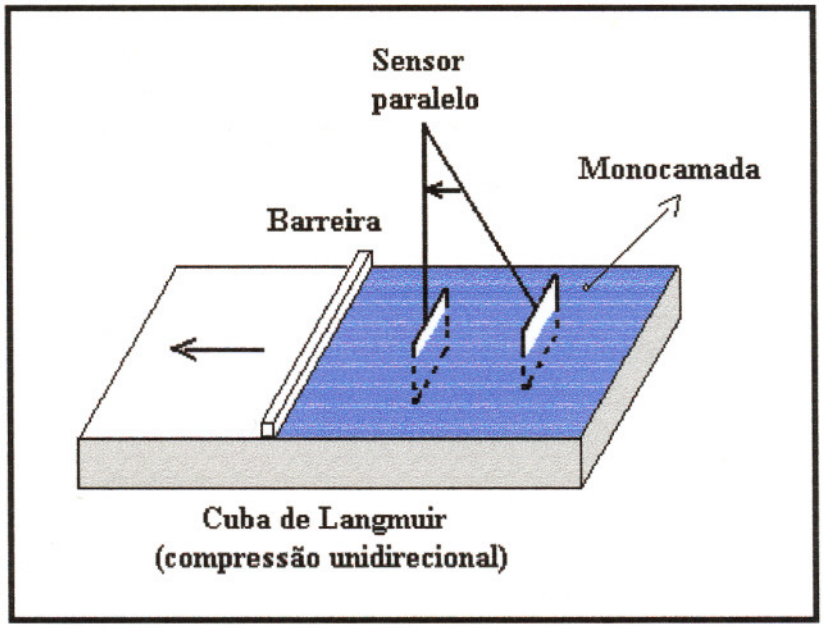


Figura 15: Cuba de Langmuir de compressão unidirecional com o sensor posicionado paralelamente à barreira. O esquema mostra o deslocamento lateral sofrido pelo sensor durante a compressão/descompressão de uma monocamada rígida como a lignina.

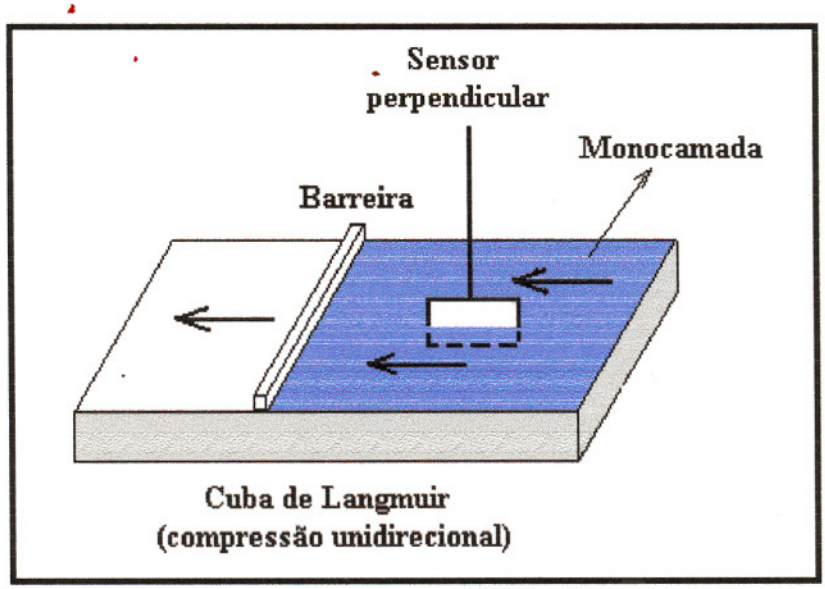


Figura 16: Cuba de Langmuir de compressão unidirecional com o sensor posicionado perpendicularmente à barreira.

3.3.3 – Isoterma π-A

A Figura 17 mostra 2 isotermas realizadas em compressão simétrica, a uma velocidade de 100 mm/min e estando os sensores posicionados paralelo (a) e perpendicularmente (b) às barreiras.

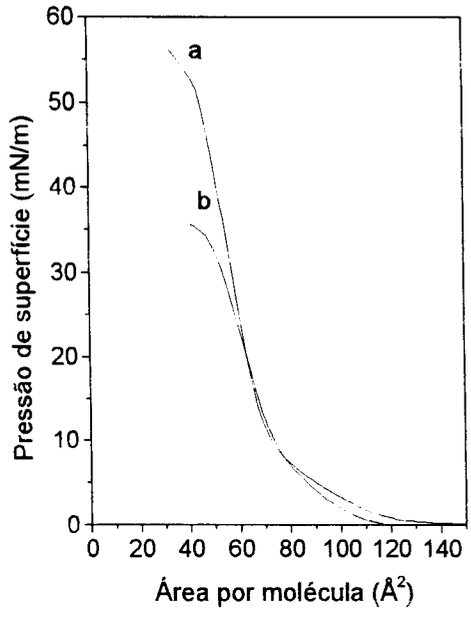


Figura 17: Isoterma π-A para lignina de cana, compressão simétrica, 100 mm/min.
(a) sensor paralelo (colapso por volta de 52 mN/m)
(b) – sensor perpendicular (colapso por volta de 32 mN/m)

Em ambos os casos observa-se uma região líquido-expandida bem definida até uma pressão de cerca de 10 mN/m, a partir da qual a pressão cresce monotonicamente, porém atingindo diferentes pressões de colapso. No caso do sensor na paralela, tal valor ficou em torno de 52 mN/m, já com ele na perpendicular a pressão de colapso diminuiu para aproximadamente 35 mN/m. Por outro lado, repetindo-se este experimento, porém comprimindo o filme de forma unidirecional, a pressão de colapso fica em torno de 22-25 mN/m em ambos os casos (Figura não mostrada). Isto evidencia uma dependência da

pressão de colapso com a forma como o filme é comprimido, porém esta dependência não existe para a área extrapolada nem para o próprio comportamento geral da isoterma.

A Figura 18 mostra 3 isotermas obtidas em compressão simétrica para velocidades de (a) 100, (b) 20 e (c) 4 mm/min estando o sensor paralelo às barreiras.

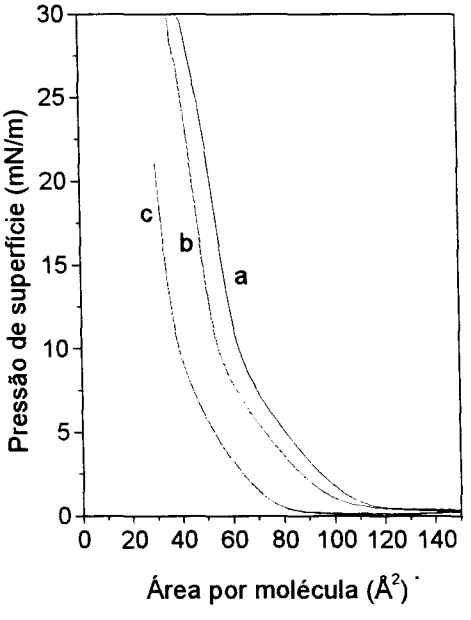


Figura 18: Isoterma π-A para lignina de cana, compressão simétrica, sensor paralelo, sem colapso do filme.
(a) 100 mm/min
(b) 20 mm/min
(c) 4 mm/min

Observa-se um deslocamento da isoterma em direção a menores áreas por molécula à medida que se diminui a velocidade de compressão do filme. Isto mostra que, em virtude da metaestabilidade destas monocamadas, uma velocidade menor pode permitir uma melhor estruturação do filme de forma que a área média ocupada pelas moléculas seja menor. Este comportamento

também foi observado no caso de filmes mistos de lignina com estearato de cádmio [35] (capítulo IV) e para materiais poliméricos [36].

3.3.4 - Histerese

A Figura 19 apresenta 2 ciclos compressão/descompressão para monocamadas sendo comprimidas simetricamente a 100 mm/min, estando o sensor paralelo às barreiras, porém com velocidades de descompressão de (a) 100 e (b) 4 mm/min.

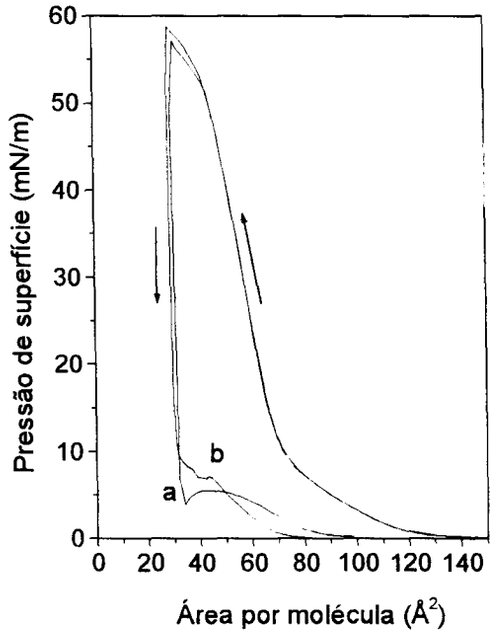


Figura 19: Isoterma π-A para lignina de cana, compressão simétrica, sensor paralelo.
(a) – 100 mm/min
(b) – 100 mm/min na compressão e 4 mm/min na descompressão

Pode-se observar um "mínimo" no caso (a) e a diminuição significativa deste "mínimo" com a diminuição da velocidade de descompressão (b), indicando uma forte dependência com a velocidade de descompressão.

Variando-se a posição do sensor de paralelo para perpendicular e comprimindo e descomprimindo-se o filme a 100 mm/min, observou-se também um mínimo intenso (Figura não mostrada), indicando uma independência do mínimo com a posição do sensor em se tratando de compressões e descompressões simétricas.

A Figura 20 mostra 2 ciclos compressão/descompressão para monocamadas comprimidas e descomprimidas a 100 mm/min simetricamente, com o sensor na perpendicular, porém no caso (a) a compressão deu-se até 30 mN/m (antes do colapso) e no caso (b) a compressão foi até 37 mN/m (após o colapso).

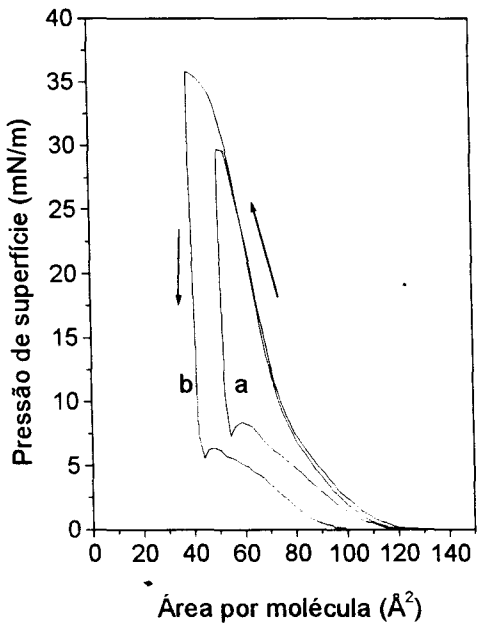


Figura 20: Isoterma π-A para lignina de cana, compressão simétrica, sensor perpendicular, 100 mm/min.
(a) sem colapso do filme
(b) com colapso do filme

Pode-se observar que, para ambos os casos, o colapso do filme, que pode ser entendido como uma situação de intensa interação das moléculas, não influencia a existência do "mínimo", devendo apenas intensificá-lo.

A Figura 21 apresenta 2 ciclos compressão/descompressão para monocamadas comprimidas e descomprimidas unidirecionalmente a 100 mm/min, estando os sensores posicionados (a) paralelo e (b) perpendicularmente à barreira.

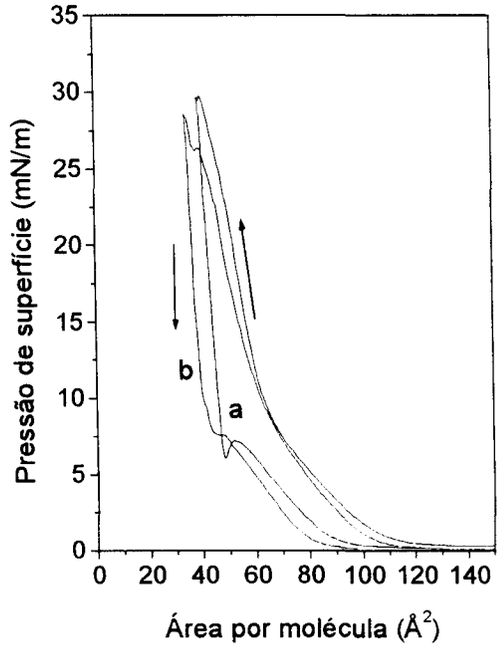


Figura 21: Isoterma π-A para lignina de cana, compressão unidirecional, 100 mm/min.
(a) sensor paralelo
(b) sensor perpendicular

O "mínimo" aparece apenas no caso (a), indicando uma dependência de sua existência com a posição do sensor para compressões e descompressões unidirecionais. Pode-se observar também um leve deslocamento das curvas de

pressão em direção a menores áreas por molécula quando o sensor é perpendicular à barreira.

A Figura 22 apresenta 2 ciclos compressão/descompressão para monocamadas sendo comprimidas unidirecionalmente a 100 mm/min, estando o sensor paralelo às barreiras, porém com velocidades de descompressão de (a) 4 e (b) 100 mm/min.

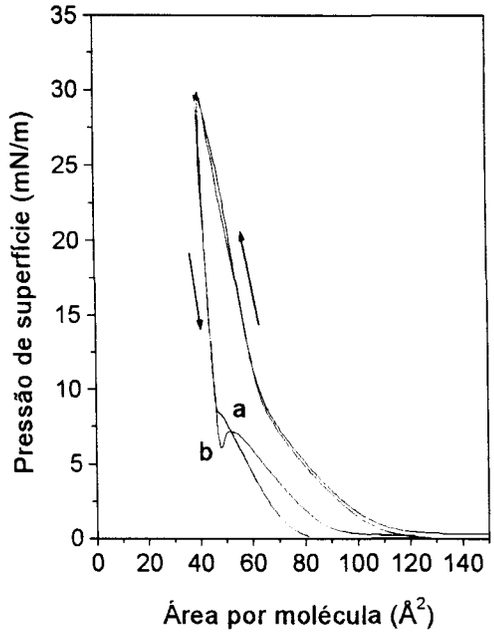


Figura 22: Isoterma π-A para lignina de cana, compressão unidirecional, sensor paralelo, velocidade de compressão de 100 mm/min.
(a) – velocidade de descompressão: 4 mm/min
(b) – velocidade de descompressão: 100 mm/min

No caso (a) não se observa o "mínimo", enquanto que no caso (b) ele é bem distinto, o que mostra uma dependência da existência do "mínimo" com a velocidade de descompressão unidirecional com o sensor paralelo à barreira. Experimentos envolvendo diferentes velocidades de compressão (Figuras não mostradas) indicam que uma maior velocidade de compressão facilita o colapso

do filme e isto tende a aumentar a magnitude do "mínimo" para os casos em que ele existe.

3.3.5 – Explicação para o aparecimento do "mínimo"

É observado que moléculas tipicamente anfifílicas, as quais formam camadas estáveis na interface água/ar, não apresentam histerese nos ciclos compressão/descompressão, indicando uma similaridade no processo de organização e desorganização destas moléculas durante o ciclo. Porém, moléculas semianfifílicas e não anfifílicas, em geral, apresentam esta histerese, a qual pode ser atribuída às diferentes maneiras em que o filme pode estruturar-se durante a compressão e desestruturar-se na descompressão. Recentemente, Gonçalves da Silva et al observaram um "mínimo" durante a expansão de uma monocamada do copolímero dibloco poli(estireno – co - óxido de etileno) [34]. Eles atribuíram este "mínimo" à forte interação entre as moléculas do filme, de forma que o tempo requerido para a expansão da monocamada seja maior que aquele proporcionado pela abertura das barreiras.

Por outro lado, para os resultados por nós obtidos e nas condições em que os experimentos foram realizados, a explicação para a existência do "mínimo" foi buscada na mecânica que envolve o problema e que o próprio programa utiliza no cálculo da pressão de superfície [37]. As contribuições das interações moleculares nestes casos seriam muito mais relacionadas à magnitude do "mínimo", no caso em que ele existe, do que a sua própria existência. Tomando o ciclo realizado na cuba de Langmuir de compressão

simétrica, a existência do "mínimo" mostrou-se depender da velocidade de descompressão da monocamada. Acreditamos que ao promover a descompressão, o filme afasta-se rapidamente do sensor sem qualquer direção preferencial estando ele paralelo (Figura 13) ou perpendicular (Figura 14), registrando então uma rápida queda da pressão de superfície neste instante inicial. Esta queda rápida da pressão é determinada pelo abrupto incremento da força vertical para baixo sofrido pelo sensor (o sensor passa a sentir a água e não mais só o filme). Esta força faz com que o sensor, ao deslocar-se rapidamente em direção à subfase, passe do seu ponto de equilíbrio devido à inércia do próprio movimento. Desta forma, ao fazer o movimento contrário (em direção ao ar) para restabelecer o equilíbrio, a pressão de superfície aumenta e observa-se o "mínimo". Ao se utilizar velocidades menores na descompressão do filme, faz-se com que o incremento da força vertical no sentido da água sofrido pelo sensor não seja tão abrupto a ponto de fazer com que o sensor ultrapasse o ponto de equilíbrio. Desta forma, a queda da pressão é mais lenta e o "mínimo" não é observado.

Já no ciclo realizado na cuba de Langmuir de compressão unidirecional, a existência do "mínimo" depende da posição do sensor, não existindo no caso do sensor colocado verticalmente à barreira, independentemente da velocidade de descompressão, e existindo quando o sensor era paralelo à barreira, porém dependendo da velocidade de descompressão. Numa descompressão unidirecional, outros dois fatores são bastante relevantes, um no caso do sensor na perpendicular e o outro com o sensor paralelo à barreira. Quando se

tem o papel na posição perpendicular à barreira, na descompressão o filme afasta-se do sensor em uma direção preferencial, ou seja, paralelamente ao sensor (Figura 16). Este movimento preferencial diminui a pressão de superfície sentida pelo sensor ("efeito asa", equação de Bernoulli) [38]. Por outro lado, devido ao contato da água com o sensor na descompressão, há um aumento abrupto na pressão de superfície, como ocorreu para a descompressão simétrica. Logo, pode-se observar que estes dois fenômenos são concorrentes, de forma que o movimento do sensor em direção à subfase não ocorra de forma abrupta. Isto faz com que o efeito inercial seja contido e o sensor atinja seu ponto de equilíbrio diretamente, de modo que nenhum "mínimo" seja observado. Por outro lado, a compressão unidirecional com o sensor posicionado paralelamente à barreira revelou a existência do "mínimo". Aqui o "efeito asa" pode ser desprezado, pois na realidade acontece um outro fenômeno mais significativo. Em virtude da rigidez da monocamada, a contínua compressão do filme após atingir a fase condensada promove uma deflexão no sensor de pressão (Figura 15). Logo, na descompressão, com o relaxamento da monocamada, o sensor tende a voltar rapidamente para sua posição de equilíbrio (sem deflexão). Este movimento, acrescido do aumento da força na direção da subfase pela ação da água, faz com que o sensor movimente-se abruptamente em direção à subfase, gerando o efeito de inércia, ou seja, passa do seu ponto de equilíbrio, gerando o "mínimo" consequentemente.

Capítulo IV

Filmes mistos de lignina de cana e estearato de cádmio

4.1 – Filmes de Langmuir

4.1.1 - Introdução

A motivação para a fabricação de filmes mistos de lignina e estearato de cádmio é que a deposição LB a partir destes filmes tem se mostrado mais homogênea e fácil de ser realizada. Isto pode, inclusive, permitir a obtenção de novas informações a partir da comparação com resultados anteriores e da possibilidade de utilização de outras técnicas, como a difração de raios-X. Esta idéia de se misturar lignina com estearato de cádmio foi introduzida pelo pesquisador Anantharaman Dhanabalan, que a aplicou primeiramente na deposição de filmes LB de polianilina.

4.1.2 - Procedimento experimental

Na fabricação do filme de Langmuir foi utilizada uma solução de 50% em massa de lignina de cana (1600 g/mol) e 50% em massa de ácido esteárico (284 g/mol) diluídas em 95% de clorofórmio e 5% de THF. A subfase, por sua vez, além da água ultrapura (18,2 MΩ.cm), continha cloreto de cádmio ($CdCl_2$), $4x10^{-4}$ M, e bicarbonato de sódio (Na_2CO_3), $5x10^{-5}$ M. A função do bicarbonato é elevar o pH da subfase próximo a 6, o que proporciona a dissociação da cabeça polar -COOH do ácido esteárico em $-COO^-$ e H^+, o qual é liberado para a subfase. Com a dissociação do cloreto de cádmio também, cada íon Cd^{+2}

liga-se a 2 moléculas dissociadas do ácido esteárico através do grupo $-COO^-$ formando o estearato de cádmio. Isto proporciona grande estabilidade à monocamada na superfície da água, facilitando a fabricação do filme LB.

Reação de formação do estearato de cádmio em solução aquosa:

$$2\ -COOH \rightarrow 2\ -COO^- + 2\ H^+$$

$$CdCl_2 \rightarrow Cd^{2+} + 2\ Cl^-$$

$$2\ -COO^- + Cd^{2+} \rightarrow (2\ -COO)Cd$$

A estabilidade dos filmes de Langmuir foi testada com relação à velocidade de compressão, sendo os filmes comprimidos a 100, 30, 10, 3 e 0,5 mm/min. No caso da estabilidade em função do tempo de espera entre cada compressão e sua respectiva descompressão, foram utilizados tempos de 1 e 2 horas, sendo os filmes comprimidos a 10 mm/min nestes casos.

4.1.3 – Isotermas π-A e ΔV-A

A Figura 23 apresenta três isotermas π-A para diferentes porcentagens de lignina (25, 50 e 75%). O cálculo da área por molécula efetuado pelo programa computacional é baseado nos dados do ácido esteárico (massa molar e concentração e volume da solução espalhada).

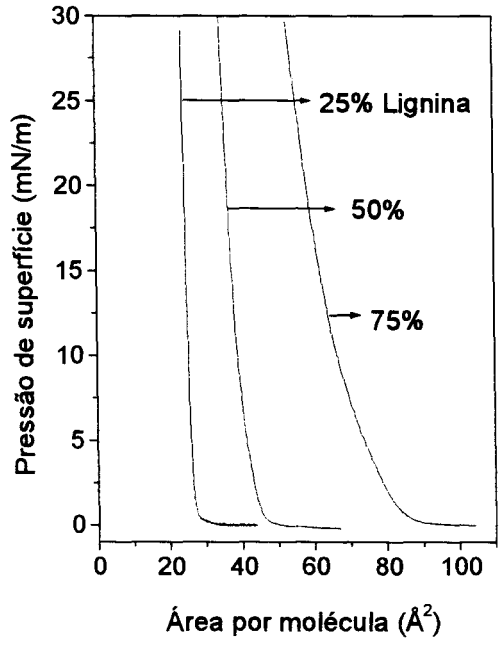


Figura 23: Isoterma π-A para filmes mistos de lignina/estearato de cádmio com diferentes proporções em massa.

O acréscimo da área observado nas isotermas π-A da Figura 23 deve-se ao aumento da quantidade de lignina na solução. Isto mostra que não só o estearato de cádmio permanece na superfície da água, como também a quantidade a mais de lignina na solução é transferida para a monocamada. A Figura 24 apresenta os valores da área molecular média dos filmes LB mistos em função da porcentagem de lignina presente nos filmes mistos. O cálculo das áreas foi feito a partir da média ponderada utilizando-se as porcentagens em massa e valores das massas molares do ácido esteárico e da lignina.

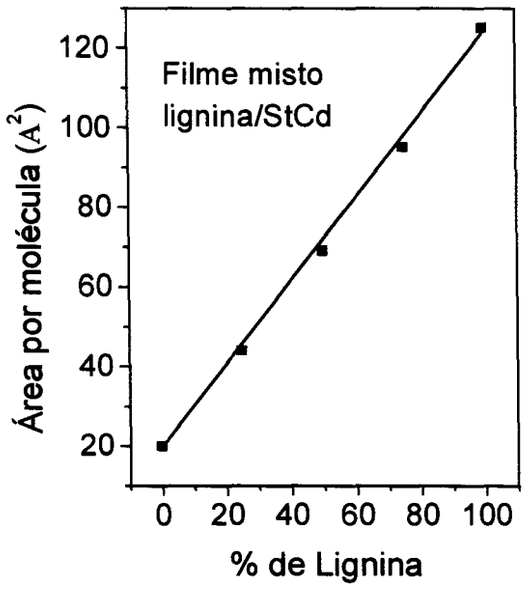


Figura 24: Área por molécula para diferentes porcentagens de lignina nos filmes mistos com estearato de cádmio.

Como os pontos correspondentes a 25%, 50% e 75% de lignina nos filmes mistos estão praticamente sobre a linha que une os pontos referentes a 100% e 0% de lignina (100% de estearato de cádmio), pode-se afirmar que estes filmes mistos apresentam fases distintas [39]. Isto é, há domínios separados de lignina e estearato de cádmio sobre a subfase líquida, o que também poderá ser ratificado pelas medidas de raios-X e AFM nas seções 4.2.3 e 4.2.4 deste capítulo, respectivamente.

4.1.4 – Estabilidade da monocamada

4.1.4.1 - Estabilidade em função da velocidade de compressão

A Figura 25 mostra isotermas π-A para diferentes velocidades de compressão da monocamada mista com 50% de lignina e 50% de estearato de cádmio.

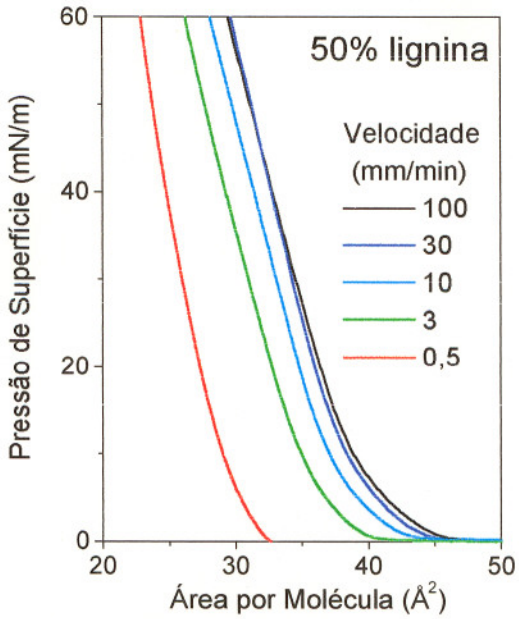


Figura 25: Isoterma π-A para filmes mistos de lignina/estearato de cádmio com diferentes velocidades de compressão.

Como se pode observar, há um decréscimo na área molecular média à medida que a velocidade de compressão é diminuída. Este decréscimo é mais significativo para velocidades inferiores a 10 mm/min. Isto significa que tais filmes não são totalmente estáveis, ao contrário do estearato de cádmio puro, porém são mais estáveis que os filmes de lignina pura (capítulo III). Desta forma, comprimindo-se o filme com uma velocidade menor, dá-se mais tempo para um rearranjo molecular sobre a subfase, ou seja, pode-se formar filmes mais empacotados e que ocupam uma menor área média por molécula. Outra possibilidade é a imersão de uma quantidade maior do filme na subfase, uma vez que comprimida a velocidades menores a monocamada fica mais tempo sobre a subfase, sujeita a nela imergir. Isto não é uma característica apenas da molécula de lignina, mas de um modo geral, monocamadas metaestáveis

podem apresentar dois comportamentos quando estão sendo comprimidas: reorganizam-se continuamente sobre a subfase ou nela imergem [40].

A Figura 26 apresenta isotermas ΔV-A para diferentes velocidades de compressão da monocamada mista com 50% de lignina e 50% de estearato de cádmio. O filme também foi comprimido a 3 e 0,5 mm/min, porém as curvas não são apresentadas pois apresentavam muito ruído em virtude do longo tempo da medida.

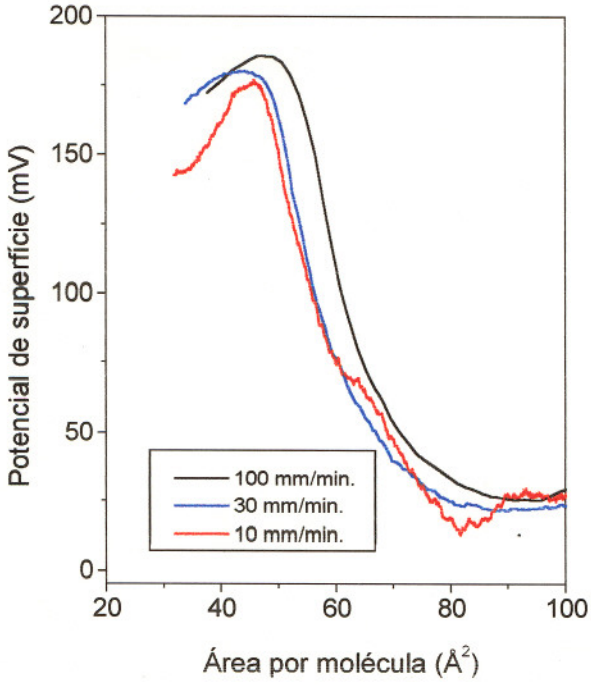


Figura 26: Isoterma ΔV-A para filmes mistos de lignina/estearato de cádmio (50%:50% em massa).

Em se tratando de uma isoterma ΔV-A de um sistema complexo, comparado às moléculas anfifílicas, uma interpretação em termos quantitativos não é trivial. Porém, em termos do comportamento da curva, ele está associado a mudanças estruturais relacionadas ao empacotamento das moléculas na monocamada à

medida que ela é comprimida. O potencial apresenta uma subida a partir de um valor de área crítica que é aproximadamente duas vezes o valor da área extrapolada para a solução de 50% de lignina observada na isoterma π-A (Figura 25), comparando-se os valores obtidos com as mesmas velocidades de compressão. Este resultado em que a área crítica é cerca do dobro da área extrapolada também é observado para os materiais anfifílicos. Portanto, assim como há uma diminuição da área extrapolada para menores velocidades de compressão, ocorre o mesmo com a área crítica, como ilustra a Tabela 4. Já os valores do potencial máximo (ΔV_{max}) ficam por volta de 170-180 mV para quaisquer das velocidades utilizadas e correspondem aos valores de área da fase condensada na isoterma π-A (Figura 25). Isto indica que os filmes apresentam uma estruturação semelhante quando o filme atinge a fase condensada. A própria queda do potencial, sugerindo um empacotamento molecular mais intenso após atingir-se o seu valor máximo, também é um indicativo desta estruturação final semelhante.

Tabela 4 – Valores de área extrapolada e área crítica para diferentes velocidades de compressão da monocamada mista 50% lignina e 50% estearato de cádmio

VELOCIDADE (mm/min)	ÁREA EXTRAPOLADA (pressão zero) ($Å^2$)	ÁREA CRÍTICA ($Å^2$)
100	40	80-90
30	40	80-90
10	38	80-90
3	36	70
0,5	29	55

4.1.4.2 - Estabilidade em função do tempo

A Figura 27 mostra o comportamento da pressão de superfície para 2 ciclos consecutivos compressão/descompressão e um tempo de 2 horas entre uma compressão e sua respectiva descompressão.

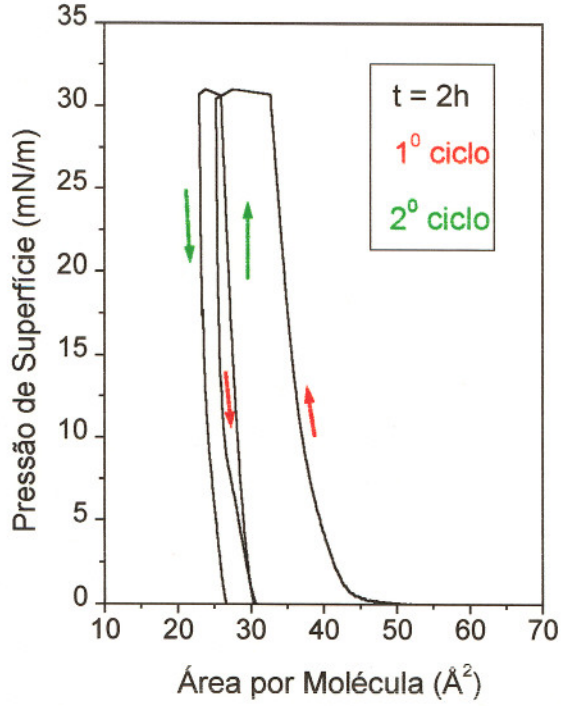


Figura 27: Histerese π-A (2 ciclos consecutivos) para filmes mistos de lignina/estearato de cádmio com diferentes tempos entre cada etapa de compressão e descompressão.

Como pode ser observado, há um decréscimo da área molecular média durante a espera entre cada compressão e sua respectiva descompressão. Isto é uma evidência de que o filme passa por um rearranjo estrutural ou imerge na subfase, de forma que as barreiras se movimentam continuamente para manter a pressão de superfície constante. Pode-se observar ainda que no caso do 2° ciclo compressão/descompressão a movimentação da barreira em relação ao 1° ciclo é menor, indicando que o rearranjo é menos intenso à medida que o filme

sofre sucessivas compressões, pois para cada ciclo subsequente ele já parte de uma condição inicial em que já havia sido estabelecido um certo rearranjo.

4.2 – Filmes LB

Filmes LB mistos de lignina e estearato de cádmio foram fabricados e caracterizados pelas técnicas de FTIR, UV-vis, raios-X, AFM e potencial de superfície. O objetivo geral ao utilizar-se estas técnicas é obter informações quanto à qualidade da deposição, ou seja, se ocorre tanto a deposição de estearato quanto de lignina e se esta deposição é homogênea (FTIR, UV-vis, potencial de superfície) e quanto à estruturação da lignina e do estearato nestes filmes mistos (raios-X, AFM).

4.2.1 – FTIR

4.2.1.1 - Introdução

O objetivo de se fazer medidas com FTIR é verificar se a lignina também está sendo depositada junto com as moléculas de estearato de cádmio na fabricação do filme LB misto. Como os filmes de Langmuir mistos são mais estáveis que os de lignina pura e menos estáveis que os de estearato de cádmio, ao se fabricar os filmes mistos pode-se, na realidade, estar depositando apenas as moléculas de estearato de cádmio, uma vez que a lignina pode estar imergindo na água durante a compressão da monocamada por conta de sua relativa instabilidade. A constatação pode ser feita comparando-se o número de onda dos picos de absorção referente à amostra

de filme misto com espectros padrões que contêm o número de onda característico das absorções do modo vibracional (estiramento e deformação) de cada ligação química.

4.2.1.2 - Procedimento experimental

A preparação da solução mista de ácido esteárico com lignina de cana (50%:50%) e a posterior formação do estearato de cádmio na subfase aquosa pela adição do cádmio e de bicarbonato de sódio já foram descritas. Os filmes LB foram fabricados a partir da compressão da monocamada a uma velocidade de 10 mm/min até atingir-se a pressão de 31 mN/m, sob a qual o filme foi mantido por cerca de 20-30 minutos para uma maior estabilidade. Foram depositadas 21 camadas do tipo Y utilizando-se uma velocidade de imersão e retirada do substrato da subfase entre 1 e 5 mm/min. A taxa de transferência (TR) foi próxima de 1 e o substrato utilizado foi seleneto de zinco, pois permite a verificação da absorção destes filmes LB em um intervalo maior do número de onda (4000 a 500 cm^{-1}). O espectro de transmissão FTIR foi obtido utilizando-se um instrumento Bomen (Michelson).

4.2.1.3 - Resultados e discussão

O espectro de FTIR encontra-se na Figura 28, na qual já estão marcados a que ligação química específica tais picos de absorção se referem.

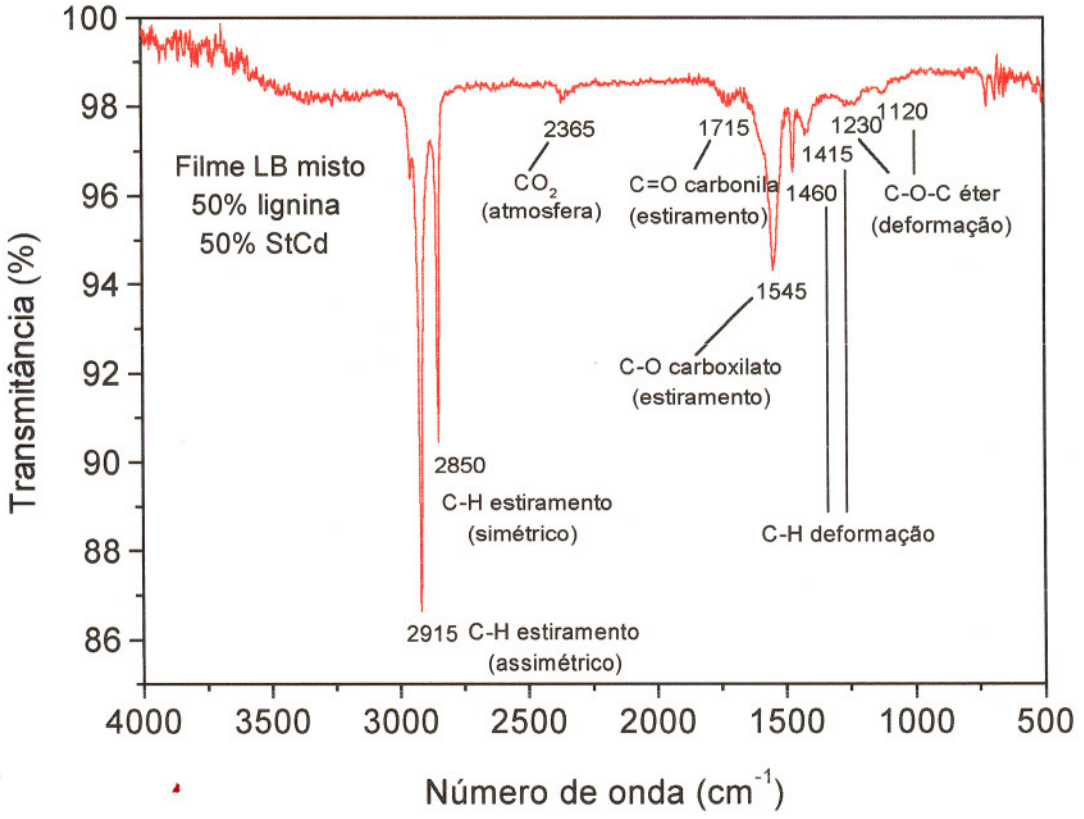


Figura 28: Espectro de FTIR de filmes LB mistos de lignina/estearato de cádmio.

A absorção em 2365 cm^{-1} é oriunda do CO_2 da atmosfera e a forte absorção em 1545 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento da ligação C-O do grupo carboxilato [41], indicando a completa ionização da monocamada, o que propicia a ligação dos íons de cádmio da subfase na cabeça polar das moléculas de ácido esteárico ionizadas formando o estearato de cádmio [42]. A forte absorção em 2915 e 2850 cm^{-1} corresponde, respectivamente, às vibrações de estiramento assimétricas e simétricas da ligação C-H e as absorções em 1460 e 1415 cm^{-1} são atribuídas à vibração de deformação da ligação C-H [41], todas relativas ao estearato de cádmio. As absorções menos intensas presentes em 1715 cm^{-1} e na região entre 1100-1250 cm^{-1} são

atribuídas respectivamente à ligação C=O do grupo carbonila (estiramento) e C-O-C do grupo éter (deformação), ambos encontrados nas moléculas de lignina [43]. A possibilidade de a absorção em 1715 cm^{-1} ser atribuída à não ionização do ácido esteárico deve ser descartada porque filmes de estearato de cádmio puro depositados sob as mesmas condições de subfase não apresentam qualquer absorção neste número de onda [41]. Além disto, o espectro do filme *casting* de lignina pura apresentado na Figura 29, a seguir, apresenta este pico de forma intensa

Como os picos referentes exclusivamente às moléculas de lignina têm baixa intensidade, provavelmente pela alta intensidade dos picos C-H, preparou-se um filme *casting* de lignina pura sobre seleneto de zinco para ratificar a presença da lignina nos filmes LB mistos. O espectro deste filme *casting* de lignina é apresentado na Figura 29.

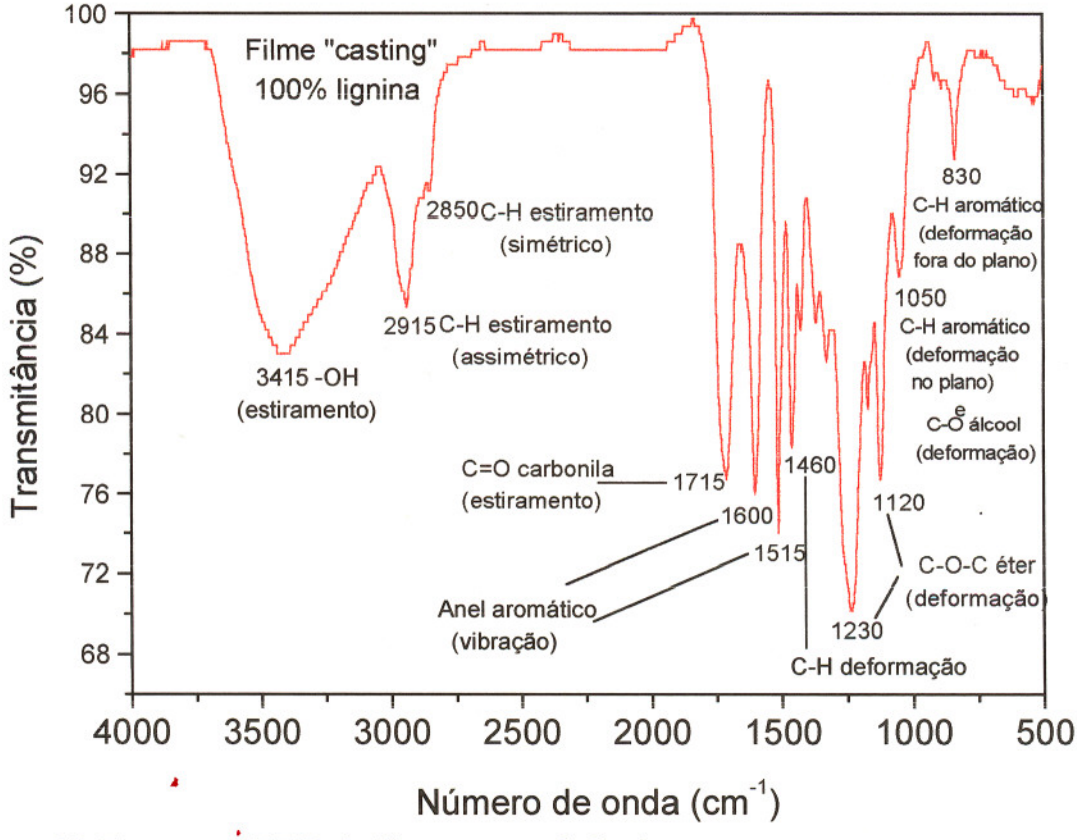


Figura 29: Espectro de FTIR de filmes *casting* de lignina pura.

Vale destacar os picos em 3415 cm^{-1}, referente ao estiramento da hidroxila da lignina e/ou da água presente no filme *casting*, a vibração do anel benzeno por volta de 1500-1600 cm^{-1} e das deformações das ligações C-H aromáticos no plano (1050 cm^{-1}, sendo que este número de onda também corresponde à ligação C-O alcoólico) e fora do plano (830 cm^{-1}) que passaram a ser visíveis [43 e 24]. Percebe-se também a intensificação dos picos correspondentes ao estiramento da carbonila por volta de 1715 cm^{-1} e dos grupos éter por volta de 1100-1250 cm^{-1} [43], além de uma redução na intensidade dos picos referentes à ligação C-H simétrico (2845 cm^{-1}) e assimétrico (2935 cm^{-1}) [41]. Isto evidencia que a lignina realmente é transferida

para os filmes LB mistos e a baixa intensidade dos picos no filme LB ocorreu pela alta intensidade dos picos das ligações C-H do estearato de cádmio no filme LB misto (Figura 28).

4.2.2 – UV-vis

4.2.2.1 - Introdução

O objetivo de se fazer a espectroscopia de UV-visível nos filmes mistos é verificar como está se dando a transferência da monocamada para o substrato. Apesar de a taxa de transferência ser próxima de um na fabricação destes filmes, a quantidade de material transferida em cada deposição pode ser diferente em virtude da relativa instabilidade da monocamada. Acredita-se que em cada deposição a lignina esteja sendo transferida em quantidades similares para o substrato, porém ela pode estar indo ora para a subfase, ora para o substrato e o programa computacional utilizado no cálculo da TR não consegue distinguir tais situações.

4.2.2.2 - Procedimento experimental

Os filmes LB foram depositados seguindo o mesmo procedimento utilizado na fabricação dos filmes para FTIR (procedimento usual), porém foram utilizados substratos de quartzo, os quais não absorvem a radiação incidente, cabendo esta absorção praticamente às moléculas de lignina em virtude da presença dos anéis benzeno [43], uma vez que as moléculas de estearato de cádmio também não absorvem na região do espectro investigada. Foram

fabricadas 5 amostras contendo, respectivamente, 7, 13, 17, 21 e 25 camadas do tipo Y. Os espectros de UV-visível foram obtidos em um espectrofotômetro Hitachi U2000.

4.2.2.3 - Resultados e discussão

Os resultados apresentados nas Figuras 30 e 31, contêm, respectivamente, os espectros de absorção para as 5 amostras para um intervalo de comprimento de onda entre 200-800 nm e a absorção em função do número de camadas para o comprimento de onda específico de 285 nm (máxima absorção).

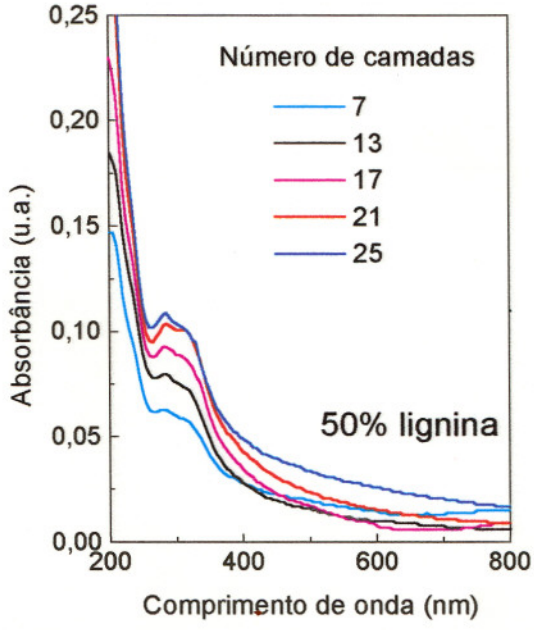


Figura 30: Espectro UV-vis de filmes LB mistos de lignina/estearato de cádmio para diferentes números de camadas depositadas.

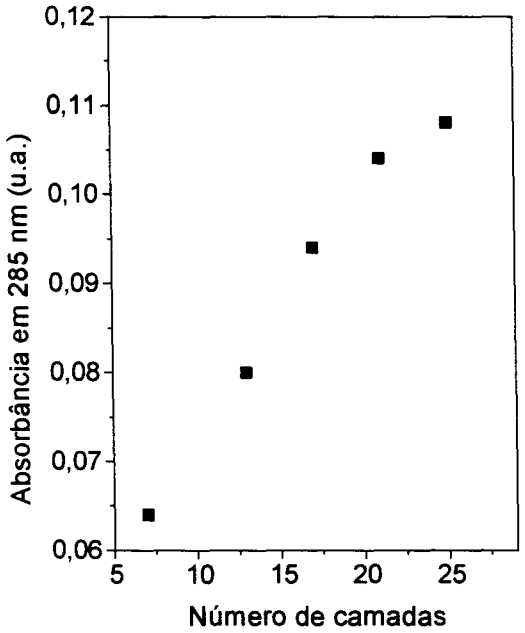


Figura 31: Absorbância em 285 nm dos filmes LB mistos de lignina/estearato de cádmio em função do número de camadas depositadas.

A Figura 30 mostra que a absorção aumenta com o número de camadas depositadas, enquanto que a Figura 31 revela que tal aumento é praticamente linear até a vigésima camada. Isto evidencia que a transferência de lignina da monocamada para o substrato na deposição de cada camada se dá de modo homogêneo. De certa forma este comportamento era esperado, apesar de não se ter certeza até a realização desta medida. Seria muita coincidência a área da monocamada removida da subfase ser sempre praticamente igual à área do substrato imersa e retirada da subfase (este é o cálculo realizado para a determinação da TR), independentemente se a monocamada estivesse indo para o próprio substrato formando o filme ou para a subfase revelando uma perda de filme.

4.2.3 – Raios-X

4.2.3.1 - Introdução

O objetivo de se fazer medidas de raios-X nos filmes LB mistos é o de obter informações sobre como as moléculas podem estar organizando-se em cada camada. Obter difratogramas de raios-X também foi uma das motivações para se fabricar filmes mistos. Em tentativas anteriores, com a colaboração da Professora Íris Torriani, do IFGW da Unicamp, não obtivemos picos de Bragg para filmes LB de lignina pura. Isso indica que as moléculas de lignina não apresentam ordem no plano, apesar de o filme se organizar em camadas. Desta maneira, a presença de forma organizada de átomos pesados como o cádmio, no estearato de cádmio, nos filmes LB poderia promover a difração esperada, o que realmente aconteceu.

4.2.3.2 - Procedimento experimental

Foram fabricadas 4 amostras de filme LB misto com 21 camadas do tipo Y cada uma sobre substrato de vidro BK-7. Três destas amostras foram depositadas após se esperar cerca de 1 hora entre o fim da compressão da monocamada, ou seja, quando a pressão de 31 mN/m é atingida, e o início da deposição. A diferença entre estas 3 amostras está na composição da mistura: 25%, 50% e 75% de lignina. A quarta amostra continha 50% de lignina, porém foi depositada depois de 15 minutos de se ter atingido a pressão de 31 mN/m. As difrações de raios-X foram obtidas utilizando-se um difratômetro Rigaku

Rotaflex (modelo RU-200B) para uma variação do ângulo 2θ entre 3° e 20° usando Cu como alvo.

4.2.3.3 - Resultados e discussão

A Figura 32 apresenta os difratogramas referentes ao filme LB de estearato de cádmio puro e filmes LB mistos com 25%, 50% e 75% de estearato de cádmio depositados após 1 hora da compressão da monocamada ter sido completada. Já a Figura 33 apresenta 2 difratogramas das amostras com 50% de lignina, um referente à deposição após 1 h da finalização da compressão da monocamada e outro referente à deposição após 15 minutos.

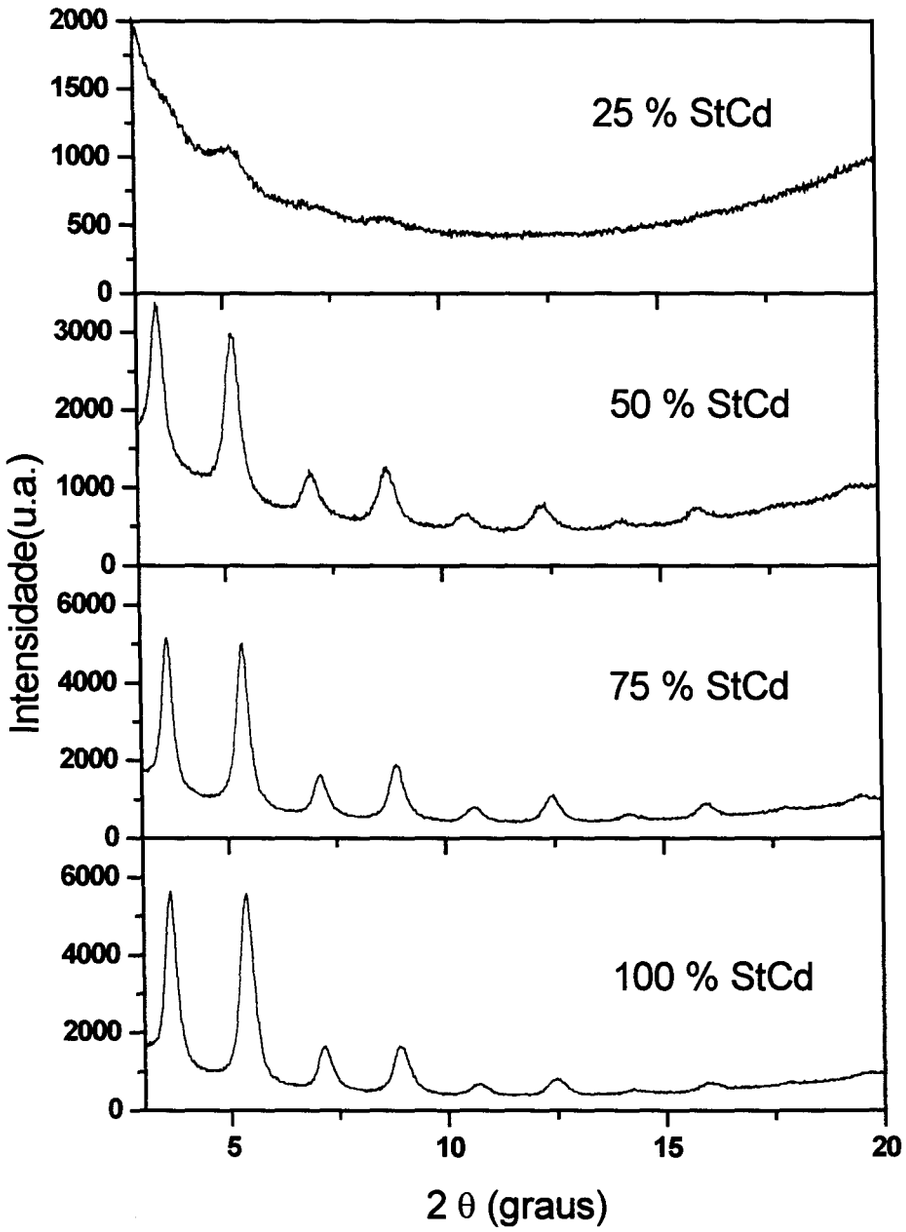


Figura 32: Difratogramas de raios-X de filmes LB mistos de estearato de cádmio (StCd) e lignina para diferentes porcentagens em massa destas substâncias.

Pode-se observar na Figura 32 a presença de picos intensos de difração para as amostras com estearato de cádmio puro, 75% e 50% também de estearato. Em todos estes casos, a espessura para uma bicamada foi de 50,0 ± 0,2 Å, o que é bem próximo do apresentado por bicamadas de estearato de

cádmio puro [37]. Isto indica que o estearato de cádmio é transferido para o filme LB em domínios separados. Uma análise comparativa destes difratogramas mostra que o aumento da porcentagem de lignina na mistura promove uma diminuição na intensidade dos picos de difração, sendo que no caso de 25% de estearato de cádmio (75% lignina) tais picos praticamente inexistem. Com o aumento da quantidade de lignina na solução e, consequentemente, transferência de uma maior quantidade de lignina, o padrão de difração do filme LB misto é alterado, prevalecendo o caráter não cristalino da lignina, com a diminuição da intensidade dos picos de difração.

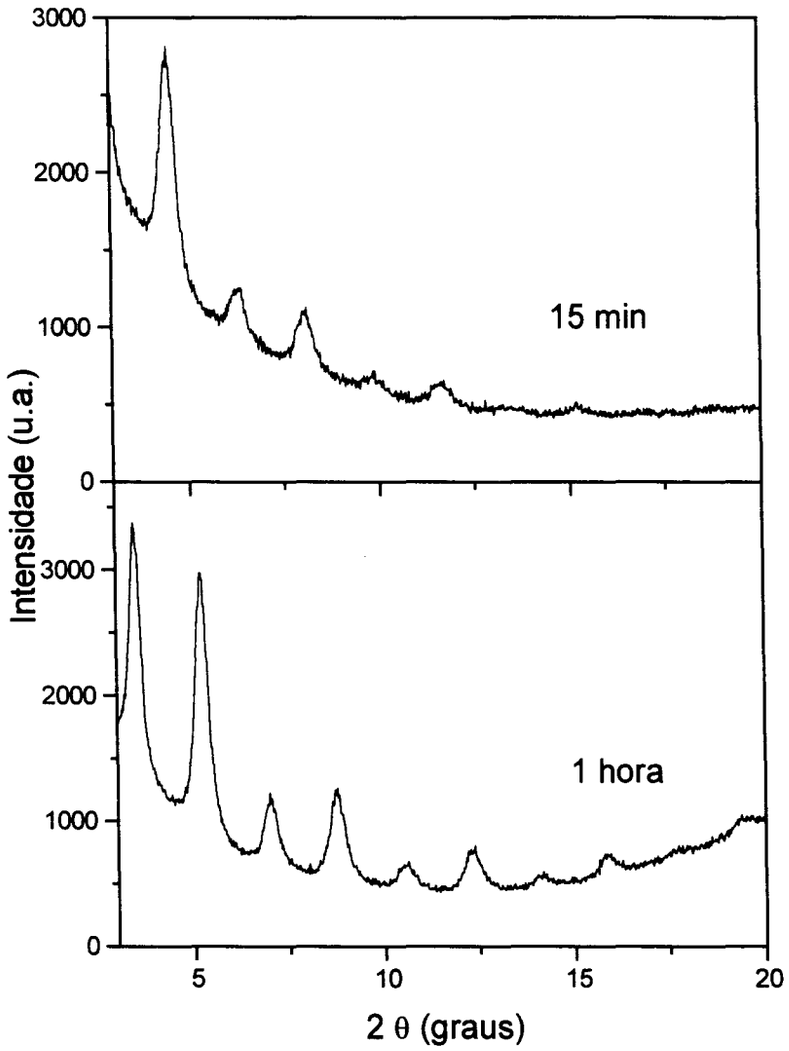
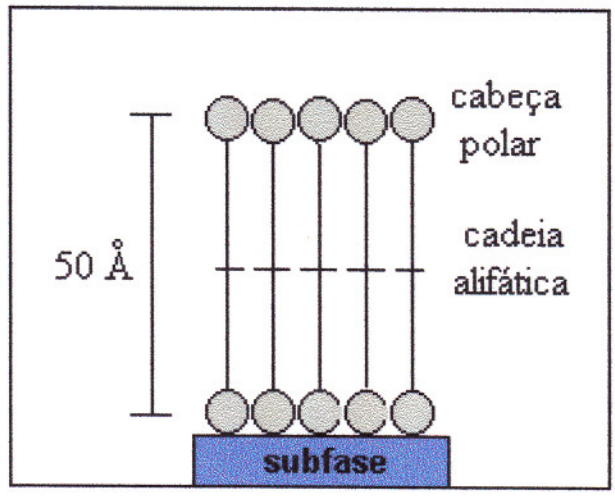


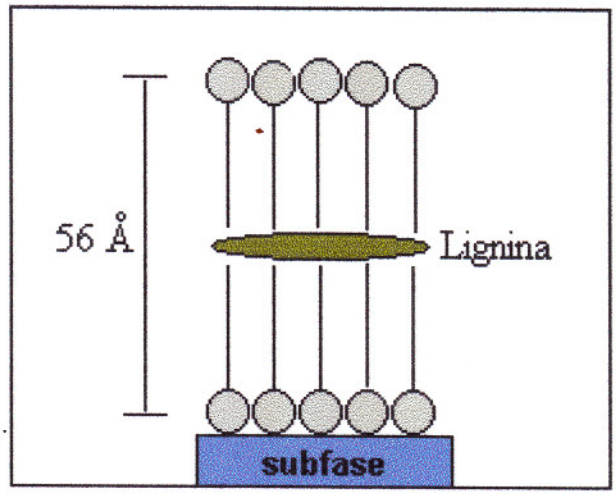
Figura 33: Difratogramas de raios-X de filmes LB mistos de estearato de cádmio e lignina (50%:50% em massa) depositados para diferentes tempos de estabilização da monocamada (15 minutos e 1 hora).

A Figura 33 apresenta um padrão de difração diferente para as amostras depositadas após diferentes períodos de estabilização. Isto provoca uma alteração na espessura da bicamada, a qual é aumentada de 50,0 ± 0,2 Å (1 hora de estabilização da monocamada) para 56 ± 1 Å (15 minutos de estabilização da monocamada). Tais informações sugerem uma estrutura diferenciada do filme LB quando se aguarda somente 15 minutos para a

estabilização da monocamada. Provavelmente as moléculas de lignina estão presentes longitudinalmente entre as cadeias alifáticas do estearato de cádmio como pode ser visto na Figura 34.



bicamada - estearato de cádmio puro



bicamada - filme misto

Figura 34: Possível estrutura dos filmes LB mistos depositados após 15 minutos de estabilização da monocamada. As moléculas de lignina encontram-se entre as cadeias alifáticas do estearato de cádmio

A dependência com o tempo pode ocorrer porque 15 minutos talvez não sejam suficientes para uma estruturação do filme de forma semelhante ao que

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

acontece quando se espera 1 hora após o fim da compressão da monocamada para se realizar a deposição. Isso é proveniente da metaestabilidade da monocamada. Por outro lado, o aprisionamento das moléculas de lignina entre as cadeias de estearato de cádmio no filme LB pode ratificar a proposta de Goring [18], na qual ligninas localizadas na região da parede celular seriam bidimensionais em função do menor espaço aí existente. Já as ligninas da lamela média seriam tridimensionais, pois esta é uma região de maior espaço. Tempos menores que 15 minutos não foram tentados porque a estabilidade da monocamada (variação da área por molécula com o tempo para uma dada pressão de superfície) ainda é muito baixa, impossibilitando a fabricação do LB. Deposições para tempos maiores que 1 hora não foram realizadas porque a estabilidade da monocamada não se altera de forma significativa a partir deste tempo.

4.2.4 – AFM

4.2.4.1 - Introdução

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica que mede as interações entre uma ponta de contato e a superfície a ser analisada. Tais interações se dão a partir de forças de Van der Waals, forças eletrostáticas, magnéticas e de atrito, dependendo do tipo de material e da distância entre a ponta e a amostra. Na escala de frações de ângstrons prevalecem as forças eletrostáticas (coulombianas) de repulsão, enquanto que em nível de ângstrons as forças de atração de Van der Waals passam a predominar. Já na escala de 10 a

200 nm destacam-se as forças atrativas da tensão de superfície do fluido, entre 0,1 e 1,0 μm voltam a prevalecer as forças eletrostáticas, podendo ser de atracão ou repulsão nestes casos e, finalmente, para distâncias da ordem de 10 μm há um amortecimento pelo filme fluido [44].

A técnica de AFM fornece, entre outras informações, a topografia da superfície do filme com seus defeitos e ordenamentos moleculares, possibilitando a medida direta de suas alturas e profundidades, bem como a rugosidade do filme. Portanto, o objetivo das medidas de AFM nos filmes LB de lignina é obter estas características para diferentes números de camadas depositadas. As aplicações desta técnica no estudo de materiais orgânicos e análises estruturais de filmes finos têm evoluído bastante desde sua invenção em 1986 [45]. Assim como na microscopia de tunelamento (STM), na AFM as medidas também são feitas localmente, varrendo áreas de centenas de ângstrons quadrados. Porém, ao contrário da STM que mede a corrente de tunelamento entre a ponta microscópica de varredura e a amostra, a AFM não requer que a superfície estudada seja condutora eletricamente, ampliando ainda mais suas possíveis aplicações.

O microscópio de força atômica é um sistema constituído basicamente por uma alavanca e uma agulha, um sistema de varredura piezoelétrico, um sistema de detecção do deslocamento da alavanca e um sistema de controle e realimentação, como ilustra a Figura 35 [44].

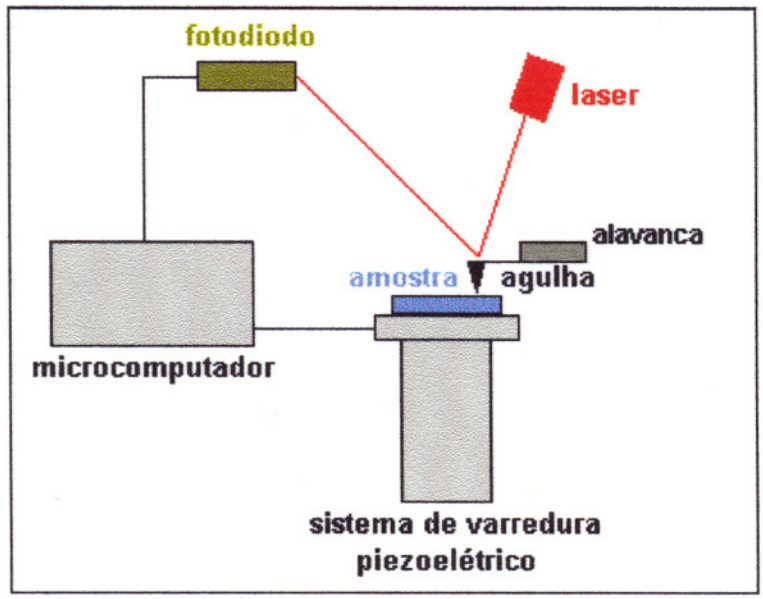


Figura35: Esquema básico do funcionamento do microscópio de varredura por força.

A alavanca e a agulha são os elementos sensoriais responsáveis pela interação com o filme, sendo que a agulha mapeia a superfície e a alavanca mede a força de interação da agulha com a amostra. O sistema de varredura piezoelétrico desloca-se em escala micro e nanométrica nas direções x, y e z quando uma diferença de potencial é aplicada em suas extremidades proporcionando imagens em 3 dimensões. O deslocamento da alavanca é detectado pelas alterações no ângulo de reflexão de um feixe de laser que incide na ponta livre e espelhada da própria alavanca. Os raios refletidos são captados por um fotodiodo e enviados ao sistema de controle e realimentação (um microcomputador), o qual procura manter a distância entre a amostra e a agulha constante através da variação da tensão aplicada no piezoelétrico [44].

Os principais modos de operação de um microscópio de força atômica são os modos contato, não contato e contato intermitente [44]. No modo contato

procura-se manter a agulha à menor distância possível da superfície do filme sem que haja danificação da amostra (distâncias de ângstrons). As forças envolvidas são de repulsão eletrostática e estão por volta de 10^{-6} a 10^{-9} N [44]. Já no modo não contato, a distância entre a agulha e a superfície da amostra fica por volta de 10 a 100 nm, para a qual prevalecem as forças de longo alcance como Van der Waals e eletrostática. As forças de interação são da ordem de 10^{-12} N, o que minimiza o contato da agulha com a amostra e, portanto, possíveis danos à amostra. Neste modo, ao invés de se medir a deflexão da alavanca, esta é colocada a vibrar próxima à sua freqüência de ressonância, de forma que alterações nesta freqüência são provocadas pela interação agulha/filme [44]. No modo contato intermitente a alavanca também é posta a vibrar próximo de sua freqüência de ressonância, porém a distância da agulha à amostra é ajustada para que a agulha toque a superfície do filme por breves períodos de tempo [44]. Este modo de operação tem a vantagem de eliminar a força lateral que surge no modo contato e que pode danificar a amostra. O modo contato intermitente permite também varrer áreas maiores que o modo não contato, além de alguns aparelhos possibilitarem a realização de medidas de fase na amostra [44].

No início do doutorado foram realizadas imagens de AFM no IFGW/Unicamp com a colaboração da professora Mônica Cotta. Recentemente, com a aquisição de um instrumento de medida de AFM pelo IFSC/USP, novas imagens foram realizadas visando a obter informações em nível molecular dos arranjos das moléculas e, na medida do possível, comparar com aquelas realizadas na Unicamp. Vale destacar que no IFSC/USP foram depositados não

só filmes mistos como também filmes puros de estearato de cádmio e de lignina para um estudo comparativo. A deposição foi realizada sobre mica e a medida realizada nos modos contato intermitente e contato, como se vê a seguir no procedimento experimental, enquanto que as imagens obtidas no IFGW da Unicamp eram de filmes LB de lignina pura sobre vidro, coletadas no modo não contato. A escolha da mica deu-se em virtude de ela apresentar uma menor rugosidade (R_{ms} ~ 1,5 Å) em relação ao vidro (R_{ms} ~ 5-10 Å), o que propicia uma melhor deposição e, consequentemente, uma melhor discussão a partir da relação entre os resultados obtidos.

4.2.4.2 - Procedimento experimental

a) Imagens obtidas no IFSC/USP

Foram fabricados 3 conjuntos de amostras de filmes LB:

- estearato de cádmio puro (5 camadas);
- estearato de cádmio com lignina (50%:50% em massa; 1, 3, 5 e 7 camadas);
- lignina pura (5 camadas).

A fabricação dos filmes LB segue o procedimento já descrito. A velocidade de compressão dos filmes de Langmuir de estearato de cádmio puro e da mistura esterarato de cádmio/lignina foi de 10 mm/min, enquanto a velocidade de descompressão ficou fixada em zero. A pressão de transferência para estes filmes foi de 31 mN/m. Já os filmes de Langmuir de lignina pura tiveram velocidades de compressão e descompressão fixadas em 15 mm/min e a pressão de transferência foi de 12 mN/m. Todos os filmes LB em questão são

do tipo Y e foram fabricados sobre substratos de mica, sendo que as velocidades de imersão e retirada do substrato ficaram entre 2 e 5 mm/min.

As imagens de AFM foram obtidas no IFSC/USP, sob a coordenação do engenheiro Marcelo de Assumpção Pereira da Silva, por meio de um microscópio de força atômica Digital Instruments, modelo Nanoscope III. Foram obtidas imagens nos modos de varredura de contato e contato intermitente (freqüência de aproximadamente 280 KHz). O programa de processamento de imagem permitiu a obtenção de imagens em 3 dimensões. As áreas varridas variaram entre 100 nm *x* 100 nm e 10 μm *x* 10 μm. No modo de contato intermitente foram registrados o deslocamento vertical da base que suporta a amostra (piezoelétrico), o qual fornece as dimensões na direção Z (o relevo da amostra), a variação da amplitude de vibração do ponta do microscópio (agulha e cantiléver), que fornece um contraste mais intenso nas regiões de contornos de grão, e ainda a variação na fase de vibração da ponta do microscópio, a qual registra as variações mais finas da imagem. Houve tentativas de se obter imagens varrendo-se áreas menores, inferiores a 100 nm x 100 nm, porém isto não foi possível devido a limitações quanto ao tipo de amostra e à falta de isolamento vibracional do microscópio [46].

b) Imagens obtidas no IFGW/Unicamp

Filmes de lignina pura sobre vidro BK-7 foram depositados para diferentes números de camadas (1, 3, 5, 7 e 11). O procedimento foi o mesmo adotado na deposição de filmes de lignina pura sobre mica, descrito anteriormente. Nas

imagens de AFM foi utilizado um aparelho AutoProbe CP da Park Scientific Instruments e as medidas foram realizadas no modo não contato com agulhas cônicas de alta resolução (raio nominal ~ 5nm), através do qual obtiveram-se informações quanto ao perfil de altura da superfície do filme e a sua rugosidade.

4.2.4.3 - Resultados e discussão

As Figuras 36, 37 e 38 ilustram as imagens das amostras dos filmes LB (5 camadas) de estearato de cádmio puro, mistura de estearato de cádmio/lignina e lignina pura em duas dimensões, respectivamente, enquanto as Figuras 39 e 40 (estearato de cádmio – 1 μm *x* 1 μm e 100 nm *x* 100 nm, respectivamente), 41 e 42 (mistos - 1 μm *x* 1 μm e 100 nm *x* 100 nm, respectivamente), 43 e 44 (lignina - 1 μm *x* 1 μm e 100 nm *x* 100 nm , respectivamente) referem-se às imagens em três dimensões dos filmes LB de 5 camadas sobre mica. O código de cores mostra que os tons mais claros referem-se às regiões mais altas, enquanto os mais escuros denotam as regiões mais profundas (no caso das medidas de altura). Estas imagens referem-se a regiões específicas do filme LB escolhidas aleatoriamente. Foram observadas outras imagens em diferentes regiões da amostra, as quais apresentavam padrões semelhantes.

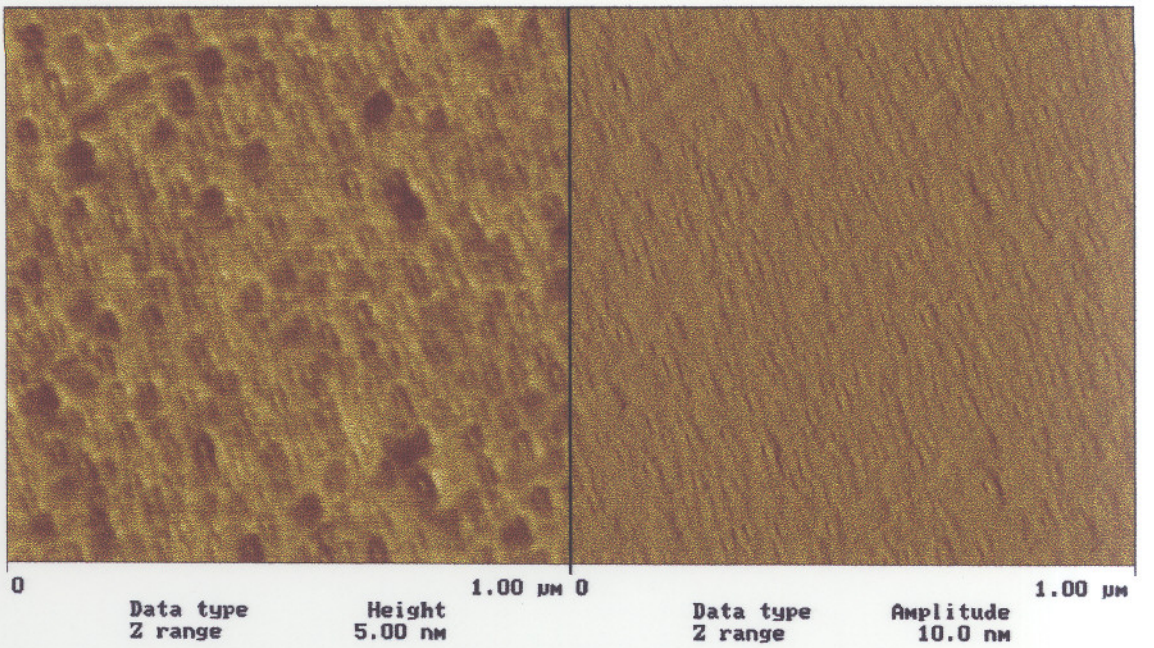


Figura 36: Imagem de AFM de Filme LB de estearato de cádmio puro – altura e amplitude (1μm *x* 1μm) – 5 camadas

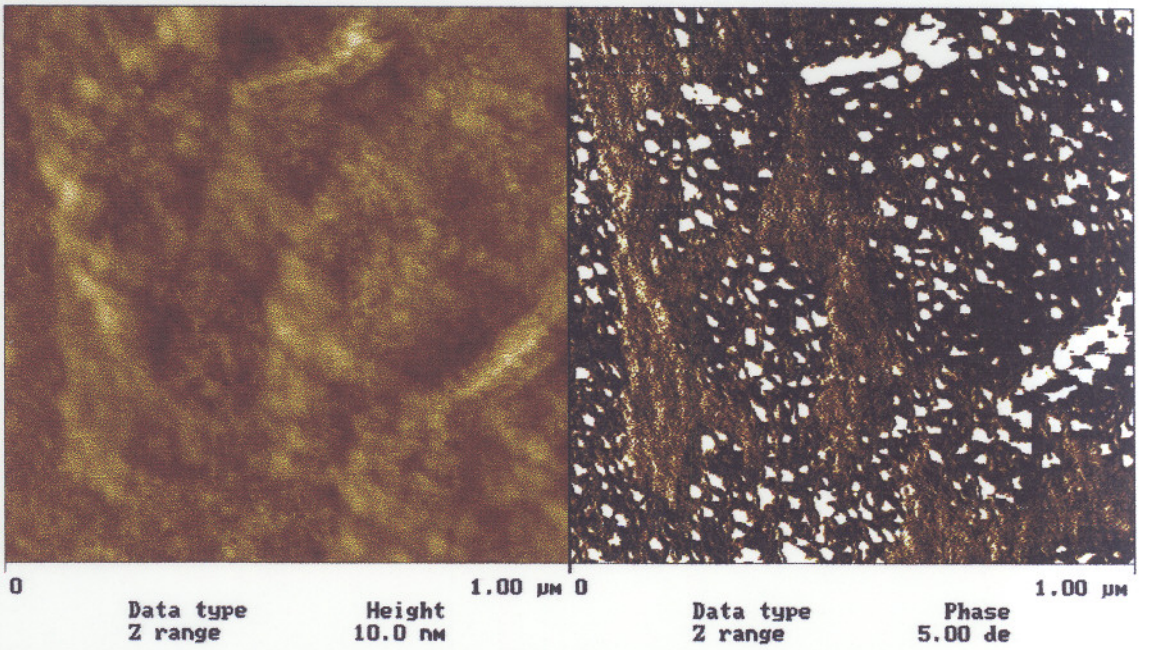


Figura 37: Imagem de AFM de filme LB misto lignina/StCd (50%:50% em massa) – altura e fase (1μm *x* 1μm) – 5 camadas

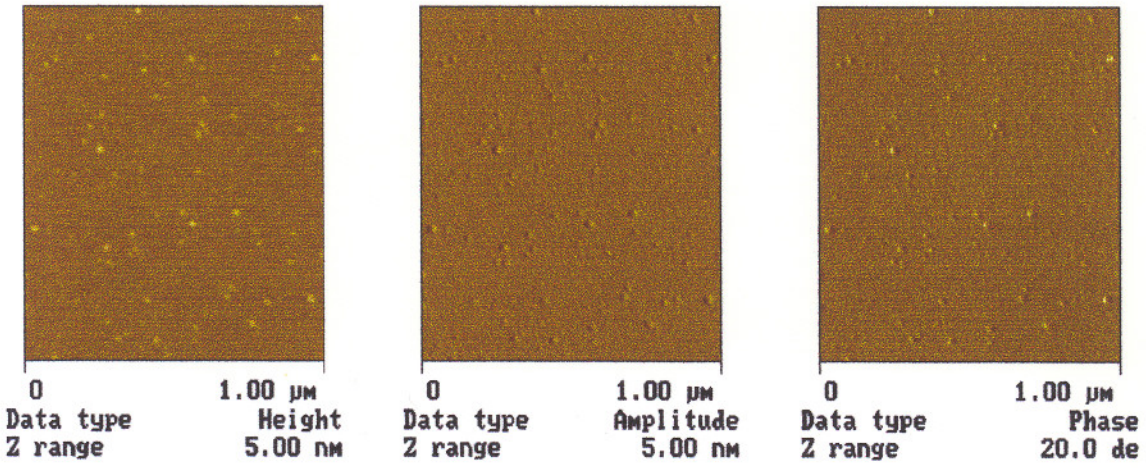


Figura 38: Imagem de AFM de filme LB de lignina pura – altura, amplitude e fase (1μm *x* 1μm) – 5 camadas

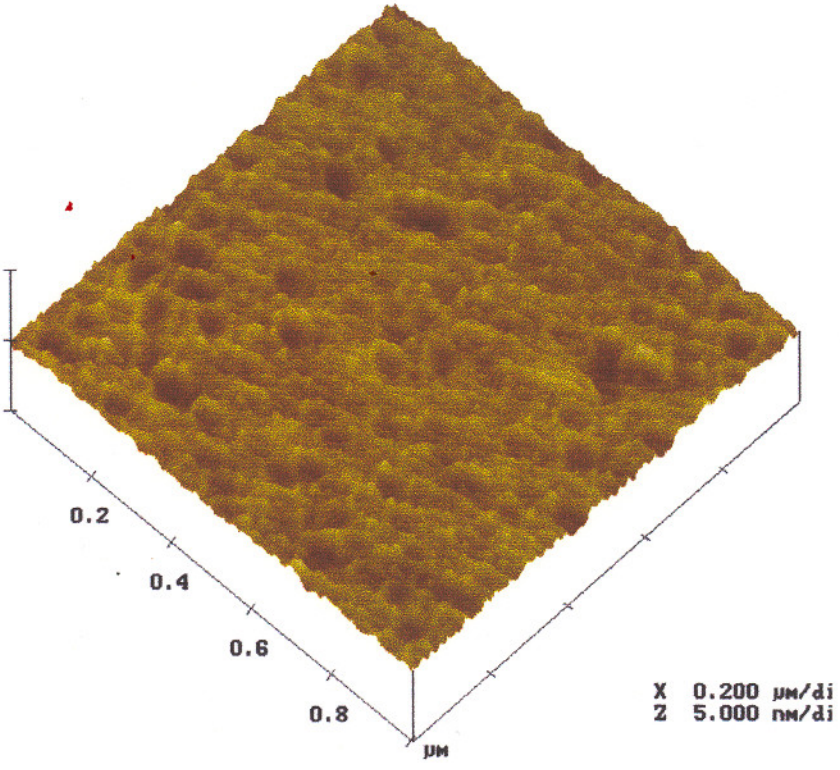


Figura 39: Imagem de AFM de filme LB de estearato de cádmio puro – altura (1μm *x* 1μm) – 5 camadas

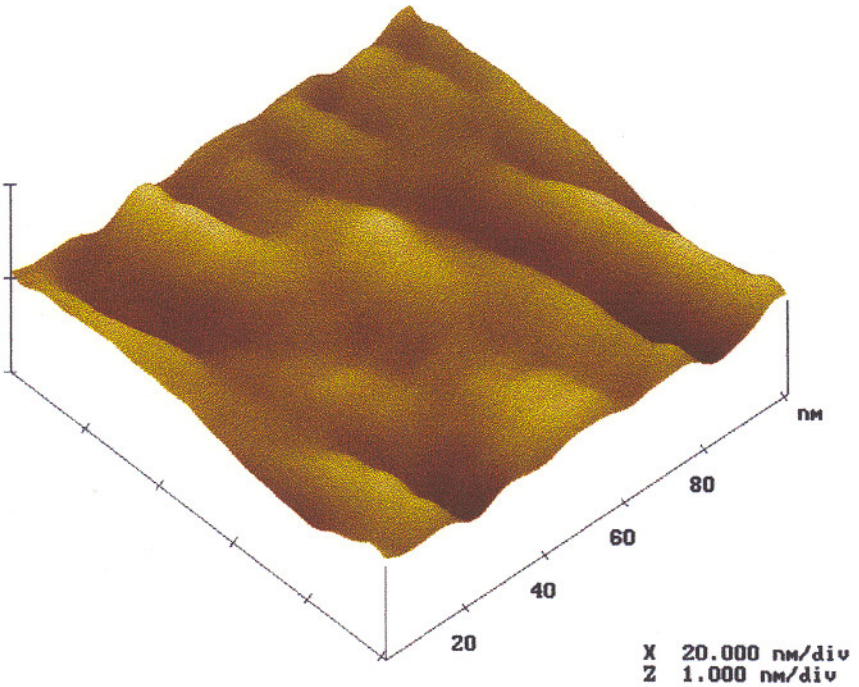


Figura 40: Imagem de AFM de filme LB de estearato de cádmio puro - altura (100nm *x* 100nm) – 5 camadas

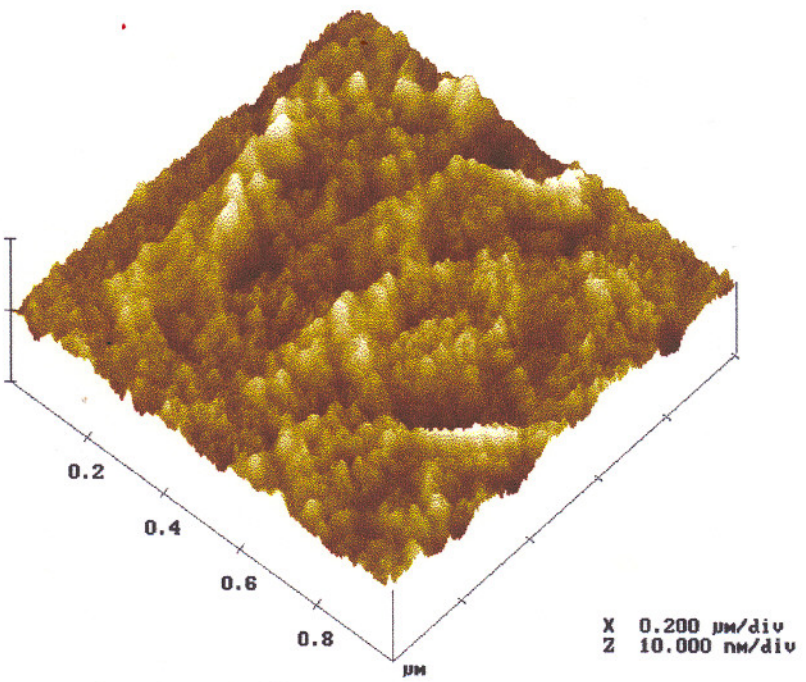


Figura 41: Imagem de AFM de filme LB misto lignina/StCd (50%:50% em massa) – altura (1µm *x* 1µm) – 5 camadas

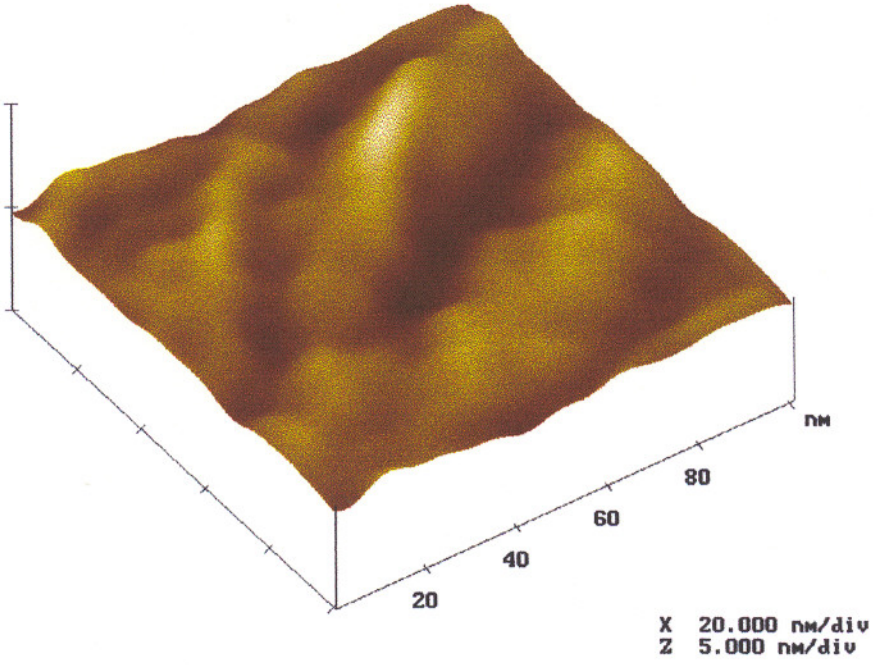


Figura 42: Imagem de AFM de filme LB misto lignina/StCd (50%:50% em massa)- altura (100nm *x* 100nm) – 5 camadas

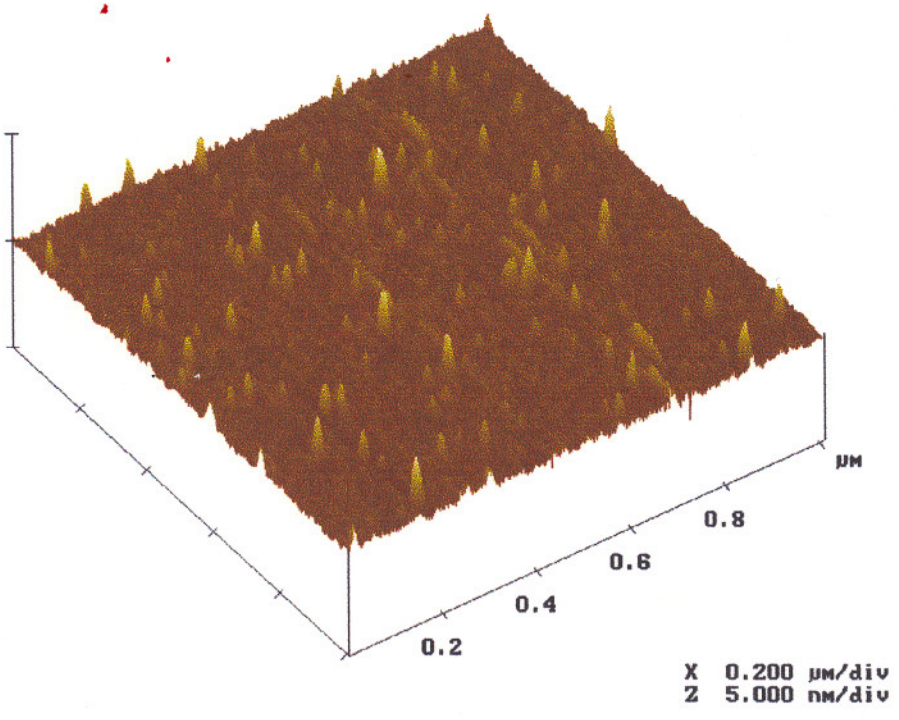


Figura 43: Imagem de AFM de filme LB de lignina pura - altura (1µm *x* 1µm) – 5 camadas

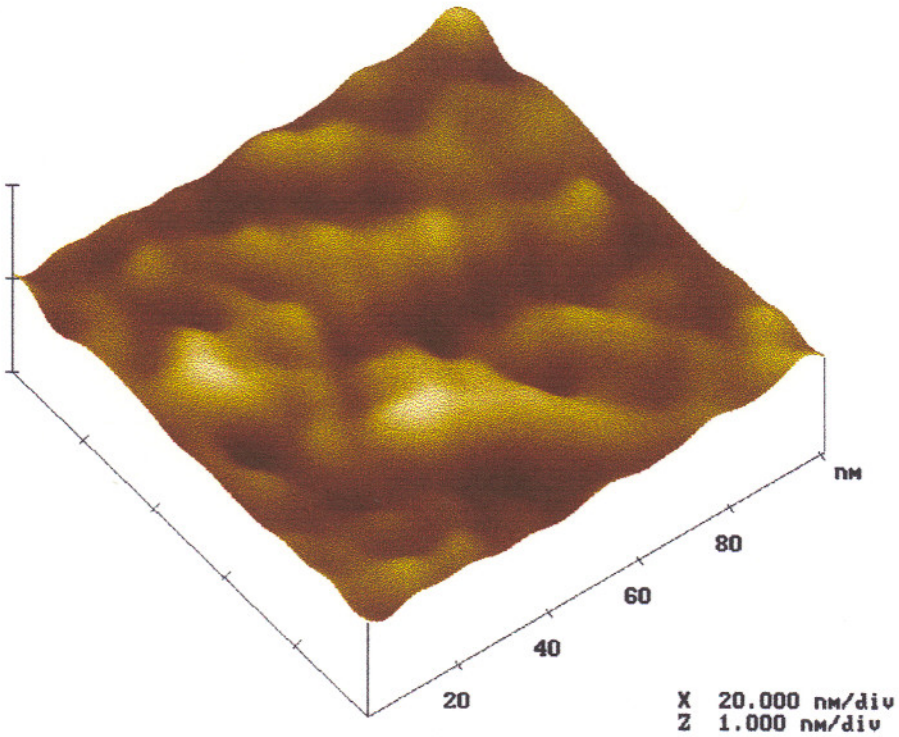


Figura 44: Imagem de AFM de filme LB de lignina pura – altura (100 nm *x* 100 nm) – 5 camadas

Analisando as imagens bidimensionais, Figuras 36, 37 e 38, observa-se que elas são bastante diferentes entre si. A Tabela 5 apresenta os valores da máxima altura pico/vale (H), da rugosidade quadrática média (R_{ms}) [46] e do "diâmetro" (D) dos domínios moleculares obtidos para os filmes de estearato de cádmio, lignina e mistos.

Tabela 5 - Altura pico/vale (H) e rugosidade quadrática média (R_{ms}) para filmes LB de lignina pura, StCd puro e lignina+StCd (5 camadas, 1μm *x* 1μm)

AMOSTRA	H (Å)	R_{ms} (Å)	D (nm)
Estearato de cádmio	5	3	---
Mistura StCd/lignina	40	8	10-30
Lignina	20	2	5-35

Para o estearato de cádmio puro (Figura 36) a superfície apresenta-se mais uniforme, sem a presença de domínios ou qualquer outra formação específica. A simplicidade das moléculas e a ótima deposição que elas proporcionam, uma vez que a monocamada é extremamente estável e livre de agregados, contribui para a uniformidade da superfície dos filmes obtidos. Vale destacar que as regiões com diferentes tonalidades encontradas para os filmes de estearato de cádmio puro não são consideradas aglomerados porque a máxima altura pico/vale para estas regiões é de 5 Å. Esta homogeneidade na superfície do filme também foi observada em [47] a partir de imagens de AFM (8 μm *x* 8 μm) para 5 camadas de filmes LB de ácido esteárico depositado sobre fluoreto de cálcio. Já em [48], imagens de AFM (10 μm *x* 10 μm) de filmes LB de estearato de cádmio foram obtidas para 11 camadas depositadas sobre sílica e observou-se o surgimento de alguns buracos na superfície do filme durante as primeiras 24 horas após a fabricação do filme. Os buracos têm profundidade variando entre a espessura de 1 e 2 camadas e são atribuídos a regiões com baixa densidade molecular (moléculas pouco empacotadas), o que permitiria a rotação e o reordenamento das moléculas na busca de configurações mais estáveis. Tais buracos também foram observados em [49], no qual monocamadas de araquidato de cádmio depositadas sobre substratos de mica e analisadas por imagens de AFM (1μm *x* 1μm) registraram buracos no filme cujo diâmetro variava de 10 a 200 nm. Por outro lado, em [50] monocamadas de ácido esteárico depositadas sobre mica através de uma cuba cônica não mostraram tais buracos e imagens de AFM (10 nm *x* 10 nm)

apontam que quanto maior a pressão de superfície da monocamada ainda sobre a subfase, menor será a distância intermolecular. Desta forma, a presença de buracos parece estar muito mais relacionada a efeitos do substrato do que ao tipo de moléculas anfifílicas utilizadas.

No caso da lignina pura (Figura 38) observam-se formações circulares dispersas de forma regular na superfície do filme, cujo diâmetro varia entre 10 e 30 nm e a altura chega a 20 Å, o que provavelmente se deve a domínios moleculares orientados fora do plano. Em [51] filmes *casting* de lignina de madeira mole e madeira dura sobre grafite foram fabricados e caracterizados por AFM. As imagens das ligninas de madeira dura (5 μm *x* 5 μm) também revelaram a existência de agregados circulares espalhados aleatoriamente sobre a superfície do filme, cujo diâmetro varia entre 200 e 300 nm e a altura chega a 100 Å. Já as imagens das ligninas de madeira mole também apresentaram tais aglomerados circulares, porém com maiores dimensões, de forma que o diâmetro varia entre 300 e 700 nm e a altura está entre 150 e 400 Å. Estas aglomerações circulares foram creditadas às interações do filme com irregularidades do substrato e também à própria interação atrativa entre as moléculas. Medidas de AFM de filmes *casting* de ligninas de vidoeiro, eucalipto e abeto foram realizadas em [52] com o objetivo de verificar a influência do substrato na homogeneidade do filme e a morfologia durante a transformação química da lignina em oligômeros degradados, ligninas de polpa e substâncias húmicas, uma vez que tais transformações podem afetar a estrutura química e as propriedades das ligninas. Os resultados da variação de altura para a topografia dos filmes e a resolução da

medida são mostrados nas Tabelas 6, 7, 8 e 9, as quais referem-se às ligninas de abeto (madeira mole), vidoeiro (madeira dura), eucalipto (madeira dura) e abeto acetonada, respectivamente.

- **Tabela 6 - Abeto**

VARREDURA	ALTURA (nm)
3x3 (μm x μm)	0-30[1]
1,25x1,25 (μmxμm)	0-20[1]
5x5 (μmxμm)	0-45[2]
0,4x0,4 (μmxμm)	0-20[2]

- **Tabela 7 - Vidoeiro**

VARREDURA	ALTURA (nm)
3x3 (μmxμm)	0-150[2]
20x20 (nmxnm)	0-0,5[2]
3x3 (nmxnm)	0-0,4[2]
3x3 (μmxμm)	0-25[1]

- **Tabela 8 - Eucalipto**

VARREDURA	ALTURA (nm)
3x3 (μm x μm)	0-14[2]
2,5x2,5 (nmxnm)	0-0,6[2]

- **Tabela 9- Abeto acetonada**

VARREDURA	ALTURA (nm)
5x5 (μmxμm)	0-47[2]
0,9x0,9(μmxμm)	0-8[2]

[1] deposição sobre muscovita (superfície fortemente polar)

[2] deposição sobre grafite ("superfície" de Van der Waals)

Imagens em escalas nanométricas também foram realizadas em [52] e revelaram estruturas filamentares para as ligninas de vidoeiro e eucalipto, as quais podem ser resultantes de fragmentos das redes que compõem estas ligninas. Já as

imagens de lignina de abeto, com diferentes resoluções micrométricas, indicam estruturas filamentares largas e agregados. Estas observações não concordam com as obtidas de lignina em madeira e em polpa por microscopia eletrônica de varredura (MEV) [53], as quais mostraram em escala micrométrica partículas esféricas semelhantes no tamanho e na forma, o que é compatível com a visão da lignina como um polímero estatístico, no qual as moléculas podem formar agregados por meio de ligações químicas [17]. Estas diferenças ilustram o efeito da preparação da amostra e também do substrato utilizado sobre a morfologia em escala nanométrica [52], uma vez que o grafite e a muscovita têm diferentes hidrofobicidades. Este efeito do substrato também pode ser percebido nos valores das Tabelas 6 e 7, em que a altura é maior para filmes depositados sobre o substrato de superfície menos polar (grafite). Pode-se perceber ainda uma diminuição da altura do filme com a diminuição da área varrida, chegando-se a atingir valores extremamente baixos como no caso das Tabela 7 e 8, em que o filme é varrido em escala nanométrica.

Uma comparação entre as imagens de AFM dos filmes de lignina pura obtidas sobre vidro BK-7 no IFGW/Unicamp e as obtidas sobre mica no IFSC/USP, visando a estabelecer o efeito do substrato nestes casos, deve ser realizada com cautela. Além da mudança do substrato, tais imagens foram feitas em instrumentos e modos diferentes. O que poderia ser comparado são os valores de rugosidade para 5 camadas de lignina pura varridas em uma área de 1 μm *x* μm. Neste caso, a rugosidade R_{ms} fica em torno de 2 Å para a lignina sobre mica e de 8 a 10 Å para a lignina sobre vidro, ou em termos percentuais

em relação à espessura do filme (cerca de 300 Å), menos de 1% no filme sobre mica e cerca de 4% no filme sobre vidro. Isoladamente, apesar de estes valores não serem tão significativos em relação à espessura total do filme, pode-se perceber uma uniformidade maior da superfície do filme sobre mica do que para o filme sobre vidro, principalmente nas imagens bidimensionais (Figura não mostrada). Entretanto, é preciso ressaltar que tais imagens foram obtidas por mecanismos que envolvem diferentes interações entre a agulha do microscópio e a superfície do filme, sem mencionar que estas imagens traduzem regiões localizadas do filme. Ainda com relação às imagens realizadas na Unicamp, não se observou um aumento da rugosidade com a área varrida, aumento este que era esperado, pois ao varrer uma área maior, o número de irregularidades percebidas pela agulha do microscópio deveria aumentar. Analisando de forma mais minuciosa os valores de rugosidade nestes casos, o que se percebeu é que eles tendem a ser menores quando uma área mais homogênea do filme é varrida. Talvez por isto não haja uma dependência da rugosidade com o número de camadas ou com a área varrida para estes filmes de lignina pura sobre vidro, pois os valores dependem fortemente da região onde ocorreu a varredura. Como os filmes são bastante heterogêneos em escalas nanométricas, pode-se praticamente considerar que o único fator que afeta os dados é a escolha da região.

Comparando os filmes puros fabricados sobre mica, tanto lignina quanto estearato de cádmio apresentam uma baixa rugosidade em relação à espessura total do filme. O filme LB de estearato de cádmio com 5 camadas

apresenta uma espessura total por volta de 125 Å [42], o que implica em uma rugosidade de cerca de 2% desta espessura e uma altura pico/vale de 4%. Já o filme LB de lignina com 5 camadas tem uma espessura de cerca de 300 Å [31], o que significa que a rugosidade é de menos de 1% da espessura total e a altura pico/vale é de 7%. Vale ressaltar que o filme de lignina pura apresenta maior altura pico/vale, porém menor rugosidade que o filme de estearato de cádmio. Isto ocorre porque as regiões de maior altura pico/vale nos filmes de lignina estão bastante localizadas, enquanto que no caso do estearato de cádmio estas flutuações estão por toda superfície do filme. Como a medida da rugosidade é uma média, o filme de lignina apresenta uma menor rugosidade.

Já os filmes mistos (Figura 37) apresentam claramente a presença de domínios distintos, tanto nas imagens com relação à altura como naquelas em relação à fase, o que já havia sido inferido por medidas de raios-X [35] (seção 4.2.3 deste capítulo), sendo que em relação à fase um dos domínios apresenta aglomerados com "diâmetros" que variam entre 5 e 35 nm. Com relação à espessura destes filmes, as medidas de raios-X apontaram a formação de bicamadas com a espessura daquelas formadas pelo estearato de cádmio puro (50 Å). Adotando-se então uma espessura total de 125 Å para o filme misto, a rugosidade seria em torno de 5% e a altura pico/vale de 30% em relação a esta espessura. Este alto valor da altura pico/vale pode não estar relacionado com a qualidade da deposição, pois os parâmetros de controle de transferência da monocamada indicam um ótimo filme LB. Este fato pode ocorrer devido aos domínios formados em regiões distintas contendo, provavelmente, estearato de

cádmio e lignina separadamente, o que implicaria em diferentes alturas na topografia do filme. Este argumento é ratificado por isotermas de pressão de superfície-área molecular média de estearato de cádmio que revelaram uma área média por molécula em torno de 20 $Å^2$, enquanto que a área da mistura ficou em torno de 40 $Å^2$ [35] (seção 4.1.3 deste capítulo). Ou seja, há formação de domínios separados de estearato de cádmio e lignina sobre a subfase. A transferência destas monocamadas para o substrato poderia induzir rearranjos estruturais na própria monocamada de forma que algum destes domínios pudesse não ser transferido para o substrato. Porém, medidas de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) mostraram a presença tanto de lignina como de estearato de cádmio no filme LB [35] (seção 4.2.1 deste capítulo). Sabendo que nos filmes mistos as moléculas de estearato de cádmio formam bicamadas da ordem de 50 Å (difração de raios-X), que medidas de ultravioleta visível (UV-vis) mostraram que quantidades iguais de material são transferidas a cada camada depositada (seção 4.2.3 deste capítulo) [35], pode-se inferir que, ou os domínios mais altos (regiões mais claras) possuem a espessura de 125 Å (5 camadas de estearato de cádmio) ou os domínios mais baixos (regiões mais escuras) a possuem. Especulando sobre esta composição dos domínios, duas possibilidades podem ser aventadas:

1. Na Figura 37 relativa à altura, a maior distância pico/vale para os filmes mistos é de 40 Å, cabendo então aos domínios de lignina uma espessura em torno de 85 Å (125-40 Å) ou 165 Å (125+40 Å). Como a lignina é uma macromolécula, cuja espessura no filme LB é de cerca de 60 Å por camada,

é mais provável que sua espessura no filme misto seja em torno de 165 Å, o que significa dizer que, provavelmente, as regiões mais altas do filme são os domínios de lignina e as mais baixas são domínios de estearato de cádmio.

2. Na Figura 37 relativa à fase, pode-se inferir que o domínio que possui aglomerados em sua superfície seria uma região de lignina, pois este é o padrão observado nos filmes de lignina pura (Figura 38). Já o domínio sem aglomerados seria uma região de estearato de cádmio em comparação com o padrão apresentado por estes filmes quando puros (Figura 36). Esta possibilidade leva a uma conclusão contrária àquela obtida na hipótese 1.

Imagens de AFM foram realizadas para filmes mistos em função do número de camadas para verificar a qualidade do filme LB em função do número de camadas depositadas. A Figura 45 refere-se a imagens de uma camada depositada sobre mica.

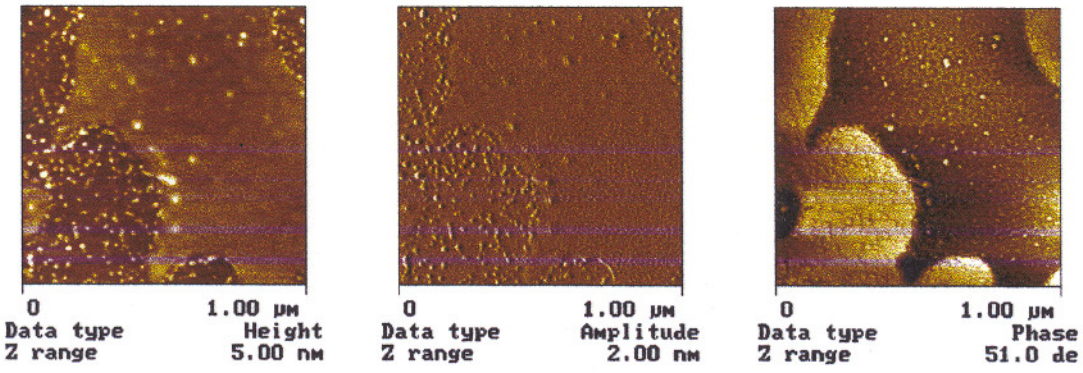


Figura 45: Imagem de AFM de filme LB misto de lignina/StCd (50%:50% em massa) – altura, amplitude e fase (1μm *x* 1μm) – 1 camada

Aparecem domínios distintos da ordem de micrometros com algumas protuberâncias neles dispersas. A máxima altura pico/vale para estes diferentes domínios é de cerca de 5 Å, menor que para 5 camadas (40 Å). Já a máxima altura pico/vale em relação às protuberâncias foi de cerca de 40 Å (15-40 nm de "diâmetro"), o que coincide com a diferença de altura entre domínios diferentes encontrada para os filmes mistos com 5 camadas. O valor de R_{ms} está em torno de 6 Å, também menor que o encontrado para o filme com 5 camadas (R_{ms} ~ 8 Å). Imagens com relação à fase indicam que os domínios são compostos por materiais distintos [54], possivelmente estearato de cádmio (mole- regiões escuras) e lignina (rígido – regiões claras), sendo as protuberâncias (rígido – regiões claras) também compostas por lignina, o que é consistente com a altura deles (40 Å). Vale ressaltar que as medidas de fase podem demonstrar uma heterogeneidade que não está relacionada diretamente com a rugosidade, mas sim com a presença de diferentes materiais na amostra. Em [55], filmes LB mistos com 15 a 20 camadas de ácido esteárico e moléculas anfifílicas com longas cadeias fluorocarbonadas foram fabricados sobre sílica. Foram observadas fases separadas, em que a altura pico/vale para a fase homogênea (matriz) ficou em torno de 5 Å, enquanto para os aglomerados dispersos na matriz a altura pico/vale variou entre 10 e 15 Å. Ainda em [55] medidas no modo contato revelaram a presença das fases separadas através de medidas do coeficiente de atrito e atribuiu-se aos domínios com ligações H-C menores coeficientes de atrito, ou seja, regiões mais rígidas.

A Figura 46 mostra imagens do filme LB misto para 7 camadas.

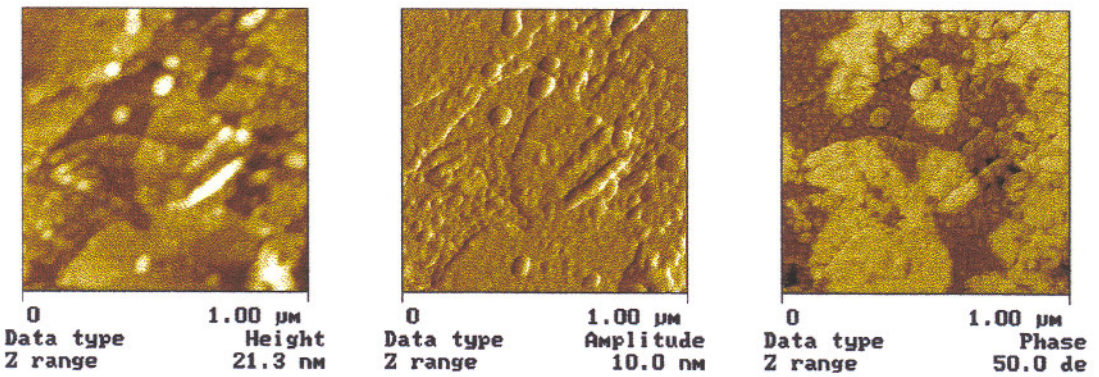


Figura 46: Imagem de AFM de filme LB misto de lignina/StCd (50%:50% em massa) – altura, amplitude e fase (1μm *x* 1μm) – 7 camadas

A rugosidade R_{ms} da superfície nestes filmes com 7 camadas é de cerca de 24 Å e a máxima altura pico/vale fica em torno de 40 Å entre dois domínios diferentes, sendo que esta medida chega em torno de 70 Å para o caso das protuberâncias (40-60 nm de diâmetro, regiões mais claras). Isto sugere que as irregularidades na superfície dos filmes LB tendem a aumentar com o maior número de camadas depositadas, como já foi observado [56].

A Figura 47 mostra uma imagem de AFM de filmes mistos com 7 camadas, porém tal imagem foi obtida no modo contato através do qual avalia-se o coeficiente de atrito do material [57]. As diferentes tonalidades sugerem materiais com diferentes coeficientes de atrito, portanto, domínios com diferentes materiais, o que corrobora nossas hipóteses acima. As regiões mais claras indicam um alto coeficiente de atrito, tratando-se, portanto, de materiais mais moles, o que poderia ser o estearato de cádmio neste caso. A maior área referente a este material mais mole pode ser um indicativo de que ele realmente

seja estearato, pois sua deposição é mais fácil que a deposição de lignina nos filmes LB.

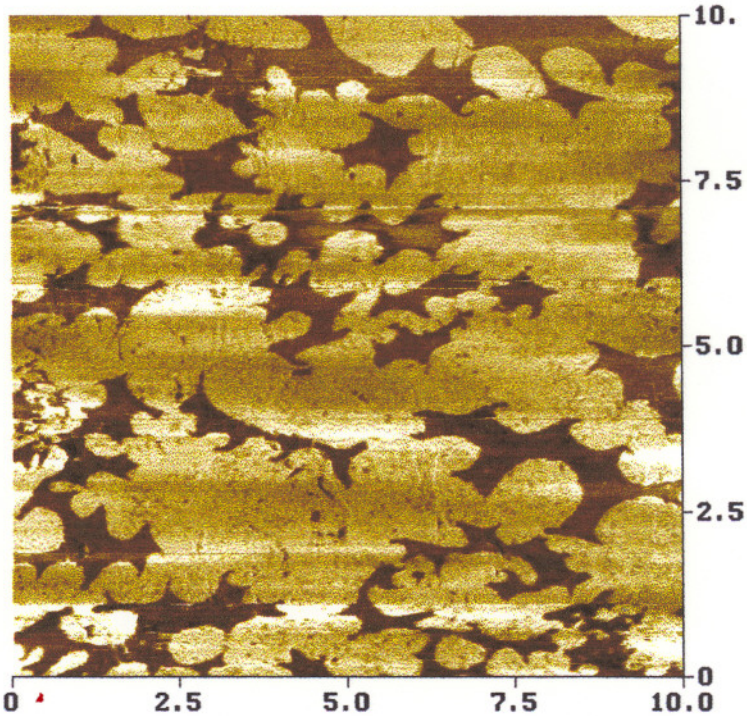


Figura 47: Imagem de AFM de filme LB misto de lignina/StCd (50%:50% em massa) – coeficiente de atrito (10 μm *x* 10 μm *x* 0,5 volts) – 7 camadas.

4.2.5 – Potencial de superfície

4.2.5.1 - Introdução

A intenção de se medir o potencial de superfície de filmes LB mistos é o de verificar a uniformidade destes filmes, ou seja, saber se a deposição está sendo realmente mais homogênea que no caso da lignina pura, uma vez que neste caso a monocamada é mais instável que naquele. Um estudo mais completo do potencial de superfície de filmes LB de diferentes materiais é realizado no capítulo VI.

4.2.5.2 - Procedimento experimental

O filme LB foi fabricado a partir da solução com 50% de lignina seguindo o procedimento usual. Foram depositadas sobre uma mesma lâmina de vidro recoberto com ouro duas regiões distintas, uma com 7 camadas e outra com 13 camadas. O potencial de superfície foi medido com uma prova de potencial Trek 320B que utiliza o método do capacitor vibrante, cujos detalhes são apresentados no capítulo VI.

4.2.5.3 - Resultados e discussão

Varrendo completamente ambas as regiões com 7 e 13 camadas, o valor do potencial ficou no intervalo entre 130-150 mV. Este intervalo de 20 mV de variação está dentro da precisão do aparelho [58] e atesta uma ótima uniformidade dos filmes depositados. A observação de que o valor é o mesmo para diferentes números de camadas ainda está sendo investigada, como poderá ser visto no capítulo VI. No caso de lignina pura observa-se que o potencial de superfície dos filmes LB é menor que na monocamada [33], devido à provável contribuição negativa do substrato para o potencial de superfície [59]. Já no caso do filme LB misto e de sua respectiva monocamada os valores praticamente se equivalem. Isto provavelmente se deve à formação de uma dupla camada na interface filme/água [60] em função da completa ionização do ácido esteárico, o que diminui o valor do potencial de superfície do filme de Langmuir. No filme LB esta contribuição negativa desapareceria, mas parece ser compensada pela contribuição da interface filme/substrato. Esses

resultados serão retomados na discussão sobre potencial de superfície no capítulo VI.

4.3 – Modelagem molecular

A partir da fração do modelo da molécula de lignina proposto por W. G. Glasser para a lignina de *Pinus taeda* [17] (Capítulo II) foi feita uma modelagem molecular por minimização de energia utilizando-se o programa Hyperchem. O objetivo é confrontar os resultados experimentais com aqueles obtidos a partir da simulação. Esta fração da molécula proposta para a *Pinus taeda* foi utilizada em virtude de sua concordância em termos da massa molar e porcentagens de carbono, hidrogênio e oxigênio em relação à lignina de cana-de-açúcar por nós utilizada nos experimentos, cuja extração é descrita em [27].

Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 48 e 49, as quais referem-se a uma molécula isolada e a duas moléculas ligadas (dímero), respectivamente.

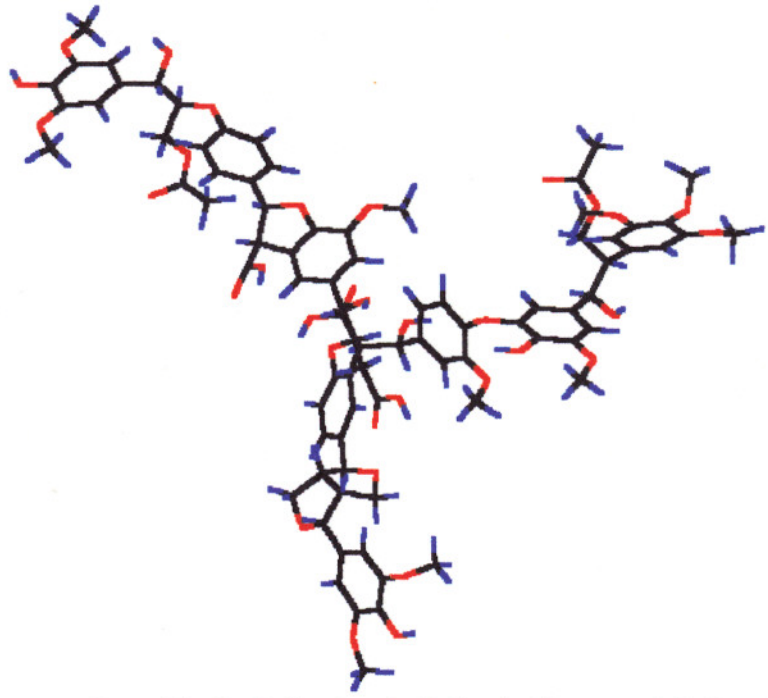


Figura 48: Estrutura da molécula de lignina isolada obtida por minimização de energia.

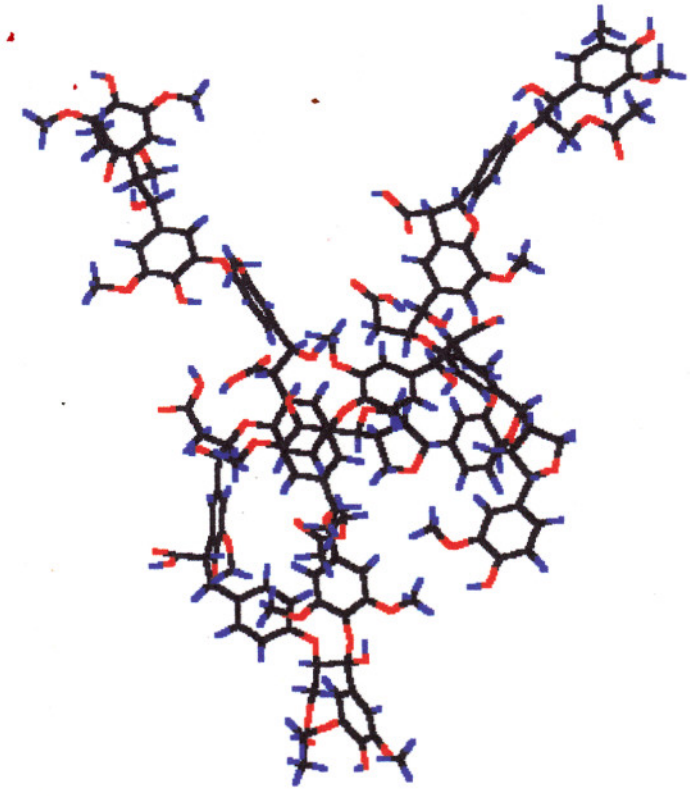


Figura 49: Estrutura de 2 moléculas de lignina (dímero) obtida por minimização de energia.

A Figura 48 apresenta uma rotação dos ramos principais da molécula em torno do seu próprio eixo, como pode ser visto pelo posicionamento não coplanar dos anéis benzeno. Além disto, há um deslocamento dos ramos principais da molécula que distanciaram-se simultaneamente. Em uma dinâmica molecular realizada em [32] resultados semelhantes foram encontrados em termos da conformação adquirida pela molécula e das próprias distâncias encontradas entre as extremidades da molécula, as quais ficaram em torno de 23-27 Å em [32] e entre 30-35 Å para a molécula de lignina aqui simulada.

Em relação à Figura 49, a modelagem resultou em uma quase sobreposição das 2 moléculas ligadas. A energia do dímero mostrou-se menor que a energia para 2 moléculas separadas, o que evidencia a tendência à formação de agregados, o que foi observado experimentalmente pelas histereses nas isotermas de pressão de superfície [2] e em medidas preliminares de microscopia no ângulo de Brewster (BAM). A presença de vazios na estrutura do dímero é consistente com os baixos valores do índice de refração obtidos por elipsometria, indicando um filme LB poroso. Se se imaginar um triângulo com um vértice na extremidade da região inferior do dímero e os outros 2 vértices nas extremidades superiores, calcula-se uma área para o triângulo próxima a 450 $Å^2$, o que implicaria em uma área em torno de 225 $Å^2$ por molécula. As isotermas de pressão de superfície apontaram uma área por molécula para a lignina em torno de 80 a 120 $Å^2$, dependendo do tipo de solvente (Capítulo III). Considerando-se os vazios presentes no dímero e a possibilidade de que as moléculas de lignina não se estruturam em

monocamadas sobre a superfície da água [2 e 31], a diferença entre os valores obtidos experimentalmente e por modelagem não é significativa. Um resultado que deve ser mais explorado, tanto em termos experimentais quanto em relação à modelagem, é o da espessura. No caso do dímero este valor ficou entre 8 e 10 Å, o que a princípio é baixo considerando-se a complexidade da molécula. Por outro lado, a partir das medidas de raios-X apresentadas na Seção 4.2.3 deste Capítulo, pode-se especular que uma molécula de lignina poderia ter cerca de 6 a 7 Å de espessura, o que está distante do valor entre 60 e 70 Å encontrado por medidas de elipsometria (Capítulo III). Esta pequena espessura ocorreria quando a molécula de lignina sofre restrições no empacotamento, como ocorre na interação com o estearato de cádmio representada na Figura 34. De qualquer forma, observa-se uma certa compatibilidade entre as informações obtidas tanto experimentalmente quanto via modelagem por minimização de energia.

Capítulo V

Filmes de Langmuir de ligninas: um estudo comparativo

5.1 - Introdução

A maior fonte de lignina são as madeiras, as quais podem ser divididas em dois grupos: madeira mole (gimnospermas) e madeira dura (angiospermas dicotiledôneas). Cada grupo apresenta características específicas e as comparações diretas devem ser feitas com cuidado. As plantas com ausência de madeira em sua estrutura, como a cana-de-açúcar, são classificadas em uma categoria intermediária, o que pode ser visto como uma interessante referência para comparação. Durante o processo de deslignificação da madeira, as moléculas de lignina acabam sendo quebradas e fragmentos com baixa massa molar são obtidos. Cada processo de extração leva a diferentes fragmentos e consequentemente diferentes massas molares. As ligninas extraídas por diferentes métodos diferem principalmente na quantidade e distribuição dos grupos metoxila nas macromoléculas, assim como na distribuição das ligações entre as unidades repetitivas [17]. Vale ressaltar que ligninas extraídas por processos mais oxidativos possuem mais grupos carboxila em sua estrutura do que aquelas extraídas por métodos não oxidativos.

Espera-se que este trabalho comparativo possa trazer alguma nova informação sobre a organização destas ligninas com diferentes grupos funcionais na interface ar/água e que isto represente algum avanço na compreensão da estrutura e das propriedades destas moléculas. Daí o interesse em se estudar o comportamento dos filmes de Langmuir de lignina mesmo tendo sido elas extraídas de diferentes

fontes. Ao se espalhar a monocamada sobre a subfase, a interação das moléculas do filme entre si e com a própria água é determinada, principalmente, pelos grupos funcionais destas moléculas. Desta forma, ao trabalhar com moléculas que não possuem características anfifílicas bem definidas, como são as moléculas de lignina, um estudo mais detalhado destes grupos funcionais faz-se necessário. Determinadas características de algumas ligninas já foram estabelecidas nas referências [31] e [61], porém, para efeito de comparação, obtiveram-se os espectros de UV-vis e FTIR para as quatro ligninas.

5.2 - Procedimento experimental

A Lignina-1 foi extraída da *Populus tremula* (madeira dura) usando-se o organossolve-oxigênio como descrito em [62]. A massa molar média em número desta lignina ficou em torno de 1200 g/mol com uma dispersividade de 1,6. Esta lignina é pouco solúvel em clorofórmio, solvente comumente utilizado em filmes LB, mas facilmente solúvel em solventes como DMA. Daí então utilizou-se uma mistura de DMA:clorofórmio (20:80 em volume), a qual permite a completa dissolução da lignina e um bom espalhamento da solução sobre a água. Quantidades menores de DMA não dissolviam completamente a lignina e resultaram em uma solução instável. A concentração da solução utilizada nas isotermas ficou em torno de 0,4 mg/mL e o volume entre 300-500 μL, para o qual não se observou qualquer mudança significativa nas isotermas.

A Lignina-2 foi extraída do *Eucalyptus globulus* (madeira mole) usando o processo Kraft [24]. A massa molar média em número é de 900 g/mol com uma

dispersividade de 1,3. Para uma melhor comparação com a Lignina-1 utilizou-se uma solução semelhante para o caso da Lignina-2. Para uma mesma concentração (0,4 mg/mL), um volume de 500 μL foi requerido uma vez que com 400 μL o filme não atingiu o colapso.

A Lignina-3 foi extraída do bagaço de cana-de-açúcar usando o processo organossolve-ácido acético, o qual é descrito na literatura [27]. A massa molar para esta lignina é de cerca de 1600 g/mol, enquanto a dispersividade está em torno de 1,2. O estudo detalhado destas monocamadas foi realizado ainda no mestrado [31] e os resultados são aqui empregados para efeito de comparação. A Lignina-4 também foi extraída do bagaço de cana-de-açúcar, porém usando-se o método organossolve-acetona e foi uma doação da empresa Dedini S.A. de Piracicaba, SP, daí não se ter maiores referências do processo de extração. A massa molar para esta lignina é de cerca de 1300 g/mol, enquanto a dispersividade está em torno de 1,5. A solução para a fabricação dos filmes de Langmuir da Lignina-4 também é de DMA:clorofórmio (20:80).

Estas ligninas foram caracterizadas previamente por espectroscopias UV-vis e FTIR e também por cromatografia por exclusão de tamanho (HPSEC) para obter informações quanto à composição e distribuição das massas molares. Os espectros de UV-vis e FTIR foram obtidos com um espectrofotômetro Hitachi U2001 e um instrumento BOMEM Michelson modelo MB102, respectivamente. O estudo da distribuição da massa molar foi realizado em um instrumento Waters conectado a um medidor de absorbância (Model 440) para leitura em 254 nm, utilizando THF como eluente e padrões de poliestireno. As isotermas de pressão e

potencial de superfície foram realizadas em cubas de Langmuir dos tipos Nima 611D e KSV-5000. Todos os experimentos foram realizados a uma temperatura de cerca de 22° C.

As características das quatro ligninas utilizadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 10. Deve-se ressaltar que comparações diretas precisam ser feitas com cuidado, uma vez que estas ligninas pertencem a dois grupos distintos. Um procedimento mais adequado seria comparar a Lignina 1 com a 2 e a Lignina 3 com a 4, pois estes pares foram extraídos de madeira e cana-de-açúcar, respectivamente.

Tabela 10 – Fontes e métodos de extração, massas molares e polidispersividades para as quatro ligninas utilizadas neste trabalho.

AMOSTRA	FONTE	MÉTODO DE EXTRAÇÃO	MASSA MOLAR EM NÚMERO (g/mol)	DISPERSIVIDADE
Lignina-1	*Populus tremula*	Organossolve -oxigênio	*1200	1,6
Lignina-2	*Eucalyptus globulus*	Kraft	*900	1,3
Lignina-3	*Saccharum officinarum*	Organossolve -ácido acético	1600	1,2
Lignina-4	*Saccharum officinarum*	Organossolve -acetona	1300	1,5

*Determinado por HPSEC para uma fração solúvel em THF.

5.3 – FTIR

O espectro de FTIR para as quatro ligninas foram obtidos usando-se pastilhas de KBr e são apresentados na Figura 50.

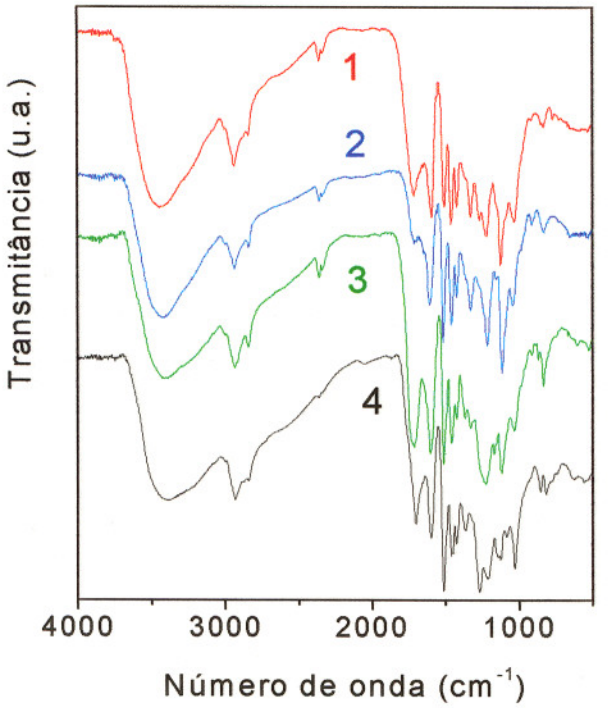


Figura 50: Espectro de FTIR (pastilhas de KBr) para ligninas extraídas de diferentes fontes e por diferentes métodos: lignina 1, lignina 2, lignina 3 e lignina 4

A forte absorção na região de 3400 cm^{-1} em todos os casos indica que todas as ligninas contêm grupos –OH (OH fenólico, OH alifático, OH do ácido carboxílico) em suas estruturas. Observa-se também que enquanto a lignina Kraft (Lignina 2) apresenta uma fraca absorção em 1700 cm^{-1}, as outras três ligninas apresentam uma forte absorção para este número de onda, o qual é característico do grupo carbonila e do grupo acetila, resultante da acetilação parcial dos grupos hidroxila ao se utilizar ácido acético ou ácido carboxílico, e grupos C=O aromáticos conjugados. Um estudo comparativo na literatura de ligninas [63] revelou que a Lignina 1 contém mais grupos COOH, enquanto a Lignina 2 contém poucos destes grupos, como pode ser evidenciado neste estudo pela fraca absorção da carbonila da Lignina 2 em relação à Lignina 1. Embora tenham sido extraídas da mesma

fonte, a Lignina 3 contém mais grupos acetila (ácido acético foi utilizado na sua extração) do que a Lignina 4, como fica evidenciado pela relativa forte absorção da carbonila da Lignina 3.

5.4 – UV-vis

Os espectros de UV-vis para uma solução de lignina em DMA:clorofórmio (2:8) são mostrados na Figura 51.

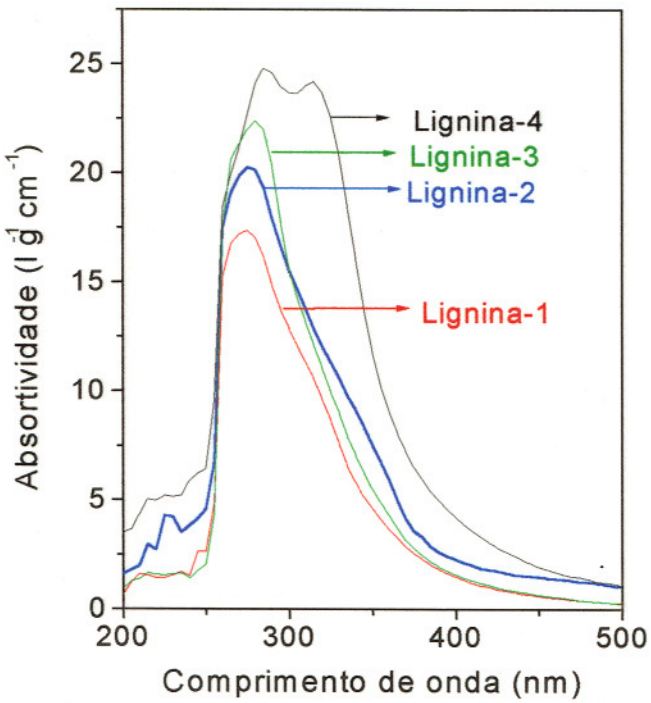


Figura 51: Espectro UV-vis (solução) para ligninas extraídas de diferentes fontes e por diferentes métodos.

O principal pico de absorção na região de 280 nm é devido aos anéis fenólicos. Dependendo dos substituintes presentes no anel, este pico pode sofrer um deslocamento em direção ao vermelho ou azul. Nenhuma relação direta entre os grupos funcionais destas ligninas e os padrões de absorção foi encontrada. Por outro lado, as diferenças observadas nestes espectros quanto à intensidade

máxima absorvida e ao comprimento de onda para estas absorções devem-se aos diferentes grupos funcionais nestas ligninas e suas distribuições na estrutura da molécula.

5.5 – Isotermas π-A e ΔV-A

As isotermas de pressão de superfície-área molecular média para as quatro ligninas são apresentadas na Figura 52.

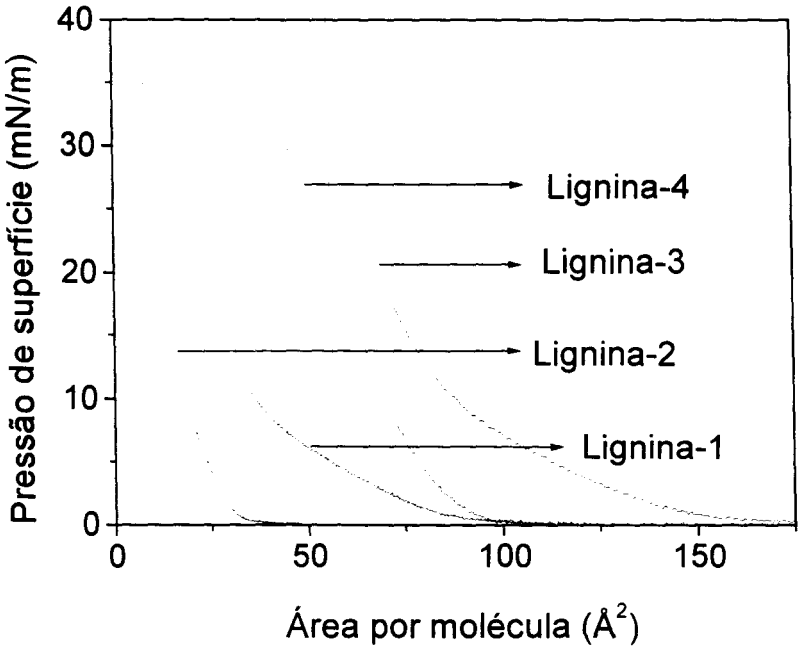


Figura 52: Isoterma π-A das ligninas extraídas de diferentes fontes e por diferentes métodos.

As monocamadas da Lignina 1 (organossolve-oxigênio) e Lignina 3 (organossolve-ácido acético) exibem uma clara região líquido-expandida tão logo se inicia a compressão e um estado condensado já em torno de 10 mN/m. Esta fase líquido-expandida, provavelmente, decorre da interação entre os grupos hidroxila e carbonila com a subfase aquosa durante os estágios iniciais de

compressão. Entretanto, quando a monocamada é comprimida além da fase líquida, estes grupos polares são içados da subfase e as moléculas são empacotadas lado a lado devido à forte interação π-π entre os anéis aromáticos das moléculas de lignina. Já no caso da Lignina 2 (Kraft) e da Lignina 4 (organossolve-acetona) a fase líquido-expandida não foi observada, apresentando a pressão um crescimento relativamente íngreme até atingir o colapso da monocamada. Diferentemente das moléculas anfifílicas típicas, o colapso para a monocamada de lignina pode ser identificado por um decréscimo na taxa de crescimento da pressão. A área extrapolada, obtida extrapolando-se a região condensada da isoterma até o valor nulo de pressão, aumenta com o aumento na massa molar da lignina. A área extrapolada e a pressão de colapso para as quatro ligninas estão presentes na Tabela 11. Embora a natureza da isoterma e os valores de área para os quais ocorrem a transição da fase líquido-expandida para a fase condensada sejam reprodutíveis, os valores da pressão de colapso apresentam algumas variações (25-40 mN/m).

A Figura 53 mostra as isotermas do potencial de superfície-área molecular média para as diferentes ligninas na interface água/ar. Uma análise quantitativa dos valores do potencial em termos dos momentos de dipolo das moléculas só pode ser realizada para casos mais simples, como para os ácidos graxos, por exemplo. Entretanto, informações qualitativas sobre a agregação (formação de domínios) durante o espalhamento e compressão da monocamada podem ser extraídas destes resultados.

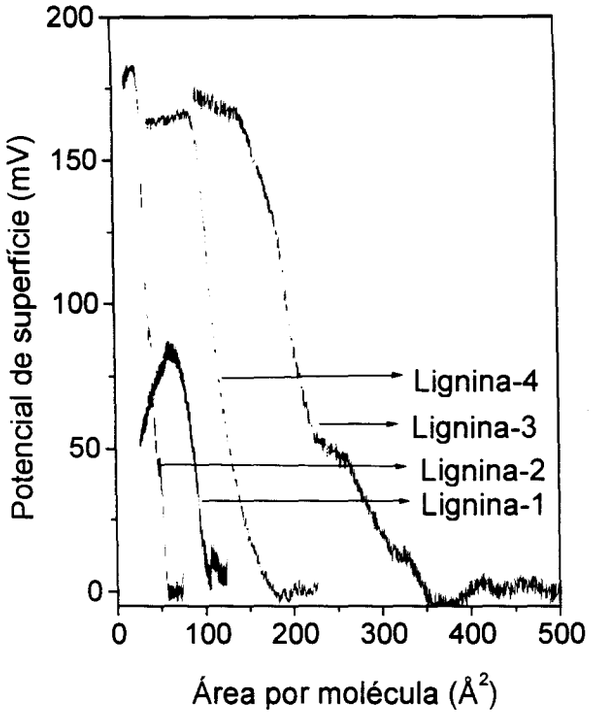


Figura 53: Isoterma ΔV-A das ligninas extraídas de diferentes fontes e por diferentes métodos.

Como pode ser observado na Figura 53, o potencial de superfície mantém-se próximo a zero após o espalhamento da monocamada e evaporação do solvente, indicando uma possível não formação significativa de agregados moleculares neste estágio, ao menos para a sensibilidade do instrumento de medida. Durante a compressão o potencial começa a subir em uma área crítica (A_C), a qual é aproximadamente o dobro da área extrapolada da respectiva lignina, exceto para o caso da Lignina 3, cujo A_C é quase o triplo. Porém, pode-se observar também que para a Lignina 3 há uma significativa reorganização molecular por volta de 240 $Å^2$, o que é próximo do dobro da área extrapolada. Uma área crítica igual a aproximadamente o dobro da área extrapolada também é observada para as moléculas anfifílicas típicas. É interessante notar que, enquanto as Ligninas 2, 3 e 4 apresentam um valor máximo para o potencial de superfície de cerca de 160-

180 mV, este valor está em torno de apenas 80 mV para a Lignina 1, sendo ainda que ele apresenta um decréscimo após este máximo. Todos os valores de área crítica e potencial de superfície máximo são apresentados na Tabela 11. Apesar de as Ligninas 1 e 3 conterem a maior quantidade de grupos COOR (R=H, CH_3), devido ao método de extração para obtê-las, apenas para a Lignina 1 foi detectada a queda do potencial após o máximo ter sido atingido. Como mencionado, não é possível fazer análises quantitativas para o potencial de superfície dos filmes de Langmuir de lignina. Entretanto, pode-se especular que o decréscimo do potencial no estado condensado para a Lignina 1 se deva às interações moleculares mais fortes nesta lignina. Isto seria devido à maior quantidade de grupos –COOH, o que levaria à formação de pontes de hidrogênio, as quais podem promover um maior empacotamento das moléculas, causando uma queda no potencial.

Tabela 11 – Valores da área extrapolada, pressão de colapso, área crítica e potencial de superfície ($\Delta V_{máx}$) para as quatro ligninas estudadas neste trabalho

AMOSTRA	ÁREA EXTRAPOLADA (pressão zero) ($Å^2$)	PRESSÃO DE COLAPSO (mN/m)	ÁREA CRÍTICA ($Å^2$)	$\Delta V_{MÁX}$ (mV)
Lignina-1	40	35	100	80
Lignina-2	25	34	55	180
Lignina-3	100	29	350	165
Lignina-4	85	31	180	165

A Figura 54 mostra um gráfico da área extrapolada e da área crítica em função da massa molar das ligninas estudadas.

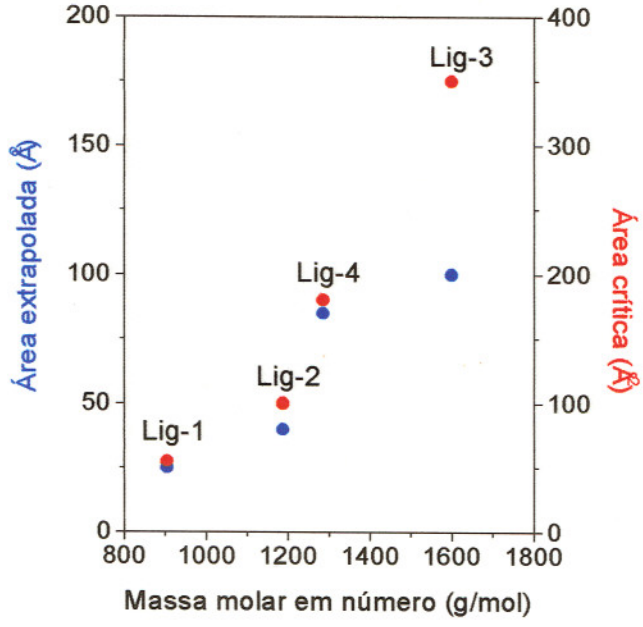


Figura 54: Área por molécula e área crítica em função da massa molar em número para as 4 ligninas extraídas de diferentes fontes e por diferentes métodos.

Observa-se que há um aumento das áreas com a massa molar, porém ele não é linear, o que é análogo ao observado para ligninas extraídas de *Pinus caribaea hondurensis* utilizando-se diferentes solventes [2]. Por outro lado, um aumento linear foi observado para ligninas extraídas de bagaço de cana-de-açúcar [31] via método organossolve-ácido acético e submetidas a um fracionamento, o que reduziu consideravelmente a dispersividade [27]. Portanto, a não linearidade encontrada na Figura 54 pode ser decorrente das diferentes dispersividades destas ligninas em virtude dos diferentes métodos de extração utilizados e das diferentes fontes. Quando se têm diferentes dispersividades, não há um aumento linear da área por molécula com a massa molar, provavelmente, porque para valores altos de dispersividade há uma probabilidade maior de que moléculas com baixa massa molar possam imergir na subfase, de forma que o valor de área medido para esta substância já possua um erro intrínseco por essa razão.

Capítulo VI

Potencial de superfície

6.1 - Introdução

As medidas do potencial de superfície de filmes de Langmuir podem ser utilizadas para obter informações quanto aos efeitos da temperatura e do pH da subfase na estruturação da monocamada. Durante a compressão, transições de fase também podem ser identificadas e relacionadas às reorientações moleculares, principalmente no caso de moléculas anfifílicas simples. Na interface ar/água, os átomos de oxigênio das moléculas de água orientam-se preferencialmente na direção do ar, produzindo uma polarização natural nessa interface de cerca de -450 mV. Esta diferença de potencial é modificada pela presença da monocamada e deve-se, basicamente, à componente normal do momento de dipolo das moléculas do filme e também à reorientação e polarização das moléculas da subfase. Desta forma, define-se o potencial de superfície para os filmes de Langmuir como sendo a diferença entre o potencial medido para uma subfase com filme e o potencial para a subfase na ausência do filme.

Já as medidas de potencial de superfície de filmes LB permitem verificar a homogeneidade macroscópica do filme, efeitos de envelhecimento e do substrato, entre outros. O potencial dos filmes LB é definido de forma semelhante ao potencial dos filmes de Langmuir, porém no caso dos filmes LB a referência passa a ser o potencial para o substrato sem filme e não mais a

subfase. A presença do filme irá modificar este potencial de referência não só pela presença do filme, ou da componente normal do momento de dipolo das moléculas do filme mais especificamente, mas também pela troca de cargas na interface filme/substrato.

Apesar de ser freqüentemente utilizado na caracterização de filmes de Langmuir, o desenvolvimento de modelos do potencial de superfície que permitam um tratamento matemático destes filmes tem sido relativamente lento e, de forma geral, os modelos são aplicados aos filmes de moléculas anfifílicas simples e no estado condensado. No caso dos filmes LB, tais modelos são ainda mais escassos e, geralmente, são adaptações dos modelos propostos para os filmes de Langmuir. Com o aumento das pesquisas na área dos filmes ultrafinos, novos modelos têm surgido e o aperfeiçoamento de modelos antigos também merece destaque.

6.2 - Modelos de potencial para filmes de Langmuir

6.2.1 – Modelo de Helmholtz

6.2.1.1 – Considerações do modelo

O modelo de Helmholtz [64] considera a monocamada como um capacitor de placas paralelas, separadas por uma distância *d* e com um dielétrico homogêneo de constante dielétrica em seu interior, como ilustra a Figura 55. Esta constante dielétrica é considerada a mesma para todo o material no interior do capacitor e tem valor unitário. O valor do potencial é dado pela relação:

$$\Delta V = \frac{\mu_{\perp}}{A.\varepsilon_0}$$

sendo:

$\mu_{\perp}$ - componente perpendicular do momento de dipolo da molécula;

A – área molecular média;

ε_0 – permissividade elétrica do vácuo.

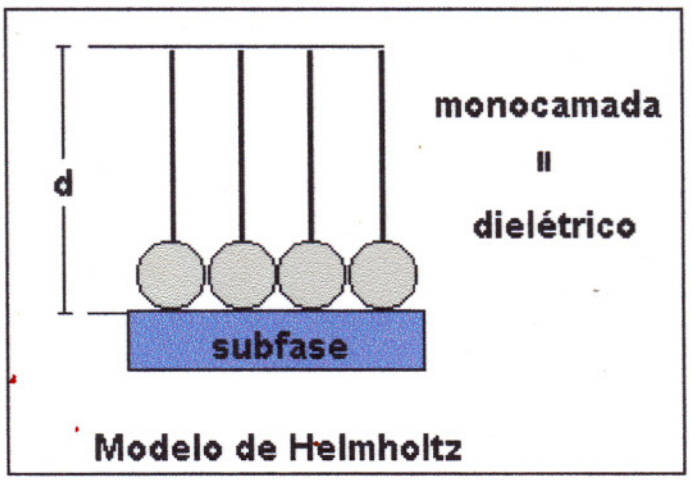


Figura 55: Modelo de Helmholtz para o potencial de superfície dos filmes de Langmuir.

6.2.1.2 – Problemas do modelo de Helmholtz

Os momentos de dipolo calculados por este modelo eram muito menores que os obtidos para as moléculas isoladas em fase gasosa. As causas destes desvios nos valores dos momentos de dipolo podem estar relacionadas a 4 fatores:

1. A polarização das moléculas da subfase pela presença do filme pode ser contrária à orientação dos dipolos da monocamada;

2. Polarização induzida dentro da monocamada pelas moléculas adjacentes, tanto do filme quanto da subfase;
3. A orientação das moléculas da monocamada na fase condensada pode ser diferente da proposta pelo modelo;
4. A constante dielétrica, suposta unitária, pode ser maior que um, isto é, ε_0 seria substituída por $\varepsilon\varepsilon_0$, em que ε é a constante dielétrica relativa.

6.2.2 –Modelo de Davies e Rideal

6.2.2.1 – Considerações do modelo

Davies e Rideal aperfeiçoaram o modelo de Helmholtz passando a tratar a monocamada como um capacitor, porém formado por 3 camadas [11, 64, 65, 66 e 67]. A componente perpendicular do momento de dipolo passa a ter 3 componentes distintas:

$$\mu_{\perp} = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3$$

sendo:

μ_1 – reorientação das moléculas da água devido à presença da monocamada;

μ_2 – contribuição da cabeça hidrofílica das moléculas da monocamada;

μ_3 – contribuição da cauda hidrofóbica das moléculas da monocamada;

de forma que o potencial passa a ser dado pela expressão:

$$\Delta V = \frac{1}{A\varepsilon_0}(\mu_1 + \mu_2 + \mu_3)$$

6.2.2.2 – Problemas do modelo de Davies e Rideal

Tentou-se estimar o valor da componente μ_3 substituindo o grupo final da cadeia alifática $-CH_3$ por grupos $-CH_2X$ e CHX_2, sendo X um halogêneo. Porém, os valores obtidos para μ_3 a partir dos valores medidos de ΔV ainda eram menores que o esperado. As possíveis causas desta discrepância poderiam estar relacionadas com 2 fatores:

1. Polarização induzida entre dipolos vizinhos;
2. A manutenção do valor unitário para a constante dielétrica.

6.2.3 –Modelo de Demchak e Fort (DF)

6.2.3.1 – Considerações do modelo

Demchak e Fort aprimoram o modelo de Davies e Rideal e propõem que cada uma das 3 camadas do capacitor tenha diferentes valores de constante dielétrica, passando a considerar as diferentes polarizabilidades do meio ao redor dos dipolos [11, 68 e 69] (Figura 56).

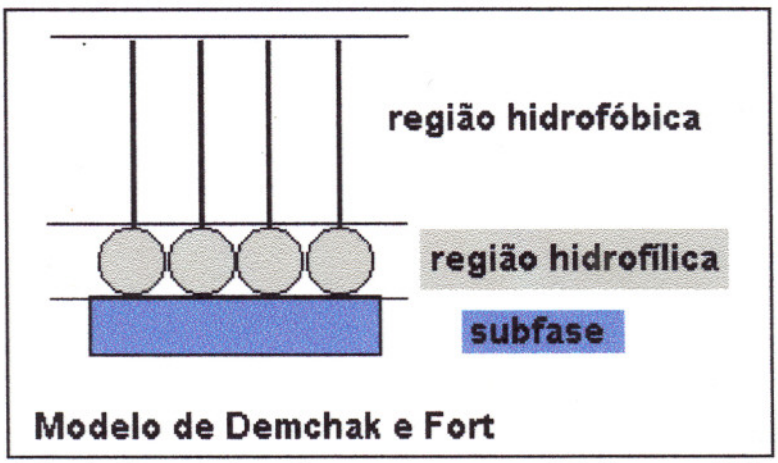


Figura 56: Modelo de Demchak e Fort para o potencial de superfície de filmes de Langmuir

As constantes ε_2 e ε_3 passam a considerar os fatores que podem fazer com que os momentos de dipolo relacionados à cabeça hidrofílica e à cauda hidrofóbica, respectivamente, desviem dos valores que teriam em moléculas isoladas. Tais fatores estão relacionados à polarização por dipolos vizinhos e moléculas da subfase, bem como a interação entre moléculas vizinhas. Entretanto, DF consideram que as constantes ε_2 e ε_3 independem da natureza das moléculas que formam a monocamada. Consideram também que o efeito das diferentes monocamadas sobre o termo (μ_1/ε_1) é o mesmo. Desta forma, a componente perpendicular do momento de dipolo passa a ser dada por:

$$\mu_{\perp} = \frac{\mu_1}{\varepsilon_1} + \frac{\mu_2}{\varepsilon_2} + \frac{\mu_3}{\varepsilon_3}$$

sendo:

$\frac{\mu_1}{\varepsilon_1}$ - polarização e reorientação das moléculas da subfase;

$\frac{\mu_2}{\varepsilon_2}$ - dipolo resultante da cabeça hidrofílica;

$\frac{\mu_3}{\varepsilon_3}$ - dipolo resultante da cauda hidrofóbica;

No caso de filmes ionizados, há a formação de uma dupla camada elétrica (φ_0) na interface filme/subfase, cuja teoria mais simples para abordar esta questão é a de Gouy e Chapman [60, 68 e 69]. Esta teoria supõe que a superfície carregada é um plano impenetrável e uniformemente carregado, sendo os contra-íons da subfase pontuais e distribuídos de acordo com a

distribuição de Boltzman [11]. O potencial, portanto, passa a ser escrito a partir destas contribuições dos momentos de dipolo e da dupla camada:

$$\Delta V = \frac{1}{A\varepsilon_0}\left(\frac{\mu_1}{\varepsilon_1} + \frac{\mu_2}{\varepsilon_2} + \frac{\mu_3}{\varepsilon_3}\right) + \varphi_0$$

6.2.3.2 – Problemas do modelo de Demchak e Fort

Utilizando uma série de compostos terfenílicos, substituindo sistematicamente a cabeça hidrofílica (μ_2), a parte final da cauda hidrofóbica (μ_3) e supondo os demais parâmetros constantes, DF encontraram o seguinte conjunto de valores:

$$\frac{\mu_1}{\varepsilon_1} = 40 \text{ mD}, \ \varepsilon_2 = 7{,}6 \text{ e } \varepsilon_3 = 5{,}3.$$

Utilizando o modelo de DF em ácidos graxos e ácidos graxos halogenados, Oliveira *et al* [69] encontraram valores de momentos de dipolo maiores que o esperado. Provavelmente, neste caso, o valor de ε_3 deve ser menor que o estimado por DF, pois neste caso, as cabeças e a subfase eram fixas.

6.2.4 –Modelo de Demchak e Fort modificado (DF*)

Oliveira *et al* [69], a partir da mesma metodologia de DF e utilizando vários valores encontrados na literatura de ΔV e μ para ácidos graxos halogenados, calcularam o valor médio de ε_3 em 2,8. A partir deste novo valor

de ε_3, Oliveira utiliza compostos sulfurosos e ácido esteárico não ionizado para recalcular os demais parâmetros, encontrando o seguinte conjunto de valores:

$$\frac{\mu_1}{\varepsilon_1} = -65 \text{ mD e } \varepsilon_2 = 6{,}4 \text{ (além de } \varepsilon_3 = 2{,}8).$$

Tais valores adequaram-se também para monocamadas de compostos alifáticos não ionizados e compostos halogenados. Isto sugere que cada classe de compostos deva ter diferentes valores para $\frac{\mu_1}{\varepsilon_1}$, ε_2 e ε_3.

6.2.5 – Modelo de Vogel e Möbius (VM) [11 e 70]

O modelo de Vogel e Möbius é muito parecido com o modelo de Demchak e Fort, porém VM consideram a monocamada como um capacitor de 2 camadas. Uma camada refere-se à interface filme/água e a outra camada refere-se à interface filme/ar, desconsiderando de forma explícita aspectos relativos à reorientação das moléculas da subfase pela presença da monocamada, assim como os valores de ε, sendo então a componente $\mu_\perp$ dada por:

$$\mu_\perp = \mu_\alpha + \mu^\omega$$

sendo:

μ_α - momento de dipolo efetivo da interface filme/água, o qual contém o momento de dipolo da cabeça hidrofílica e a reorientação das moléculas da subfase;

μ^{ω} - momento de dipolo efetivo da interface filme/ar, o qual contém o momento de dipolo da cauda hidrofóbica.

Os fatores relacionados à interação entre dipolos vizinhos também estão inseridos de forma implícita nos valores de μ_{α} e μ^{ω}. Desta forma, pode-se estabelecer que μ_{α} corresponde ao termo $(\mu_1/\varepsilon_1 + \mu_2/\varepsilon_2)$ e μ^{ω} corresponde ao termo (μ_3/ε_3), ambos referentes ao modelo DF. A vantagem do modelo VM é que ele possui um número menor de variáveis, porém não permite uma comparação direta de monocamadas que difiram apenas pela cabeça hidrofílica.

6.3 - Modelos de potencial para filmes LB

6.3.1 – Modelo de Demchak e Fort adaptado

São vários os fatores que contribuem para o potencial de superfície dos filmes LB, cabendo destaque para a própria contribuição dos dipolos, mecanismos de injeção de carga na interface filme/substrato e moléculas de água aprisionadas no filme durante a fabricação do filme LB [71 e 72]. Assim sendo, uma aproximação razoável que se faz é utilizar o modelo DF descartando a contribuição da subfase (μ_1/ε_1) e da dupla camada φ_0 no caso dos filmes ionizados. Desta forma, o potencial do filme LB é escrito da seguinte forma:

$$V_{LB} = \frac{1}{A\varepsilon_0}\left(\frac{\mu_2}{\varepsilon_2} + \frac{\mu_3}{\varepsilon_3}\right)$$

Entretanto, o valor medido do potencial de superfície de um filme LB pode conter não só a contribuição referente ao próprio filme, mas também a contribuição do substrato V_S. Logo, a utilização desta equação permite a obtenção da contribuição do substrato ao potencial do filme LB, porém requer algumas considerações antes de ser usada diretamente. Quando se transfere o filme da superfície da água para o substrato, uma aproximação razoável é considerar que os momentos de dipolo μ_2 (referente à cabeça hidrofílica) e μ_3 (referente à cauda hidrofóbica) não sofram reorientações significativas. Em relação às constantes dielétricas ε_2 (referente ao meio que envolve a cabeça hidrofílica) e ε_3 (referente ao meio que envolve a cauda hidrofóbica), pode-se inferir que ε_3 não sofra mudanças drásticas, uma vez que ela continua na interface filme/ar, o que já não ocorre com a constante ε_2, pois a cabeça hidrofílica deixa de ser circundada pela água e passa a estar em contato com o substrato.

Desta forma, um modo razoável para a determinação da contribuição do substrato e/ou do valor do potencial do filme LB é fazer um estudo comparativo. Uma possibilidade seria manter o substrato e variar, de forma controlada, alguma propriedade do filme, outra possibilidade seria manter o mesmo filme, porém depositando-o em substratos diferentes.

6.3.2 – Modelo de Iwamoto

A partir dos modelos de Sessler *et al* [73] para a determinação do campo elétrico em dielétricos carregados [73] e para a determinação da distribuição de

cargas em dielétricos finos [74], Iwamoto propõe um modelo para o potencial de superfície do filme LB baseado na distribuição de cargas no filme proveniente do contato filme/substrato (Figura 57) [75]. O V_{LB} é dado pela equação:

$$V_{LB} = \frac{1}{\varepsilon.\varepsilon_0}\int_0^D x.\rho(x).dx$$

sendo:

ε_0 – permissividade do vácuo;

ε - constante dielétrica relativa do filme;

$\rho(x)$ – densidade de cargas na posição x, em que x é a distância medida a partir do substrato metálico em direção ao filme LB;

D – espessura do filme LB.

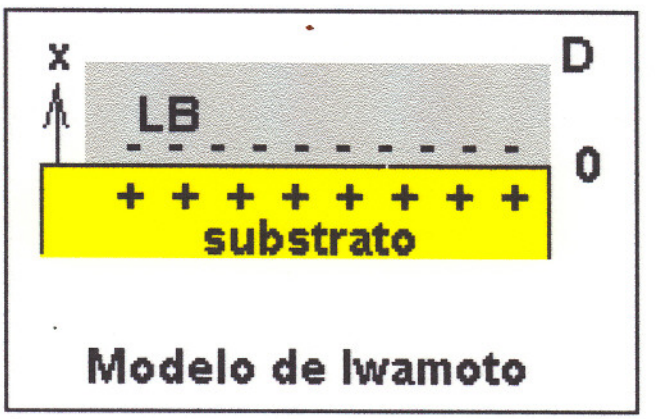


Figura 57: Modelo de Iwamoto para o potencial de superfície dos filmes LB.

Portanto, o modelo de Iwamoto desconsidera possíveis contribuições dos momentos de dipolo das moléculas. Esta desconsideração pode ser adequada para as medidas de Iwamoto as quais são realizadas em filmes de poliimida

tratados termicamente [75 e 76], o que pode induzir uma aleatoriedade na distribuição dos momento de dipolo, tornando sua contribuição nula. Entretanto, tal desconsideração não deve ser extrapolada para um material qualquer, como veremos mais adiante na seção 6.3.1. O modelo de Iwamoto prevê também uma saturação do potencial de superfície com o número de camadas depositadas, uma vez que a distância que o elétron consegue penetrar no filme é limitada, ficando em torno de 3 nm no caso dos filmes de poliimida depositados sobre ouro, sendo a espessura da monocamada do filme estimada 0,4 nm [77]. Vale destacar também que o valor do potencial de superfície atingido na saturação depende do tipo de metal utilizado como substrato, porém tal valor é proporcional à função trabalho do metal [78]. De um modo geral pode-se considerar a função trabalho como sendo a energia necessária para remover um elétron do nível de Férmi do metal. O nível de Férmi, por sua vez, corresponde ao nível mais energético do metal, abaixo do qual todos os demais estados encontram-se populados. Portanto, ao promover-se o contato entre dois condutores, haverá uma troca de cargas entre eles até que os elétrons da interface fiquem em um mesmo nível de energia, o qual será intermediário entre os níveis de Fermi dos dois materiais em contato.

6.4 – O potencial de superfície de filmes LB de ligninas

6.4.1 - Introdução

Utilizando-se filmes LB de lignina de bagaço de cana e de pinus, mediu-se, ainda no mestrado, o potencial dos filmes LB para diferentes quantidades de

camadas depositadas. Observou-se que o potencial, para os dois tipos de lignina, aumenta ligeiramente em módulo com o número de camadas até ficar praticamente constante para filmes com cinco camadas ou mais. Esta saturação do potencial foi observada em medidas com filmes LB de ácido esteárico [79] e em filmes de poliimida [77]. Ela tem sido atribuída a uma contribuição da interface filme/substrato, como na formação de uma barreira de Schottky [80 e 81], e prevista pelo modelo de Iwamoto para filmes LB, apresentado na seção 6.2.2. Entretanto, um resultado importante foi a inversão de sinal do potencial, que é positivo para as ligninas de pinus e negativo para as ligninas de bagaço de cana de açúcar. Isso é interessante porque o potencial de superfície dos filmes de Langmuir mostrou-se sempre positivo, independentemente do tipo de lignina [2]. Embora não seja possível realizar um estudo quantitativo dos potenciais de superfície, uma vez que não se conhecem os momentos dipolares das moléculas de ligninas, nem se pode estimar *a priori* a contribuição da interface, esta inversão de sinal permite uma análise dos modelos sugeridos na literatura para o potencial de superfície de filmes LB (seção 6.2).

Como já discutido nas seções 6.1 e 6.2, Oliveira [11] enfatiza que uma contribuição importante para o potencial de filmes LB é originária dos dipolos do filme, o que em princípio permitiria a adaptação do modelo Demchak-Fort (DF) [68] para os filmes depositados. Entretanto, o modelo DF aplicado a filmes de ácido esteárico, por exemplo, forneceu valores muito superiores aos experimentais, provavelmente porque não se leva em conta a contribuição da interface filme/substrato. Parece certo, portanto, que esta contribuição interfacial é

relevante, o que também explicaria a saturação do potencial com o número de camadas observada em [33], uma vez que a contribuição do substrato tende a ficar constante após algumas camadas. A questão que surge agora é se esta constatação confirma completamente a hipótese de Iwamoto [59] de que o potencial de filmes LB é originário somente da injeção de cargas do substrato metálico para o filme (equivalente à contribuição interfacial), descartando qualquer contribuição dipolar.

A inversão do sinal nos filmes de lignina mostra, claramente, que a hipótese de Iwamoto não pode ser generalizada. Ela pode ser aplicada de forma exclusiva em determinados casos, em que algum tipo de tratamento da amostra induz um arranjo aleatório dos dipolos, cancelando sua contribuição ao potencial de superfície. Para as ligninas não há motivos para o sinal da carga injetada mudar, alterando-se apenas o tipo de lignina e mantendo-se o mesmo material de substrato, ou seja, a contribuição dipolar deve ser significativa. A explicação para a inversão é simples, se forem consideradas as contribuições dipolares e da interface. Os potenciais são maiores para as ligninas de pinus, porque possuem maiores momentos de dipolo, como ficou evidenciado nas medidas com filmes de Langmuir [2]. Há, entretanto, uma contribuição negativa da interface que faz com que os potenciais sejam sempre menores no filme LB quando comparados com os filmes sobre a água. No caso das ligninas de cana, a contribuição dipolar é pequena, não conseguindo suplantar a contribuição interfacial negativa. Continuando o estudo realizado no mestrado, novos filmes LB de lignina, com diferentes tipos de deposição e diferentes massas molares, foram fabricados para

confirmar esta explicação. Além disso, empregaram-se filmes de polianilina e estearato de cádmio, permitindo uma discussão mais aprofundada.

6.4.2 - Procedimento experimental

Foram fabricados filmes LB dos tipos X, Y e Z a partir de lignina extraída de cana-de-açúcar, porém para duas massas molares diferentes, 1600 e 530 g/mol. Os filmes foram depositados em substratos de alumínio evaporado sobre o vidro, trabalho este realizado na Oficina de Óptica do IFSC/USP. O procedimento de deposição segue o que já foi descrito anteriormente. O detalhe é que para se conseguir diferentes tipos de filme LB foram utilizadas diferentes velocidades de imersão e retirada do substrato, variadas durante a deposição num intervalo entre 3 e 15 mm/min.

O método empregado na medida do potencial de superfície é o do capacitor vibrante, no qual uma das placas do capacitor vibra gerando uma corrente de deslocamento, a qual será nula quando a ddp entre as placas for zero. O princípio da corrente nula utilizado no método do capacitor vibrante é ilustrado na Figura 58.

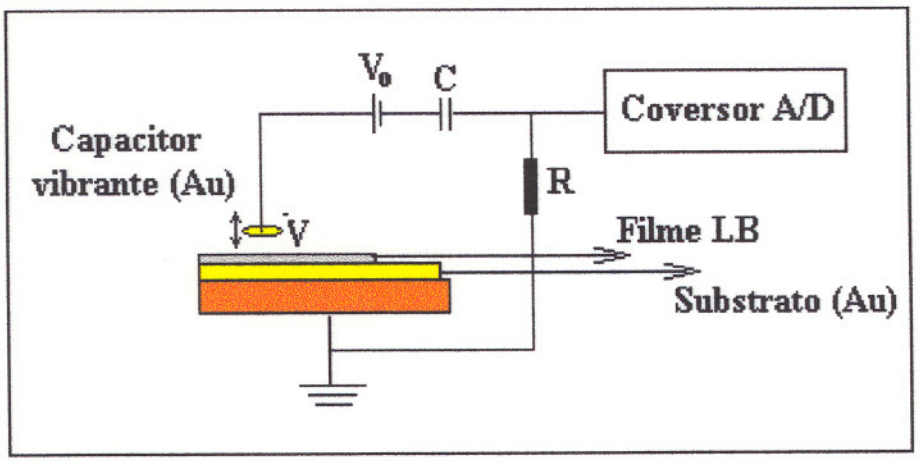


Figura 58: Esquema do método da corrente nula para a medida do potencial de superfície

A voltagem V a ser medida é compensada por uma voltagem V_0 fornecida por um gerador de tensão contínua e saída variável. A diferença de potencial é modulada pelo capacitor vibrante C e este sinal periódico realimenta o gerador V_0. Quando a corrente é completamente anulada, o valor fornecido por V_0 (conhecido) é igual ao potencial V que se deseja medir. Para que as medidas de potencial sejam otimizadas, deve-se posicionar a placa vibrante do capacitor próxima à superfície. Esta distância deve ser comparável à amplitude de vibração, ou seja, cerca de 1 a 2 mm. O voltímetro eletrostático empregado é o modelo 320 da Trek, que tem um intervalo de trabalho entre -100 V e +100 V, uma sensibilidade de 0.01 % da máxima escala, vibra numa frequência de 20 Hz e possui uma área de cerca de 20 mm^2 [58].

6.4.3 - Resultados e discussão

Os resultados do potencial de superfície (V_{LB}) para os diferentes tipos de filme LB (X, Y e Z) de ligninas com massas molares em número de 530 e 1600 g/mol e diferentes números de camadas depositados encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12 - Potencial de superfície (V_{LB}) de filmes LB tipos X, Y e Z de ligninas de cana-de-açúcar (M_N de 530 e 1600 g/mol) para diferentes números de camadas depositadas

Lignina	Tipo do Filme	Nº de Camadas	V_{LB} (mV)
Cana-de-açúcar M_N = 530 g/mol	Z	5	- 260
		7	- 210
		8	- 330
	X	3	- 290
		3	- 220
		3	- 170
	Y	3	- 280
		5	- 310
		7	- 280
		11	- 310
Cana-de-açúcar M_N = 1600 g/mol	Z	3	- 190
	X	3	- 180
		3	- 230
	Y	3	- 200
		3	- 200
		5	- 210
		7	- 220

Os potenciais de superfície apresentados na Tabela 12 não apresentam uma dependência quantitativa com o tipo de filme (X, Y ou Z), sendo que nos

filmes tipo X a irreprodutibilidade dos valores para o mesmo número de camadas (3) deve-se, provavelmente, às dificuldades experimentais para efetuar-se esta deposição. A independência do potencial com o número de camadas poderia ser esperada porque os momentos de dipolo resultantes são pequenos para camadas de lignina de bagaço de cana como discutido anteriormente. Assim, não faz diferença se as camadas são depositadas em um arranjo centro-simétrico (tipo Y) ou não centro-simétrico (tipos X e Z). Por outro lado, pode-se observar que o potencial dos filmes LB de lignina de massa molar 530 g/mol é maior, em módulo, que para a lignina de 1600 g/mol. Isto também corrobora com a hipótese de que o momento de dipolo também é um fator importante a ser considerado no potencial de filmes LB, pois os filmes de Langmuir apresentam um potencial em torno de +120 mV para as ligninas de 530 g/mol e em torno de +190 mV para as ligninas de 1600 g/mol [31]. Logo, quanto menor o potencial da monocamada, menor será o potencial do filme LB, podendo até ser negativo como no caso da cana em virtude da contribuição negativa do substrato (injeção de carga). Pode-se especular quanto ao valor da contribuição negativa do substrato de alumínio para este caso. Fazendo-se a diferença entre o valor do potencial da monocamada e aquele obtido para os filmes LB tipo Y tanto da lignina de 530 como a de 1600 g/mol, verifica-se que esta contribuição está em torno de (- 400 mV). Foram escolhidos os filmes tipo Y porque apresentam uma maior homogeneidade devido ao processo de fabricação envolver velocidades mais baixas do substrato. Medidas realizadas no mestrado com filmes de Langmuir e LB (5 a 9 camadas) de ligninas de cana e de pinus também permitem ratificar a hipótese acima e inferir a

contribuição do substrato de vidro recoberto com alumínio, como mostra a Tabela 13. Porém, a evaporação do alumínio foi realizada no Grupo de Polímeros do IFSC, cuja evaporadora é de qualidade inferior àquela da Oficina de Óptica também do IFSC/USP.

Tabela 13 - Potencial de superfície de filmes de Langmuir (ΔV_L) e filmes LB (V_{LB}) para diferentes tipos de ligninas depositadas sobre Al.

LIGNINA	ΔV_L (mV)	V_{LB} (mV)	V_{Al} (mV)
Pinus (900 g/mol)	+400	+180	-220
Pinus (2300 g/mol)	+430	+140	-290
Cana (3000 g/mol)	+140	-50	-190
Cana (1600 g/mol)	+190	-80	-270

Através dos valores apresentados na Tabela 13 pode-se inferir que a contribuição da interface recoberta com alumínio é de cerca de -200 a -300 mV, inferior à contribuição da interface com alumínio evaporada na Oficina de Óptica. Esta diferença deve-se muito mais à diferença de qualidade da evaporadora utilizada nos dois casos do que a fatores envolvendo o filme, o material depositado ou o próprio procedimento de deposição, uma vez que para a evaporadora do Grupo de Polímeros não se podia descartar a presença de vapor de óleo na campânula. Resumindo, de um modo geral, pode-se atribuir às ligninas de cana um potencial ΔV_L de cerca de +150 mV e às ligninas de pinus um potencial ΔV_L em torno de +400 mV. Como a contribuição do alumínio está entre – 200 e – 400 mV, daí a inversão do V_{LB} da cana (-) em relação ao pinus (+), como ilustra a Figura 59.

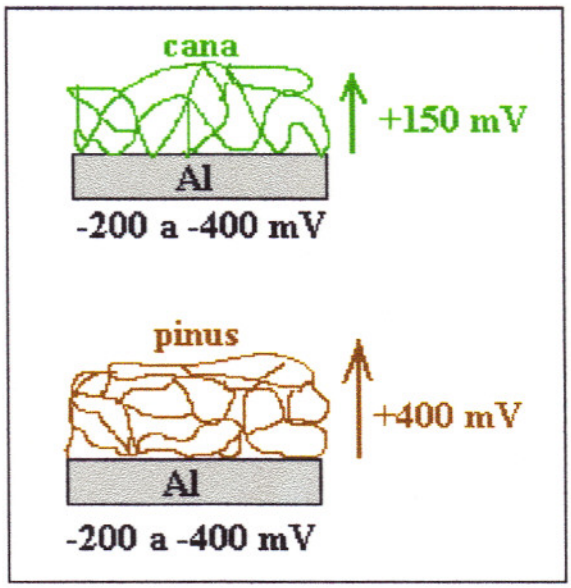


Figura 59: Inversão entre o potencial de superfície dos filmes LB de lignina de cana (-) e de pinus (+) em virtude das diferentes contribuições dipolares.

6.5 – Estearato de cádmio

6.5.1 – Introdução

Motivado pela inversão de sinal do potencial de superfície dos filmes LB de lignina e pela discussão sobre a contribuição dipolar e/ou injeção de carga pelo substrato na explicação do potencial, deu-se seqüência a este estudo com outros materiais para verificar a generalidade das hipóteses. Escolheu-se o estearato de cádmio, pois trata-se de uma molécula mais simples e já bem caracterizada na literatura, além de também ser estudada em nosso grupo.

6.5.2 - Procedimento experimental

Mediu-se o potencial de filmes LB depositados sobre ouro em função do número de camadas (1, 2, 3, 4 e 5 camadas) e do tempo durante um período total de 50 horas em intervalos irregulares, cuja maior concentração de medidas

registradas deu-se nas primeiras horas, pois é neste intervalo que as moléculas do filme tendem a se reorientar e a quantidade de água evaporada é maior. Foi feita uma varredura em toda área central (evitar efeito das bordas) de cada região com diferentes camadas para verificar a homogeneidade da deposição. Durante este período de medida o filme permaneceu sob as condições ambientes da sala limpa (22°C e umidade relativa do ar em torno de 65%). Vale destacar aqui que o procedimento para deposição dos filmes contendo números pares e ímpares de camadas sobre um mesmo substrato foge do procedimento convencional em que só se depositam números ímpares de camadas sobre um mesmo substrato hidrofílico. Neste último caso o substrato sai completamente da água ao final de cada camada depositada, enquanto que no primeiro caso a região que contém os números pares de camadas fica sempre imersa na subfase enquanto se depositam as camadas ímpares.

6.5.3 - Filmes de Langmuir

O potencial de superfície de filmes de Langmuir de ácido esteárico com cádmio na subfase (pH~6,0), formando o estearato de cádmio, e ácido esteárico com água ultrapura na subfase (pH~2,0) foi medido. O objetivo destas medidas era investigar o efeito do cádmio na monocamada e estimar a contribuição da dupla camada formada na interface da água em virtude da ionização da monocamada. Os valores são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Potencial de superfície de filmes de Langmuir (ΔV_L) e a contribuição da dupla camada φ_0 para o ácido esteárico em diferentes valores de pH.

MATERIAL	pH	ΔV_L (mV)	φ_0 (mV)
Ácido esteárico	~2,0	+380	0
Estearato de cádmio	~6,0	+120	-260

A diferença encontrada nos valores do potencial para os diferentes valores de pH ocorre porque com o pH da subfase em torno de 2, a monocamada não dissocia-se, de forma que a contribuição responsável pelo potencial da superfície decorre somente da contribuição dipolar das moléculas de ácido esteárico. Já no caso do pH em torno de 6,0 os grupos carboxílicos estão dissociados dos prótons [82], formando então uma dupla camada, a qual consiste de uma camada negativa formada por íons $-COO^-$ e uma camada positiva de cátions Cd^{+2}. A contribuição da dupla camada é negativa, provocando uma diminuição do potencial de superfície conforme o previsto pelo modelo de Demchack-Fort com o incremento da dupla camada de Gouy-Chapman [60, 68 e 69] (Figura 60) discutidos na seção 6.1.

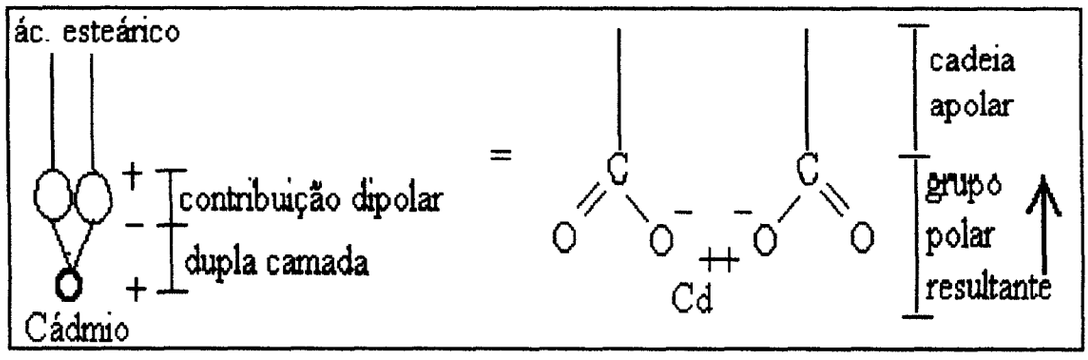


Figura 60: Estrutura da molécula de estearato de cádmio e as respectivas contribuições dipolares e da dupla camada para o potencial de superfície do filme LB

6.5.4 - Filmes LB

6.5.4.1 - V_{LB} para diferentes números de camadas

A Figura 61 apresenta os valores do potencial de superfície para diferentes números de camadas.

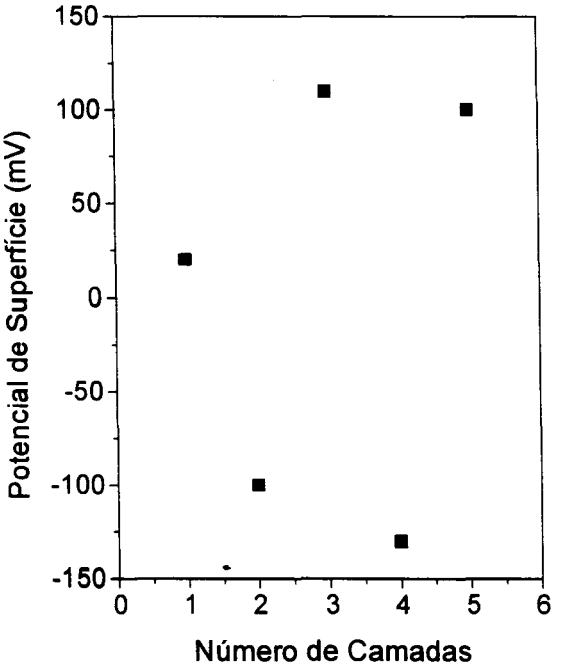


Figura 61: Potencial de superfície de filmes LB de estearato de cádmio para diferentes números de camadas depositadas (até 5).

Pode ser observado um $V_{LB}>0$, em torno de 100 a 120 mV, para camadas ímpares, exceto para a 1ª camada, e $V_{LB}<0$, em torno de (-100 a -120 mV), para camadas pares. A 1ª camada, não só nesta deposição, mas em outras com diferentes substâncias, tem apresentado uma deposição não muito uniforme, como atestado pelo valor de TR em torno 1,3, cuja causa provavelmente é a oxidação do substrato. Já as demais regiões apresentaram valores que variaram no máximo entre 10 e 20 mV para diferentes posições, indicando uma ótima uniformidade da deposição para 2, 3, 4 e 5 camadas. A

questão, portanto, deve ser centrada na alternância do sinal do potencial de superfície em relação a estas regiões.

Apenas a possibilidade de injeção de carga pelo substrato não poderia explicar tal alternância do potencial. Medidas de FTIR [42] e difração de raios-X [82] constataram que as moléculas de estearato de cádmio ficam perpendiculares à superfície do substrato nos filmes LB. Desta forma, considerando apenas os momentos de dipolo, era de se esperar que o potencial das regiões com número par de camadas fosse zero, pois os momentos das camadas depositadas durante a retirada do substrato se cancelariam com aqueles das camadas depositadas na imersão. Já nas regiões com número ímpar de camadas, o valor do potencial deveria ser aquele referente a uma única camada depositada, pois as demais se cancelariam. Esta aproximação pode ser visualizada na Figura 62.

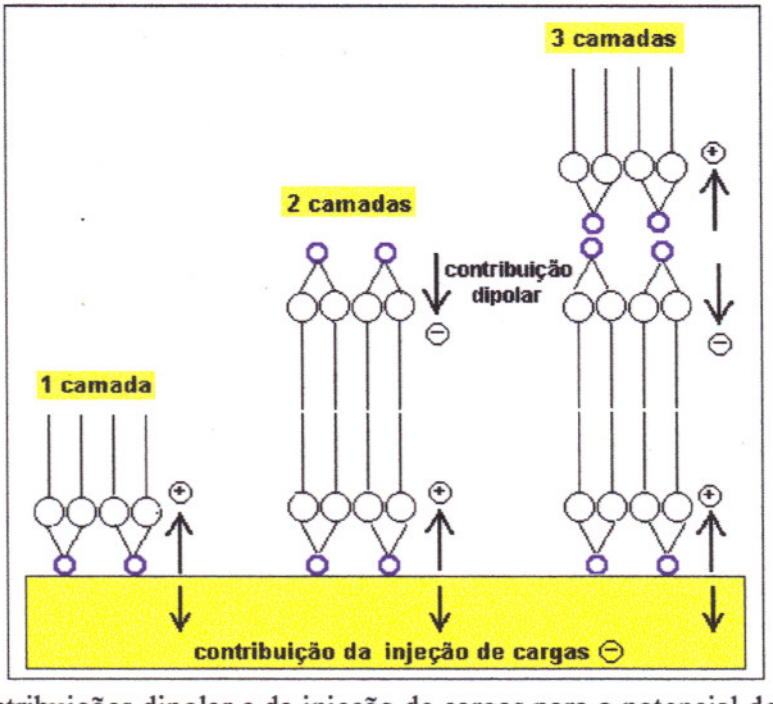


Figura 62: Contribuições dipolar e da injeção de cargas para o potencial do filme LB

No caso das regiões com número par de camadas o potencial não é nulo, mas sim negativo e em torno de -100 a -130 mV. Esta contribuição negativa deve ser oriunda da injeção de cargas do substrato. No caso das regiões com número ímpar de camadas, exceto na 1ª camada, as demais também apresentam um mesmo valor, porém este deve ser menor que o de uma única camada, caso não houvesse contribuição negativa do substrato. Este raciocínio foi utilizado no caso da inversão de sinal do potencial dos filmes LB de lignina de cana e de pinus. Os resultados obtidos com o estearato de cádmio, portanto, ratificam esta possibilidade combinada dos modelos de injeção de carga pelo substrato e da contribuição dos momentos de dipolo do filme LB.

6.5.4.2 - V_{LB} em função do tempo

A Figura 63 apresenta a variação do potencial de superfície, para as 5 regiões com diferentes números de camada, em função do tempo. Vale destacar que, apesar de não registrados e plotados, os valores do potencial foram acompanhados de forma relativamente contínua durante todo o período da medida, a qual estendia-se até cerca de 70-80 horas.

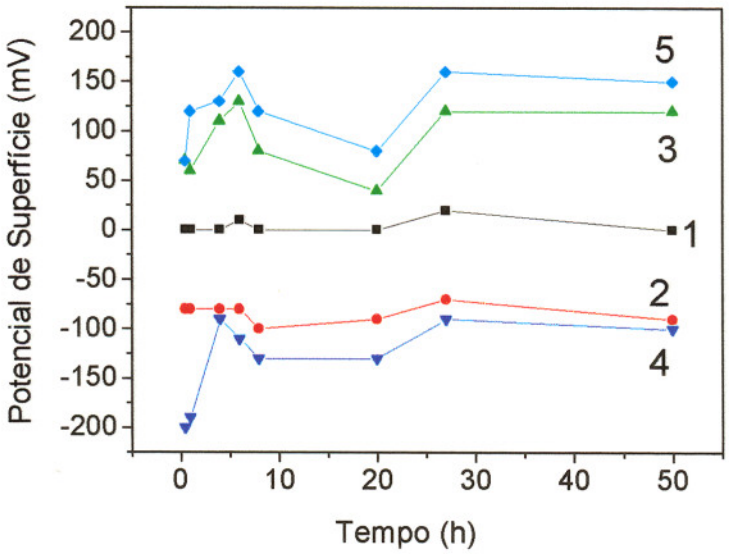


Figura 63: Potencial de superfície de filmes LB de estearato de cádmio em função do tempo para diferentes números de camadas depositadas (até 5) sobre o substrato.

É observada uma variação do potencial de superfície durante as primeiras horas após a deposição, o que se deve, basicamente, à quantidade de água presente no filme e que vai evaporando ao longo do tempo.

6.5.4.3 – Aprofundando o estudo de V_{LB}

Objetivando checar o comportamento do potencial para um número maior de camadas depositadas, foram fabricadas 2 amostras, uma com 6, 7, 8 e 9 camadas e a outra com 10, 11, 12 e 13 camadas. As Figuras 64 e 65 apresentam, respectivamente, os valores do potencial de superfície em função do número de camadas e a variação do potencial de superfície ao longo do tempo para algumas camadas.

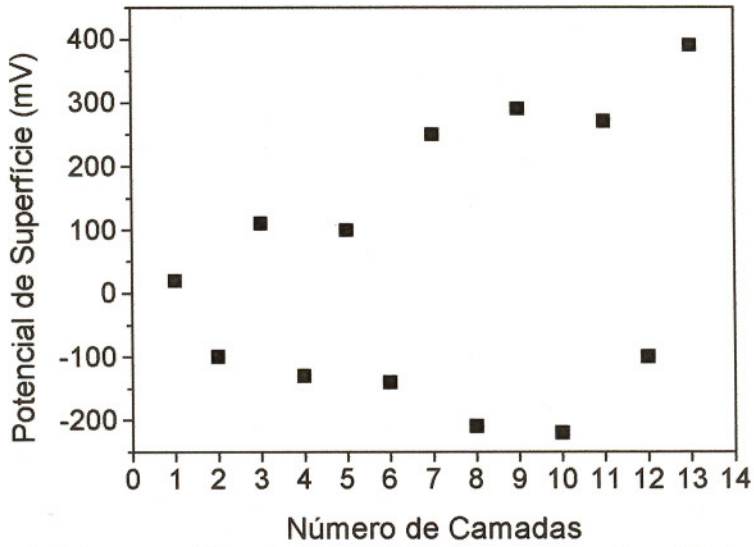


Figura 64: Potencial de superfície de filmes LB de estearato de cádmio para diferentes números de camadas depositadas (1 a 13).

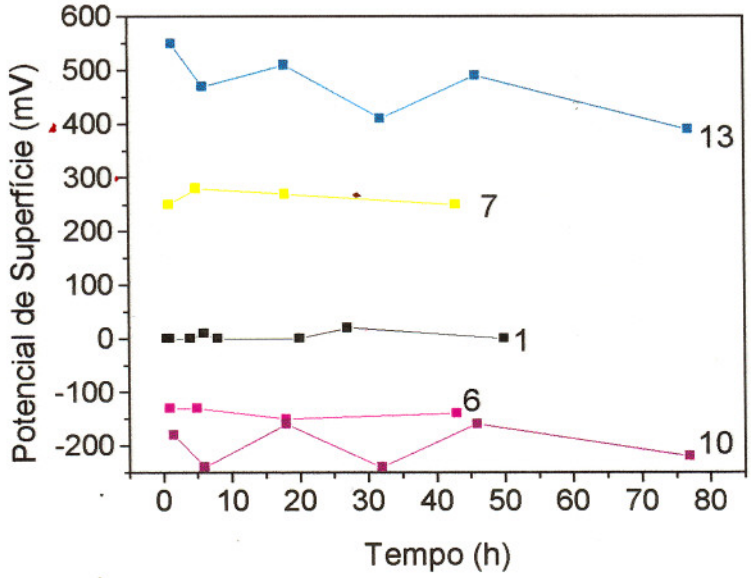


Figura 65: Potencial de superfície de filmes LB de estearato de cádmio em função do tempo para diferentes números de camadas depositadas (1, 6, 7, 10 e 13).

No caso da Figura 64 observa-se, além da inversão de sinais para as camadas pares (negativo) e ímpares (positivo), uma tendência de crescimento do potencial de superfície em função do aumento do número ímpar de camadas

depositadas e um decréscimo para o número par de camadas. Isto é diferente da tendência de saturação apresentada pelo potencial em um valor de 110±10 mV para o número ímpar de camadas quando foram depositadas 1, 2, 3, 4 e 5 camadas sobre o mesmo substrato (Figura 61). Buscando uma ratificação desta tendência de crescimento do potencial com o número ímpar de camadas foram depositados filmes somente com números ímpares de camadas sobre um mesmo substrato (3, 5, 7 e 9 camadas), como é mostrado na Figura 66.

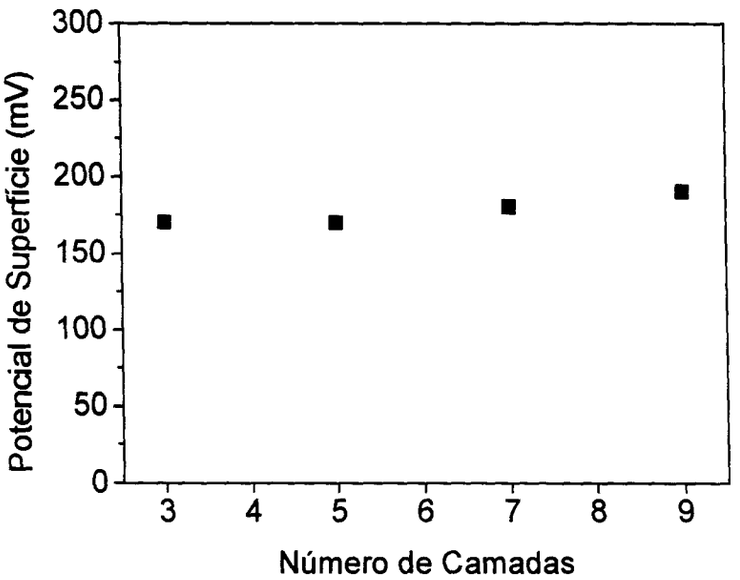


Figura 66: Potencial de superfície de filmes LB de estearato de cádmio para diferentes números de camadas ímpares depositadas.

Com a presença de camadas ímpares somente, a tendência de crescimento do potencial com o número ímpar de camadas não foi ratificada, ficando o potencial constante em torno de 180 mV para todas as camadas. Analisando esta discrepância nos resultados, duas hipóteses foram levantadas:

1. O potencial de superfície de uma determinada camada depende do número de camadas depositadas ao lado da camada em questão, pois no caso de se ter somente camadas ímpares sobre um mesmo substrato o potencial não varia com o número de camadas e no caso de camadas ímpares e pares sobre um mesmo substrato o potencial tende a aumentar com o número de camadas ímpares.
2. Esta variação do potencial pode originar-se da diferença no procedimento experimental adotado no caso da deposição de somente camadas ímpares sobre um mesmo substrato e no caso de se depositar camadas ímpares e pares no mesmo substrato. No primeiro caso, em todas as deposições o substrato é retirado completamente da água ao final da deposição de cada camada. Já no segundo, a parte do substrato que contém o número par de camadas fica sempre imersa na água enquanto se deposita o número ímpar de camadas. As regiões com diferentes números de camadas foram conseguidas variando-se os limites superiores e inferiores do substrato em relação à subfase. Por exemplo, para 1, 2, 3, 4 e 5 camadas sobre o mesmo substrato: a primeira camada foi depositada retirando-se 65 mm do substrato da subfase. Em seguida imergiu-se 52 mm do substrato na subfase, permanecendo então uma região de 13 mm com apenas 1 camada na extremidade superior da lâmina e 2 camadas nos 52 mm restantes. O substrato foi retirado novamente, porém até o limite de 39 mm, obtendo-se uma região com 2 camadas na extremidade inferior e 3 camadas nos 39 mm restantes. Continuando este procedimento obteve-se as regiões com 4 e 5

camadas. A Figura 67 contém a disposição das camadas sobre o substrato para somente camadas ímpares e no caso de camadas ímpares e pares.

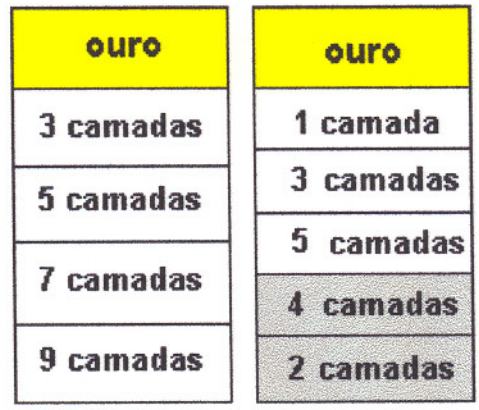


Figura 67: Disposição das camadas depositadas quando se fabricam filmes somente com camadas pares ou com camadas pares e ímpares.

Foi feita então a deposição sobre um mesmo substrato de somente números ímpares de camadas (5, 7 e 9 camadas), porém adotando um procedimento que deixasse sempre uma parte do substrato imersa na água. A primeira região a ser depositada foi a que contém 9 camadas. Em seguida, mantendo esta região imersa na subfase, depositaram-se 7 camadas. A região com 5 camadas foi depositada mantendo-se as regiões com 7 e 9 camadas imersas na subfase. Além disso, depositou-se sobre um outro substrato 14, 15, 16 e 23 camadas para verificar se existe uma saturação no caso de acréscimo do potencial com o número de camadas. O procedimento para esta deposição segue o que foi feito anteriormente, em que as regiões com números pares de camadas ficam imersas na subfase enquanto se finaliza a deposição das camadas ímpares.

Os resultados do potencial em função do número de camadas depositadas (até 23 camadas) são apresentados na Figura 68, indicando um

aumento do potencial de superfície para os números ímpares de camadas depositando-se em regiões distintas números pares e ímpares de camadas sobre o mesmo substrato.

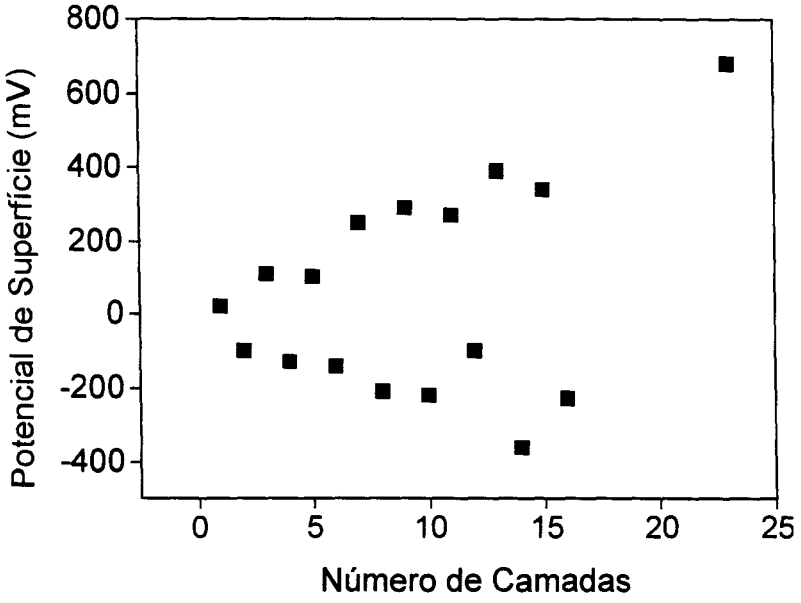


Figura 68: Potencial de superfície de filmes LB de estearato de cádmio para diferentes números de camadas depositadas (até 23).

Não se depositou um número maior de camadas em virtude de a transferência do filme de estearato de cádmio para o substrato de ouro tornar-se pobre e não uniforme a partir deste número de camadas. A possível saturação do potencial não foi encontrada para a deposição de camadas ímpares talvez porque o número de camadas não tenha sido suficiente adotando-se este procedimento (camadas ímpares e pares em um mesmo substrato). Portanto, o procedimento é determinante nestes valores de V_{LB}, uma vez que a saturação foi encontrada em resultados anteriores (Figura 66) para menos de 9 camadas depositadas quando se utilizou o procedimento usual (apenas camadas ímpares no mesmo substrato).

Esta saturação do potencial de superfície foi encontrada por Iwamoto et al entre 10 e 30 camadas de filmes LB de poliimida tratados termicamente [83], depositadas sobre diferentes substratos [76] e a diferentes temperaturas [84], mas uma comparação direta é dificultada uma vez que Iwamoto não detalha os procedimentos de deposição LB, i.e. se só camadas ímpares ou pares foram depositadas num mesmo substrato. Já a saturação do potencial de superfície para as camadas pares, em nosso caso, revela um cancelamento dos momentos de dipolo e a contribuição negativa do substrato de vidro recoberto com ouro evaporado, a qual pode ser estimada em um valor médio de cerca de -150 mV através da Figura 66. Esse resultado é razoável, pois verificou-se que filmes LB obtidos a partir de monocamadas não ionizadas possuem potencial de 100 a 200 mV inferior ao correspondente na monocamada, devido à contribuição negativa da interface substrato/filme [85]. Pode-se também estimar a diminuição da contribuição da dupla camada φ_0 após a transferência da monocamada da superfície da subfase (filme de Langmuir) para o substrato de ouro (filme LB). Vale destacar que essa contribuição no filme LB, φ_{LB}, passa a ser creditada à mudanças no momento de dipolo da cabeça hidrofílica em virtude da presença do íon de cádmio.

Sendo:

$$V_{LB} = \Delta V_L + \varphi_{LB} + V_{Au}$$

V_{LB} = +180 mV

ΔV_L = +380 mV

V_{Au} = -150 mV

Obtém-se:

$\varphi_{LB} = -50$ mV

Portanto, o filme LB pode ainda apresentar uma contribuição em virtude da presença do íon de cádmio, que altera o momento de dipolo da cabeça hidrofílica, de cerca de -50 mV, enquanto no filme de Langmuir tal contribuição era em torno de -260 mV. Uma possibilidade para a diminuição deste valor seria a maior aproximação entre os íons (+) do filme e os contra-íons (-) provenientes da subfase no caso dos filmes LB.

A Tabela 15 apresenta os valores do potencial de superfície para a amostra com 5, 7 e 9 camadas, sendo que as regiões com 7 e 9 camadas imersas na subfase durante a deposição da região com 5 camadas. A disposição do número de camadas na Tabela 15 é a mesma que na amostra.

Tabela 15 - V_{LB} (StCd puro) para diferentes números de camadas depositadas

NÚMERO DE CAMADAS	V_{LB} (mV) (7 e 9 imersas na subfase)
5	+ 130
7	- 60
9	-60

Os resultados da Tabela 15 confirmam que das duas hipóteses levantadas sobre a mudança do potencial de superfície, o procedimento experimental para a deposição dos diferentes números de camadas em determinadas regiões da amostra interfere no valor do potencial de superfície do filme LB. Além de não se observar uma constância no valor do potencial para os diferentes números de camadas quando se depositam somente

camadas ímpares, verifica-se uma inversão no sinal do potencial para aquelas regiões que ficaram submersas na subfase durante a fabricação das demais camadas. Este é um comportamento que vinha sendo observado para o caso das camadas pares, destacando que o procedimento para deposição nestes dois casos é o mesmo.

Após esta constatação, imergiu-se por 4 horas as amostras com 14, 15, 16 e 23 camadas e 5, 7 e 9 camadas em uma subfase idêntica à utilizada durante a deposição dos filmes e os novos valores do potencial são mostrados nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16 - V_{LB} (StCd puro) para diferentes números de camadas depositadas

NÚMERO DE CAMADAS	V_{LB} (mV) (filme imerso 4h na subfase)
15	- 250
23	+ 250
16	- 230
14	- 360

Tabela 17 - V_{LB} (StCd puro) para diferentes números de camadas depositadas

NÚMERO DE CAMADAS	V_{LB} (mV) (filme imerso 4h na subfase)
5	- 170
7	- 180
9	- 140

Pode-se observar uma inversão de todos os sinais positivos do potencial, exceto para 23 camadas (porém ele apresenta uma queda de 680 p/ 250 mV), sendo que os potenciais negativos ficaram ainda menores. Em termos qualitativos pode-se especular que manter um número ímpar de camadas

imerso na subfase é uma condição desfavorável, pois a cadeia alifática (hidrofóbica) da última camada depositada fica em contato direto com a água. Isto deve induzir um giro nesta última camada (180º) de forma que a cabeça polar (hidrofílica) fique em contato com a água [37] ou mesmo o desprendimento de uma camada. O filme ficaria então em uma configuração mais estável semelhante àquela quando se deposita um número par de camadas, o que torna o potencial nulo pelo cancelamento dos dipolos das moléculas, destacando-se a contribuição negativa do substrato.

Com o intuito de verificar esta possível movimentação das moléculas de estearato de cádmio quando um número ímpar de camadas é imerso na subfase, fabricaram-se filmes LB mistos de estearato de cádmio com polianilina contendo em um caso 20% de estearato de cádmio e em outro caso 80%. A escolha de um filme misto de estearato de cádmio com um outro material complexo deu-se pela razão de que moléculas mais complexas teriam menor mobilidade (no sentido de não poder se rearranjar) no filme LB, diminuindo também a mobilidade das moléculas do próprio estearato (Figura 69).

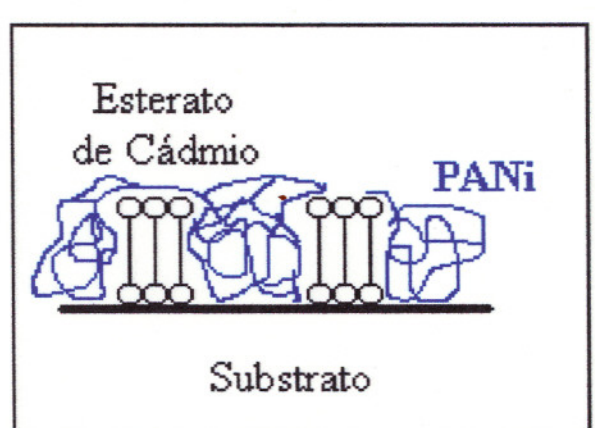


Figura 69: Moléculas de PANi entre os domínios de estearato de cádmio diminuem a mobilidade das moléculas de estearato.

A polianilina foi escolhida porque um trabalho paralelo já vinha sendo feito com tais moléculas. Diferentes porcentagens de polianilina foram empregadas uma vez que se espera que um filme com maior quantidade de moléculas complexas proporcionaria uma menor mobilidade para as moléculas de estearato de cádmio, diminuindo a variação do potencial de superfície quando o LB fosse imerso na subfase. Os valores de potencial encontrados para estes filmes são apresentados nas Tabelas 18 e 19 e confirmam as hipóteses levantadas.

Tabela 18 – V_{LB} (20% StCd) para diferentes números de camadas depositadas

NÚMERO DE CAMADAS	V_{LB} (mV) (6 e 8 imersas na subfase)	V_{LB} (mV) (imerso 4h na subfase)
7	+ 230	+ 210
9	+ 220	+ 220
8	+ 210	+ 200
6	+ 210	+ 190

Tabela 19 – V_{LB} (80% StCd) para diferentes números de camadas depositadas

NÚMERO DE CAMADAS	V_{LB} (mV) (6 e 8 imersas na subfase)	V_{LB} (mV) (imerso 4h na subfase)
7	+ 190	+ 120
9	+ 210	+ 150
8	+ 160	+ 120
6	+ 120	+ 70

A Tabela 19 mostra uma queda maior no potencial quando se imerge o filme na água, enquanto que pela Tabela 18 observa-se que esta queda no potencial é pequena. Portanto, as moléculas de estearato de cádmio ficam "presas" em meio às moléculas de PANi e não podem se reorientar.

6.6 – Polianilina dopada e não dopada.

Filmes de Langmuir e filmes LB de polianilina dopada e não dopada foram fabricados com o objetivo de verificar o efeito da dopagem no potencial de superfície. Os filmes LB foram fabricados sobre substrato de vidro recobertos com ouro a partir do espalhamento de solução de polianilina em ácido canforssulfônico e clorofórmio sobre água ultrapura (pH=6,0) ou sobre uma solução aquosa contendo ácido clorídrico (pH=2,0). Os filmes possuíam 6, 7, 8 e 9 camadas depositadas sobre o mesmo substrato. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 20 abaixo.

Tabela 20: Valores de V_{LB} e ΔV_L para filmes de PANi dopada e não dopada

	PANi não dopada	PANi dopada
ΔV_L (mV)	+350 a +400	+400 a +500
V_{LB} (mV)	+200 a +250	+300 a +340

No caso de uma comparação entre os filmes LB, observa-se que os filmes de PANi dopada têm um potencial maior que os filmes de PANi não dopada. Estudos recentes de UV-vis indicaram que a polianilina é protonada quando uma subfase ácida é empregada na fabricação de um filme LB [86], contrastando com o filme LB originário de uma monocamada formada sobre uma subfase neutra [87]. O potencial de superfície de uma monocamada, ΔV_L, de PANi dopada sobre uma subfase ácida é ligeiramente maior que para a PANi não dopada muito provavelmente por causa da contribuição positiva da dupla camada formada no caso da PANi dopada [88]. A contribuição dos

momentos de dipolo também deve ser considerada uma vez que sabe-se que a dopagem afeta a conformação das cadeias [89], podendo gerar diferentes contribuições dos momentos de dipolo. Comparando-se os valores do potencial dos filmes de Langmuir de PANi dopada e não dopada entre si, pode-se estimar uma contribuição da dupla camada φ_0 para o filme de PANi dopada que pode variar entre 0 e +150 mV.

Quando transferido para o substrato sólido, o filme LB geralmente apresenta um potencial de superfície, V_{LB}, menor que o potencial para a monocamada, ΔV_L. Pressupondo que a monocamada não sofra uma reorganização significativa ao ser transferida do substrato para a subfase, pode-se esperar três fatores que provoquem uma mudança no potencial de superfície:

i) Diminuição da contribuição positiva do que era a dupla camada φ_0 no do filme de Langmuir dopado e passa a ser a contribuição φ_{LB} creditada à mudanças no momento de dipolo das moléculas de PANi em virtude da presença do contra-íon cloreto – Figura 70;

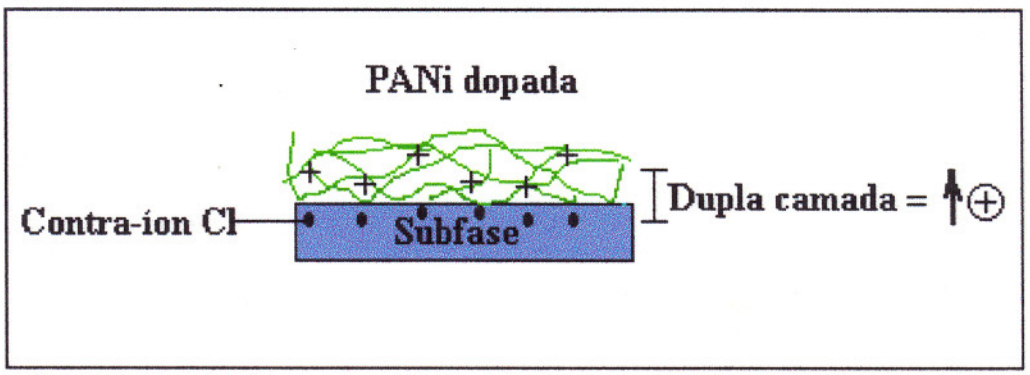


Figura 70: Contribuição positiva para o potencial de superfície do filme LB da dupla camada formada pelas cadeias de PANi dopada e os contra-íons (cloreto) da subfase. Esta dupla camada forma-se com o filme ainda sobre subfase, porém quando fabrica-se o filme LB os contra-íons cloreto provocam uma alteração no momento de dipolo das moléculas.

ii) Surgimento de uma contribuição positiva em virtude da indução de carga negativa no substrato no caso do filme LB dopado – Figura 71;

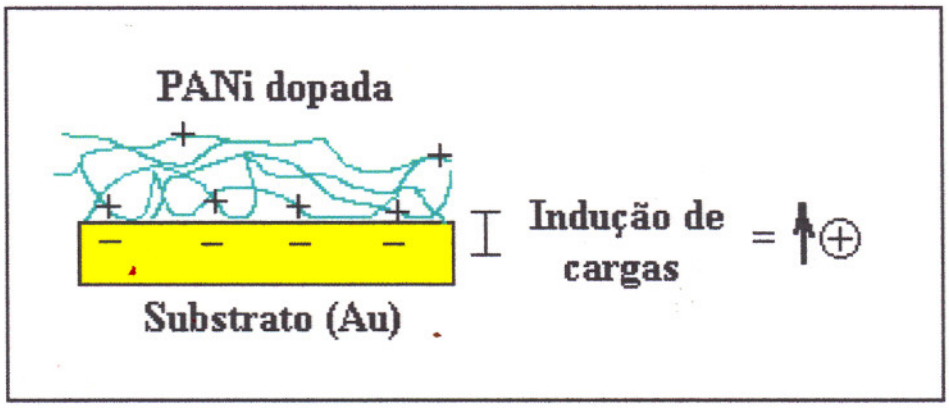


Figura 71: Contribuição positiva para o potencial de superfície do filme LB devida à indução de cargas na superfície do substrato pelas cadeias da PANi dopada.

iii) Surgimento de uma contribuição negativa em virtude da injeção de cargas do substrato para o filme LB, tanto dopado como não dopado (diferença na função trabalho entre o substrato e o filme) Figura 72.

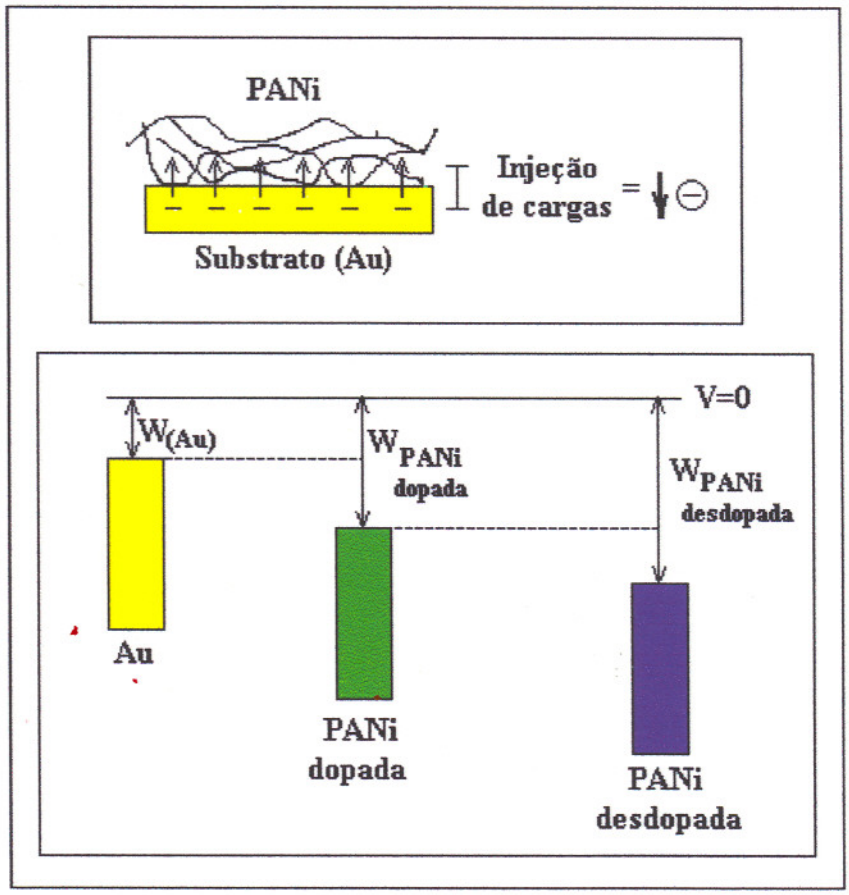


Figura 72: Diferentes contribuições negativas (injeção de carga do substrato) para o potencial de superfície dos filmes LB de PANi dopada e não dopada em virtude das diferentes funções trabalho que elas possuem em relação ao substrato de ouro.

A injeção de cargas (iii) é responsável pela diminuição do V_{LB} quando comparado com ΔV_L da respectiva monocamada de filmes não ionizados [31] e está entre -100 e -200 mV. No caso dos filmes de PANi não dopada, V_{LB} é menor que ΔV_L também em cerca de -100 a -200 mV e isto só pode

ser atribuído à injeção de carga do substrato para o filme. Esta diferença entre V_{LB} e ΔV_L para os filmes de PANi dopada também ocorre e é estimada em torno de -50 a -200 mV, porém neste caso os três mecanismos que contribuem para o potencial de superfície do filme LB devem estar presentes, sendo que os fatores (i) e (iii) devem superar a contribuição positiva da carga induzida formada na superfície do substrato, fator (ii).

No caso do potencial dos filmes LB de PANi dopada e não dopada, o maior valor de V_{LB} para os filmes LB dopados pode ser atribuído à contribuição positiva φ_{LB}, fator (i), e à contribuição positiva devida à indução de cargas negativas no substrato, fator (ii), sendo que estas duas contribuições só ocorrem no caso do filme dopado (carregado). Uma terceira possibilidade diz respeito ao fator (iii), no qual a contribuição negativa devida à injeção de carga do substrato pode ser diferente no caso dos filmes dopado e não dopado. A diferença entre as funções trabalho do ouro e do filme LB dopado (condutor) deve ser menor que no caso do ouro com o filme LB não dopado (isolante). Como esta diferença na função trabalho é proporcional à diferença de potencial que surge na interface filme/substrato, a injeção de carga do ouro para o filme não dopado deve ser mais eficiente, proporcionando uma maior contribuição negativa neste caso.

Capítulo VII

Conclusões

O efeito do solvente na estabilidade dos filmes de Langmuir de lignina de cana-de-açúcar foi estudado dissolvendo-se a lignina em 3 tipos de solventes: THF, DMA e THF/clorofórmio. Observou-se que o THF, que tem um grau de solubilidade na água intermediário entre o DMA (altamente solúvel) e o clorofórmio (imiscível), é o solvente que produz a monocamada de lignina mais estável, sendo também o único dentre os três que possibilita a deposição de filmes LB de lignina pura. Os espectros experimentais de elipsometria revelaram uma independência da espessura por camada dos filmes LB em relação à massa molar e ao tipo de filme, sendo que a modelagem teórica convergiu para um valor em torno de 60 Å por camada. O mesmo ocorreu para o índice de refração (n), porém o valor de n próximo de 1 pode indicar algum problema na modelagem dos dados. Isto também pode estar ocorrendo no caso da variação da espessura com a velocidade de compressão da monocamada. Já o coeficiente de extinção variou diferentemente para os filmes centro-simétricos (tipo Y) e não centro-simétricos (tipos X e Z). A modelagem teórica apontou um valor em torno de 0,01 para estes e 0,04 para aqueles. Isto é uma evidência de que os filmes tipo Y de lignina apresentam uma estrutura diferenciada (centro-simétrica) em relação aos filmes tipos X e Z, de forma a proporcionar uma maior interação com a luz.

As imagens de AFM obtidas pelo modo não contato de filmes LB de lignina pura depositada sobre vidro revelaram buracos na superfície do filme LB de ligninas de cana. Não se observou nenhuma evidência que denotasse a presença de regiões estruturalmente bem organizadas na superfície do filme. Vale ressaltar ainda que nenhuma proporcionalidade entre a rugosidade em função do número de camadas depositadas foi constatada. Já as imagens de AFM obtidas no modo contato intermitente de filmes LB de lignina pura, estearato de cádmio puro e filmes mistos de lignina/estearato de cádmio sobre mica, revelaram que os filmes puros têm uma superfície de baixa rugosidade, a qual aumenta para os filmes mistos e, neste caso ainda, ela aumenta com o número de camadas depositadas. A superfície dos filmes LB de lignina pura apresenta algumas protuberâncias, os mistos contêm domínios distintos formados ou por lignina ou por estearato de cádmio e os de estearato puro não apresentam formações específicas. Observou-se ainda que os filmes LB de lignina pura depositados sobre mica apresentam uma rugosidade cerca de 4 vezes menor que os filmes LB de lignina pura depositados sobre vidro.

Filmes LB mistos de estearato de cádmio com lignina de cana de açúcar foram fabricados com taxa de transferência (TR) próxima de 1; tendo sido caracterizados por medidas de FTIR, UV-visível, potencial de superfície, difração de raios-X e AFM. O espectro de FTIR mostrou que a lignina é transferida para o substrato junto com as moléculas de estearato de cádmio. Segundo o espectro de UV-visível esta transferência se dá de maneira

uniforme até cerca de 20 camadas, ou seja, quantidades iguais de filme são depositadas em cada camada. O potencial de superfície mostrou que a deposição se dá de maneira bastante uniforme sobre a superfície do substrato, pelo menos no nível macroscópico. A difração de raios-X indicou a presença de domínios separados de estearato de cádmio no filme LB e que dependendo do tempo entre o final da compressão da monocamada e o início da deposição pode-se obter estruturas diferentes quanto ao posicionamento da lignina entre as moléculas de estearato de cádmio. A presença de domínios separados também foi observada nas imagens de AFM.

O estudo de filmes de Langmuir de ligninas extraídas de diferentes fontes e usando diferentes métodos de extração indicaram tanto similaridades quanto diferenças no comportamento das monocamadas destas ligninas. Os valores de área molecular média e área crítica encontrados nas isotermas de pressão e potencial de superfície dependem do método de extração. Ligninas com maior massa molar apresentam maior área por molécula e, exceto para a lignina de cana, esta área por molécula é cerca da metade do valor da área crítica, um resultado também encontrado para as moléculas tipicamente anfifílicas. O valor de área por molécula para a lignina de cana (1600 g/mol) é cerca de três vezes o valor da área crítica, sendo também a única a apresentar uma queda do potencial de superfície na fase condensada do filme, além de revelar o menor valor de potencial dentre as 4 ligninas. Isto indica que estas moléculas apresentam uma estruturação

bem diferenciada em relação às demais durante a compressão do filme. A relativa baixa estabilidade encontrada para a monocamada sobre a subfase é possivelmente originada da reorganização molecular na interface ar/água.

Além dos tópicos específicos de filmes de ligninas, cujas conclusões foram apresentadas nos parágrafos anteriores, dois outros aspectos foram abordados. Um "mínimo" observado nas isotermas π-A durante a descompressão do filme de Langmuir de lignina de cana-de-açúcar, que é atribuído a um artefato experimental, e o estudo do potencial de superfície de filmes LB. O mínimo se deve a efeitos mecânicos a que o sensor de pressão fica submetido. Ele depende da velocidade de descompressão da monocamada no modo de compressão simétrica, inexistindo para baixas velocidades, e da posição do sensor em relação às barreiras no modo de compressão unidirecional, inexistindo para o sensor perpendicular à barreira.

Com relação ao potencial de superfície, mostrou-se que a contribuição dipolar em filmes LB de ligninas de cana-de-açúcar é pequena, não conseguindo superar a contribuição negativa da interface filme/substrato, o que torna negativo o potencial de superfície destes filmes. Isto não ocorre com as ligninas de pinus, cujo potencial também é positivo para filmes LB. Para as ligninas de cana, os potenciais de superfície praticamente não dependem do tipo de filme depositado (X, Y ou Z). No caso da deposição de lignina de cana sobre alumínio pode-se estimar em (-400 mV) a contribuição do substrato. A explicação para estes efeitos deixa claro que não só a injeção de carga é

importante fator para o potencial de filmes LB como também o é a contribuição dos momentos de dipolo do filme.

O estudo do potencial de superfície de filmes LB de estearato de cádmio revelou um valor crescente em relação ao número de camadas ímpares depositadas (até 23 camadas, ao menos) adotando-se o procedimento de camadas ímpares e pares num mesmo substrato. Isto mostra que o procedimento experimental de fabricação dos filmes LB de estearato de cádmio influencia o valor do potencial quando este processo envolve a permanência de uma parte do substrato sempre imersa na subfase. No caso das camadas ímpares imersas na subfase, o contato direto da cadeia hidrofóbica com a subfase é uma condição metaestável, o que pode provocar uma rotação de 180° na molécula ou o desprendimento da última camada, deixando a cabeça hidrofílica da molécula em contato com a água. Quando artefatos experimentais, como o rearranjo da camada exterior de estearato de cádmio, são evitados, observa-se que filmes LB com número ímpar de camadas têm potencial positivo, enquanto aqueles com número par de camadas têm potencial negativo. Nestes últimos há cancelamento da contribuição dipolar, por simetria, restando apenas a contribuição negativa da interface substrato/filme, que é de aproximadamente (-150mV) para o estearato de cádmio puro em ouro. Utilizando filmes mistos de estearato e polianilina esta influência diminui com a diminuição da quantidade de estearato no filme, uma vez que esta molécula passa a ter menos liberdade para se movimentar e a contribuição da polianilina torna-se significativa.

Já os filmes de polianilina pura, dopada e desdopada, apresentam menor potencial de superfície para os filmes LB em relação aos filmes de Langmuir, o que se deve basicamente à contribuição negativa da injeção de cargas do substrato. Para os filmes LB, a polianilina dopada tem um maior potencial de superfície, pois provavelmente a injeção de cargas do substrato é menor em virtude da menor diferença entre a função trabalho da PANi dopada em relação ao substrato de ouro. Uma maior contribuição positiva dos momentos de dipolo da PANi dopada também não deve ser descartada, uma vez que a dopagem altera a conformação das cadeias poliméricas do filme. Uma constatação final foi a de que a variação do potencial em função do tempo é mais intensa nas primeiras horas após a deposição em virtude, basicamente, da evaporação de água retida no filme.

De um modo geral, este trabalho de doutorado contribuiu para o estudo das ligninas na medida em que obteve informações tais como valores médios das áreas das moléculas, possibilidade de se fabricar filmes LB homogêneos de ligninas e a estimativa da espessura destas monocamadas, além do comportamento semelhante quanto a pressão e o potencial de superfície de diferentes ligninas, apesar da biodiversidade deste material. A estrutura conformacional obtida por modelagem molecular para a lignina e a compatibilidade com os resultados experimentais fortalecem a geometria proposta. Com relação ao potencial de superfície, a necessidade de se utilizar as contribuições dipolares, bem com as contribuições da interface com o substrato, é relevante, sobretudo para a física básica.

Referências

1. O.N. Oliveira Jr., D.M. Taylor; Ciência Hoje; 12; 67 (1990).
2. O.N. Oliveira Jr, C.J.L. Constantino, D.T. Balogh, A.A.S. Curvelo, Cellulose Chemistry and Technology, 28, 541 (1994).
3. A. Riul Jr., tese de doutorado defendida junto ao IFSC/USP (1998).
4. D.A. Znamensky, R.G. Yusupov, B.V. Mislavsky, Thin Solid Films, 219 (1-2), 215 (1992).
5. T. Ostergard, A.J. Pal, H. Stubb, Thin Solid Films, 329, 712 (1998).
6. M. Iwamoto, X. Xu, Thin Solid Films, 284-285, 936 (1996).
7. V.V. Egorov, Thin Solid Films, 284-285, 932 (1996).
8. A. Cavalli, G. Borissevith, M. Tabak, O.N. Oliveira Jr., Thin Solid Films, 284, 73 (1996).
9. A. Dhanabalan, D.T. Balogh, C.R. Mendonça, A. Riul Jr., C.J.L. Constantino, J.A. Giacometti, S.C. Zilio, O.N. Oliveira Jr., Langmuir, 14 (13), 3614 (1998).
10. A. Cavalli, tese de doutorado defendida junto ao IFSC/USP (1997)
11. O.N. Oliveira Jr.; tese de doutorado defendida junto à Universidade de Wales; Bangor; Reino Unido (1990).
12. A. Cavalli, dissertação de mestrado defendida junto ao IFQSC/USP (1993).
13. Manual de Instrumentação da Cuba KSV 5000.
14. M.G. Ferri, *Fisiologia Vegetal*, vol. 1, 2ª edição, editora Pedagógica e Universitária Ltda, São Paulo (1985).
15. K. Esau, *Anatomia das Plantas com Sementes*, 12ª reimpressão, editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo (1993).
16. A.A.S. Curvelo, *Composição química da biomassa vegetal*, relatório interno (1993).
17. D. Fengel & G. Wegener; *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*; Walter de Gruyter; Berlin-New York (1984).

18. A.J. Kerr and D.A.I. Goring; Cellulose Chemistry and Technology; 9; 563 (1975).
19. W. Glasser and S.S. Kelley, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, (ed.) H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger and G. Menges, Wiley, New York, vol 8, 795 (1987).
20. D.N.-S. Hon, Second Symposium on Natural Polymers and Composites, ISNaPol, 21, Atibaia, SP, Brasil (1998).
21. M. Funaoka e M. Maeda, Second Symposium on Natural Polymers and Composites, ISNaPol, 87, Atibaia, SP, Brasil (1998).
22. J. Hänggi, Second Symposium on Natural Polymers and Composites, ISNaPol, 309, Atibaia, SP, Brasil (1998).
23. A.A.S. Curvelo; tese defendida junto ao IFQSC/USP para obtenção do título de Livre Docente (1992).
24. K.V. Sarkanen, C.H. Ludwig, *Lignins, ocurrence, formation, structure and reactions*, John Wiley & Sons (1971).
25. C. Schuerch, ibid., 74, 5061 (1952) apud K.V. Sarkanen, C.H. Ludwig, *Lignins, ocurrence, formation, structure and reactions*, John Wiley & Sons (1971).
26. D.T. Balogh, A.A.S. Curvelo and R.A.M.C. de Groote, Holzforschung, 46 (4), 343 (1992).
27. V.R. Botaro, A.A.S. Curvelo, R.A.M.C. de Groote, Third Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components, 4, 195 (1993).
28. M.G.S. Cruz; monografia apresentada para o exame de qualificação de doutorado junto ao IQSC/USP (1994).
29. Dr$_a$. M.R. Pereira - Comunicação Pessoal.
30. P. Luner, U. Kempf, Tappi, 53 (11), 2069 (1970).
31. C.J.L. Constantino, L.P. Juliani, V.R. Botaro, D.T. Balogh, M.R. Pereira, E.A. Ticianelli, A.A.S. Curvelo and O.N. Oliveira Jr., Thin Solid Films 284-285, 191 (1996).

32. Viscoelasticity of Biomaterials, Chapter 25, Internal Motions of Lignin, A Molecular Dynamics Study, T. Elder, School of Foresty, Alabama Agricultural Experiment Station, Auburn University, AL 36849.
33. C.J.L. Constantino, dissertação de mestrado apresentada ao IFSC/USP (1995).
34. A.M. Gonçalves da Silva, E.J.M. Filipe, J.M.R. d'Óliveira, J.M.G. Martinho, Langmuir, 12, 6547 (1996).
35. C.J.L. Constantino, A. Dhanabalan, A.A.S. Curvelo and O.N. Oliveira Jr., Thin Solid Films, 329, 47 (1998).
36. A. Dhanabalan, D.T. Balogh, A. Riul Jr., J.A. Giacometti and O.N. Oliveira Jr., Thin Solid Films, 323, 257 (1998).
37. G. Roberts, (ed.) *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York (1990).
38. J.P. McKelvey and H. Grotch, Física 2, *Mecânica dos Fluidos*, Ed. Harbra (1979).
39. J.H. Cheung and M.F. Rubner, Thin Solid Films, 244, 990 (1994).
40. A. Dhanabalan, S.S. Talwar, S. Major, Material Sci. & Engg, C3, 235 (1995).
41. R.M. Silverstein, G.C. Bassler and T.C. Morril, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th edtion, John Wiley & Sons, Inc, New York (1991).
42. M.C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films – An Introduction*, Cambridge University Press, Cambridge (1996).
43. S.Y. Lin and C.W. Dence (eds.), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin (1992).
44. P.S.P. Hermann, M.A.P. da Silva, R. Bernardes Fº, A.E. Job, L.A. Colnago, J.E. Frommer, L.H.C. Mattoso, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 4, 27 (1997).
45. G. Binning, C.F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Let, 56 (9), 930 (1986)
46. Operating Instruction Manual – Digital Instruments.

47. P. Sawunyama, L. Jiang, A. Fujishima, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. B, 101 (51), 11000 (1997).
48. Ali-Adib, P. Hodge, R.H. Tredgold, M. Wooley, A.J. Pidduck, Thin Solid Films, 242, 157 (1994).
49. Viswanathan, D.K. Schwartz, J. Garnaes, J.A.N. Zasadzinski, Langmuir, 8, 1603 (1992).
50. G. Agarwal, R.S. Phadke, Thin Solid Films, 327-329, 9 (1998).
51. S.M. Shevchenko, Y.S. Yu, L.G. Akim, G.W. Bailey, Holzforschung, 52 (2), 149 (1998).
52. S.M. Shevchenko, G.W. Bailey, Y.S. Yu, L.G. Akim, Tappi Journal, 79 (3), 227 (1996).
53. A.P. Karmanov, V.N. Fillipov, T.V. Moskvicheva, Wood Chemistry, 1-3, 123 (1993) apud S.M. Shevchenko, G.W. Bailey, Y.S. Yu, L.G. Akim, Tappi Journal, 79 (3), 227 (1996).
54. S.N. Magonov, V. Elings and M.H. Whangbo, Surface Sci., 375, L385 (1997).
55. K. Suga, Y. Iwamoto, H. Shibata, N. Yamada, M. Fujihira, Thin Solid Films, 327-329, 837 (1998).
56. D.K. Schwartz, Surface Sci. rep. 27, 241 (1997).
57. G.S. Blackman, C.M. Mate and M.R. Philpott, Vacuum, 41, 1283 (1990)
58. Manual de Instrumentação da Trek Incorporated.
59. M. Iwamoto, A. Fukuda, E. Itoh, J. Appl. Phys., 75, 1607 (1994).
60. D.M. Taylor, O.N. Oliveira Jr., H. Morgan, Chem. Phys. Lett., 151, 147 (1989).
61. A.M. Gonçalves da Silva, A.L. Simoes Gamboa and J.M.G. Martinho, submitted to *Langmuir.*
62. D.V. Evtugin, and A. Gandini, *Acta Polymer* , 47, 344 (1996).
63. A.M. Barros – Comunicação pessoal.
64. G.F. Bayes, PhD thesis, University of Wales, Bangor, UK (1995).
65. M.K. Bernett, N.L. Jarvis, W.A. Zisman, J. Phys. Chem., 68, 3520 (1964).
66. H.W. Fox, J. Am. Chem. Soc., 61, 1058 (1957).

67. A. Frumkin, M. Gerovids, J. Chem. Phys., 4, 624 (1936).
68. R.J. Demchak and T.J. Fort; J. Colloid and Interface Science; 46; 191 (1974).
69. O.N. Oliveira Jr., D. M. Taylor, T.J. Lewis, S. Salvagno, C.J.M. Stirling, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 85, 1009 (1989).
70. V. Vogel, D. Möbius, J. Coll. Interf. Sci., 126, 408 (1988).
71. R.H. Tredgold, G.W. Smith, J. Phys. D., 14, L193 (1981).
72. R. Jones, R.H. Tredgold, A. Hoorfar, Thin Solid Films, 123, 307 (1985)
73. G.M. Sessler, J. Appl. Phys., 43 (2), 405 (1972).
74. G.M. sessler, J.E./ West, D.A. Berkeley, G. Morgenstern, Phys. Rev. Let., 38 (7), 368 (1977).
75. M. Iwamoto, A. Fukuda, E. Itoh, J. Appl. Phys., 75 (3), 1607 (1994).
76. E. Itoh and M. Iwamoto, Appl. Phys. Lett., 68 (19), 2714 (1996).
77. M. Iwamoto, A. Fukuda, E. Itoh, Thin Solid Films, 243, 476 (1994).
78. M. Iwamoto, T. Kubota, Syntetic Metals, 71, 1981 (1995).
79. R.H. Tredgold; G.W. Smith; Thin Solid Films; 99; 215 (1983).
80. R. Williams, *Física dos isolantes*, Departamento de Física, Escola de Engenharia de São Carlos (1971).
81. R.H. Tredgold, R. Jones, IEE Proc., 128 (6), 201 (1981).
82. M.R. Buhaenko, M.J. Grundy, R.M. Richardson, S.J. Roser, Thin Solid Films, 159, 253 (1988).
83. M. Iwamoto, Y. Yoneda and A. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys., 31, 3671 (1992).
84. E. Itoh and M. Iwamoto, J. Appl. Phys., 81 (4), 1790 (1997).
85. C. Bonardi; dissertação de Mestrado apresentada junto ao IFSC/USP (1995).
86. A. Riul Jr., L.H.C. Mattoso, G.D. Telles, P.S.P. Herrmann, L.A. Colnago, N.A. Parizotto, V. Baranauskas, R.M. Faria and O.N. Oliveira Jr., Thin Solid Films, 177, 284-285 (1996).
87. A. Dhanabalan, A. Riul Jr., O.N. Oliveira Jr., Supramolecular Sci., 5, 75 (1998).

88. S.V. Mello, A. Riul Jr., L.H.C. Mattoso, R.M. Faria and O.N. Oliveira Jr., Synth. Met., 84, 773 (1997).

89. A. Dhanabalan, A. Riul Jr., D. Gonçalves and O.N. Oliveira Jr., Thin Solid Films, 329, 60 (1998).