

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT DE
LIGNINAS

Carlos José Leopoldo Constantino

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física de São
Carlos para a obtenção do título
de Mestre em Ciências (Física
Aplicada)

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior

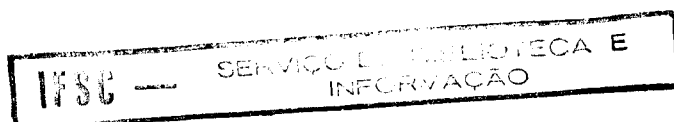
USP / IFSC / SBI



8-2-00111

São Carlos

1995





IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

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

Fone (016) 272-6222
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de CARLOS JOSÉ LEOPOLDO CONSTANTINO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 21 DE DEZEMBRO DE 1995.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior

Prof. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira

Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Chu, com o qual pude manter uma relação informal e de grande amizade ao longo destes quase cinco anos, da Iniciação Científica ao Mestrado, além de me oferecer todo o suporte e incentivo para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos Níbio, Bertho e Ademir e às secretárias Yvoninha e Rosângela pela paciência, atenção e presteza.

Aos colegas do grupo, particularmente ao Aílton, Totó, Cláudia, Sarita e Déxter, com os quais "dividi" as Cubas e troquei muitas idéias. Sem falar na Laura que, trabalhando junto, muito tem me ajudado na fabricação dos filmes de lignina.

Ao Prof. Aprígio, à Débora e ao Vagner pelo fornecimento das ligninas e de informações relevantes ao meu trabalho e ao Prof. Ticianelli e à Márcia pela execução e discussão das medidas de elipsometria.

Aos meus pais e meus irmãos que sempre estiveram junto comigo, principalmente quando tive vontade de chutar tudo para o alto e desistir.

Ao pessoal da "República" (Gu, Nato, Cova, Cesinha, Mau, Mané, Serjão, Tchepão, Déo e Saulo Ramos) que, além de companheiros de festa, são grandes AMIGOS. Neste time jamais poderia deixar de escalar o Fábio, Cléber e Luisão, sempre titulares nas vitórias e, principalmente, nas derrotas.

À CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro.

Resumo

Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) foram fabricados a partir de ligninas de bagaço de cana-de-açúcar e da *Pinus caribaea hondurensis*, extraídas via processo organossolve. Obteve-se nove tipos de lignina de pinus, sendo que cada uma foi extraída com um solvente diferente, e seis tipos de lignina de cana, as quais passaram por um fracionamento, diminuindo sua polidispersividade. Os filmes de Langmuir foram fabricados sobre subfases de água ultrapura e caracterizados por medidas de pressão e potencial de superfície. Em todos os casos constatou-se a formação de agregados não monomoleculares quando o filme é comprimido além do ponto de colapso, o que é notado pela grande histerese na isoterma pressão-área. Para ligninas de baixa massa molecular, estruturas estáveis não monomoleculares são formadas antes do colapso. No caso das ligninas menos polidispersas (cana), a massa molecular aumenta linearmente com a área molecular média da lignina. Monocamadas das ligninas de pinus e cana puderam ser transferidas para substratos de vidro, constituindo-se nos primeiros filmes de Langmuir-Blodgett destes materiais. Através do monitoramento da velocidade de imersão e retirada do substrato da subfase pode-se fabricar diferentes tipos de filmes LB, os quais podem ser do tipo Y com a deposição ocorrendo na imersão e retirada do substrato e também dos tipos X e Z se a deposição ocorre preferencialmente na imersão ou retirada do substrato, respectivamente. Os filmes LB foram caracterizados por medidas do potencial de superfície e elipsometria. O potencial de superfície para os filmes de pinus são positivos, enquanto que para os filmes de cana são negativos. Esta inversão de sinal foi surpreendente, pois para as monocamadas os valores de potencial são sempre positivos, tanto para as ligninas de cana como para as de pinus, embora sejam maiores no caso da pinus. A razão para esta inversão é uma contribuição negativa da interface filme/substrato que suplanta a contribuição positiva dos dipolos do filme de lignina de cana. Os dados elipsométricos revelaram que a lignina apresenta um arranjo tridimensional, com muitos espaços vazios e uma espessura em torno de 60 Å por camada.

Abstract

Langmuir monolayers and Langmuir-Blodgett (LB) films were fabricated from lignins extracted from *Pinus caribaea hondurensis* and sugar cane bagasse using the organosolv process. Nine types of Pinus lignins were obtained by employing different solvents. The lignins of sugar cane bagasse were extracted using only one solvent but the material was fractioned into six fractions according to the molecular sizes. The resulting lignins were then less polydisperse than the Pinus lignins. Langmuir monolayers were spread onto ultrapure water subphases and characterized by surface pressure and surface potential measurements. In all cases, non-monomolecular aggregates are formed when the monolayer is compressed beyond the collapse pressure which is denoted by large hysteresis in pressure-area isotherms. For the low molecular weight lignins, stable multilayer structures are formed even before collapse. In the less polydisperse bagasse lignins, the average area per molecule increases linearly with the molecular weight. Monolayers from both Pinus and bagasse lignins could be transferred onto glass substrates, thus forming the first ever reported Langmuir-Blodgett (LB) films of these materials. By controlling the dipping speed one can build-up different types of LB film which can be Y-type with deposition occurring in both upstrokes and downstrokes and also Z or X-type if transfer occurs only in the upstrokes or downstrokes, respectively. The deposited LB films were characterized by surface potential and ellipsometric measurements. The surface potential of Pinus films is positive whereas that of bagasse lignins is negative. This sign inversion was surprising since the monolayer surface potentials were always positive for all materials, even though they were higher for the Pinus lignins. The reason for the inversion is the negative contribution of the film/substrate interface which surpasses the small, positive contribution from the dipole moments in the bagasse lignins. The ellipsometric data showed that the lignin molecules assume a three-dimensional arrangement, even within a single layer. The LB film appears to be a highly porous structure, with a thickness of 60 Å per layer.

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Modelo de uma molécula anfipática e as 3 fases de compressão até a formação do filme de Langmuir	05
Figura 1.2 - Cuba de Langmuir	06
Figura 1.3 - Formação de filmes LB	12
Figura 1.4 - Tipos de filmes LB	12
Figura 2.1 - Modelo de uma molécula de lignina da <i>Pinus taeda</i> proposto por Glasser	15
Figura 3.1 - Sensor de Wilhelmy em contato com a subfase	30
Figura 3.2 - Método de medida do potencial de superfície	31
Figura 3.3 - Circuito básico do método da corrente nula	31
Figura 4.1 - Esquema do filme colapsado	57
Figura 5.1 - Fração do modelo de lignina proposto por Glasser e submetido a uma simulação	77
Figura 5.2 - Estrutura molecular obtida via simulação	77

Índice de Tabelas

Tabela 4.1 - Valores de áreas obtidos para as ligninas acetiladas de pinus e suas massas moleculares	45
Tabela 4.2 - Valores de áreas obtidos para as ligninas não acetiladas de pinus, suas massas moleculares e polidispersividades.....	46
Tabela 4.3 - Valores de potencial de superfície e área crítica obtidos para as ligninas acetiladas de pinus	51
Tabela 4.4 - Valores de potencial de superfície e área crítica obtidos para as ligninas não acetiladas de pinus	52
Tabela 4.5 - Valores de μ_{A1}/μ_{A2} para ligninas de pinus	58
Tabela 4.6 - Valores de áreas obtidos para as ligninas de cana, suas massas moleculares e polidispersividades	61
Tabela 4.7 - Valores de potencial de superfície e área crítica obtidos para as ligninas de cana	64
Tabela 5.1 - Valores de espessura de filmes LB para as ligninas de cana e pinus	73

Tabela 5.2 - Valores de potencial de superfície de filmes LB para
as ligninas de cana e pinus78

Índice de Gráficos

Gráfico 4.1 - isoterma $\pi \times A$ para o ácido araquídico	38
Gráfico 4.2 - isoterma $\pi \times A$ para a lignina yellow poplar (dependência com o volume de solução para grandes volumes)	40
Gráfico 4.3 - isoterma $\pi \times A$ para a lignina yellow poplar (independência com a velocidade de compressão)	41
Gráfico 4.4 - isoterma $\pi \times A$ para a lignina não acetilada extraída com 1-butanol (ponto de colapso)	43
Gráfico 4.5 - isoterma $\pi \times A$ para a lignina não acetilada extraída com 1-butanol (2 compressões sucessivas)	48
Gráfico 4.6 - isoterma $\pi \times A$ para a lignina acetilada extraída com etanol (3 compressões sucessivas)	48
Gráfico 4.7 - isoterma $\pi \times A$ para a lignina não acetilada extraída com THF (2 compressões sucessivas)	48
Gráfico 4.8 - isoterma $\pi \times A$ para a lignina acetilada extraída com metanol (3 compressões sucessivas)	48

Gráfico 4.9 - isoterma $\Delta V \times A$ para as ligninas acetilada e não acetilada extraídas com clorofórmio	54
Gráfico 4.10 - isoterma $\Delta V \times A$ para a lignina acetilada extraída com etanol (2 compressões sucessivas)	54
Gráfico 4.11 - isoterma $\Delta V \times A$ para a lignina não acetilada extraída com dioxano (2 compressões sucessivas)	54
Gráfico 4.12 - isoterma $\Delta V \times A$ para a lignina acetilada extraída com 1-butanol	54
Gráfico 4.13 - $A_{Ei} \times M_N$ para ligninas acetiladas de pinus	59
Gráfico 4.14 - $A_{Ei} \times M_N$ para ligninas não acetiladas de pinus	59
Gráfico 4.15 - isoterma $\pi \times A$ para a lignina de cana com massa molecular 3006 g/mol	62
Gráfico 4.16 - isoterma $\pi \times A$ para a lignina de cana com massa molecular 2769 g/mol	62
Gráfico 4.17 - isoterma $\pi \times A$ para a lignina de cana com massa molecular 1600 g/mol	62
Gráfico 4.18 - isoterma $\pi \times A$ para a lignina de cana com massa molecular 1180 g/mol	62

Gráfico 4.19 - isoterma $\Delta V \times A$ para a lignina de cana com massa molecular 3006 g/mol	66
Gráfico 4.20 - isoterma $\Delta V \times A$ para a lignina de cana com massa molecular 1600 g/mol	66
Gráfico 4.21 - isoterma $\Delta V \times A$ para a lignina de cana com massa molecular 534 g/mol	66
Gráfico 4.22 - $A_C \times M_N$ para ligninas de cana	67
Gráfico 4.23 - $A_{E1} \times M_N$ para ligninas de cana	68
Gráfico 5.1 - (n) e (k) em função de λ	74

Índice

Apresentação	01
Capítulo I - Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)	03
1.1 - Contexto histórico	03
1.2 - Fabricação dos filmes de Langmuir	04
1.3 - Instrumentação	05
1.4 - Filmes LB	07
1.5 - Aplicação de filmes LB	07
1.6 - Filmes LB de ligninas	09
1.7 - Fabricação de filmes LB	09
1.8 - Tipos de deposição de filmes LB	10
Capítulo II - Ligninas	13
2.1 - A lignina nos vegetais	13
2.2 - Aplicação das ligninas	16
2.3 - Extração das ligninas	16
2.4 - Massa molecular das ligninas	18
2.5 - Classificação das ligninas	19
Capítulo III - Procedimento experimental e Métodos de caracterização ...	21
3.1 - Procedimento experimental	21
3.1.1 - Obtenção das ligninas	21
3.1.2 - Cuba de Langmuir	23

3.1.3 - Sala limpa	23
3.1.4 - Sistema de purificação da água	24
3.1.5 - Formação dos filmes de Langmuir	25
3.1.6 - Formação dos filmes LB	27
3.2 - Caracterização dos filmes de Langmuir de ligninas	28
3.2.1 - Pressão de superfície (π)	29
3.2.2 - Potencial de superfície (ΔV)	30
3.3 - Caracterização de filmes LB de ligninas	33
3.3.1 - Potencial de superfície	33
3.3.2 - Elipsometria	34

Capítulo IV - Resultados e Discussão - Filmes de Langmuir de Ligninas.. 37

4.1 - Medidas preliminares	37
4.1.1 - Aferição dos aparelhos	37
4.1.2 - Dependência da área molecular média de lignina com o volume de solução	38
4.1.3 - Independência da área molecular média de lignina com a velocidade de compressão do filme	41
4.2 - Lignina extraída da <i>Pinus caribaea hondurensis</i>	42
4.2.1 - Medidas de Pressão de superfície (π)	42
4.2.2 - Medidas de Potencial de superfície (ΔV)	50
4.2.3 - Dependência com a massa molecular	59
4.3 - Lignina extraída de bagaço de cana-de-açúcar	60
4.3.1 - Medidas de Pressão de superfície (π)	60
4.3.2 - Medidas de Potencial de superfície (ΔV)	63
4.3.3 - Dependência com a massa molecular	68

Capítulo V - Caracterização de filmes LB de ligninas	70
5.1 - Deposição de filmes LB	70
5.2 - Medidas de Elipsometria dos Filmes LB.....	72
5.3 - Medidas de Potencial de superfície dos Filmes LB	78
Capítulo VI - Conclusão	81
6.1 - Conclusões	81
6.2 - Trabalhos futuros	82
Referências	84

Apresentação

O Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" iniciou há cerca de quatro anos um projeto para a fabricação e caracterização de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) de ligninas. A idéia era obter informações em nível molecular, uma vez que a estrutura e possíveis arranjos bi ou tridimensionais das ligninas ainda não são conhecidos, porém são de grande importância para a sua aplicação e extração. A utilização de uma técnica com controle molecular como a Langmuir-Blodgett parecia promissora. A primeira tarefa consistiu na verificação da formação de monocamadas (filmes de Langmuir) estáveis na superfície da água para ligninas extraídas da *Pinus caribaea hondurensis*. Tais filmes foram caracterizados por medidas de pressão e potencial de superfície. Estes estudos foram estendidos para ligninas extraídas do bagaço de cana-de-açúcar e pela primeira vez foram depositados filmes LB de ligninas. Os filmes LB foram caracterizados por medidas de potencial de superfície e elipsometria. Os resultados a serem apresentados se constituem numa primeira exploração das ligninas em nível molecular. Embora algumas conclusões - como o arranjo tridimensional das moléculas - já possam ser obtidas, este trabalho de mestrado representa o primeiro passo no caminho para a descoberta das formas estruturais das ligninas.

No capítulo I é feita uma introdução à técnica utilizada na fabricação de filmes de Langmuir e filmes LB, bem como suas

aplicações. O capítulo II trata de forma básica das ligninas, suas características estruturais, como são obtidas e classificadas, além de sua importância como um constituinte dos vegetais. Já o capítulo III apresenta os procedimentos experimentais para a obtenção das ligninas, fabricação dos filmes e suas caracterizações, enquanto os capítulos IV e V referem-se, respectivamente, aos resultados e discussões dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). Finalizando, o capítulo VI traz as conclusões e planos de trabalhos futuros.

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 deste 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 deu 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 para as chamadas moléculas anfipáticas ou anfifílicas (Figura 1.1) [1], 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 depositada sobre uma superfície líquida ultrapura com uma micropipeta, espalhando-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. Três fases distintas caracterizam a compressão do filme: fase gasosa, na qual as moléculas não interagem entre si; fase líquido-expandida, 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 1.1) [2]. Se o filme for comprimido além deste ponto, as moléculas podem agrupar-se desordenadamente umas sobre as outras provocando o colapso do filme ou fazê-la de

modo mais organizado estruturando-se em multicamadas, dependendo do tipo da molécula.

Este arranjo regular das moléculas orientadas sobre a subfase é característico de compostos simples, como no caso do ácido araquídico, que será discutido no capítulo IV. Nos materiais com moléculas maiores e mais complexas, nem sempre as três fases podem ser identificadas de maneira bem distinta, como é o caso dos filmes de lignina apresentados nessa dissertação.

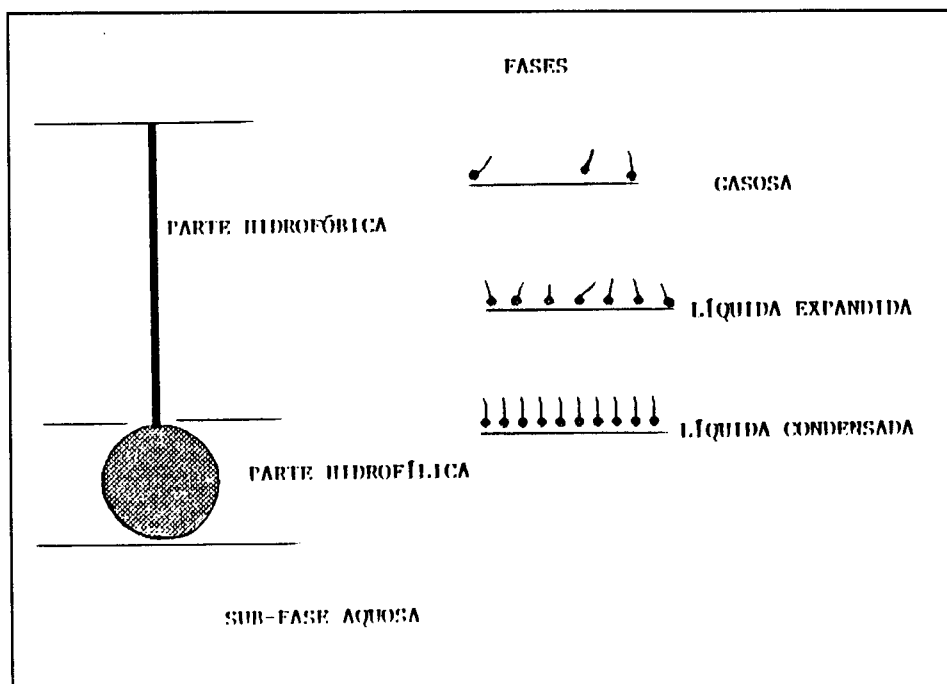


Figura 1.1 - Modelo de uma molécula anfipática e as 3 fases de compressão até a formação do filme de Langmuir

1.3 - Instrumentação

Na fabricação de filmes finos utiliza-se um sistema

experimental conhecido como Cuba de Langmuir (Figura 1.2) [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 motor empregado na deposição do filme sobre um substrato sólido. Este trabalho deve ser realizado em uma sala limpa, a temperatura constante, com a pressão no interior da sala maior que a atmosférica e os pesquisadores usando roupas especiais para evitar a contaminação do ambiente.

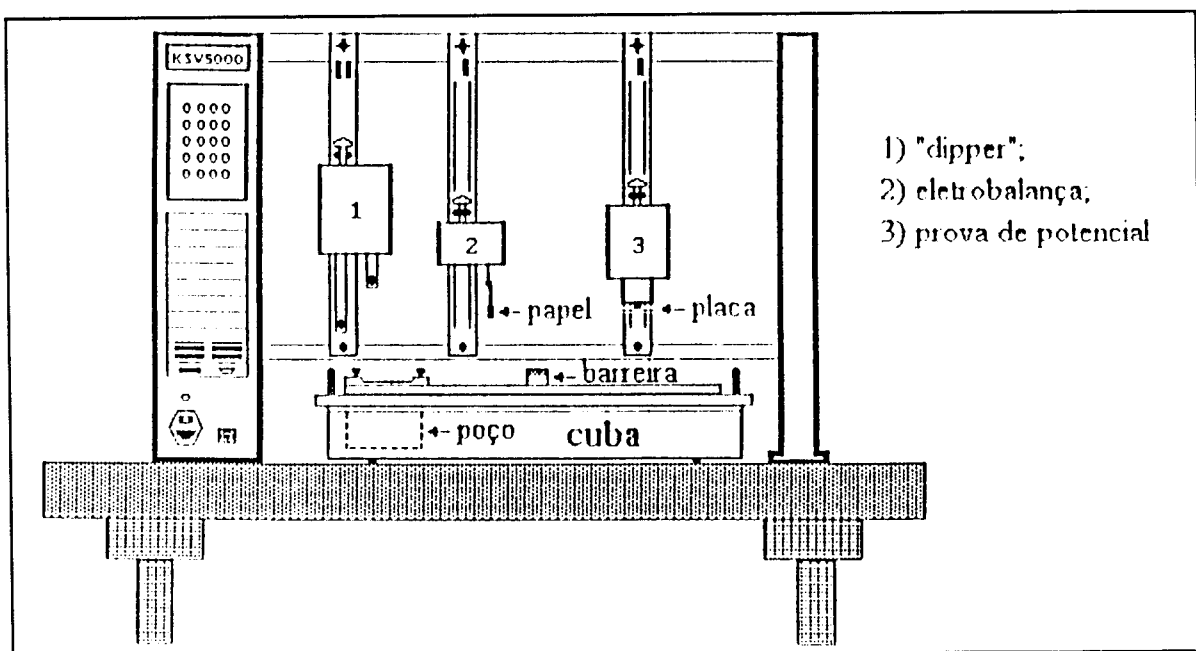


Figura 1.2 - Cuba de Langmuir

1.4 - Filmes LB

A partir de 1930 a técnica de fabricação de filmes de Langmuir foi aperfeiçoada por sua assistente, 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, transistores e circuitos impressos já é uma realidade, embora não se tenha notícia de aplicação comercial. A aplicação dos filmes LB em componentes eletrônicos, 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. 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.

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. 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.

1.6 - Filmes LB de ligninas

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.

1.7 - Fabricação de filmes LB

O aparato experimental utilizado na fabricação de filmes LB é o mesmo que para os filmes de Langmuir, ou seja, a Cuba 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, 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 três parâmetros que vão sendo registrados na tela do computador acoplado à cuba durante o experimento [3]:

- pressão de superfície da monocamada: deve-se manter constante ao longo de toda deposição (12 a 18 mN/m), o que faz com que as barreiras movam-se automaticamente para manter a monocamada condensada durante a transferência de filme para o substrato;

- razão de transferência TR (do inglês "transfer ratio"): é a relação entre a área de filme depositado e a área do substrato imerso em um certo intervalo de tempo, logo deve manter-se próxima de um;

- razão de transferência acumulada: é a relação entre a área percorrida pelas barreiras durante a deposição da monocamada (para manter a pressão de compressão constante) e a área do substrato utilizada nesta deposição e, portanto, também deve manter-se próxima de um.

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.

1.8 - 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. Este método tem a desvantagem de

não se saber quanto de filme foi depositado. 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 (Figura 1.3). 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 1.4). 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.

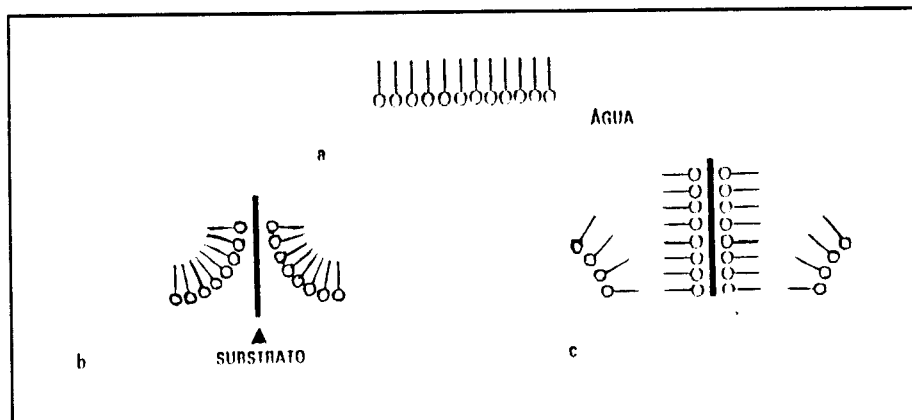


Figura 1.3 - Formação de filmes LB
 (a) - filme de Langmuir
 (b) - retirada do substrato
 (c) - imersão do substrato

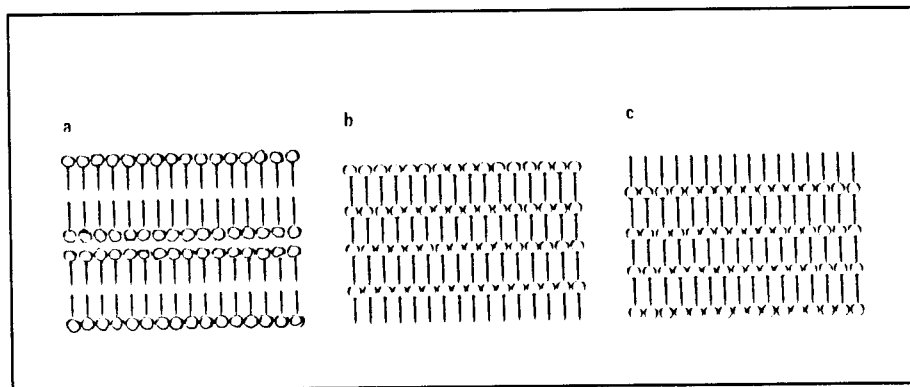


Figura 1.4 - Tipos de filmes LB
 (a) - filme tipo Y
 (b) - filme tipo Z
 (c) - filme tipo X

CAPÍTULO II

LIGNINAS

2.1 - A lignina nos vegetais

As macromoléculas presentes nos tecidos vegetais 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 [4].

A lignina é uma substância amorfa, localizando-se preferencialmente na região entre as células (lamela média), fazendo uma junção mecânica entre elas, e na parede secundária das células vegetais. Neste último caso, a lignina aumenta a rigidez das paredes celulares contribuindo para o transporte de água à medida que diminui a permeabilidade dos vasos condutores do xilema. A lignina apresenta ainda uma composição estrutural bastante heterogênea [4], 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.

A Figura 2.1 ilustra um modelo de molécula de lignina de madeira mole (*Pinus taeda*), contendo 94 anéis benzênicos e massa molecular superior a 17000 g/mol, proposto por W. G. Glasser [5]. Estes modelos são desenvolvidos a partir de análise elementar, determinação da quantidade de açúcar e cinzas, espectroscopia 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.

A região destacada na Figura 2.1 representa uma fração da molécula de lignina, a qual foi submetida a uma modelagem, via minimização de energia [6], para se determinar o arranjo que teria esta fração da molécula. Tais resultados serão comentados no capítulo V.

Goring [7] postulou um modelo no qual a lignina existente na lamela média é 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 é, segundo Goring [7], 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 [5]

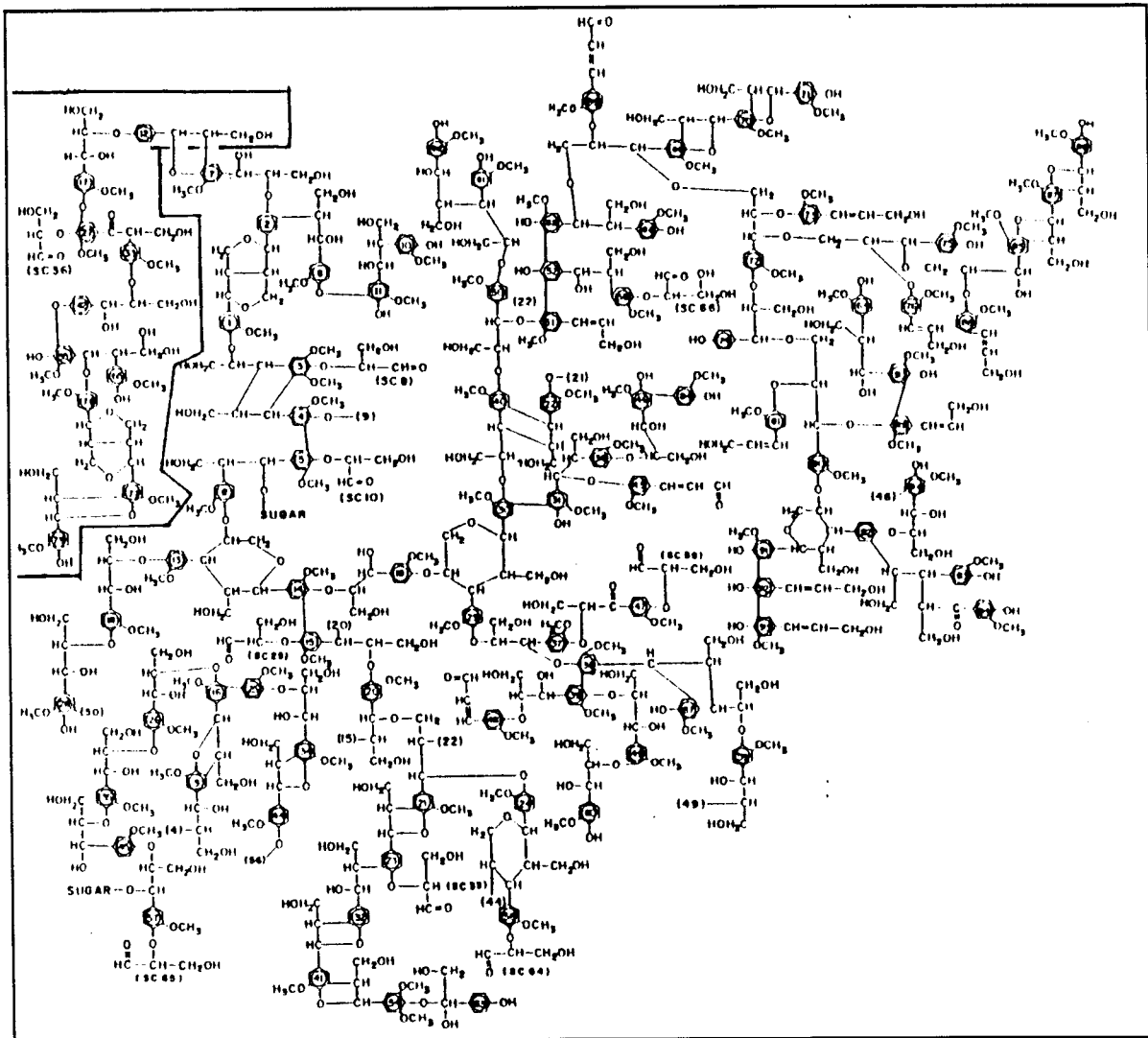


Figura 2.1 - Modelo de molécula de lignina de madeira mole (*Pinus taeda*) proposto por W. G. Glasser

2.2 - Aplicação das ligninas

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, que normalmente é derivado do petróleo, mas também de outros derivados utilizados como insumos nas indústrias químicas. 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 [4]. 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 [4]. 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.

2.3 - Extração das ligninas

Os processos de extração 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 [8].

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 organosolve 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.

2.4 - Massa molecular das ligninas

No isolamento da lignina dos tecidos vegetais há uma redução da massa molecular em virtude da quebra de ligações químicas. A diferença em suas massas moleculares se deve aos diferentes processos de extração utilizados, do tipo de matéria-prima e do método de determinação [8]. Tais valores correspondem a valores médios, uma vez que a lignina apresenta alta polidispersividade, a qual relaciona-se com as diferentes cadeias moleculares que compõem a lignina e suas massas moleculares, indicando uma banda larga na curva de distribuição de massas moleculares. Assim como nas demais macromoléculas, a massa molecular das ligninas é determinada tanto pela ponderação em número quanto em massa das moléculas que as compõem. Neste caso é denominada de massa molecular em peso (M_w) e naquele de massa molecular em número (M_n). A relação M_w/M_n é uma medida da polidispersividade dos materiais.

As principais técnicas para se determinar a massa molecular de macromoléculas, ligninas em particular, são a de medida de viscosidade, espalhamento de luz, osmometria de membrana, tonometria, ultracentrifugação e cromatografia de exclusão estérica, a qual é a mais apropriada na verificação da distribuição de massas moleculares, embora não apresente valores absolutos [8].

2.5 - Classificação das ligninas

As espécies vegetais possuem diferentes quantidades de ligninas [8]. 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 [8]:

- Ligninas de coníferas: contêm praticamente só unidades guaiacila e, conseqüentemente, são as mais homogêneas;

- Ligninas de folhosas: 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 espectroscópicas e nos produtos do fracionamento seletivo das ligninas.

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 - Procedimento Experimental

3.1.1 - Obtenção das ligninas

Foram utilizadas ligninas extraídas da *Pinus caribaea hondurensis* e de bagaço de cana de açúcar, todas elas fornecidas pelo Grupo do Professor Antônio A. S. Curvelo do Instituto de Química de São Carlos, USP. Uma breve descrição dos processos empregados na extração é apresentada a seguir.

As ligninas de bagaço de cana foram isoladas utilizando-se o processo acetossolve, um tipo particular de processo organossolve, e fracionadas via cromatografia de permeação em gel (GPC) [9]. Neste processo, o bagaço de cana é lavado em água, sob agitação mecânica, visando a remoção de sais inorgânicos e resíduos de açúcar. Em seguida, as fibras lavadas são peneiradas e submetidas a uma mistura cicloexano/etanol, v/v, para remover extratos solúveis em solventes orgânicos. As fibras são então secas a uma pressão inferior à pressão atmosférica e guardadas num recipiente com baixa umidade relativa do ar. Estas fibras são submetidas em

bateladas ao processo acetossolve (93% ácido acético, 6,8% água e 0,2% ácido clorídrico) em um reator Pyrex por 3 horas, sob pressão de 700 mmHg e 108°C (temperatura de ebulição). Após filtração, a celulose remanescente é lavada com 93% de ácido acético, o licor negro evaporado e a lignina precipitada. Esta lignina é então lavada com água destilada e colocada em um dessecador, sendo, posteriormente, fracionada por dissolução em metanol. Desta dissolução obtém-se uma solução e um sólido, o qual é retirado por filtração, enquanto que a solução em metanol é evaporada. Desta evaporação obtém-se uma lignina que é dissolvida em uma mistura dioxano/água (9:1 v/v), fracionada em uma coluna de permeação gel e seis frações são coletadas para a determinação da massa molecular via cromatografia por exclusão de tamanho (HPSEC), as quais são mostradas na tabela 4.E (capítulo IV).

Para a extração da lignina da *Pinus caribaea hondurensis* via processo organossolve utiliza-se serragem pré-extraída e nove solventes orgânicos (acetona, clorofórmio, tetrahydrofurano, 1,4-dioxano, 1-butanol, 2-butanol, 1-propanol, etanol e metanol), para os quais obtém-se nove tipos de ligninas, uma para cada tipo de solvente [10]. As massas moleculares foram determinadas via HPSEC e são mostradas na tabela 4.B (capítulo IV). Posteriormente, para aumentar a hidrofobicidade destas ligninas e facilitar a fabricação dos filmes de Langmuir, foi feita uma acetilação em solução de anidrido acético/piridina (1:1) [11]. As massas moleculares destas ligninas foram determinadas somando-se a quantidade de grupos acetila introduzida em cada uma das nove ligninas [12]. As massas

moleculares são mostradas na tabela 4.A (capítulo IV).

3.1.2 - Cuba de Langmuir

Utilizou-se uma Cuba de Langmuir KSV 5000 feita de Teflon que, por ser hidrofóbico, facilita a limpeza, uma vez que são utilizadas subfases aquosas. Outra vantagem é a possibilidade de se trabalhar com solventes orgânicos, além do fato do Teflon não permitir a existência de microirregularidades em sua superfície, onde poderiam se acumular impurezas, comprometendo a qualidade da subfase e dos filmes formados. As barreiras que compõem a cuba também são feitas de Teflon.

3.1.3 - Sala Limpa

A cuba encontra-se no interior de uma sala limpa de classe 10000 com um sistema de ventilação e purificação do ar produzido pela Veco. Este sistema também mantém a pressão no interior da sala em 46 mmHg acima da pressão atmosférica, evitando a entrada de partículas em suspensão do exterior. A entrada na sala limpa é precedida por uma série de medidas a fim de se minimizar o grau de contaminação. Pesquisadores usam luvas de borracha do tipo cirúrgicas, as quais são em seguida lavadas com detergentes bioesterilizantes fabricados pela Glicolabor. Retiram-se os

calçados e passa-se para uma ante-sala onde são colocados uma máscara cirúrgica, um jaleco comprido que se estende até a região dos joelhos e são de mangas compridas, um capuz e um par de botas cano longo. Todo este material é fabricado de poliéster com fibras muito próximas para evitar que partículas desprendidas do corpo do pesquisador contaminem a sala. Uma vez que uma pessoa libera cerca de 10^5 partículas por segundo [13] e mais as impurezas presentes no ambiente, todos os procedimentos citados devem ser realizados meticulosamente, pois a perda do controle de impurezas no interior da sala pode afetar de maneira drástica o arranjo das monocamadas produzidas.

3.1.4 - Sistema de purificação da água

A água utilizada na técnica LB passa por uma purificação iniciada por um sistema Milli RO10 e em seguida por um Milli Q Plus, ambos produzidos pela Millipore. O Milli RO10 é projetado para purificar água proveniente da rede municipal. Porém, são utilizados pré-filtros para eliminar as partículas maiores de impurezas. O Milli RO10 utiliza uma membrana semi-permeável de osmose reversa que, ao remover agentes contaminantes, fornece água com baixa concentração de sais inorgânicos, matéria orgânica, colóides e bactérias. A água é então armazenada em um tanque especial para posterior purificação pelo sistema Milli Q Plus. Este sistema contém vários cartuchos com uma mistura especial de resinas formulada para remover traços orgânicos e inorgânicos da água, uma

câmara de ultravioleta (UV) que oxida substâncias orgânicas e destrói bactérias e um filtro de 0,22 μm que retém os traços inorgânicos da câmara de UV, antes que a água seja destinada a uso. Há ainda, a cada 55 minutos, uma recirculação automática desta água destinada ao uso, evitando o crescimento de bactérias. A qualidade da água pode ser medida pela sua resistividade, a qual é da ordem de 18.2 M Ωcm , indicada por um sensor acoplado ao sistema Milli Q Plus.

3.1.5 - Formação dos filmes de Langmuir

O procedimento a ser seguido é relativamente simples. As soluções de lignina são preparadas em clorofórmio ou tetraidrofurano de modo a se obter uma concentração de 1 mg/mL. A microseringa de 100 μL , modelo 710N, produzida pela Hamilton Company, deve ser limpa com clorofórmio. A cuba de Langmuir é limpa percorrendo-a suavemente com um lenço de papel umedecido em clorofórmio. Em seguida, despeja-se na cuba água ultrapura proveniente do sistema Milli Q até cobri-la totalmente. Com uma mangueira de sucção retira-se então toda esta água. Coloca-se novamente água até enchê-la, não permitindo que o nível ultrapasse as bordas da cuba. Realiza-se então uma primeira compressão envolvendo as medidas de pressão e potencial de superfície com água, de tal forma que a não variação destes parâmetros em função da área é que atesta a pureza do sistema. Tais curvas são realizadas no modo Histerese da cuba KSV. Vale lembrar que neste

aplicativo do programa, fornecido pela KSV da Finlândia, monitora-se simultaneamente a aquisição de dados da pressão e do potencial de superfície em função da área média por molécula. Confirmada a pureza da água, pela não variação dos parâmetros citados, pipeta-se um determinado volume de solução com a microsseringa, gota a gota, sobre diversos pontos da subfase (cerca de 100 μ L para a maioria das ligninas). A microsseringa deve ser posicionada próxima à superfície da subfase para evitar que as gotas de solução afundem. Enquanto se espera cerca de 15 minutos pela evaporação do solvente sobre a subfase, lava-se a microsseringa com clorofórmio novamente para evitar o acúmulo de lignina no seu interior, impedindo seu entupimento. Após os 15 minutos faz-se a compressão e descompressão do filme. A velocidade de compressão da barreira para as medidas de caracterização dos filmes de Langmuir foi de 100 mm/min. Já o volume de solução depende da lignina utilizada, uma vez que a área molecular média depende deste volume, como veremos adiante. De um modo geral, pipeta-se o volume necessário para se obter as três fases de compressão do filme, o que é verificado pela curva de pressão de superfície (Gráfico 4.1, por exemplo).

3.1.6 - Formação dos filmes LB

A fabricação dos filmes LB é um passo subsequente à fabricação dos filmes de Langmuir. Repete-se o procedimento até a ratificação da pureza da água. A partir daí a prova de potencial é retirada do sistema e então imerge-se na subfase o substrato sólido em que se irá depositar o filme. Deposita-se então a solução de lignina sobre a subfase. Espera-se os 15 minutos até atingir um valor de pressão adequado, valor este correspondente à fase condensada do filme de Langmuir. O filme passa então por um processo de estabilização de cerca de 15 a 20 minutos, período no qual ele vai se estruturando sobre a subfase de modo a ajustar-se a este valor de pressão. Mantendo esta pressão constante, inicia-se a retirada do substrato e sua posterior imersão, e assim sucessivamente, dependendo do número de camadas que se queira depositar. Na fabricação de filmes dos tipos Y e Z o substrato começa submerso e então é retirado, pois o menisco da subfase é dirigido para cima no caso do substrato ser de vidro ou vidro recoberto com alumínio, favorecendo este tipo de deposição.

Vale lembrar que as velocidades de compressão do filme, bem como as de imersão e emersão podem ser controladas. De um modo geral, a velocidade de compressão do filme foi de 16 mm/min, diminuindo até 4 mm/min durante o tempo de estabilização. Já as velocidades de imersão e retirada do substrato variavam de 0.5 a 5 mm/min, sendo monitoradas no decorrer das deposições. Para os filmes dos tipos X e Z utilizavam-se velocidades em torno de 20 a

30 mm/min nas retiradas e imersões, respectivamente, para evitar a deposição de filme. Este monitoramento da velocidade do substrato foi fundamental na obtenção de ótimas deposições de filmes de lignina.

A pressão de estabilização do filme corresponde a um valor intermediário de sua fase condensada, sendo determinado pela curva de pressão de superfície na obtenção dos filmes de Langmuir. O volume pipetado, de um modo geral, é o mesmo que o utilizado na fabricação do filme de Langmuir da lignina em questão. Já o substrato é de vidro polido do tipo BK7, o qual deve ser limpo com clorofórmio e detergente neutro, exaustivamente enxaguado com água ultrapura do sistema Milli Q Plus e guardado em lugar limpo. Antes de efetuar sua imersão na subfase, deve-se enxaguá-lo novamente com água ultrapura. Quando se deseja realizar medidas de potencial de superfície ou elipsometria com os filmes depositados, o substrato limpo recebe uma camada de alumínio evaporado nas suas faces.

3.2 - Caracterização dos filmes de Langmuir de ligninas

A caracterização dos filmes de Langmuir é feita, principalmente, a partir das medidas de pressão e potencial de superfície em função da área média ocupada pelas moléculas sobre a subfase. Estas medidas permitem avaliar o empacotamento e o ordenamento molecular, bem como a homogeneidade macroscópica da monocamada.

3.2.1 - Pressão de Superfície (π)

A pressão de superfície é a variação da tensão superficial do líquido que compõe a subfase em função da presença da monocamada. Esta variação é definida como:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

onde γ_0 é a tensão superficial da subfase pura e γ é a tensão superficial modificada pela presença da monocamada. Como a adsorção de moléculas na superfície da água diminui a tensão superficial, a pressão de superfície deve ser sempre positiva [14].

O método de Wilhelmy utilizado para medir a pressão de superfície fornece um valor absoluto e possui uma sensibilidade de $5 \cdot 10^{-3}$ mN/m. Devido à influência de flutuações na subfase ou deslocamento de ar próximo ao sensor, variações da ordem de 0,5 mN/m são desprezadas. O sensor de Wilhelmy fica parcialmente imerso na subfase, suspenso por um fio e preso a uma eletrobalança. A balança mede a força requerida para manter o sensor estacionário sob variações de tensão superficial. A força exercida verticalmente pelas moléculas espalhadas sobre a subfase é transformada em um pequeno deslocamento que é convertido em tensão elétrica por um transformador diferencial, o qual fornece a leitura medida em pressão de superfície. Para filmes rígidos, como é o caso das ligninas, pode haver uma inclinação do sensor em relação à subfase durante a compressão do filme, representada pelo ângulo θ na Figura

3.1 [13]. Isto pode afetar a medida de π , pois ela requer que o sensor não sofra variações na direção horizontal durante o experimento. Com o intuito de minimizar este efeito, o sensor é colocado de tal forma que sua superfície fique perpendicular ao movimento das barreiras.

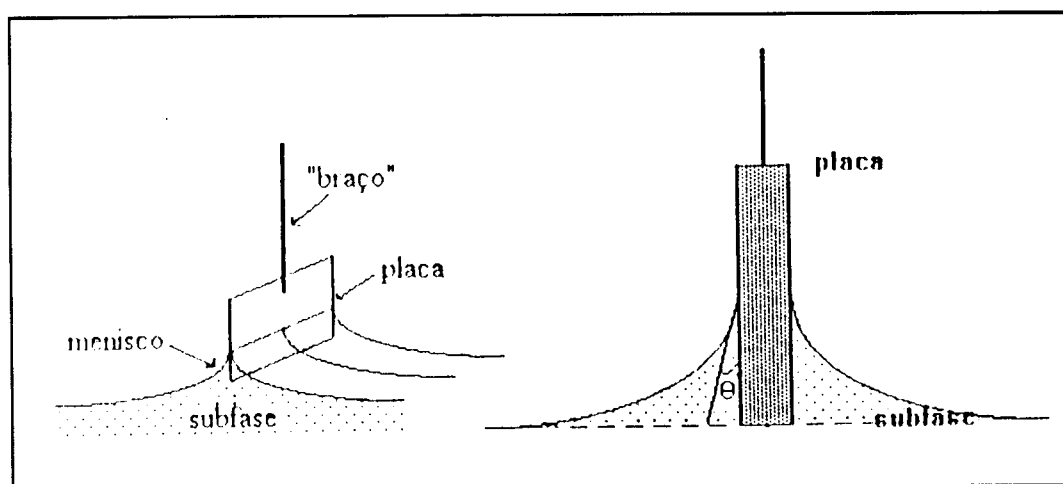


Figura 3.1 - Sensor de Wilhelmy em contato com a subfase

3.2.2 - Potencial de Superfície (ΔV)

O potencial de superfície é definido como a diferença de potencial que surge entre a superfície coberta com a monocamada e a superfície da água limpa. As medidas do potencial de superfície são realizadas pelo método do capacitor vibrante por uma prova de potencial de Kelvin adquirida da KSV (Finlândia). Neste método, uma das placas do capacitor vibra gerando uma corrente de deslocamento, a qual será nula quando a ddp entre as placas for zero. A Figura

3.2 mostra um diagrama esquemático da prova de potencial de Kelvin.

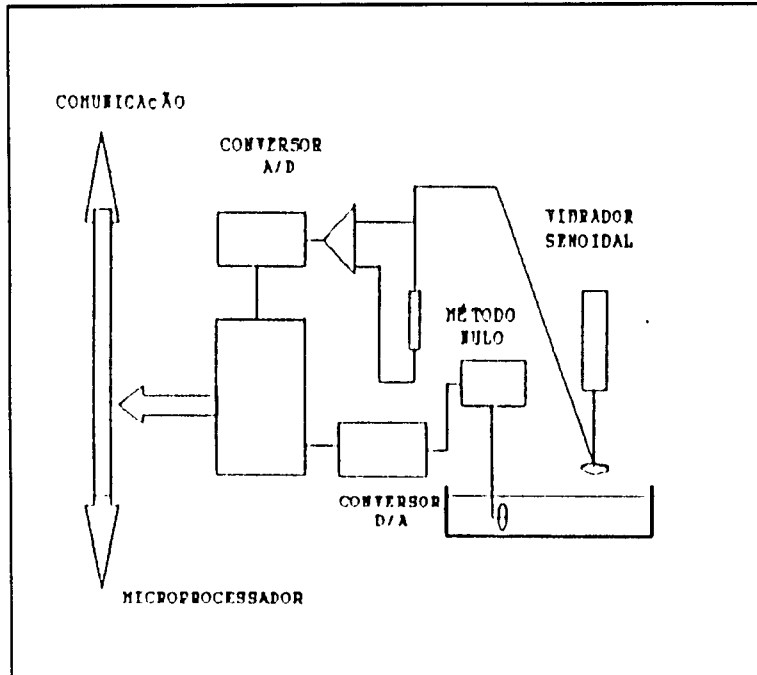


Figura 3.2 - Esquema do método de medida do potencial de superfície

O princípio da corrente nula utilizado no método do capacitor vibrante é ilustrado na

Figura 3.3 [2]. A voltagem V a ser medida é compensada por uma voltagem V_0 fornecida por um gerador de tensão contínua e saída variável. O erro resultante é modulado pelo capacitor vibrante C e este sinal periódico realimenta o gerador V_0 .

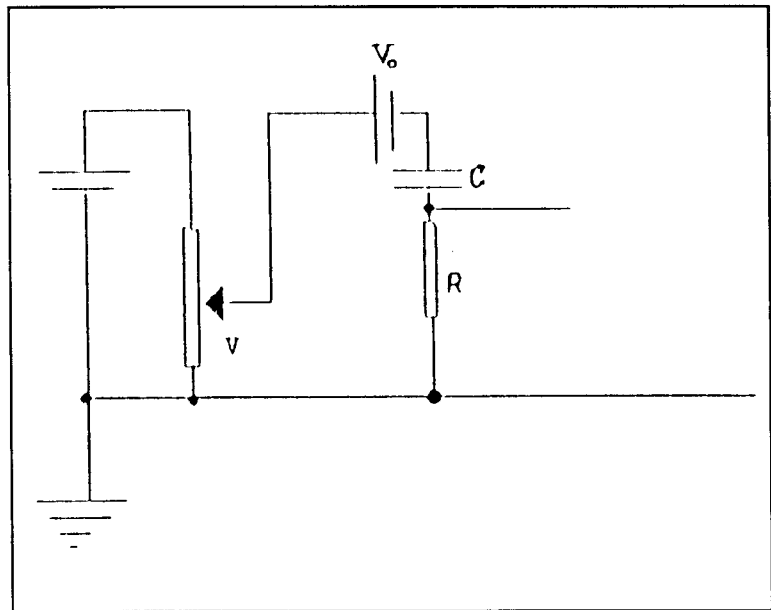


Figura 3.3. - Circuito básico do método da corrente nula

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 devemos 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.

No caso de moléculas complexas, como é o caso da lignina, uma interpretação qualitativa dos resultados do potencial de superfície pode ser realizada a partir do modelo de Demchak e Fort [15]. Este modelo considera os filmes de Langmuir como um capacitor de três camadas, no qual cada camada possui uma permissividade relativa diferente, levando-se em conta as diferentes polarizações dos meios nos quais os momentos de dipolo estão imersos. De acordo com este modelo, o potencial de superfície é dado segundo a equação:

$$\Delta V = \frac{1}{A\epsilon_0} \left(\frac{\mu_1}{\epsilon_1} + \frac{\mu_2}{\epsilon_2} + \frac{\mu_3}{\epsilon_3} \right)$$

onde em μ_1/ϵ_1 estão incorporadas a polarização e reorientação das moléculas da subfase aquosa pela presença do filme de Langmuir e em μ_2/ϵ_2 e μ_3/ϵ_3 incorporam-se todos os fatores que causam os momentos de dipolo efetivos nos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, respectivamente.

3.3 - Caracterização de filmes LB de ligninas

A caracterização dos filmes LB de ligninas foi realizada a partir de medidas do potencial de superfície para diferentes quantidades de camadas depositadas com o objetivo de se obter informações acerca das contribuições dos momentos de dipolo nestas estruturas. Em um elipsômetro foram realizadas medidas da espessura, índice de refração e coeficiente de extinção do filme, também para diferentes quantidades de camadas depositadas. Para alguns filmes a espessura também foi obtida com um perfilômetro, com o objetivo de ratificar os resultados. As medidas elipsométricas foram realizadas pela Dra. Márcia R. Pereira do Grupo do Professor Édson A. Ticianelli do Instituto de Química de São Carlos, USP.

3.3.1 - Potencial de Superfície

O método empregado na medida do potencial de superfície é o do capacitor vibrante, descrito na Seção 3.2.2 deste capítulo. O voltímetro eletrostático empregado é o modelo 320, da Trek, e tem um intervalo de trabalho entre -100 V e 100 V, com uma sensibilidade de 0.01 % da máxima escala; vibra numa frequência de 20 Hz e possui uma área de cerca de 20 mm² [16]. Todas estas especificações referem-se a uma distância de separação de 1 mm entre a placa vibrante e a superfície.

3.3.2 - Elipsometria

A elipsometria é um método ótico, não destrutivo, através do qual se mede a mudança de polarização da luz durante a sua reflexão na interface filme/substrato [17]. Com esta medida pode-se obter o índice de refração do filme (n), bem como sua espessura e seu coeficiente de extinção (k). As medidas requerem a caracterização ótica da superfície do substrato e em seguida uma nova caracterização da superfície com o filme.

O parâmetro básico que fornece informações sobre as características óticas da interface refletora é a razão, r , entre os vetores campo elétrico dos raios refletido e incidente. O parâmetro r depende da polarização da luz e é chamado coeficiente de reflexão de Fresnel.

Pressupondo que um feixe de luz monocromática incida sobre a superfície refletora de um substrato e sofra uma reflexão especular, sob um ângulo ϕ_i na interface filme/metal, determina-se as expressões para r_p (luz polarizada paralelamente) e r_s (luz polarizada perpendicularmente) como sendo [17]:

$$r_p^{123} = \frac{r_p^{12} + r_p^{23} \exp(-i\delta)}{1 + r_p^{12} r_p^{23} \exp(-i\delta)}$$

$$r_s^{123} = \frac{r_s^{12} + r_s^{23} \exp(-i\delta)}{1 + r_s^{12} r_s^{23} \exp(-i\delta)}$$

onde :

$r_{p,s}^{12}$ - coeficiente de reflexão da interface ar/filme;

$r_{p,s}^{23}$ - coeficiente de reflexão da interface filme/metal;

$r_{p,s}^{123}$ - coeficiente de reflexão do sistema ar/filme/metal;

δ - atraso na fase devido à espessura ótica do filme e dada por:

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda} d N_2 \cos \phi_2$$

onde:

d - espessura do filme;

N_2 - índice de refração complexo do filme ($N_2 = n_2 - i k_2$);

ϕ_2 - ângulo de propagação da luz no interior do filme e determinado pela lei de Snell a partir do ângulo ϕ_1 .

No índice de refração complexo, a parte imaginária é o coeficiente de extinção, o qual determina a quantidade de luz absorvida num comprimento de onda específico.

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 [18]. Tais ângulos relacionam-se às constantes óticas de todos os componentes e com a espessura do filme, sendo a relação entre Δ e Ψ é dada por [17]:

$$\operatorname{tg}\Psi \exp(-i\Delta) = \frac{r_p^{123}}{r_s^{123}}$$

Como

$$\Delta, \Psi = \Delta, \Psi (N_1, N_2, N_3, \lambda, \phi_1, d)$$

para um sistema ar/filme/substrato, ainda que os índices de refração do substrato (n_3, k_3) e do ar ($n_1, k_1=0$), o ângulo de incidência (ϕ_1) e o comprimento de onda (λ) sejam conhecidos, restam três incógnitas a serem determinadas (n_2, k_2, d). Como se dispõe de apenas duas grandezas experimentais, Δ e Ψ , indicando um sistema matemático de duas equações e três incógnitas, a determinação das propriedades óticas e da espessura do filme depende do estabelecimento de modelos matemáticos e/ou físicos adequados.

Utilizou-se para isto um programa iterativo em linguagem Pascal, o qual usa o método de minimização de Marquardt proveniente da Rudolph Research. O elipsômetro também foi adquirido da Rudolph Research e trata-se de elipsômetro espectroscópico automático (S2000). Na realização da modelagem, com os valores de Δ e Ψ já determinados, propõem-se valores esperados para n, k e d , com base nas propriedades do material estudado. No caso das ligninas utilizou-se como valores iniciais, n igual a 1.5, o que também é atribuído aos polímeros (1.5) e k próximo de zero, uma vez que o filme é incolor. Se o valor proposto para a espessura, n e k forem próximos do real o método converge, caso contrário ele diverge [18].

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

FILMES DE LANGMUIR DE LIGNINAS

4.1 - Medidas preliminares

4.1.1 - Aferição dos aparelhos

Com o objetivo de verificar se os equipamentos a serem utilizados estavam calibrados, realizaram-se algumas medidas de pressão de superfície (π) em função da área molecular média (A) com o ácido araquídico, pois o seu comportamento é conhecido na literatura [19]. Por se tratar de um composto anfipático simples, é possível identificar as três fases de compressão do filme, bem como a ausência de histerese ou de qualquer variação na área molecular média quando se realizam compressões sucessivas. Isto é ilustrado no Gráfico 4.1, onde se mostra a isoterma $\pi \times A$. A ratificação dos resultados conhecidos garante assim a confiabilidade nos aparelhos.

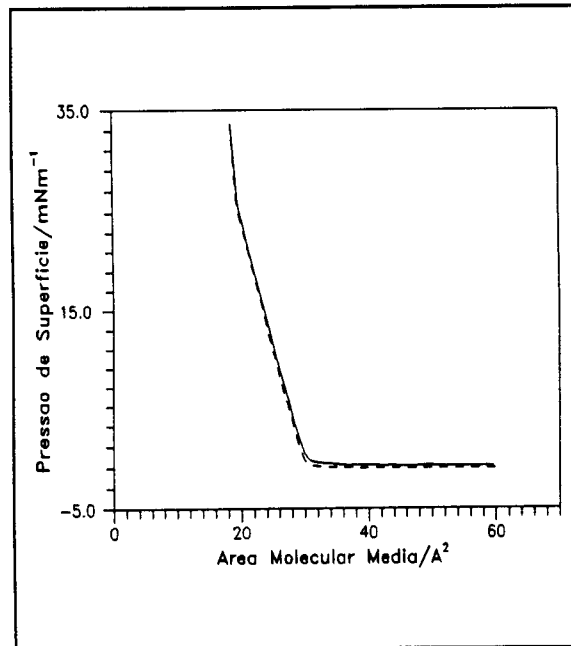


Gráfico 4.1 - $\pi \times A$
 (---) - 1ª compressão
 (---) - 2ª compressão
 ácido araquídico

4.1.2 - Dependência da área molecular média da lignina com o volume de solução sobre a superfície da água

Sabe-se que é possível a formação de filmes monomoleculares de lignina sobre a superfície da água. Luner e Kempf [20] verificaram que a área de colapso de um filme permanece constante mesmo quando a concentração de lignina é variada. O primeiro passo na caracterização dos filmes de lignina foi determinar um volume adequado de solução a ser depositado na superfície da água, de tal forma que as moléculas não interagissem entre si antes da compressão, ou seja, que a pressão de superfície fosse nula

inicialmente. A lignina utilizada neste estudo era do tipo Yellow Poplar, pois ainda não se dispunha das ligninas de pinus e cana-de-açúcar.

Preparou-se uma solução de lignina de concentração 1 mg/mL, utilizando clorofórmio como solvente e realizou-se uma série de medidas de pressão de superfície. Mantendo a velocidade de compressão constante em 100 mm/min, variou-se o volume de solução depositado entre 30 μ L e 200 μ L, sendo que a cada nova medida a cuba era preparada novamente, ou seja, o filme era retirado e a água era trocada. Entretanto, mais do que um volume adequado entre 50 μ L e 150 μ L para este tipo de solução e para as dimensões da cuba, constatou-se uma dependência da área molecular média com o volume de solução, no caso de grandes volumes utilizados. Aumentando-se tal volume, a pressão de superfície (π) era elevada para valores de área (A) cada vez menores. O Gráfico 4.2 mostra dois ciclos compressão/descompressão para volumes diferentes, porém pequenos, ou seja, com tais volumes consegue-se obter uma isoterma $\pi \times A$ partindo-se de uma pressão inicial igual, ou próxima, a zero.

Esta dependência da área com o volume (para grandes volumes) pode ser uma evidência da formação de domínios ou agregados de moléculas, pequenas ilhas formadas a partir de uma interação entre as moléculas do filme. A própria histerese nas curvas de pressão de superfície pode ser uma evidência da formação dos domínios, os quais podem surgir durante a compressão do filme e não se dispersarem durante a expansão na mesma proporção área/molécula que

foram formados na compressão. As curvas do potencial de superfície também ratificam esta hipótese da formação dos domínios, como será discutido adiante.

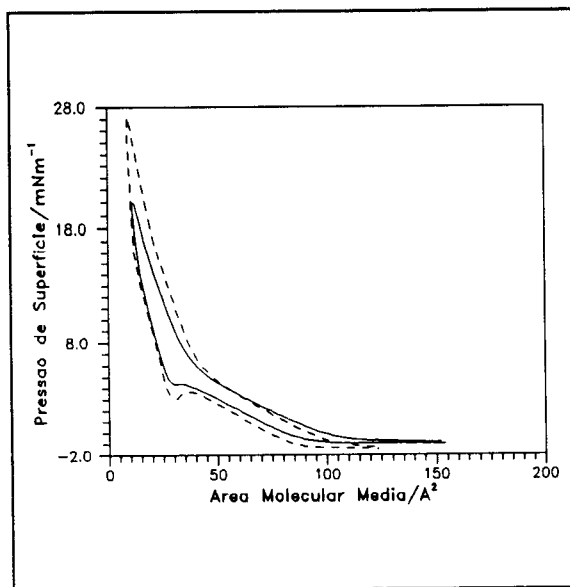


Gráfico 4.2 - $\pi \times A$
(---) - 75 μL
(---) - 60 μL
yellow poplar

4.1.3 - Independência da área molecular média com a velocidade de compressão

Utilizando a mesma solução do procedimento anterior (1.2), variou-se a velocidade de compressão do filme em 50 mm/min, 100 mm/min, 150 mm/min e 180 mm/min, para um volume constante de 100 μL de solução, em que a cada compressão com uma velocidade diferente a cuba era preparada novamente. Como se pode observar no Gráfico 4.3, a superposição das curvas para velocidades de 100 mm/min e 180 mm/min indica a independência da área molecular média com a velocidade de compressão. Para as ligninas objeto da dissertação bastou identificar o volume, concentração e velocidade que gerava resultados reprodutíveis.

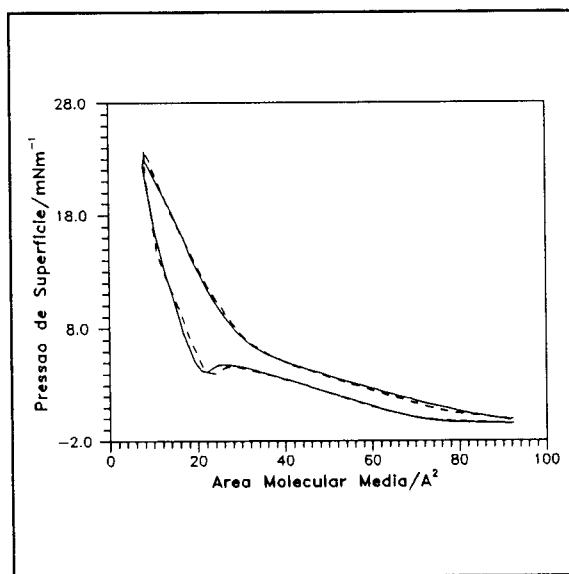


Gráfico 4.3 - $\pi \times A$
(---) - 100 mm/min
(---) - 180 mm/min
yellow poplar

4.2 - Lignina extraída da *Pinus caribaea hondurensis*

4.2.1 - Medidas de pressão de superfície (π)

Realizou-se uma primeira bateria de medidas com as nove soluções de ligninas não acetiladas. Dentre os resultados obtidos destacou-se o fato destas ligninas não apresentarem perdas de filme para a subfase aquosa mediante compressões sucessivas, pois as curvas eram reprodutíveis, ou seja, sobrepunham-se. Porém, caso a compressão ultrapassasse um limite, tais curvas tornavam-se irreprodutíveis. Este limite é denominado aqui de ponto de colapso e é indicado por uma seta no Gráfico 4.4 (lignina não acetilada extraída com 1-butanol), correspondendo à mudança de inclinação, com a pressão crescendo mais lentamente. No campo de estudos de filmes de Langmuir o termo colapso indica uma desordem total na disposição das moléculas do filme, com a pressão diminuindo e, conseqüentemente, perdendo-se as propriedades do filme. Isto ocorre quando ele é comprimido continuamente após ter se estruturado de forma condensada. Entretanto, o que se observa pelas curvas de pressão de superfície é que para a lignina esta desordem não é tão catastrófica. A hipótese é que exista um rearranjo do filme na forma de multicamadas (provavelmente bi-camada) como será discutido adiante.

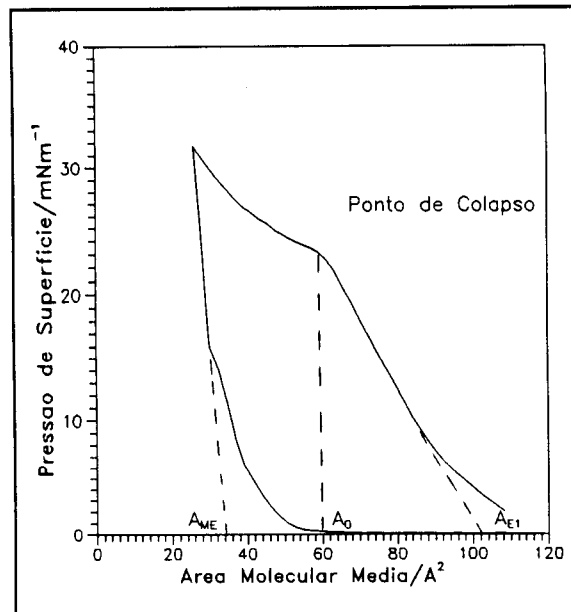


Gráfico 4.4 - $\pi \times A$ - Colapso
pinus não acetilada
(1-butanol)

Com relação às dimensões moleculares, tem sido uma prática comum considerar como a área da seção transversal da molécula o valor obtido extrapolando-se a porção linear da curva de pressão/área até a região de pressão zero. Este procedimento pode ser criticado por ter pouco valor teórico; seria mais lógico utilizar o valor correspondente à área de colapso, pois nestes pontos as moléculas não podem mais ser empacotadas, representando melhor o valor da área da seção transversal da molécula de lignina [20]. Entretanto, este último procedimento também pode apresentar erros devido a efeitos cinéticos, pois o colapso ocorre gradualmente, sugerindo então um processo contínuo. Por causa destas dificuldades, resolveu-se extrair dos gráficos áreas moleculares obtidas de diferentes maneiras, para as quais pode-se

estimar um erro de $\pm 2 \text{ \AA}^2$.

Para obter filmes nos quais as moléculas não interagissem antes de iniciar sua compressão, procurou-se estabelecer um volume através do qual fosse obtida a curva de pressão desde sua fase gasosa até o ponto de colapso, ou próximo dele. O volume mais adequado foi $80 \mu\text{L}$ para uma concentração de 1 mg/mL , segundo o qual obteve-se a curva em sua totalidade (desde a fase gasosa até a fase condensada) para as ligninas acetiladas. Porém, para algumas ligninas não acetiladas não foi alcançado o ponto de colapso, mas aproximou-se dele. Os resultados para as ligninas acetiladas e não acetiladas são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. Em ambas A_0 é a área de colapso (área correspondente ao ponto de colapso), A_{E1} é a área extrapolada para a primeira compressão, A_{E2} é a área extrapolada para a segunda compressão, A_{E1}/A_{E2} é a razão entre estas áreas, A_{ME} é a área mínima extrapolada das duas expansões, pois ambas são iguais, M_N é a massa molecular em número e M_w/M_N é a polidispersividade. A área extrapolada é a área que se obtém prolongando a porção da curva para o filme no estado condensado até o eixo referente à pressão zero. Já a área mínima extrapolada é obtida extrapolando a porção linear da curva do início da descompressão do filme até o eixo de pressão zero.



Tabela 4.1 - Valores de áreas obtidos para as ligninas acetiladas de pinus e suas massas moleculares

Lignina	A_0 (Å ²)	A_{E1} (Å ²)	A_{E2} (Å ²)	A_{E1}/A_{E2}	A_{ME} (Å ²)	M_N g/mol
Acetona	50	84	48	1.75	32	930
Clorofórmio	40	68	42	1.62	28	970
1-Butanol	75	140	76	1.80	50	1160
THF	54	88	48	1.83	34	1210
2-Butanol	52	90	60	1.50	37	1300
Metanol	100	180	140	1.26	100	1790
Etanol	85	145	86	1.69	60	1930
Dioxano	-	55	53	1.04	45	2020
1-Propanol	65	105	75	1.40	55	2320

Tabela 4.2 - Valores de áreas obtidos para as ligninas não acetiladas de pinus, suas massas moleculares e polidispersividades

Lignina	A_0 (\AA^2)	A_{E1} (\AA^2)	A_{E2} (\AA^2)	A_{E1}/A_{E2}	A_{ME} (\AA^2)	M_N g/mol	M_w/M_N
Acetona	24	43	37	1.16	24	780	2.76
Clorofórmio	-	40	36	1.11	26	800	1.68
1-Butanol	60	100	46	2.17	35	910	4.48
THF	-	44	42	1.05	32	980	2.11
2-Butanol	40	72	54	1.33	32	1040	2.39
1,4-Dioxano	-	70	67	1.04	62	1450	2.61
Metanol	-	75	75	1.00	50	1470	2.50
Etanol	-	80	75	1.07	50	1520	3.01
1-Propanol	70	145	110	1.32	65	1820	2.23

Pode-se observar nestas tabelas que em alguns casos a área extrapolada é significativamente maior que a área de colapso, indicando que os filmes são expandidos, o que lhes confere uma certa compressibilidade, ao contrário dos filmes de ácidos graxos (Gráfico 4.1) que são praticamente incompressíveis no estado condensado. A principal diferença encontrada entre as ligninas não acetiladas e acetiladas é que estas apresentam uma área de colapso (ou área extrapolada) maior do que aquelas, comparando-se ligninas extraídas com o mesmo solvente. A reação de acetilação substitui o grupo OH, o que parece alterar a conformação da molécula que passa a ocupar uma área maior, provavelmente em função do aumento na repulsão eletrostática entre as moléculas [21]. Tal hipótese é consistente com os valores mais altos de potencial de superfície (momento de dipolo) observados para as ligninas acetiladas, como será discutido na Seção 4.2.2 deste capítulo. Outro fator que contribui para a diferença é a massa molecular mais alta das ligninas acetiladas, quando comparadas às das não acetiladas.

Como o comportamento geral das curvas de pressão por área das ligninas é basicamente o mesmo, são apresentados quatro gráficos que ilustram diversos aspectos das ligninas. O Gráfico 4.5 mostra as curvas obtidas a partir da lignina não acetilada extraída com 1-butanol, o Gráfico 4.6 mostra a lignina acetilada extraída com etanol, enquanto o Gráfico 4.7 ilustra a lignina não acetilada extraída com THF e o Gráfico 4.8 contém três compressões sucessivas para a lignina acetilada extraída com metanol.

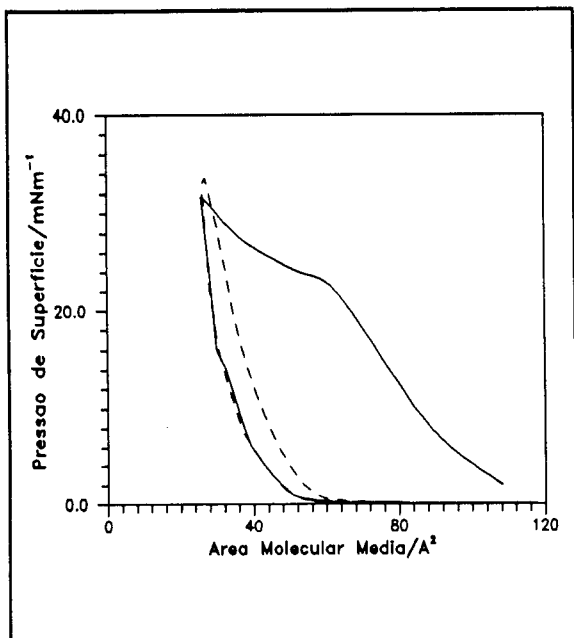


Gráfico 4.5 - $\pi \times A$
 (---) - 1ª compressão
 (---) - 2ª compressão
 pinus não acetilada
 (1-butanol)

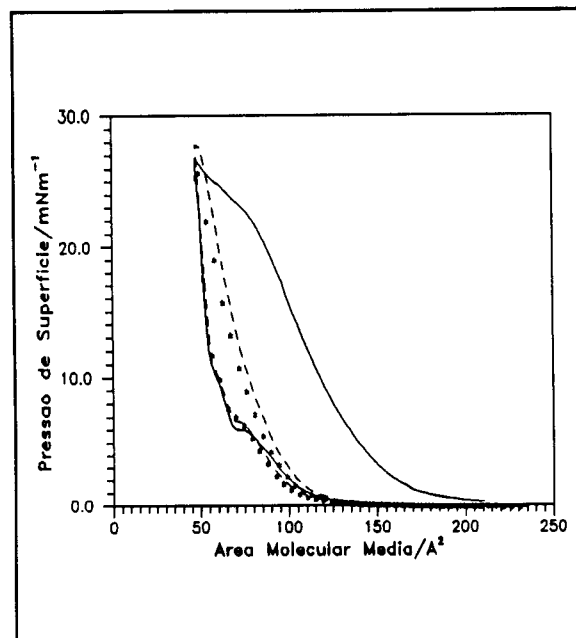


Gráfico 4.6 - $\pi \times A$
 (---) - 1ª compressão
 (---) - 2ª compressão
 (***) - 3ª compressão
 pinus acetilada
 (etanol)

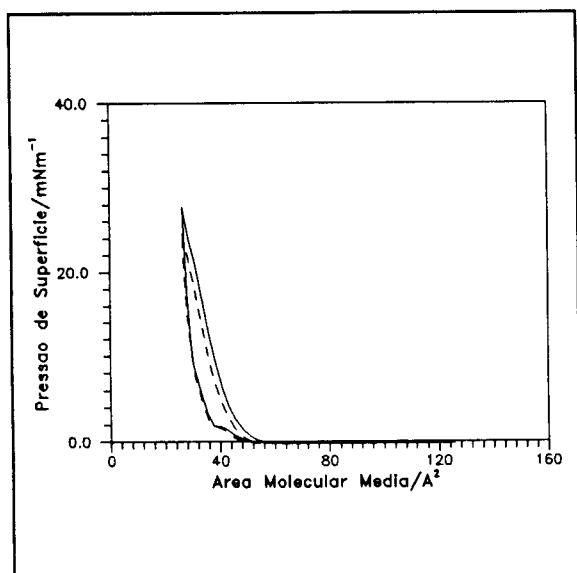


Gráfico 4.7 - $\pi \times A$
 (---) - 1ª compressão
 (---) - 2ª compressão
 pinus não acetilada
 (THF)

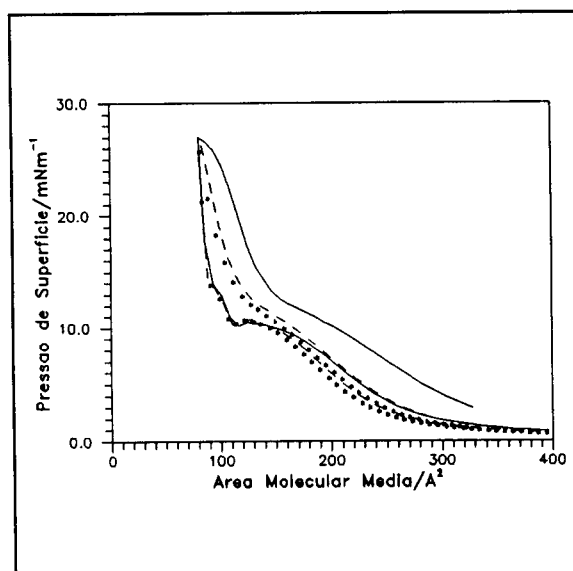


Gráfico 4.8 - $\pi \times A$
 (---) - 1ª compressão
 (---) - 2ª compressão
 (***) - 3ª compressão
 pinus acetilada
 (metanol)

As ligninas, acetiladas ou não, apresentam curvas reprodutíveis, ou seja, praticamente sobrepõem-se para diferentes compressões, desde que o ponto de colapso não seja atingido, como ocorre no Gráfico 4.7. Sabe-se que as moléculas de lignina interagem durante a compressão do filme formando agregados, portanto a reprodutibilidade mencionada indica que os agregados formados na compressão são desfeitos durante (ou após) a expansão, ou seja, o processo de formação de agregados deve ser reversível.

Ainda independentemente do tipo de lignina, observa-se que, mesmo com o colapso tendo sido atingido, a área mínima extrapolada é a mesma para todas as compressões subsequentes à primeira. Isto evidencia que a estrutura formada após o colapso é bastante estável, para todas as ligninas.

Quando é colocado um grande volume de solução sobre a subfase aquosa com o objetivo de garantir que o ponto de colapso seja alcançado, as ligninas atingem-no somente durante a primeira compressão. As compressões seguintes são reprodutíveis entre si, mas não em relação à primeira, como mostrado nos Gráficos 4.6 e 4.8. Esta irreprodutibilidade e a diminuição na taxa de variação da pressão a partir do ponto de colapso indicam que o filme pode rearranjar-se em multicamadas, enquanto que a reprodutibilidade das compressões posteriores à primeira evidenciam que esta estrutura em multicamadas é estável. Observando a relação A_{E1}/A_{E2} podemos deduzir que a uniformidade da multicamada depende do quanto o filme é comprimido, ou seja, as moléculas da camada superior nem sempre estão, uma a uma, sobre as moléculas da camada inferior.

4.2.2 - Medidas de potencial de superfície (ΔV)

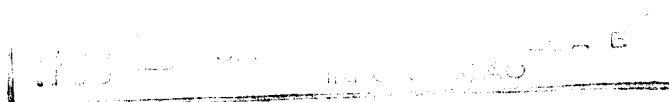
Utilizando as dezoito soluções de ligninas (nove acetiladas e outras nove não acetiladas), realizaram-se as medidas do potencial de superfície (ΔV) em função da área molecular média (A). Estes resultados são apresentados na Tabela 4.3 para as ligninas acetiladas e na Tabela 4.4 para as não acetiladas. Em ambas as Tabelas, A_c é a área crítica na qual o potencial começa a variar (subir) durante a compressão do filme, $V_{\text{máx}}$ e $V_{\text{mín}}$ são os valores máximos e mínimos do potencial, tendo sido obtidos tanto para a primeira quanto para a segunda compressão do filme.

Tabela 4.3 - Valores de potencial de superfície e área crítica obtidos para as ligninas acetiladas de pinus

Lignina	Compressão	V _{min} (V)	V _{máx} (V)	A _c (Å ²)
Acetona	1ª	0.25	0.40	200
	2ª	0.25	0.40	200
Clorofórmio	1ª	0.26	0.43	140
	2ª	0.24	0.43	140
1-Butanol	1ª	0.31	0.42	220
	2ª	0.31	0.42	220
THF	1ª	0.24	0.38	140
	2ª	0.23	0.38	140
2-Butanol	1ª	0.22	0.38	240
	2ª	0.21	0.38	240
Metanol	1ª	0.25	0.45	660
	2ª	0.22	0.45	660
Etanol	1ª	0.36	0.49	240
	2ª	0.34	0.49	240
1,4-Dioxano	1ª	0.11	0.33	140
	2ª	0.11	0.33	140
1-Propanol	1ª	0.27	0.43	320
	2ª	0.26	0.42	320

Tabela 4.4 - Valores de potencial de superfície e área crítica obtidos para as ligninas não acetiladas de pinus

Lignina	Compressão	V _{mín} (V)	V _{máx} (V)	A _c (Å ²)
Acetona	1ª	0.10	0.17	70
	2ª	0.07	0.20	60
Clorofórmio	1ª	-0.05	0.12	80
	2ª	-0.05	0.12	80
1-Butanol	1ª	0.10	0.29	130
	2ª	0.10	0.29	120
THF	1ª	0.06	0.16	80
	2ª	0.04	0.16	70
2-Butanol	1ª	0.12	0.24	190
	2ª	0.12	0.24	190
1,4-Dioxano	1ª	0.01	0.14	200
	2ª	0.03	0.14	170
Metanol	1ª	0.07	0.23	440
	2ª	0.07	0.23	440
Etanol	1ª	0.07	0.23	200
	2ª	0.07	0.23	180
1-Propanol	1ª	0.05	0.23	290
	2ª	0.05	0.23	290



A partir das tabelas verifica-se que as ligninas acetiladas apresentam valores de $V_{\text{mín}}$ e $V_{\text{máx}}$ maiores que suas correspondentes não acetiladas. Isto deve ser reflexo da introdução do grupo acetila em substituição do grupo OH, o que parece aumentar a contribuição dos momentos de dipolo desta região (μ_2/ϵ_2), aumentando os valores do potencial de superfície.

São apresentados também quatro gráficos do potencial de superfície, os quais ilustram diferentes características dos filmes de Langmuir de ligninas. O Gráfico 4.9 mostra as curvas obtidas a partir das ligninas, acetiladas e não acetiladas, extraídas com clorofórmio. Os Gráficos 4.10 e 4.12 mostram ligninas acetiladas extraídas com etanol e 1-butanol, respectivamente, para duas compressões sucessivas, enquanto o Gráfico 4.11 ilustra a lignina não acetilada extraída com 1,4-dioxano.

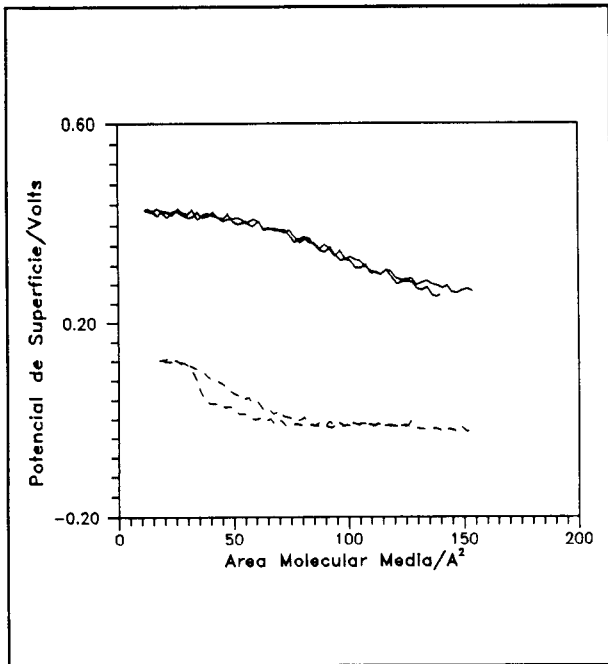


Gráfico 4.9 - $\Delta V \times A$
 (---) - pinus acetilada
 (---) - pinus não acetilada
 (clorofórmio)

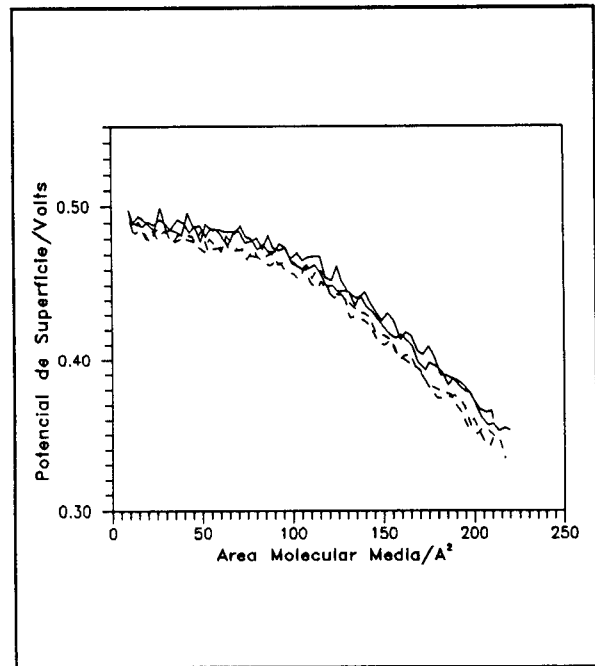


Gráfico 4.10 - $\Delta V \times A$
 (---) - 1ª compressão
 (---) - 2ª compressão
 pinus acetilada
 (etanol)

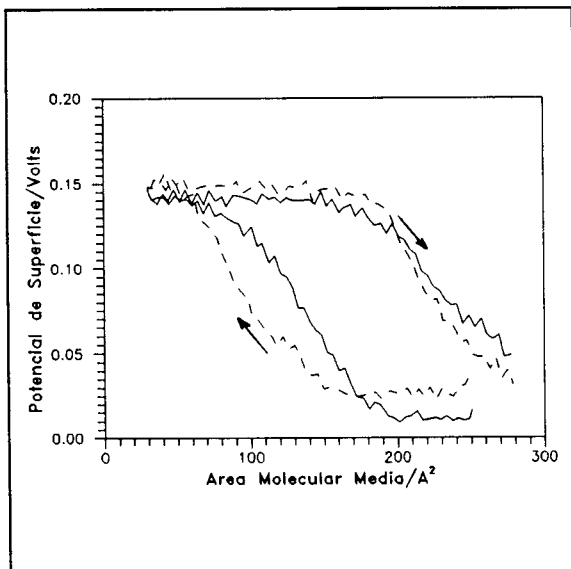


Gráfico 4.11 - $\Delta V \times A$
 (---) - 1ª compressão
 (---) - 2ª compressão
 pinus não acetilada
 (1,4-dioxano)

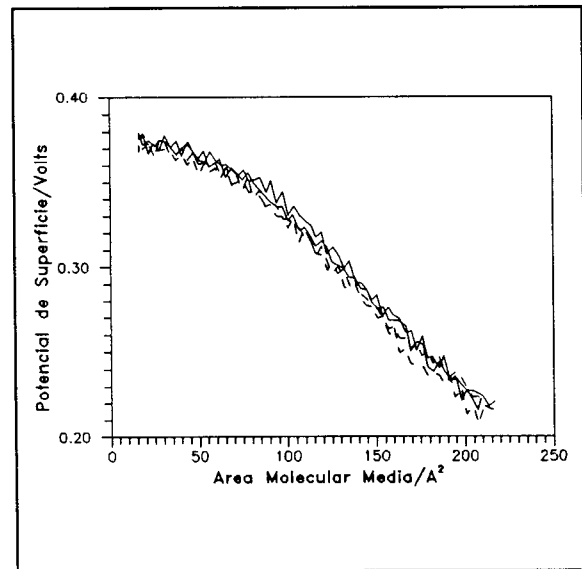


Gráfico 4.12 - $\Delta V \times A$
 (---) - 1ª compressão
 (---) - 2ª compressão
 pinus acetilada
 (1-butanol)

As curvas de potencial de superfície apresentam um comportamento semelhante para as ligninas em questão. No caso das ligninas não acetiladas podemos observar pelos Gráficos 4.9 e 4.11 que durante a compressão do filme há uma elevação do potencial e na descompressão ele volta a cair, porém numa proporção menor. Isto demonstra que o filme não se expande de forma que os domínios de moléculas sejam desfeitos na mesma proporção que se formaram. A ausência de uma área crítica bem definida em algumas curvas é consequência de um grande volume utilizado, o que propicia a formação dos agregados mesmo antes de iniciada a compressão. Esta variação no potencial de superfície pode ser analisada qualitativamente o modelo de Demchak e Fort [11] supondo-se que, com a formação dos domínios de molécula durante a compressão do filme, haja uma diminuição da constante dielétrica na interface filme/subfase (ϵ_2) a partir de uma área crítica [9]. Durante a descompressão, com a desagregação dos domínios moleculares, a constante dielétrica volta a aumentar. Atribui-se este fenômeno à constante dielétrica ϵ_2 porque μ_3/ϵ_3 refere-se à polarização e orientação de momentos de dipolo da parte hidrofílica imersa no ar, a qual não contribui de maneira significativa. O mesmo ocorre com μ_1/ϵ_1 , referente às contribuições do rearranjo da subfase em função da presença do filme. Poderia atribuir-se ainda um aumento na contribuição dipolar da cabeça hidrofílica (μ_2), porém a orientação que é permitida à molécula não é suficiente para um aumento significativo do potencial como o observado.

Uma informação surpreendente foi a inexistência de histerese

nas curvas do potencial de superfície para as ligninas acetiladas (Gráficos 4.9, 4.10 e 4.12), diferentemente do que foi observado para as ligninas não acetiladas. A princípio poder-se-ia supor que não são formados agregados para as ligninas acetiladas. Entretanto esta possibilidade está praticamente descartada, pois a histerese observada nas curvas de pressão e V_{\min} não nulo para as curvas de potencial apontam na direção contrária. Fazendo então um estudo comparativo quanto à intensidade da variação do potencial a partir da área crítica, observa-se que, de um modo geral, as ligninas acetiladas apresentam uma variação mais lenta do potencial do que suas correspondentes não acetiladas. Sabe-se que quanto mais intensa é a subida do potencial, mais brusca é a estruturação do filme, na interface com a água, durante sua compressão. Portanto, os filmes de ligninas acetiladas organizam-se durante a compressão de uma forma mais lenta e isto provavelmente possibilite um aumento da constante dielétrica na interface filme/substrato (ϵ_2), durante a expansão do filme, de mesma magnitude que sua diminuição durante a compressão.

Fez-se um estudo comparativo entre as razões A_1/A_2 e μ_{A1}/μ_{A2} , onde μ_{A1} é o momento de dipolo correspondente à área extrapolada para a primeira compressão (A_1) e μ_{A2} é o momento de dipolo correspondente à área extrapolada para a segunda compressão do filme (A_2). Os momentos de dipolo para estas áreas foram determinados a partir da expressão:

$$\mu_{A_i} = \Delta V \cdot A_i \cdot \epsilon_0 \quad (1)$$

onde μ_{A_i} é o momento de dipolo correspondente à área A_i , ΔV é o potencial de superfície e ϵ_0 é a permissividade do vácuo.

De acordo com a Figura 4.1, supondo que a A_1 é dada pela soma das áreas X e Y, onde X é a área extrapolada para a segunda compressão (A_2) e Y é a área de filme coberta pela bicamada, e que as moléculas da bicamada se superpõem de forma simétrica, então só contribuiriam com o potencial de superfície os momentos de dipolo correspondentes à área Z, ou seja, a área não coberta pela bicamada. Pois, se as moléculas estão dispostas de forma simétrica na bicamada, então os momentos de dipolo se cancelam. Como μ_{A_1} é proporcional a A_1 e μ_{A_2} é proporcional à Z, que relaciona-se com A_1 e A_2 pela relação $Z = 2A_2 - A_1$, então:

$$\frac{\mu_{A_1}}{\mu_{A_2}} = \frac{A_1}{2A_2 - A_1} \quad (2)$$

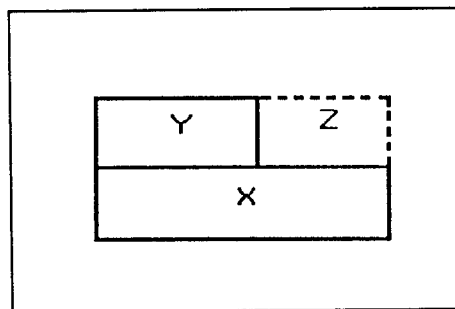


Figura 4.1 - Esquema do filme colapsado

Caso a hipótese de que as moléculas estivessem se sobrepondo simetricamente fosse correta, os valores de μ_{A1}/μ_{A2} obtidos pelas relações (1) e (2) deveriam ser próximos um do outro. Entretanto observa-se que a razão obtida por (2) é maior que a obtida por (1), como mostra a Tabela 4.5, descartando a hipótese de que as moléculas pudessem estar se rearranjando de maneira simétrica. Uma outra possibilidade é a de que as moléculas possam estar se sobrepondo umas sobre as outras mantendo aproximadamente a mesma orientação que possuíam na superfície da água. O aumento do potencial de superfície de filmes LB em função do número de camadas depositadas, mostrado no capítulo V, também aponta nesta direção.

Tabela 4.5 - Valores de μ_{A1}/μ_{A2} obtidos para diferentes ligninas de pinus a partir das equações (1) e (2)

Lignina	μ_{A1}/μ_{A2} (1)	μ_{A1}/μ_{A2} (2)
1-Butanol Acetilado	1.3	13.0
1-Butanol	1.5	9.0
Etanol Acetilado	1.2	2.0
Etanol	1.5	11.0
THF Acetilado	1.0	1.2
1-Propanol	1.6	5.5

μ_{A1}/μ_{A2} (1) - Valores obtidos da equação (1)

μ_{A1}/μ_{A2} (2) - Valores obtidos da equação (2)

4.2.3 - Dependência com a massa molecular

Realizou-se também uma análise da dependência da área extrapolada para a primeira compressão, A_{EI} , em função da massa molecular em número, M_N , tanto para as ligninas acetiladas (Gráfico 4.13) quanto para as não acetiladas (Gráfico 4.14). Um comportamento linear poderia ser esperado, pois a área ocupada deve depender do tamanho (e portanto massa) das moléculas. Os Gráficos 4.13 e 4.14 mostram um aumento de A_{EI} em função de M_N , porém ele não é linear, o que também foi verificado no caso da área crítica A_C . Isto será discutido juntamente com os resultados de ligninas de bagaço de cana (Seção 4.3.3 deste capítulo). Foram feitos também os cálculos para a massa molecular em peso, M_w , mas nenhuma alteração significativa foi constatada.

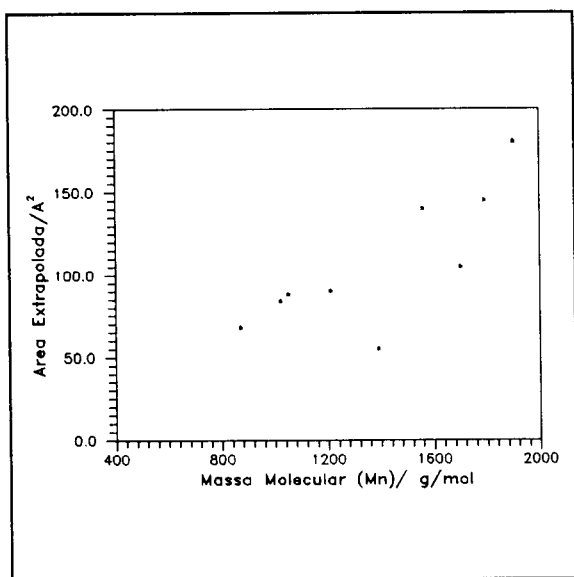


Gráfico 4.13 - $A_{EI} \times M_N$
pinus acetilada

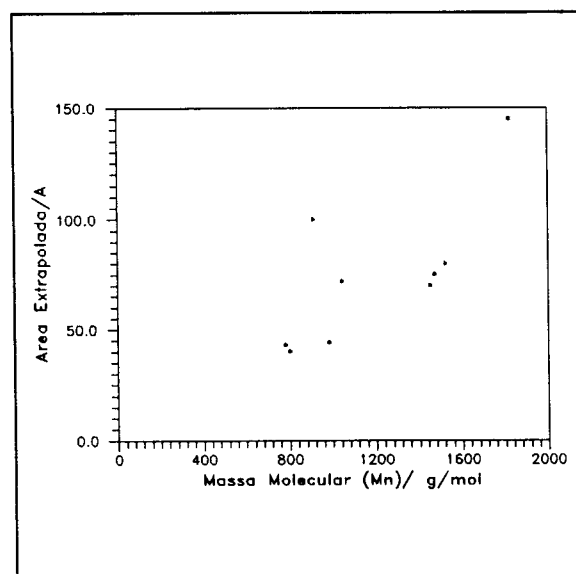


Gráfico 4.14 - $A_{EI} \times M_N$
pinus não acetilada

4.3 - Lignina extraída de bagaço de cana-de-açúcar

4.3.1 - Medidas de pressão de superfície (π)

Utilizando as seis soluções de ligninas extraídas do bagaço de cana-de-açúcar, realizaram-se medidas da pressão de superfície em função da área molecular média. Com o objetivo de se obter filmes nos quais as moléculas não interagissem antes de iniciar a compressão, procurou-se estabelecer um volume de material a ser depositado na superfície da água que permitisse obter a curva de pressão desde sua fase gasosa até o ponto de colapso, ou próximo dele. Para as ligninas com peso molecular entre 1180 g/mol e 2769 g/mol o volume foi de 80 μL , enquanto que para as ligninas com peso molecular de 783 g/mol e 534 g/mol os volumes foram de 320 μL e 640 μL , respectivamente, sendo que todas as soluções possuíam concentração de 1 mg/mL. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.6 a seguir, onde A_0 é a área de colapso, A_{E1} é a área extrapolada para a primeira compressão, A_{E2} é a área extrapolada para a segunda compressão, A_{E1}/A_{E2} é a razão entre estas áreas e A_{ME} é a área mínima extrapolada nas expansões.

Tabela 4.6 - Valores de áreas obtidos para as ligninas de cana, suas massas moleculares e polidispersividades

Lignina	A_0 (\AA^2)	A_{E1} (\AA^2)	A_{E2} (\AA^2)	A_{E1}/A_{E2}	A_{ME} (\AA^2)	M_N g/mol	M_w/M_N
Amostra 1	190	250	135	1.85	100	2769	1.92
Amostra 2	250	310	150	2.07	100	3006	1.28
Amostra 3	70	125	85	1.47	50	1600	1.16
Amostra 4	-	50	50	1.00	40	1180	1.27
Amostra 5	-	9	9	1.00	6	783	1.16
Amostra 6	-	3	3	1.00	3	534	1.21

Os valores de área encontrados para as amostras 5 e 6, em função de serem muito pequenos, podem indicar a formação de multicamadas durante a compressão do filme, mesmo sem se ter atingido o colapso. Tais estruturas devem ser altamente favoráveis do ponto de vista energético para não serem identificadas nas isotermas $\pi \times A$.

O comportamento geral das isotermas $\pi \times A$ da lignina extraída do bagaço de cana é basicamente o mesmo apresentado pela lignina extraída da pinus, como se observa nos Gráficos 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18, os quais referem-se às ligninas de cana com massas moleculares de 3006, 2769, 1600 e 1180 g/mol, respectivamente.

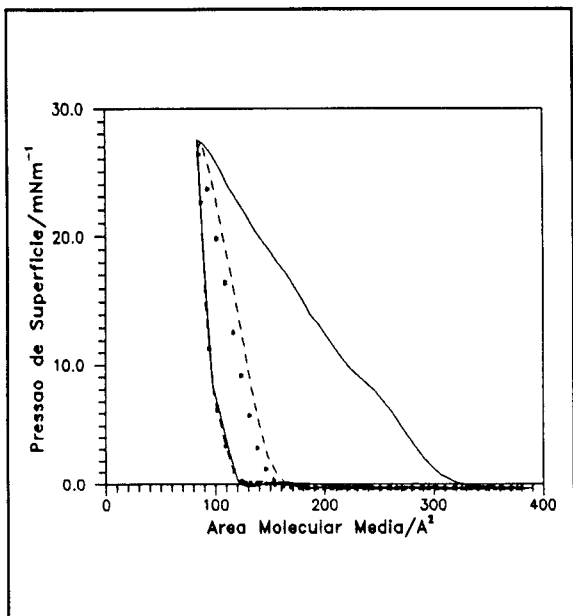


Gráfico 4.15 - $\pi \times A$
 (---) - 1ª compressão
 (---) - 2ª compressão
 (***) - 3ª compressão
 cana - $M_N = 3006 \text{ g/mol}$

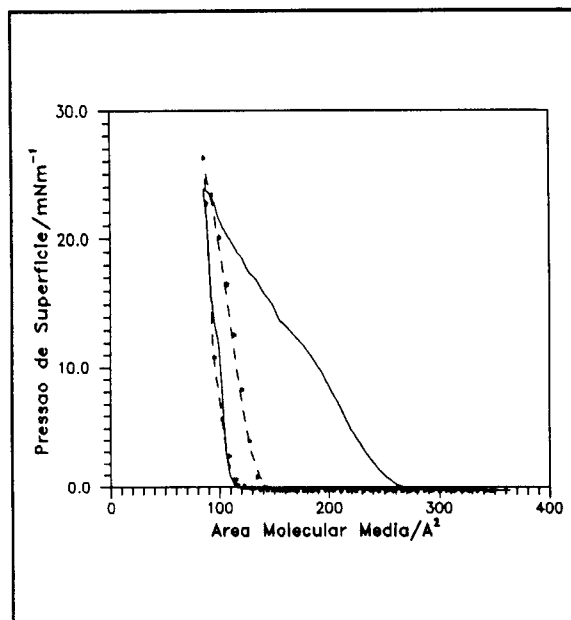


Gráfico 4.16 - $\pi \times A$
 (---) - 1ª compressão
 (---) - 2ª compressão
 (***) - 3ª compressão
 cana - $M_N = 2769 \text{ g/mol}$

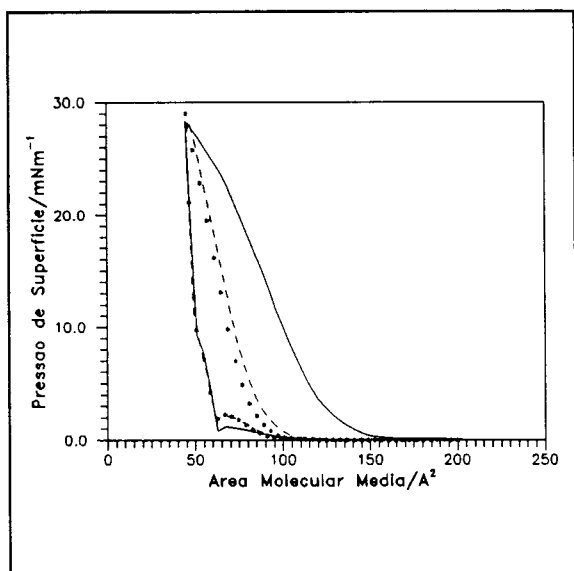


Gráfico 4.16 - $\pi \times A$
 (---) - 1ª compressão
 (---) - 2ª compressão
 (***) - 3ª compressão
 cana - $M_N = 1600 \text{ g/mol}$

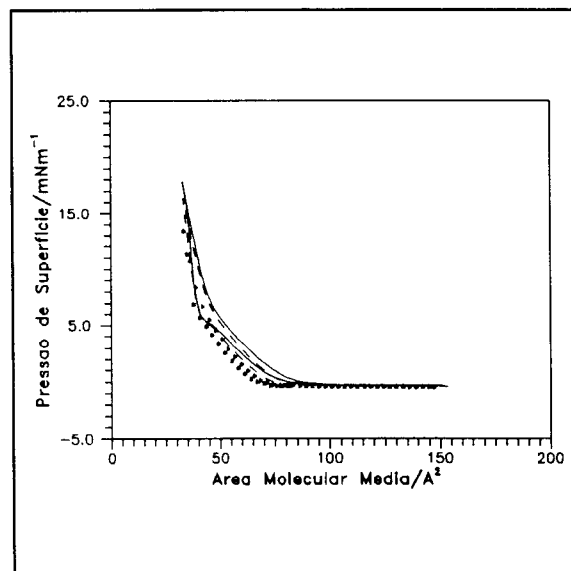


Gráfico 4.18 - $\pi \times A$
 (---) - 1ª compressão
 (---) - 2ª compressão
 (***) - 3ª compressão
 cana - $M_N = 1180 \text{ g/mol}$

Tal comportamento diferencia-se apenas pelo fato de que, para massas moleculares maiores, a taxa de variação da pressão em função da área é maior depois do colapso do filme em relação à lignina de pinus (gráficos 4.15 e 4.16). Isto poderia decorrer do fato de que para massas moleculares maiores, as moléculas são mais "achatadas", na forma de pastilhas, como sugere Chakrabarty [22], favorecendo a formação de multicamadas e conseqüentemente levando a uma transição mais suave durante o colapso. Entretanto, este formato de pastilha não corresponde ao que foi constatado nas medidas elipsométricas de filmes LB, em que os filmes apresentaram uma espessura de aproximadamente 60 Å por camada (Capítulo V). De qualquer forma, tais filmes são mais expandidos, o que lhes confere uma maior compressibilidade. Já a presença e estabilidade das multicamadas podem ser ratificadas pela não superposição ocorrida entre a primeira e as demais compressões (Gráficos 4.15, 4.16 e 4.17), o que não ocorre se o colapso não for atingido (Gráfico 4.18), como já discutido para as ligninas de pinus.

4.3.2 - Medidas de potencial de superfície (ΔV)

A partir das seis soluções de lignina extraídas do bagaço da cana-de-açúcar, realizaram-se as medidas do potencial de superfície em função da área molecular média. Estes resultados são mostrados na Tabela 4.7 em que A_c é a área crítica na qual o potencial começa a variar (subir) durante a compressão do filme e $V_{m\acute{a}x}$ e $V_{m\acute{i}n}$ são os valores máximos e mínimos do potencial, tendo sido obtidos tanto para a primeira quanto para a segunda compressão do filme.

Tabela 4.7 - Valores de potencial de superfície e área crítica obtidos para as ligninas de cana

Lignina	Compressão	V _{mín} (V)	V _{máx} (V)	A _c (Å ²)
Amostra 1	1ª	-0.01	0.13	400
	2ª	-0.01	0.14	300
Amostra 2	1ª	-0.03	0.14	460
	2ª	-0.03	0.14	400
Amostra 3	1ª	0.01	0.19	280
	2ª	0.01	0.21	250
Amostra 4	1ª	0.00	0.19	205
	2ª	0.00	0.21	180
Amostra 5	1ª	0.00	0.11	50
	2ª	-0.01	0.10	45
Amostra 6	1ª	-0.02	0.12	10
	2ª	-0.02	0.12	10

Comparando estes dados com os obtidos para a pinus, destacam-se alguns aspectos. As variações do potencial estão dentro de um intervalo comum, porém a pinus acetilada apresenta valores de $V_{\text{mín}}$ e $V_{\text{máx}}$ maiores que os da pinus não acetilada que, por sua vez, são maiores que os do bagaço de cana. Para as ligninas de bagaço $V_{\text{mín}}$ é próximo de zero. Não é possível, no momento, realizar nenhuma análise quantitativa desses resultados de potencial. Pode-se concluir apenas que a inclusão do grupo acetila aumentou consideravelmente a componente normal do momento de dipolo molecular.

O comportamento geral das curvas de potencial de superfície em função da área molecular média é semelhante ao apresentado pela ligninas de pinus. Isto pode ser verificado nos Gráfico 4.19, 4.20 e 4.21 , os quais referem-se a ligninas com massas moleculares de 3006, 1600 e 534 g/mol. Pode também ser observada nestes gráficos uma subida relativamente abrupta do potencial para um determinado valor de área crítica.

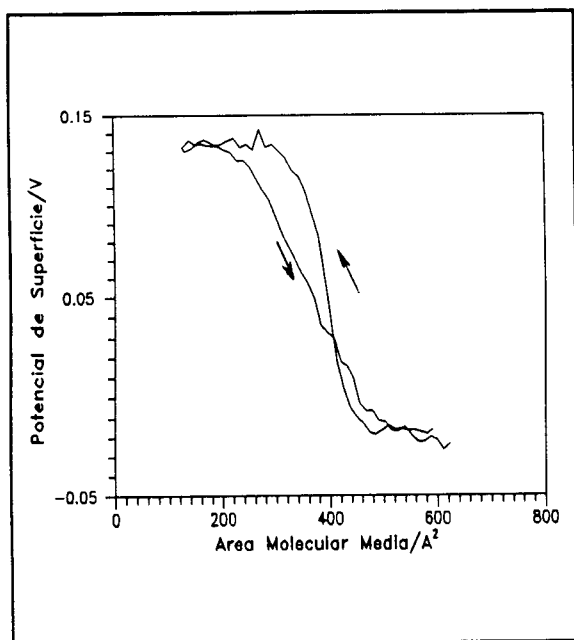


Gráfico 4.19 - $\Delta V \times A$
cana - $M_N = 3006 \text{ g/mol}$

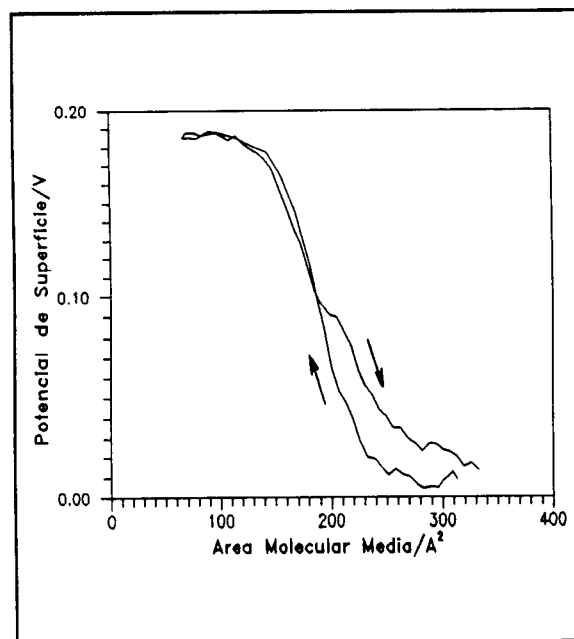


Gráfico 4.20 - $\Delta V \times A$
cana - $M_N = 1600 \text{ g/mol}$

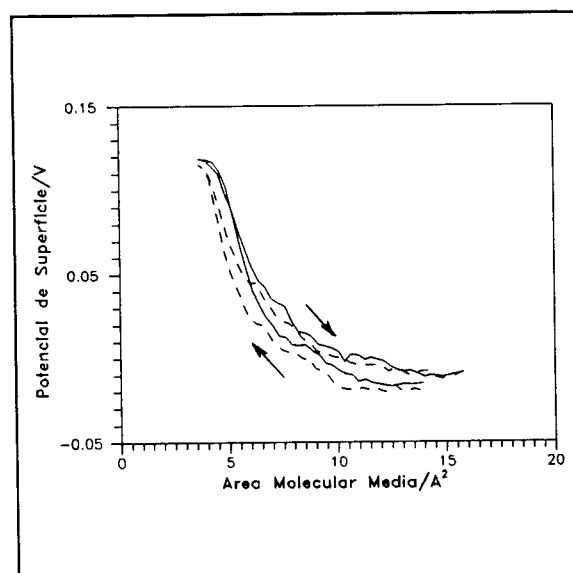


Gráfico 4.21 - $\Delta V \times A$
(---) - 1ª compressão
(---) - 2ª compressão
cana - $M_N = 534 \text{ g/mol}$

Pode-se verificar, para um ciclo compressão/descompressão, que as curvas da pinus acetilada se superpõem, enquanto que as da pinus têm potenciais menores na compressão. Já as curvas do bagaço de

cana, para o mesmo ciclo, apresentam um comportamento que, a princípio, depende da massa molecular da lignina. Para valores elevados de massa molecular os potenciais são menores na descompressão. Porém, quando os valores de massa molecular aproximam-se dos valores da pinus a tendência da curva é voltar por cima, como ocorre no caso destas.

Os valores de área crítica não apresentam grandes diferenças quando comparados para valores próximos de massa molecular. Entretanto, ao contrário das ligninas extraídas da pinus, as ligninas do bagaço de cana apresentam um comportamento linear para a área crítica, A_c , em função da massa molecular, M_N , como mostra o Gráfico 4.22. Para este comportamento linear, que não foi observado para as ligninas de pinus, valem os mesmos comentários feitos abaixo (Seção 4.3.3) sobre o efeito das diferentes polidispersividades.

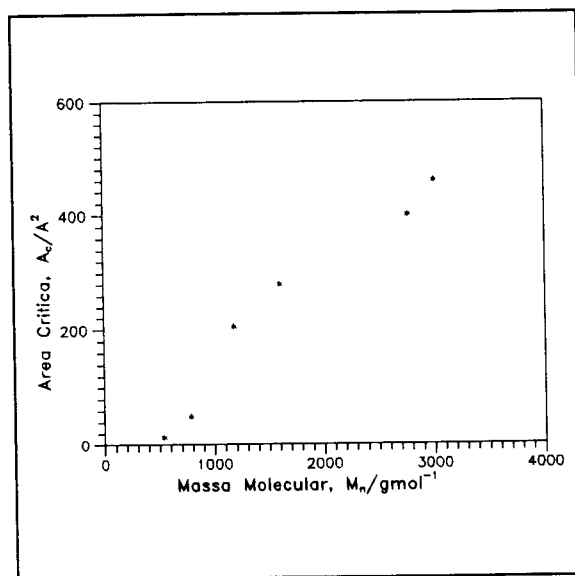


Gráfico 4.22 - $A_c \times M_N$
lignina de cana

4.3.3 - Dependência com a massa molecular

Foi feita também a análise da dependência da área extrapolada para a primeira compressão, A_{EI} , em função da massa molecular média, M_N , como ilustra o Gráfico 4.23 para as ligninas de cana.

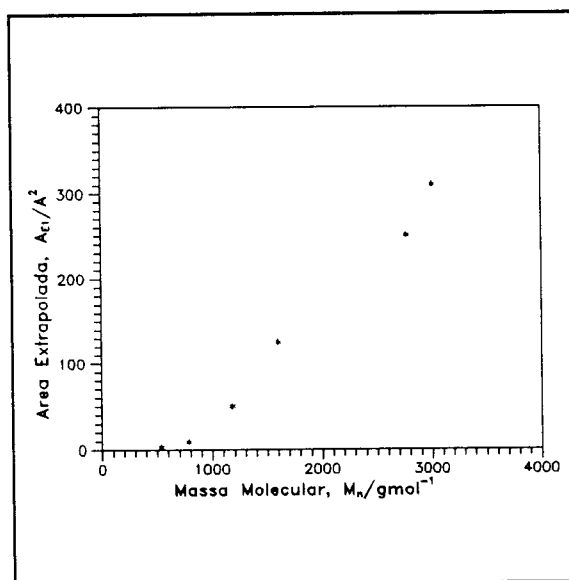


Gráfico 4.23 - $A_{EI} \times M_N$
lignina de cana

A linearidade observada para estas ligninas de cana não foi obtida nas medidas com ligninas da pinus (Gráficos 4.13 e 4.14), provavelmente porque estas últimas ligninas são muito mais polidispersas, e sua polidispersividade (razão M_W/M_N) varia de uma lignina para a outra. Então, numa comparação entre duas ligninas diferentes, não só a massa molecular mas também a polidispersividade deve influir na área por molécula. As ligninas de bagaço de cana, no entanto, sofreram um tratamento prévio (por filtração) que as deixou muito menos polidispersas. Este deve ser

o motivo para que se tenha obtido o comportamento linear da área extrapolada com a massa molecular. As diferentes polidispersividades devem, portanto, ser consideradas em qualquer comparação dos resultados de área de colapso das ligninas de bagaço de cana e da pinus.

CAPÍTULO V

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES LB DE LIGNINAS

5.1 - Deposição de filmes LB

A deposição de filmes LB de ligninas foi realizada pela primeira vez, daí a grande dificuldade encontrada em conseguir fazê-la. A determinação das condições ideais para a deposição, como a velocidade de compressão do filme, a velocidade de imersão e retirada do substrato e a pressão a que o filme deveria ficar submetido, foi um processo demorado, uma vez que não havia referências na literatura.

A compressão do filme para sua posterior deposição deveria se realizar até a fase condensada e permanecer num valor de pressão desta região. Entretanto, as velocidades de compressão do filme, imersão e retirada do substrato deveriam ser testadas experimentalmente. Determinou-se que uma velocidade de compressão em torno de 20 mm/min permitia uma boa estruturação do filme, enquanto as velocidades de imersão e retirada deviam ficar entre 0,5 e 5 mm/min. A velocidade de imersão era, de um modo geral, menor que a de retirada do substrato em função da orientação do menisco ser para cima. Desta forma obtinham-se valores de TR razoáveis (em torno de 0,7) para as três ou quatro primeiras deposições, porém estes valores iam caindo até cerca de 0,2 ou 0,3

para as deposições seguintes. Testou-se então um método inovador de monitorar as velocidades de imersão e retirada do substrato durante a própria deposição do filme. Controlava-se a deposição de forma que, à medida que a TR começava a ficar menor que 1, diminuía-se a velocidade do substrato, caso contrário esta velocidade era aumentada, a fim de manter a TR próxima de 1. Esta metodologia permitiu obter ótimas deposições, as quais foram ainda melhoradas quando se diminuía a velocidade de compressão das barreiras para valores entre 6 e 12 mm/min, também durante a deposição.

Desta forma conseguiu-se, recentemente, a deposição de filmes não só do tipo Y, como vinha se tentando, mas também dos tipos X e Z. Para a fabricação dos filmes dos tipos Y e Z, a deposição inicia-se com o substrato já imerso na subfase, o que faz com que a primeira camada seja depositada durante a retirada do substrato. A segunda camada será depositada, ou não, durante a imersão, dependendo da velocidade que se imprima ao substrato. Os filmes do tipo X são fabricados com a primeira camada sendo depositada durante a imersão. É necessário empregar altas velocidades (20 a 30 mm/min) ao substrato para não se depositar filme durante sua retirada. Isto se dá porque deposições nas retiradas são favorecidas pela curvatura do menisco com o substrato.

Verificou-se que, de um modo geral, as ligninas não acetiladas são as mais difíceis de serem depositadas, exigindo baixas velocidades para o substrato, até 0,5 mm/min, mesmo durante sua retirada. Isto provavelmente deve-se ao fato destas ligninas não serem muito estáveis na subfase aquosa. Com a introdução do grupo

acetila, estas ligninas tornam-se mais hidrofóbicas e, portanto, mais estáveis sobre a subfase, facilitando a deposição. Porém, as ligninas que se depositam mais facilmente são as de bagaço de cana, talvez em função de sua menor polidispersividade.

5.2 - Medidas de elipsometria dos filmes LB

As medidas de elipsometria foram realizadas com o objetivo de se determinar a espessura, o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k) dos filmes LB de ligninas. Estes filmes foram fabricados com lignina de cana-de-açúcar e pinus, com as massas moleculares variando de 1600 a 3006 g/mol, apresentando TR próximas de 1. Os resultados são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Valores de espessura de filmes LB para ligninas de cana e de pinus

Lignina	Nº de Camadas	Espessura (Å)
Cana (3) $M_N=1600$ g/mol	3	200
	3	185
	5	300
	5	350
	7	420
	9	550
	9	540
Cana (2) $M_N=3006$ g/mol	3	200
	5	340
Pinus Acetilada (Acetona) $M_N=930$ g/mol	1	65
	3	200
	5	310
	13	840
	14	910
Pinus Acetilada (1-Propanol) $M_N= 2320$ g/mol	3	185
	3	205
	5	341

Pode-se constatar que a espessura de uma camada de filme depositado é de cerca de 60 Å, o que ratifica a alta qualidade dos filmes depositados. O alto valor de espessura indica que as moléculas de lignina estudadas assumem um arranjo tri-dimensional. Esta espessura foi confirmada por medidas preliminares de perfilometria.

O índice de refração (n) varia de 1.04 a 1.30,

consideravelmente menor que o esperado (1.5 para polímeros), indicando um grande volume livre nos filmes. O coeficiente de extinção (k) variou de 0.01 a 0.02, o que é típico de materiais isolantes, mostrando também que tais filmes não absorvem em comprimentos de onda do visível. O Gráfico 5.1 ilustra o comportamento típico do índice de refração (n) e do coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda (λ) da luz incidente na amostra de filme LB de lignina.

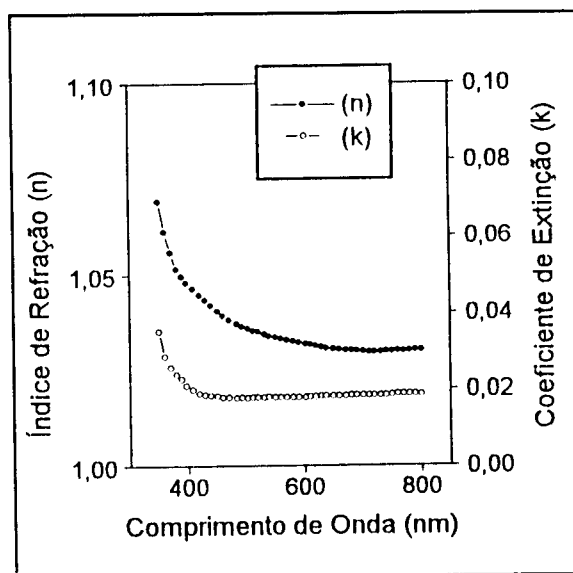


Gráfico 5.1 - (n) e (k) em função de (λ)

A espessura de 60 Å medida nos filmes de lignina é maior que as encontradas na literatura. Luner e Kempf [20] 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 os valores de índice de refração obtidos na elipsometria.

O arranjo tridimensional assumido pelas moléculas de lignina num filme monomolecular é consistente com simulações envolvendo dinâmica molecular [6]. Nesta simulação utilizou-se uma fração do modelo proposto por Glasser para a molécula de lignina de *Pinus taeda* (Figura 2.1, Capítulo II), fração esta que é colocada de forma ampliada na Figura 5.1. Considerou-se, para efeito da simulação, a energia do sistema como a somatória das energias de vibração das ligações químicas, torções do material e interações eletrostáticas. O objetivo era minimizar esta energia e verificar qual o arranjo estrutural assumido pela fração molecular considerada. Vale ressaltar, porém, que apesar de existir uma série de técnicas de minimização, nenhuma delas garante a menor estrutura energética (mínimo global), ainda mais tratando-se de estruturas poliatômicas muito grandes. O resultado obtido é mostrado na Figura 5.2, onde a distância entre os átomos 4 e 195 varia de 23 a 27 Å, dependendo da temperatura considerada. 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 de 60 Å e uma massa molecular 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 $\pi \times A$. É de se notar também que a espessura parece não depender da massa molecular da lignina. Novas deposições começam a ser realizadas utilizando-se ligninas de cana, porém com massa molecular da ordem de 500 a 700 g/mol com o objetivo de se investigar este efeito. 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. 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 [5]. 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 molecular e a espessura não varia.

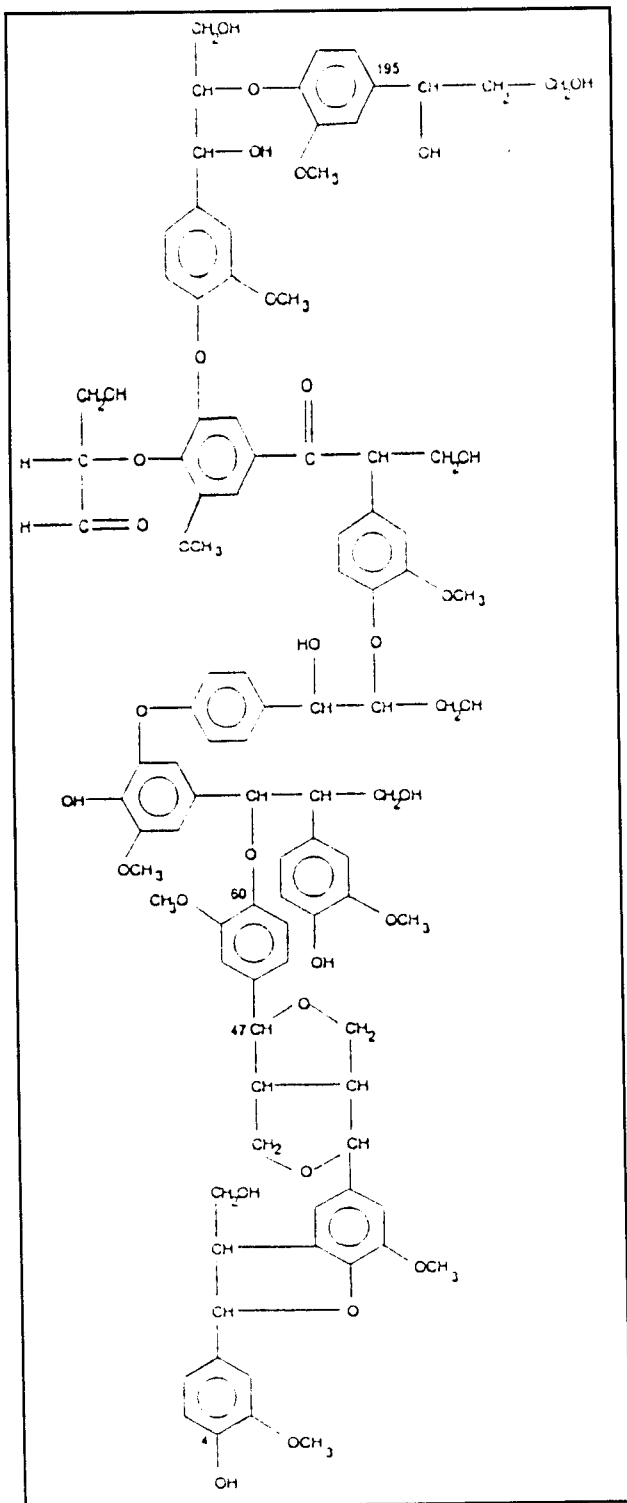


Figura 5.1 - Fração do modelo de lignina proposto por Glasser utilizada na simulação

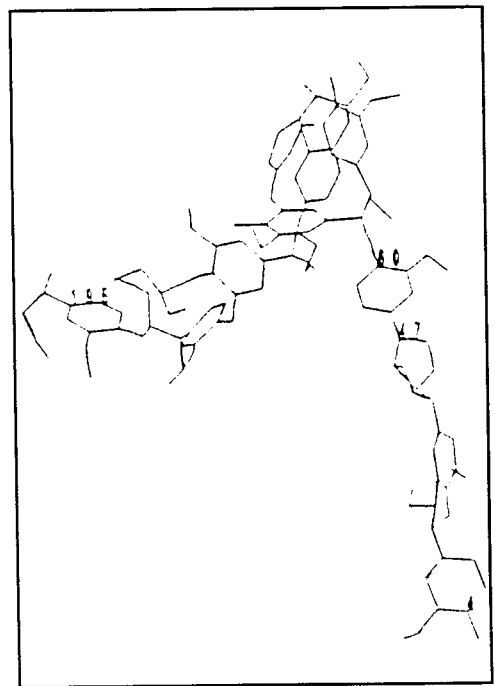


Figura 5.2 - Estrutura molecular obtida por minimização de energia

5.3 - Medidas de potencial de superfície dos filmes LB

Utilizando-se filmes LB de lignina de bagaço de cana e de pinus, mediu-se o potencial dos filmes LB para diferentes quantidades de camadas depositadas. Os resultados são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Valores de potencial de superfície para ligninas de cana e de pinus (Filmes tipo Y)

Lignina	Nº de Camadas	Potencial/mV
Cana (3) $M_N = 1600$ g/mol	1	-55
	1	-55
	3	-70
	3	-75
	5	-65
	5	-80
	5	-85
	7	-80
	9	-80
Cana (2) $M_N = 3006$ g/mol	1	-40
	3	-55
	5	-55
Pinus Acetilada $M_N = 930$ g/mol	3	+170
	7	+180
Pinus Acetilada (1-Propanol) $M_N = 2320$ g/mol	2	+120
	3	+110
	3	+140
	5	+120

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 [23] e mais recentemente em filmes de poliimida [24]. Ela tem sido atribuída a uma contribuição da interface filme/substrato, como na formação de uma barreira de Schottky. Entretanto, o resultado mais importante da Tabela 5.2 é a inversão de sinal do potencial, que é positivo para as ligninas de pinus e negativo para as ligninas de bagaço. Isso é surpreendente porque o potencial de superfície dos filmes de Langmuir é sempre positivo, independentemente do tipo de lignina. 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 e 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 [25].

Oliveira [14] 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 [15] para os filmes depositados. Entretanto, o modelo DF aplicado a filmes de ácido esteárico, por exemplo, fornece 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 na Tabela 5.2. A questão que surge agora é se esta constatação confirma completamente a hipótese recente de Iwamoto [24] de que o potencial de filmes LB de poliimida 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 geral. Ela pode ser verdadeira para as poliimidadas, pois estas sofrem tratamento térmico no processo de polimerização, e portanto a contribuição dipolar pode ser cancelada. Mas para as ligninas, não há motivos para o sinal da carga injetada mudar de sinal, 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 consideramos 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. 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 tão pequena que não consegue suplantar a contribuição interfacial negativa.

Capítulo VI

Conclusão

6.1 - Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi obter informações em nível molecular sobre diversos tipos de lignina, através da fabricação e caracterização de filmes de Langmuir e LB. Foram utilizadas ligninas de diferentes massas moleculares, extraídas de bagaço de cana-de-açúcar e da *Pinus caribaea hondurensis*.

Os filmes de Langmuir foram caracterizados por medidas de pressão e potencial de superfície. Mostrou-se que as ligninas apresentam uma formação de agregados moleculares durante a compressão do filme. Tal processo é reversível desde que o colapso não seja atingido. O colapso do filme indica um rearranjo em multicamadas, o qual também é estável. A hipótese de que as moléculas estejam se estruturando de maneira simétrica durante o colapso está descartada. Uma possibilidade é a de que elas estejam subindo umas sobre as outras mantendo aproximadamente a mesma orientação que possuíam na superfície da água. A área média das moléculas de lignina depende de suas respectivas massas moleculares. Para as ligninas menos polidispersas, a área varia linearmente com a massa molecular, ocorrendo o mesmo em relação à área crítica. Os valores do potencial de superfície apresentam, a

princípio, uma dependência com a massa molecular. Num ciclo compressão/descompressão o valor do potencial é maior durante a compressão do filme para elevadas massas moleculares. Para massas menores o valor do potencial é maior na descompressão.

Os filmes LB de lignina foram fabricados pela primeira vez e caracterizados por medidas de potencial de superfície e elipsometria. Constatou-se que a contribuição dos momentos de dipolo dos filmes de lignina de cana 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. Das medidas elipsométricas constatou-se que as ligninas apresentam um grande volume livre e uma estrutura tridimensional, com cerca de 60 Å por camada.

6.2 - Trabalhos Futuros

A caracterização dos filmes de Langmuir e LB até o momento serviu para mostrar a formação de domínios e estruturas tridimensionais para as moléculas de lignina. Entretanto, pouco se pode afirmar a respeito de que tipo de estrutura se forma e porque os filmes são tão porosos. Um passo a frente pode ser dado com simulações por computador dos possíveis arranjos moleculares, acompanhados da caracterização dos filmes de mais baixos pesos moleculares.

A presença de domínios nos filmes de Langmuir poderá ser visualizada com medidas de espectroscopia sob ângulo de Brewster, o que será feito em breve em nossos laboratórios. Para ganhar mais informações em nível submicroscópico, poderá ser usada microscopia de força atômica (AFM). Será interessante, por exemplo, investigar a topografia de filmes tão porosos como os LB de ligninas.

Referências

- [1] - O.N. de Oliveira Jr. e D.M. Taylor; O Largo Potencial dos Filmes Ultra-finos; Revista Ciência Hoje; Vol. 12; Nº 67; 1990
- [2] - A. Cavalli; Dissertação de Mestrado apresentada junto ao IFQSC/USP; 1993
- [3] - Manual de Instrumentação da Cuba KSV 5000
- [4] - A.A.S. Curvelo; Composição Química da Biomassa Vegetal; Relatório Interno
- [5] - D. Fengel & G. Wegener; Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions; Walter de Gruyter; Berlin-New York; 1984
- [6] - Viscoelasticity of Biomaterials; Chapter 25; Internal Motions of Lignin; A Molecular Dynamics Study; T. Elder; School of Forestry; Alabama Agricultural Experiment Station; Auburn University; AL 36849
- [7] - A.J. Kerr and D.A.I. Goring; The Ultrastructural Arrangement of the Wood Cell Wall; Cellulose Chemistry and Technology; 9; 563-573; 1975
- [8] - A.A.S. Curvelo; Tese apresentada junto ao IFQSC/USP para obtenção do título de Livre Docente; 1992
- [9] - V.R. Botaro; A.A.S. Curvelo and R.A.M.C. de Groote; Fractionation of Acetosolv Sugar Cane Bagasse Lignin by preparative Gel Permeation Chromatography; Third Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other

Wood Components, vol. IV, 1993

- [10] - D.T. Balogh; A.A.S. Curvelo and R.A.M.C. de Groote; Solvent Effects on Organosolv Lignin from *Pinus caribaea hondurensis*; *Holzforschung*; vol. 46; Nº 4; 343-348; 1992
- [11] - O.N. de Oliveira Jr.; C.J.L. Constantino; D.T. Balogh and A.A.S. Curvelo; Langmuir Monolayers of Lignin from *Pinus caribaea hondurensis*; *Cellulose Chemistry and Technology*; 28; 541-549; 1994
- [12] - Prof. Dr A.A.S. Curvelo - Comunicação Pessoal
- [13] - A. Riul Jr.; Dissertação de Mestrado apresentada junto ao IFQSC/USP; 1995
- [14] - O.N. de Oliveira Jr.; Tese de Doutorado defendida junto à Universidade de Wales; Bangor; Reino Unido; 1990
- [15] - R.J. Demchak and T.J. Fort; *J. Colloid and Interface Science*; 46; 191-202; 1974
- [16] - Manual de Instrumentação da Trek; Incorporated
- [17] - M.G.S. Cruz; monografia apresentada para o exame de qualificação de doutorado junto ao IQSC/USP; 1994
- [18] - Drª M.R. Pereira - Comunicação Pessoal
- [19] - M. Ferreira; Tese de doutorado defendida junto ao IQSC/USP; 1994
- [20] - P. Luner and U. Kempf; Properties of Lignin Monolayers at the Air-Water Interface; *Tappi*; vol. 53; Nº 11; 1970