

NANOTECNOLOGIA APLICADA A POLÍMEROS

Nanotecnologia aplicada a polímeros

© 2022 Rafaela Cristina Sanfelice, Adriana Pavinatto e Daniel Souza Corrêa.
Editora Edgard Blücher Ltda.

Publisher Edgard Blücher

Editor Eduardo Blücher

Coordenação editorial Jonatas Eliakim

Produção editorial Aline Fernandes

Diagramação Joyce Rosa

Revisão de texto Samira Panini

Capa Laércio Flenic

Imagem da capa iStockphoto

Blücher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar
04531-934 – São Paulo – SP – Brasil
Tel.: 55 11 3078-5366
contato@blucher.com.br
www.blucher.com.br

Segundo o Novo Acordo Ortográfico, conforme 5. ed.
do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*,
Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)
Angélica Ilacqua – CRB-8/7057

Nanotecnologia aplicada a polímeros / organizado
por Rafaela Cristina Sanfelice, Adriana Pavinatto,
Daniel Souza Corrêa. - São Paulo: Blucher, 2022.
614 p.

Bibliografia

ISBN 978-65-5550-251-0 (impresso)
ISBN 978-65-5550-252-7 (eletrônico)

1. Nanotecnologia 2. Materiais nanoestruturados I.
Sanfelice, Rafaela Cristina II. Pavinatto, Adriana III.
Corrêa, Daniel Souza

22-1820

CDD 620.5

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer
meios sem autorização escrita da editora.

Todos os direitos reservados pela Editora
Edgard Blücher Ltda.

Índices para catálogo sistemático:

1. Nanotecnologia

CAPÍTULO 12

FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT

Adriano Lopes de Souza,¹ Diogo Volpati,² Luciano Caseli,³ Lucinéia Ferreira Ceridório,³ Paulo Barbeitas Miranda,⁴ Thatyane Morimoto Nobre,⁴ Osvaldo N. Oliveira Jr⁴

12.1 INTRODUÇÃO À TÉCNICA

Este capítulo aborda os conceitos básicos em filmes monomoleculares denominados filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett. Inicialmente, contextualizaremos o tema historicamente, mostrando como foram feitas as primeiras observações sobre filmes finos espalhados na superfície da água. Então, serão introduzidos os conceitos sobre moléculas anfifílicas e os fundamentos envolvendo Físico-Química de Superfícies para a compreensão sobre os filmes formados na interface ar-água. Posteriormente serão apresentadas as principais técnicas de caracterização desses filmes, bem como o procedimento de transferências dos filmes de Langmuir para suportes sólidos pelas

¹ Departamento de Ciências da Natureza, Matemática e Educação, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), campus Araras

² Division of Solid State Physics and NanoLund, Lund University, Lund, Sweden

³ Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas; Departamento de Química – Universidade Federal de São Paulo

⁴ Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, SP

técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) e Langmuir-Schaefer (LS), e alguns exemplos de sua utilização.

12.2 HISTÓRICO

A primeira descrição da formação de filmes de substâncias orgânicas sobre água foi dada por Benjamin Franklin.¹ Ele relatou o espalhamento de óleos sobre a água, com repulsão mútua entre as partículas de óleo, falta de atração entre óleo e água, causando um efeito calmante sobre as ondas de água. Franklin foi então o primeiro a descrever de forma simples o fenômeno do espalhamento de compostos hidrofóbicos devido a forças repulsivas. Após mais de um século, Agnes Pockels descreveu a manipulação de filmes de óleo e detergentes sobre a superfície da água e enviou os resultados para Lord Rayleigh, que providenciou a publicação destes resultados na revista *Nature*.^{2,3} Pockels foi a primeira cientista que mediou a tensão superficial de monocamadas de lipídios, e estimou a espessura dos filmes em cerca de 13 Å, sugerindo uma espessura monomolecular. Tudo isso foi feito apesar de Pockels nunca ter tido nenhuma formação científica formal, e utilizando equipamentos improvisados com utensílios de cozinha, desenvolvendo, assim, a chamada “cuba de Pockels”. Ao aprimorar esse equipamento desenvolvido por Pockels, o químico americano Irving Langmuir, trabalhando na General Motors, fez descobertas adicionais sobre as propriedades das moléculas de superfície, que lhe renderam o Prêmio Nobel de Química em 1932.⁴ Langmuir foi capaz de obter curvas de pressão superficial em relação à diminuição da área por molécula, utilizando barreiras móveis. A “cuba de Pockels” passou a ser então chamada de “cuba de Langmuir”, com a qual se determinou a área da seção transversal de muitas moléculas anfifílicas.

Posteriormente, uma colaboradora de Langmuir, Katharine Blodgett, propôs a transferência das monocamadas “flutuantes” (organizadas na interface ar-água) para suportes sólidos, como vidro ou metal, que interceptava a interface.⁵ Por esse trabalho pioneiro, esses filmes foram então chamados de filmes Langmuir-Blodgett (LB). Blodgett demonstrou que o número de monocamadas depositadas poderia ser igual ao número de passagens do substrato pela interface ar-água, obtendo-se, assim, um filme com espessura controlada no nível molecular.

12.3 MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS

Moléculas anfifílicas ou anfipáticas contêm duas regiões distintas, ligadas covalentemente uma a outra, que apresentam diferentes afinidades pelo solvente. Nessas moléculas, uma região possui alta afinidade por solventes polares, como a água, e uma região com alta afinidade por solventes apolares, como hidrocarbonetos. Exemplos de moléculas anfifílicas são lipídios, peptídeos, proteínas e polímeros anfifílicos. As moléculas anfifílicas geralmente apresentam propriedades surfactantes ou tensoativas, ou seja, atuam na superfície líquido/gás (especialmente água/ar) reduzindo a tensão superficial. Exemplos típicos dessas moléculas têm uma cauda apolar de hidro-

carbonetos (linear, ramificada ou cíclica), e uma extremidade hidrofílica ou cabeça polar, como na ilustração da Figura 12.1.

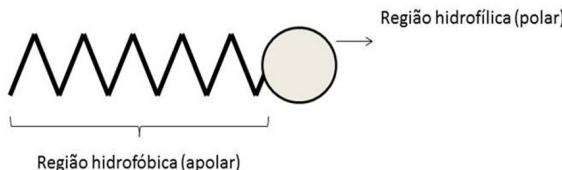


Figura 12.1 – Representação esquemática de uma molécula de tensoativo, onde o bastão pregueado representa a cauda apolar e o círculo representa a parte polar.

Dentre os surfactantes mais conhecidos e utilizados pela população em geral, está o sabão. No passado, costumava-se produzir sabão de forma caseira, através do aquecimento de gordura animal e soda cáustica (hidróxido de sódio). Tal reação é conhecida por reação de saponificação, esquematizada na Figura 12.2.

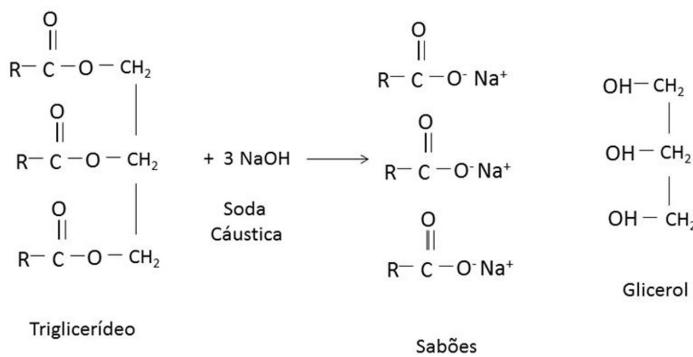
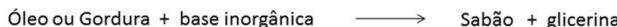


Figura 12.2 – Ilustração da reação de saponificação para a produção de sabão.

Os surfactantes ou tensoativos podem ser iônicos ou não iônicos. Nos tensoativos iônicos, a região hidrofílica pode se dissociar em solução aquosa, fazendo com que a molécula fique carregada. Tais surfactantes podem ser tanto aniônicos, quando a molécula apresenta carga negativa em solução aquosa, como catiônicos, quando a carga da molécula em solução aquosa é positiva. A Figura 12.3 traz a representação do surfactante aniônico dodecanoato de sódio e de um sal quaternário de amina, um surfactante catiônico.

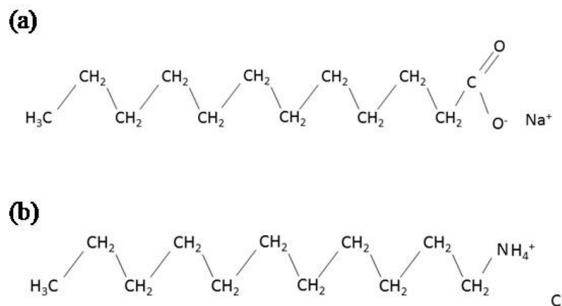


Figura 12.3 – Representação do surfactante aniónico surfactante aniónico (a) dodecanoato de sódio e do surfactante catiônico (b) sal quaternário de amina graxa.

Outro tipo de tensoativo são os anfóteros ou anfotéricos. Tais moléculas apresentam grupos que podem se dissociar gerando tanto carga positiva quanto carga negativa, dependendo do pH da solução em que se encontram. Dentre os grupos nos tensoativos anfotéricos, os mais comuns são um grupo carboxila e um grupo amônio quaternário, que podem gerar um comportamento aniónico e catiônico, respectivamente. Exemplos de tensoativos anfotéricos são as betaínas, bastante utilizadas na formulação de xampus.

Tensoativos não iônicos não apresentam cargas verdadeiras, mas apenas concentração virtual de cargas devido à diferença de eletronegatividade dos seus constituintes, conforme representação na Figura 12.4. Na molécula dessa figura, há átomos de oxigênio que, por serem mais eletronegativos que os átomos vizinhos, atraem para si os elétrons envolvidos nessas ligações. Dessa forma, cada átomo de oxigênio adquire uma carga negativa parcial, e cada átomo de carbono adquire uma carga positiva parcial, contribuindo na formação de uma região polar na molécula.



Figura 12.4 – Representação do tensoativo não iônico álcool dodecílicoetoxilado.

Surfactantes poliméricos ou polímeros tensoativos são macromoléculas que contêm regiões hidrofílicas e hidrofóbicas. A maioria desses polímeros é sintética, sendo que uma grande variedade de estruturas e tamanhos pode ser desenhada em função da aplicação desejada. Os mais comuns são os polímeros anfifílicos em bloco, nos quais regiões (ou blocos) de diferentes polaridades se repetem ao longo da molécula. Uma ilustração exemplificando polímeros anfifílicos em bloco é apresentada na Figura 12.5. Um exemplo dessa classe de tensoativos é o copolímero dibloco PEG- (poli-etenoglicol)-PLA (poli ácido lático), onde o PEG consiste do bloco hidrofílico e o PLA do bloco hidrofóbico. O tamanho de cada bloco (ou o tamanho do homopolímero que constitui cada bloco) pode ser variado, resultando em polímeros com mesma composição, mas com diferentes propriedades físico-químicas quando em solução.



Figura 12.5 – Ilustração de polímeros anfifílicos em bloco das unidades monoméricas A e B.

Peptídeos são moléculas nas quais dois ou mais resíduos de aminoácidos (AA) estão ligados em cadeia através de uma ligação peptídica, onde o grupo carboxila de um resíduo está ligado ao grupo amino de outro resíduo. Proteínas também são macromoléculas que contêm como unidade monomérica um resíduo de aminoácido, mas em geral, em quantidades muito maiores, acima de ~50 resíduos. Peptídeos podem ser moléculas anfifílicas em função da combinação de resíduos de AA de diferentes polaridades ao longo de sua molécula. Como exemplo podemos mencionar as α -hélices anfipáticas de peptídeos, onde resíduos de AA hidrofílicos e hidrofóbicos estão agrupados em faces opostas de uma estrutura secundária do tipo α -hélice. Essa estrutura apresenta propriedades anfifílicas e auxilia a interação do peptídeo com a membrana biológica.

12.3.1 TENSOATIVOS INSOLÚVEIS

Algumas moléculas anfifílicas são insolúveis em água, como lipídios e alguns polímeros anfifílicos. Os lipídios são compostos orgânicos apolares ou anfifílicos, solúveis apenas em solventes apolares e insolúveis em água. Merecem destaque os glicerolipídios formados a partir da esterificação de álcool e ácidos graxos, alguns dos quais são mostrados na Figura 12.6. Esses lipídios têm baixa solubilidade em água, e podem ter diversas estruturas químicas e funções.

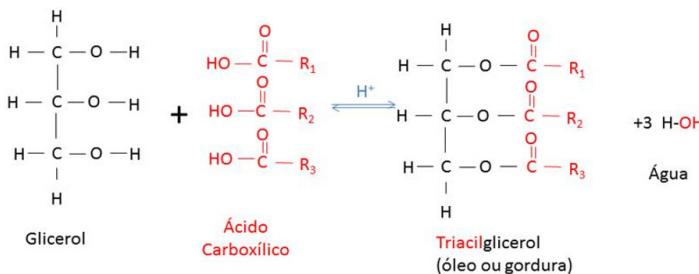


Figura 12.6 – Representação esquemática para a formação de glicerolipídeos.

Os lipídios são classificados de acordo com algumas de suas propriedades (como estrutura química) e função. Algumas dessas classes são:

-Ácidos graxos são ácidos carboxílicos com uma longa cadeia anfipática, que pode ser saturada ou insaturada. A cadeia pode apresentar até 25 carbonos, tornando a molécula insolúvel em água. Por apresentarem um grupo carboxila (polar) em uma extremidade, ligado a uma cadeia hidrocarbonada, os ácidos graxos são anfifílicos. São de extrema importância biológica, pois são precursores de outros lipídios com estruturas mais complexas.

-Fosfolipídios são moléculas anfipáticas com duas caudas hidrofóbicas ligadas por um glicerol a uma cabeça polar contendo um grupo fosfato. São insolúveis em água devido às duas caudas hidrofóbicas. Os fosfolipídios estão entre os principais componentes da membrana plasmática da célula, sendo os mais comuns fosfatidilcolina e fosfatidiletanolamina.

-Esteróis são esteroides em que um átomo de hidrogênio na posição 3 da molécula foi substituído por um grupo hidroxila, mas que mantém os mesmos quatro anéis carbônicos fundidos. O colesterol é um esterol anfifílico que constitui cerca de 30% da membrana plasmática. Tem grande importância biológica haja vista que seu grupo hidroxila interage com moléculas de água da vizinhança ou com grupos polares de outros lipídios da membrana. Sua região esteroide e cadeias hidrocarbonadas estão imersas na membrana, na região hidrofóbica, em contato com as caudas de outros lipídios.

12.4 TERMODINÂMICA DE INTERFACES

12.4.1 TENSÃO E PRESSÃO SUPERFICIAL

A tensão interfacial é uma grandeza termodinâmica relacionada à afinidade entre as moléculas de duas fases em contato, fase A e fase B, como na Figura 12.7. Mesmo que essas substâncias sejam insolúveis, na interface suas moléculas são obrigadas a interagir. Quanto mais repulsiva for a interação A-B em relação à atração A-A e B-B, maior será a “energia livre” de superfície. Aqui, o termo “energia livre” indica a instabilidade do sistema, ou seja, a tendência em sofrer uma transformação física ou química. Uma forma indireta de estimar a energia livre é medir a tensão interfacial (γ), que multiplicada pela área de contato entre as duas fases (A), à pressão e temperatura constantes, resultará na energia de Gibbs de superfície (G_s). Isto é:

$$G_s = \gamma A \quad (12.1)$$

Quanto maior a área, maior a instabilidade termodinâmica, o que faz com que todas as interfaces tendem a se contrair e ter a menor área de contato possível. Em termos tridimensionais, a figura geométrica com a menor relação área/volume possível é a esfera. Isso explica por que muitos sistemas tendem a adquirir superfícies curvas ou esféricas, como meniscos de água extrapolando o volume total de um recipiente, ou mesmo gotículas de mercúrio.

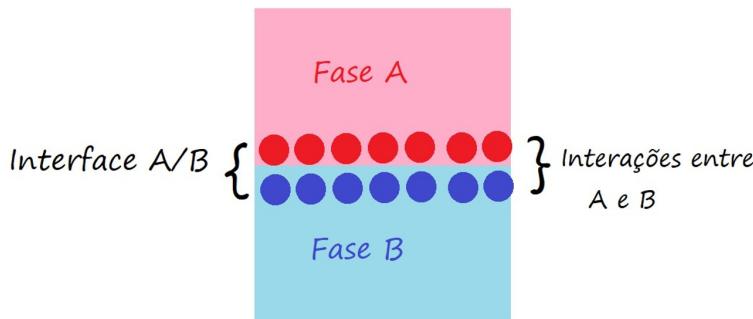


Figura 12.7 – Moléculas interagindo na interface A e B.

A princípio, as fases que constituem a interface podem estar em qualquer estado físico, exceto para a combinação gás/gás, já que gases sempre se misturam um no outro, independentemente de suas naturezas químicas. Uma interface bastante explorada é a líquido/gás, especialmente a líquido/ar ilustrada na Figura 12.8. Nesse tipo de interface, pode-se desprezar as interações repulsivas do líquido com o gás e considerar apenas as forças atrativas entre as moléculas do líquido. Uma molécula no seio do líquido interagirá com outras moléculas em todas as direções, e todas as forças de interação envolvidas estarão balanceadas entre si. Dizemos que essa molécula está em “equilíbrio mecânico”. No entanto, uma molécula na interface líquido/gás interagirá em todas as direções, exceto para “cima”, onde se encontra o ar. Isso resultará em forças desbalanceadas, com a resultante atrativa apontando para o seio da solução. Portanto, as moléculas estarão estabilizadas no seio da solução, mas desestabilizadas na superfície, resultando na energia livre de superfície (G_s), que provoca a contração da interface e uma força atrativa para dentro do seio da solução. O fator de proporcionalidade entre “ G_s ” e “A” é, então, a tensão superficial (γ), que é característica das interações intermoleculares de cada substância. A Tabela 12.1 mostra a tensão superficial para alguns líquidos. Observa-se que o mercúrio, por interagir por ligações metálicas, possui alta tensão superficial. A água também possui um valor alto de γ por possuir interações moleculares relativamente fortes (ligações de hidrogênio). Já compostos apolares possuem baixos valores de tensão superficial porque suas interações intermoleculares são mais fracas.

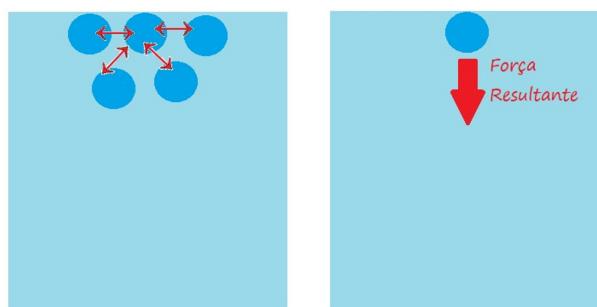


Figura 12.8 – Formação da tensão superficial.

Tabela 12.1 – Valores de tensão superficial para alguns líquidos

Substância	Tensão Superficial a 20 °C (mN/m)
Mercúrio	486,5
Água	72,8
Iodeto de metileno	67,0
Benzeno	28,9
Clorofórmio	26,7
Octano	21,6

Para compostos anfifílicos que adsorvem na interface ar-água, observa-se uma redução na tensão superficial. Essa adsorção pode ser tanto devida à difusão de compostos solúveis do seio da solução à interface, ou ao espalhamento de compostos insolúveis diretamente sobre a superfície da água. Compostos anfifílicos possuem uma região que interage favoravelmente com o ar (região hidrofóbica) e outra região que interage com a água (região hidrofílica). Portanto, a orientação esperada desse tipo de molécula na interface ar-água pode ser esquematizada como na Figura 12.9.

**Figura 12.9** – Compostos anfifílicos aderidos à interface ar-água. Representação das moléculas de tensioativo adsorvidas na interface líquido-ar e líquido-líquido (água-óleo).

Na Figura 12.9 observa-se a adsorção de modo que as cadeias apolares fiquem perpendiculares à interface em contato com o ar, e as cabeças polares em contato com a água.

Esse tipo de estrutura forma uma monocamada orientada na interface. Se for formada a partir de compostos solúveis adsorvidos da subfase aquosa, chamamos de monocamada de Gibbs, e se vierem de materiais insolúveis espalhados sobre a interface, chamamos de monocamada de Langmuir. As interações moleculares na interface, especialmente aquelas entre as regiões hidrofílicas da interface e as moléculas de água subjacentes, estabilizarão a interface, reduzindo a tensão superficial e consequentemente a energia de Gibbs superficial. Isso fará com que as moléculas do seio da subfase “puxem” as moléculas interfaciais com menor intensidade. Caso se forme um menisco devido à extração do volume de líquido em relação à capacidade do reci-

piente, tal menisco enfraquecerá, aumentando a tendência do líquido em derramar-se lateralmente. Langmuir chamou de *pressão superficial* (π) essa tendência em uma superfície em derramar-se lateralmente, e equivale à força exercida pela superfície pelo seu perímetro, conforme a Figura 12.10. Como a pressão superficial deve ser proporcional à redução da tensão superficial do líquido sem a molécula anfifílica, podemos definir:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (12.2)$$

onde γ_0 é a tensão superficial do líquido puro, e γ é a tensão superficial do líquido na presença do tensoativo. Quando uma molécula tensoativa está em solução aquosa, sua região polar (hidrofílica) auxilia na solubilização, ao passo que para sua região apolar (hidrofóbica), a solvatação por moléculas de água é energeticamente desfavorável, pois diminui os graus de liberdade das moléculas de água ao redor das caudas hidrofóbicas. Dessa maneira, a região hidrofóbica da molécula tende a “escapar” do contato com o meio hidrofílico para um meio mais hidrofóbico. Se a molécula de tensoativo se encontrar em solução aquosa, essa tenderá a se alocar na interface entre o meio líquido/ar ou líquido-líquido (sendo esses dois meios líquidos imiscíveis), de modo que sua cauda apolar esteja em contato com o meio mais hidrofóbico e a cabeça polar com a água. O processo de alocação das moléculas de tensoativo da solução à interface é denominado de adsorção. Tal adsorção é um processo espontâneo, ou seja, energeticamente favorável, e resulta em uma diminuição da tensão superficial.

Quanto maior a concentração da solução de tensoativos, mais moléculas ocuparão determinada área nesta interface. Tendo essa interface uma dimensão limitada, apenas um certo número de moléculas poderá se adsorver nesta. Ao adicionar novas moléculas de tensoativo ao sistema, aumenta-se a concentração de moléculas além do limite de espaço na interface. Isso faz com que essas tenham que se solubilizar no seio da solução. As caudas apolares das moléculas surfactantes que estão em solução passam a interagir umas com as outras, visto que apresentam afinidade entre si, e que se encontram em ambiente energeticamente desfavorável. As moléculas em solução tendem a se agrupar através de suas regiões hidrofóbicas, gerando estruturas organizadas, denominadas de micelas. As partes hidrofóbicas formam o centro da micela, enquanto as cabeças polares ficam em contato com o meio aquoso. A concentração a partir da qual micelas são formadas é a concentração micelar crítica (CMC). A Figura 12.10 traz a representação esquemática geral de uma micela e da variação da tensão superficial em função da concentração de tensoativo.

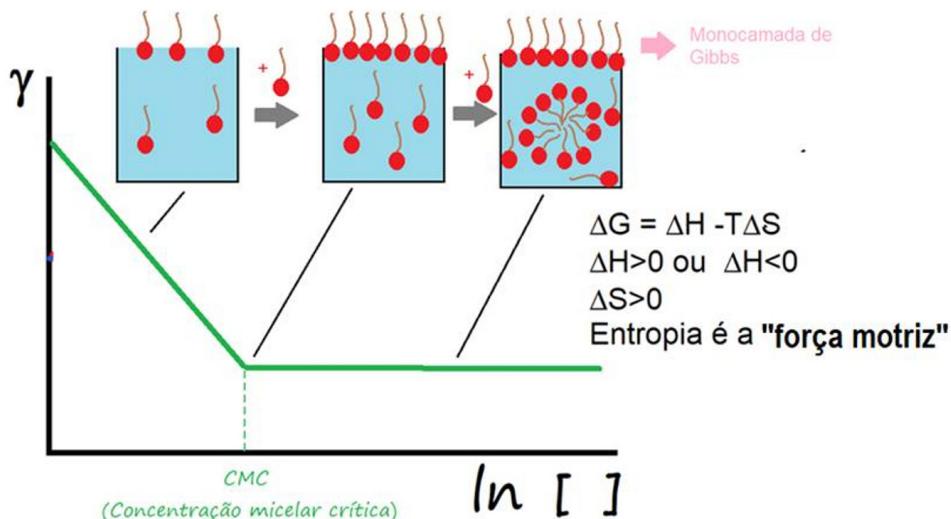


Figura 12.10 – Adsorção dos materiais na interface ar-água e formação de micela.

A adsorção de moléculas anfifílicas solúveis à interface gera uma monocamada de Gibbs, que apresenta densidade superficial máxima imediatamente antes de atingir a concentração micelar crítica. O aumento da densidade superficial de moléculas se dá pelo aumento da concentração da solução. Já as moléculas anfifílicas insolúveis se organizam de maneira similar na interface, no sentido de manter sua porção hidrofílica em contato com o meio aquoso, e sua cauda apolar exposta para o ar, formando uma monocamada de Langmuir. O aumento na densidade superficial se dá pela diminuição da área disponível por molécula, fazendo com que as moléculas interajam lateralmente. Para uma monocamada formada em uma cuba de Langmuir, consegue-se diminuir a área disponível por molécula pela movimentação das barreiras.

Para formar um filme de Langmuir, ou seja, com moléculas anfifílicas insolúveis, dissolve-se uma certa quantidade do material em solvente orgânico volátil (clorofórmio ou hexano, por exemplo), e goteja-se cuidadosamente pequenas quantidades do material sobre a superfície da água. A presença do solvente orgânico facilita o espalhamento. Caso espalhássemos diretamente a forma sólida do anfifílico sobre a água, a alta energia de ativação para romper as interações intermoleculares no estado sólido não provocaria o espalhamento sobre a superfície de forma imediata, levando a problemas experimentais. As chamadas forças adesivas (interações da região polar da molécula com as águas interfaciais), ao superarem as forças coesivas (interações intermoleculares entre as próprias moléculas), permitirão o espalhamento uniforme das moléculas sobre a interface da água. Após a evaporação do solvente, se a quantidade de material for suficientemente pequena em relação à área total disponível, um filme de espessura de apenas uma molécula será formado, dando origem aos *filmes ou monocamadas de Langmuir*.

Do ponto de vista das novas interações das moléculas de água na interface, a espontaneidade é dirigida por motivos entálpicos. Como $G = \gamma A$, para uma área fixa,

$dG = Ad\gamma$, então as novas interações intermoleculares com as regiões hidrofílicas liberarão calor entálpico, incluindo as interações iniciais com o solvente orgânico, reduzindo a tensão superficial, e, portanto, $dG < 0$. O espalhamento espontâneo normalmente é expresso pelo processo denominado “trabalho”, que, à pressão e temperatura constantes, equivale a dG . Por convenção, o chamado “trabalho de adesão” (δ_{wad}) é igual ao trabalho do processo parametrizado em relação à área fixa, e multiplicado por (-1) para resultar sempre em valores positivos quando o espalhamento ocorre espontaneamente. Assim,

$$\delta_{wad} = -\frac{dG}{A} = -d\gamma \quad (12.3)$$

Como há duas interfaces líquido/ar antes do espalhamento (do solvente orgânico e da água), devemos considerar inicialmente γ_A e γ_s , sendo γ_A a tensão superficial da água pura e γ_s a tensão superficial da solução orgânica. Após o espalhamento, essas tensões desaparecerão, originando a tensão interfacial $\gamma_{A/s}$, logo:

$$\delta_{wad} = \gamma A/S - (\gamma A + \gamma_s) \quad (12.4)$$

Para o trabalho de adesão positiva, as forças de adesão ($\gamma A/S$) devem ser maiores que as forças de coesão (γA e γ_s).

Também podemos interpretar o espalhamento como a expansão de um gás perfeito. Da mesma forma que um gás ocupa todo o recipiente que lhe é fornecido, por razões entrópicas uma molécula anfifílica se espalhará espontaneamente por toda a área disponível. Portanto, podemos negligenciar as energias envolvidas com a adesão à água, e analisar a tendência em se espalhar por motivos puramente entrópicos. Para um gás tridimensional:

$$dG = VdP - SdT \quad (12.5)$$

Transpondo a equação para os filmes de Langmuir:

$$dG = Ad\pi - SdT \quad (12.6)$$

À temperatura constante:

$$dG = Ad\pi \quad (12.7)$$

Logo:

$$\Delta G = \int_0^\pi Ad\pi \quad (12.8)$$

Essa equação indica que ao comprimir a monocamada, a energia livre do filme aumenta, o que seria análogo a comprimir o gás. A compressão lateral usando barreiras móveis ilustrada na Figura 12.11 aumenta a pressão da monocamada, e sua energia livre, ou seja, sua capacidade em reexpandir isotermicamente. A compressão pode induzir as moléculas a interagirem lateralmente, levando a estados físicos bidimensionais mais condensados (líquido e sólido), que são denominados de forma análoga aos

estados tridimensionais da matéria. A classificação das monocamadas em diversos estados físicos, incluindo as possíveis transições de fases, é feita com base na resposta da pressão em relação à redução da área ($d\pi/dA$), o que será mais bem detalhado no item 12.4.2.

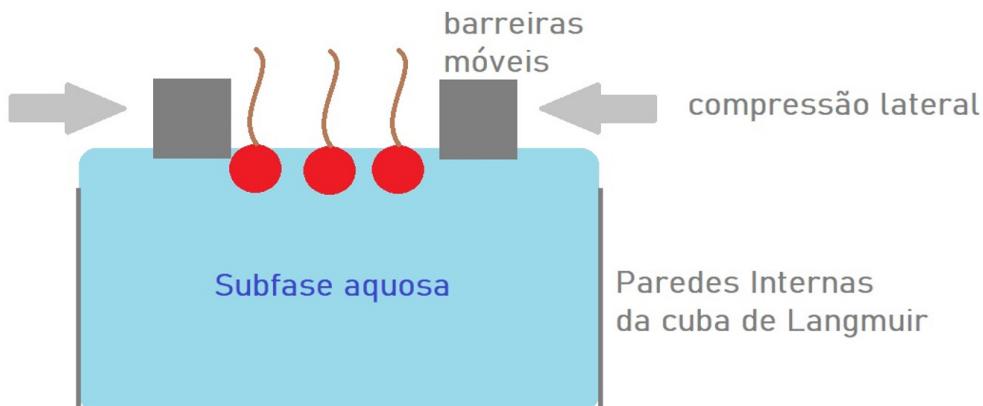


Figura 12.11 – Compressão Lateral de filmes de Langmuir.

12.4.2 INTERAÇÕES LATERAIS E FASES BIDIMENSIONAIS

A compressão de um filme de Langmuir por barreiras móveis pode ser comparada à compressão de um gás até provocar interações intermoleculares, levando à sua liquefação. Ao comprimir o filme de Langmuir, o aumento das interações laterais provoca o aumento da pressão superficial. Assim, o estado de condensação da monocamada de Langmuir pode ser classificado de acordo com os estados físicos da matéria, sólido, líquido e gasoso. Os filmes de Langmuir são, então, classificados como estado gasoso, líquido-expandido (LE), líquido-condensado (LC) e sólido, indicados na Figura 12.12. A compressão acima do estado máximo de resistência da monocamada originará o colapso da monocamada, no qual o filme forma multicamadas em direção à fase ar, ou vesículas e micelas na direção à fase aquosa.

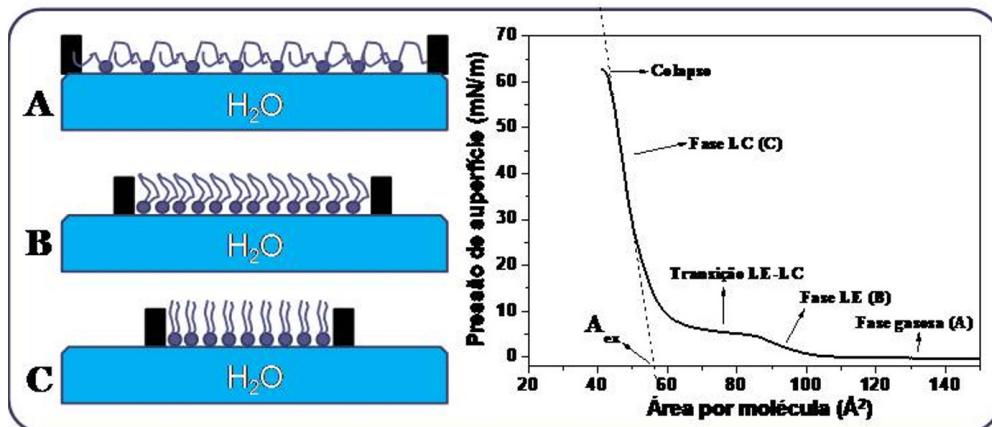


Figura 12.12 – Esquema da formação de fases bidimensionais do filme de Langmuir em diferentes posições (esquerda) e como a variação da área por molécula altera a pressão superficial (direita).

As diferentes regiões de uma isoterma superficial podem ser associadas aos diferentes estágios de compactação do filme. No exemplo da Figura 12.12, a curva $\pi x A$ representa o comportamento superficial do fosfolipídio fosfatidil colina de dipalmitoila (DPPC). Inicialmente, quando a barreira da cuba de Langmuir está completamente aberta, as moléculas estão na interface totalmente dispersas, não interagindo entre si. Esse estado bidimensional é denominado de estado gasoso ou fase gasosa. Com a compressão das barreiras, diminui a área disponível para as moléculas do filme, que passam a interagir lateralmente. Nesse estágio, atinge-se a fase líquida bidimensional, quando as moléculas começam a interagir de forma significativa. Conforme a densidade de moléculas aumenta, ocorre a formação de arranjos regulares no filme, resultando em uma estrutura compacta, denominada fase sólida. Alguns filmes apresentam a fase líquida subdividida em duas outras fases, a fase líquido-expandida (LE) e a fase líquido-condensada (LC). Essas duas fases também podem coexistir no filme, com uma transição de fase de primeira ordem (sem aumento de pressão). A subsequente compressão de um filme que já se encontra em um estado máximo de compactação causará o colapso da monocamada, quando a área disponível por molécula não suporta mais um filme lateralmente estruturado, fazendo com que as moléculas formem multicamadas desorganizadas. Para determinar o estado físico bidimensional das moléculas no filme, calcula-se o módulo de compressibilidade (C_s^{-1}) da curva $\pi x A$, através da equação:

$$C_s^{-1} = -A \left(\frac{\partial \pi}{\partial A} \right)_T \quad (12.9)$$

Do valor de C_s^{-1} verifica-se na Tabela 12.2 o estado físico correspondente, sendo que a compactação das moléculas cresce com C_s^{-1} . Da curva de C_s^{-1} em função da área por molécula, pode-se determinar as transições de fase que devem apresentar valor próximo a 0 mNm.

Tabela 12.2 – Relação de Cs^{-1} e estados físicos bidimensionais em um filme de Langmuir⁶

Faixa de Cs^{-1}	Estado Físico
$12,5 < Cs^{-1} < 50 \text{ mN/m}$	Líquido-Expandido
$100 < Cs^{-1} < 250 \text{ mN/m}$	Líquido-Condensado
$Cs^{-1} > 1.000 \text{ mN/m}$	Sólido

Avaliando-se a isoterma de pressão superficial, podem-se estimar interações intermoleculares de equilíbrio, e o estado de agregação dos materiais que compõem o filme. Pela curva $\pi x A$, pode-se determinar a área ocupada por molécula nos diferentes estados físicos da monocamada e, principalmente, na região imediatamente anterior ao colapso. Tal valor de área é denominada área mínima, e indica a menor área que o composto pode ocupar mantendo a configuração do filme como uma monocamada.

12.4.3 ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SOLÚVEIS A PARTIR DA SUBFASE AQUOSA

Para a fabricação dos filmes de Langmuir é necessária uma molécula anfifílica insolúvel para espalhar na superfície da água. Entretanto, as monocamadas de Langmuir também podem ser utilizadas para avaliar a interação de diferentes compostos, em que um deles pode ser solúvel em água e estar dissolvido na subfase aquosa da cuba. Como tais compostos podem não apresentar atividade superficial, antes de iniciar a compressão das barreiras da cuba, é necessário assegurar de que tal sistema se encontra em equilíbrio. Para isso, determina-se a cinética de adsorção desse composto ao filme. Alguns compostos podem ter difusão rápida através da subfase e se adsorver à interface, outros têm um tempo de indução em que se difundem e precisam rearranjar as moléculas do filme para se acomodar neste. A cinética de adsorção pode ser afetada pelo tamanho da molécula, atividade superficial, e concentração. Pode também ser obtida em diferentes estados de compactação da monocamada. Por exemplo, para saber se determinada molécula adsorve no filme quando este já se encontra em elevado grau de estruturação, comprime-se o filme até um valor de pressão superficial, e então faz-se a injeção das moléculas na subfase. Uma curva de $\Delta\pi$ em função de π inicial pode ser construída, sendo $\Delta\pi$ a variação de pressão superficial causada pela adição do composto na subfase. O valor em que a curva intercepta a abcissa corresponde ao valor de pressão de exclusão. A pressão de exclusão, ou π_{ex} , indica o valor de empacotamento do filme no qual a molécula solúvel não é mais capaz de se incorporar. A Figura 12.13 ilustra esses conceitos.

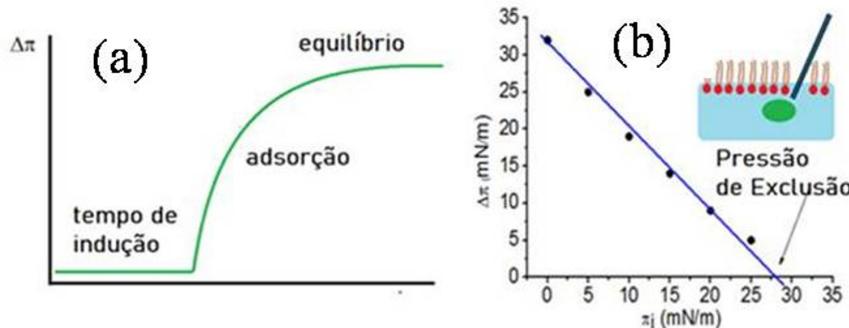


Figura 12.13 – Curva de adsorção de um composto solúvel a partir da subfase aquosa a uma monocamada de Langmuir (a); e curva que mostra a $\Delta\pi$ versus π_i (b).

12.4.4 MONOCAMADAS MISTAS

Quanto se forma uma monocamada com mais de um componente insolúvel na interface ar-água, pode-se tratar de forma análoga à termodinâmica de misturas. Para um sistema termodinamicamente ideal de dois componentes, a área por molécula média (A_{12}^0) ocupada a uma dada pressão superficial seria calculada pelo princípio da aditividade:

$$A_{12}^0 = x_1 A_1 + x_2 A_2 \quad (12.10)$$

Onde A_1 e A_2 são as áreas moleculares médias ocupadas pelas moléculas (1) e (2) na pressão π , e x_1 e x_2 são as respectivas frações molares. Para componentes 1 e 2 que se atraem no nível molecular, a A_{12} deve ser menor que a área teórica. Caso haja repulsão molecular, A_{12} deve ser maior. A diferença entre A_{12} (experimental) e A_{12}^0 (teórico: calculado para sistemas ideais), é chamada de área de excesso. Podemos também calcular a área de excesso ($A_{\text{exc}12}$) e energia de Gibbs de excesso (ΔG_{ex}) como:

$$A_{\text{exc}12} = A_{12} - A_{12}^0 \quad (12.11)$$

$$\Delta G_{\text{ex}} = \Delta_{\text{mist}} G_{\text{exp}} - \Delta_{\text{mist}} G_0 \quad (12.12)$$

Onde $\Delta_{\text{mist}} G_0$ (teórico: para sistemas ideais) pode ser calculado à pressão e temperatura constantes como:

$$\Delta_{\text{mist}} G = nRT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (12.13)$$

O valor de ΔG_{ex} é calculado pela seguinte equação:

$$\Delta G_{\text{ex}} = \int_0^\pi A_{12} d\pi - x_1 \int_0^\pi A_1 d\pi - x_2 \int_0^\pi A_2 d\pi \quad (12.14)$$

A pressão zero pode ser substituída por outro valor que corresponde ao estado onde os dois componentes se comportam idealmente. Portanto, na prática as variações de energia de Gibbs devidas à compressão devem ser calculadas separadamente a partir das isotermas dos componentes isolados e da mistura.

12.5 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE MONOCAMADAS: POTENCIAL DE SUPERFÍCIE

O potencial de superfície foi a segunda grandeza física estudada para caracterizar filmes de Langmuir, após a pressão de superfície. A interface ar-água é naturalmente polarizada devido à orientação preferencial dos oxigênios voltados para o ar e dos hidrogênios para a subfase aquosa. Essa orientação resulta numa diferença de potencial negativa entre o ar e a subfase aquosa. O potencial da interface ar-água pode ser medido de duas maneiras. Na primeira, são empregados dois eletrodos, um posicionado acima da interface, capaz de ionizar o ar, e outro na subfase aquosa, como referência. Na segunda maneira, o eletrodo acima da superfície e a superfície da água formam um capacitor, sendo que o potencial de referência é dado por um eletrodo na subfase. Ao formar o filme de Langmuir, a monocamada pode ser interpretada como um capacitor: um meio isolante (monocamada) separada por dois meios condutores (ar e água). Mede-se a diferença de potencial na interface sem a monocamada (ΔV_i) e com a monocamada (ΔV_f), sendo a diferença ($\Delta V_f - \Delta V_i$) definida como o potencial de superfície (ΔV). Esse potencial depende essencialmente da distribuição de cargas na interface. Se a molécula se orientar na superfície, seu momento dipolar provocará um gradiente de carga na superfície. O potencial ΔV será proporcional à projeção do momento dipolar do anfifílico à interface ($\mu \cos \theta$), como mostra a Figura 12.14, expresso como:

$$\Delta V = \mu \cos \theta / A \epsilon r \quad (12.15)$$

Onde ϵr é a constante dielétrica da monocamada.

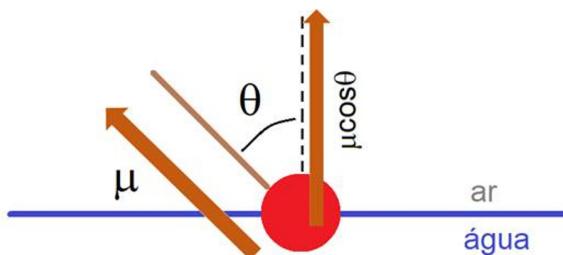


Figura 12.14 – Orientação do dipolo elétrico formado pela molécula anfifílica insolúvel na interface ar/água.

O potencial de superfície de uma monocamada pode ser considerado como originário de três contribuições dipolares na interface: da reorientação das moléculas de água devido à presença da monocamada (μ_1), da região polar do anfifílico (μ_2), e da região apolar (μ_3). As contribuições desses dipolos devem ser então somadas:

(12.16)

$$\Delta V = \frac{\mu_1 \cos \theta_1}{A \epsilon_1} + \frac{\mu_2 \cos \theta_2}{A \epsilon_2} + \frac{\mu_3 \cos \theta_3}{A \epsilon_3}$$

Além disso, se a cabeça polar for ionizada, contraíons da subfase adsorver-se-ão a esse grupo molecular. Segundo a teoria de Gouy-Chapman-Stern, essa primeira camada de contraíons adsorvida não será suficiente para neutralizar as cargas. A neutralização será alcançada quando se aprofunda mais para dentro da subfase considerando contraíons difusos, como indicado na Figura 12.15. Esses contraíons livres “mais distantes da interface” se movem no fluido sob influência da atração elétrica e do movimento térmico, em vez de estar firmemente ancorado à monocamada. É, portanto, chamada de “camada difusa”. A teoria de Gouy-Chapman prevê uma diferença de potencial entre as regiões polares ionizadas e os contraíons adsorvidos (Ψ), que deve ser somado ao potencial de superfície:

$$\Delta V = \frac{\mu_1 \cos \theta_1}{A \epsilon_1} + \frac{\mu_2 \cos \theta_2}{A \epsilon_2} + \frac{\mu_3 \cos \theta_3}{A \epsilon_3} + \Psi \quad (12.17)$$

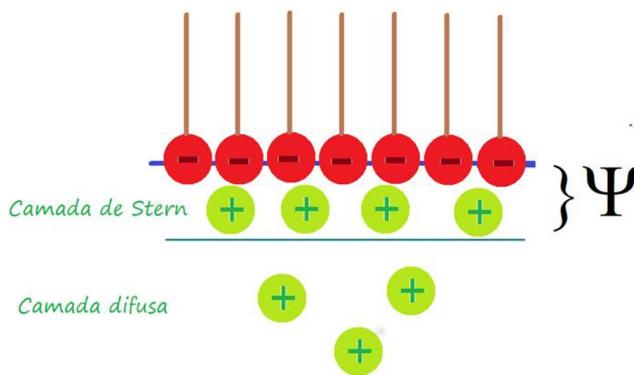


Figura 12.15 – Formação da dupla camada elétrica em interfaces segundo a teoria de Gouy-Chapman / Stern.

A compressão da monocamada por barreiras móveis originará uma isoterma ΔV . Os valores de ΔV tendem a aumentar com a diminuição da área, como observado na Figura 12.16, devido essencialmente à orientação dos dipolos a uma posição mais perpendicular à interface. As principais informações ocorrem nos estágios inicial e final de compressão da monocamada. O potencial de superfície tende a ser próximo de zero a altas áreas moleculares devido à falta de orientação dos dipolos, o qual só

ocorre quando atingindo uma área crítica. Nesse ponto, as interações moleculares laterais começam a orientar os dipolos dando origem a valores de potencial maiores que zero. Isso normalmente ocorre em áreas moleculares mais altas que aquelas onde ocorrem as manifestações da pressão superficial. Já em baixas áreas moleculares, a monocamada atinge a orientação máxima e o valor máximo de potencial pode ser interpretado em função da Equação (12.17).

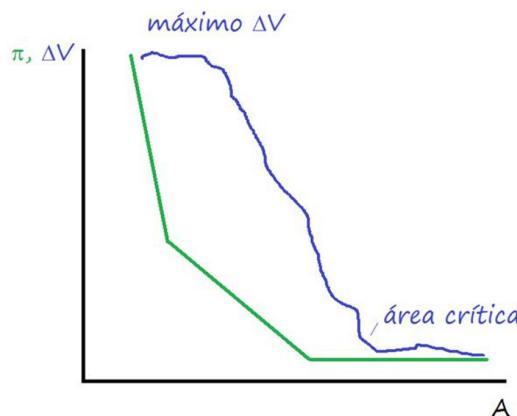


Figura 12.16 – Exemplo de isoterma ΔV -A em relação às isotermas π -A.

12.6 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE MONOCAMADAS

O módulo compressional de superfície (Cs^{-1}) descrito nos itens anteriores é relacionado à compressibilidade da monocamada, isto é, à resposta do filme com variação de pressão quando sujeito a uma força. Esse parâmetro, muitas vezes denominado como “elasticidade no plano”, reflete o estado de compactação da monocamada uma vez que estados mais condensados são menos compressíveis. O módulo é medido de forma unidimensional e contínua, pois a monocamada é comprimida contínua e lentamente. Procura-se obter a compressibilidade mais próximo possível ao equilíbrio termodinâmico, o que não é possível em altas pressões em que a taxa de compressão é muitas vezes mais rápida do que a capacidade da monocamada em relaxar até sua menor energia livre. O valor de Cs^{-1} é, portanto, um valor dito como “estático”. Uma maneira de observar a resposta da monocamada de forma dinâmica é por meios oscilatórios, como com barreiras oscilantes ou com uma gota pendente oscilante (a monocamada deve ser formada na superfície da gota pendente). Podemos determinar o valor de E (módulo dinâmico dilatacional), com a mesma fórmula para calcular o módulo compressional:

$$E = -A \left(\frac{\partial \pi}{\partial A} \right)_T \quad (12.18)$$

No equilíbrio, os valores de E devem corresponder aos valores de Cs-1. No entanto, valores de frequência de oscilação maiores são comumente aplicados, e a resposta da monocamada ($d\pi/dt$) devido a uma deformação aplicada (dA) deve ser mais sensível à velocidade da deformação. Além disso, como em processos dinâmicos a monocamada é submetida a vários ciclos de compressão e expansão, a possível reacomodação molecular ao longo dos ciclos pode influenciar nos valores de G. A Figura 12.17 mostra um exemplo de experimento de deformação da monocamada no qual se acompanha a resposta da pressão ($\Delta\pi$) com relação à variação de área, ou amplitude, aplicada (ΔA). A área média do filme pode ser estimada e usar a Equação (12.19) para calcular E:

$$E = -A (\Delta\pi/\Delta A) \quad (12.19)$$

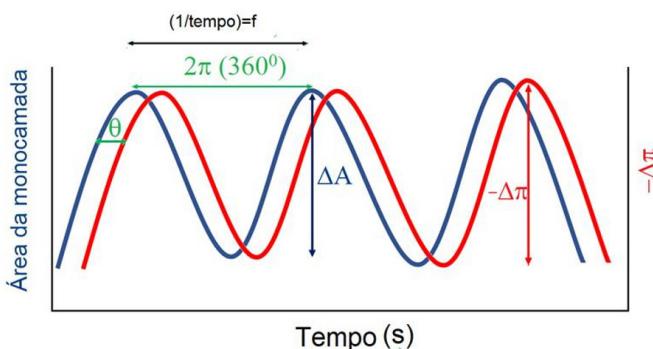


Figura 12.17 – Exemplo da deformação dilatacional de uma monocamada a uma dada frequência “f”. Valores típicos de ΔA costumam ser de 1% da área inicial e a frequência na ordem de 1-50 mHz.

Percebemos na Figura 12.17 um atraso na resposta da pressão em relação à alteração da área da monocamada. O tempo entre os picos é equivalente ao “comprimento de onda”, no qual um ciclo de compressão-expansão se completa. Em trigonometria, uma volta completa em um círculo corresponde ao ângulo de 2π (360°). Portanto, de forma análoga a esse sistema também oscilatório, a distância entre dois picos corresponde ao valor 2π . O tempo de atraso pode ser transformado em um ângulo, baseado na proporcionalidade em relação a 2π . Esse ângulo θ é chamado de ângulo de atraso de fase, ou simplesmente atraso de fase. Com o valor de θ , podemos interpretar o valor de E como um número complexo, conforme a Figura 12.18 e equação (12.20):

$$E = E' + iE'' = E \cos\theta + iE \sin\theta \quad (12.20)$$

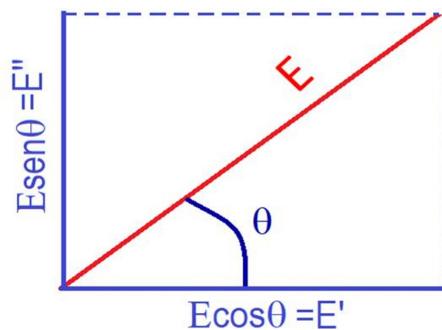


Figura 12.18 – Representação do módulo de elasticidade (E) como um número complexo.

Os módulos E' e E'' correspondem respectivamente às partes real e imaginária do módulo complexo E . A componente E' é atribuída à contribuição puramente elástica da monocamada, e corresponde ao aumento da pressão devido às interações moleculares laterais. Já a componente E'' é atribuída à contribuição viscosa da monocamada, e corresponde a fenômenos que ocorrem ao se comprimir e descomprimir a monocamada, e depende, portanto, de efeitos cinéticos. Esses fenômenos devem incluir difusão lateral das moléculas (especialmente na expansão), atrito (especialmente na compressão) e reconfiguração molecular para atingir a menor energia livre. Se houver materiais que podem adsorver à monocamada a partir da subfase, processos de adsorção e dessorção também devem ser levados em conta, e contribuem para o E'' . Como E pode ser associado a um módulo complexo, ele também pode ser chamado de módulo de viscoelasticidade dilatacional. Assim, o coeficiente de viscosidade da monocamada, η , pode ser determinado:

$$\eta = \frac{E''}{f} \quad (12.21)$$

Os parâmetros viscoelásticos podem ser determinados por meio da reologia interfacial de cisalhamento (ISR, do inglês *Interfacial Shear Rheology*). Há diversos métodos para determinar esses tipos de parâmetros. Basicamente os tipos de medição são os do tipo direto e indireto. O primeiro consiste em sistemas de medição de torque em partículas na superfície da subfase aquosa, enquanto o segundo consiste na avaliação da variação da amplitude de movimento de um pequeno material que flutua na superfície. Para as determinações indiretas, emprega-se um sistema com agulha magnetizada sob efeito de um campo magnético oscilante. Além de maior sensibilidade que os métodos que alteram dilatacionalmente a área do filme interfacial, essa técnica permite avaliar parâmetros viscoelásticos em baixas pressões de superfície, ou até com pressão nula. Deve-se observar que os valores de elasticidade obtidos com a agulha flutuante são ordens de grandeza distintos dos métodos dilatacionais, uma vez que seu estímulo é uma força magnética e sua resposta é a oscilação de uma agulha flutuante. Para os métodos dilatacionais, o estímulo é a alteração da área interfacial e a resposta é a alteração da pressão de superfície. Uma representação esquemática do sistema da agulha oscilante pode ser vista na Figura 12.19:

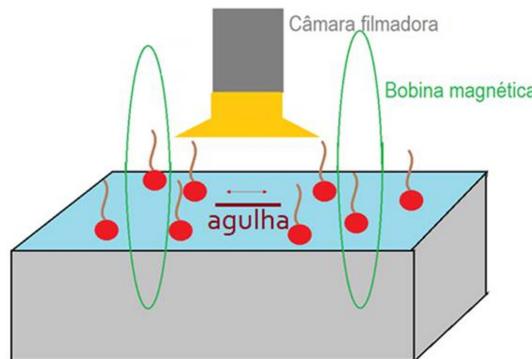


Figura 12.19 – Representação de uma cuba de Langmuir adaptada para testes reológicos por cisalhamento.

A cuba de Langmuir para esse tipo de medida é adaptada com duas bobinas de Helmholtz que produzem um campo magnético uniforme ao redor da agulha. Uma das bobinas funciona com um campo magnético constante para garantir um posicionamento da agulha paralelo ao eixo da cuba, e a outra bobina produz um campo magnético oscilante que gera uma força resultante sobre a agulha magnetizada. A agulha em questão flutua sobre a superfície aquosa devido a efeitos de tensão superficial e seu movimento é averiguado com uma câmera posicionada para filmar o deslocamento da ponta da agulha. Os valores de E' e E'' nessa técnica são calculados com base nas imagens obtidas da oscilação da agulha magnetizada. Além disso, um parâmetro relevante para a determinação exata dos parâmetros viscoelásticos em filmes de Langmuir é o número de Boussinesq, que é indicativo da contribuição relativa da subfase aquosa e da superfície nos parâmetros viscoelásticos:

$$B_0 = \frac{\eta_s \frac{V}{L_s} P_i}{\eta \frac{V}{L_s} A_s} = \frac{\eta_s}{\eta a} \quad (12.22)$$

Onde

B_0 = número de Boussinesq

η_s = viscosidade superficial

η = viscosidade da subfase

V = velocidade característica

L_i e L_s = Escalas de comprimento característico no qual a velocidade decai na interface e na subfase.

P_l = perímetro de contato entre a prova e a subfase aquosa

A_s = Área de contato entre a prova e a subfase aquosa

a = constante (com unidade de comprimento)

Sabe-se que quando $B_0 >> 1$ os estresses da superfície dominam, em contrapartida, quando $B_0 \ll 1$ os estresses da subfase dominam. Para aumentar a sensibilidade do método na determinação dos parâmetros viscoelásticos, o valor de B_0 deve ser o maior possível. Isso é obtido manipulando-se os valores de “a” relacionados à área de contato com a subfase e com o perímetro da prova. Em sistemas que utilizam anéis e discos para medição de parâmetros viscoelásticos, esta relação é mais difícil de ser manipulada ($A/P = D/4$, onde D é o diâmetro). Já no sistema de agulha oscilante, a relação área/perímetro pode ser muito menor, o que elevaria o valor de B_0 aumentando a sensibilidade.

12.7 MICROSCOPIA NO ÂNGULO DE BREWSTER – BREWSTER ANGLE MICROSCOPY (BAM)

A microscopia com luz visível é útil no estudo de microestrutura dos materiais. Sendo uma onda eletromagnética com oscilações de vetores elétricos e magnéticos, ortogonais e perpendiculares à direção de propagação, a luz pode ser polarizada para suprimir ou favorecer direções de vibração. O controle da polarização da luz é feito com dispositivos genericamente denominados de polarizadores. A proporção de luz polarizada refletida depende do ângulo de incidência. Em 1815, Sir David Brewster, físico escocês, mostrou que há um determinado ângulo para o qual a luz com determinada polarização não era refletida, resultando no máximo de transmissão. O ângulo para polarização completa é o denominado ângulo de Brewster, que observou que neste ângulo os raios refletidos e refratados formam um ângulo reto.

Pela lei de Snell

$$\theta_B + \theta_t = \frac{\pi}{2} \quad (12.23)$$

$$n_1 \theta_B = n_2 \cos \theta_B \quad (12.24)$$

Ou seja:

$$\tan \theta_B = \frac{n_2}{n_1} \quad (12.25)$$

Essa equação relaciona o ângulo de polarização e o índice de refração. Considerando o meio 1 o ar, $n_1 = 1$ e o meio 2 tem o índice de refração, $n_2 = n$, tem se:

$$\tan \theta_B = n \quad (12.26)$$

Para o vidro no ar é aproximadamente 57° e para água no ar 53° .^{7,8}

A microscopia no ângulo de Brewster oferece resolução da ordem do micrôn (10-6 m), correspondendo a um aumento de cerca de 1.000 vezes. É possível visualizar a monocamada em tempo real com informações sobre a morfologia mesoscópica, ou seja, entre a escala macroscópica e microscópica, além de domínios de fase condensada na coexistência de duas fases. Os domínios podem ser de formas e tamanhos diferentes a depender das propriedades das monocamadas. A visualização direta permite uma análise detalhada da arquitetura do filme e as variações sobre interações com outras moléculas. Um feixe de laser polarizado no plano paralelo é direcionado sobre a interface ar-água no ângulo de Brewster. Para filmes em subfase aquosa, ângulo de 53° , a luz não é refletida. A adição de um filme na interface ar-água altera ligeiramente o índice de refração resultando na reflexão dos filmes pela câmera que fornece imagens da interface. A microscopia no ângulo de Brewster tem a configuração experimental apresentada na Figura 12.20:

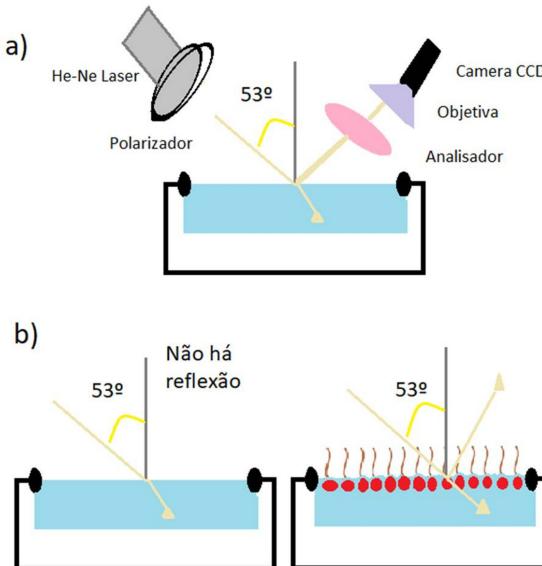


Figura 12.20 – a) Esquema da configuração da microscopia do Ângulo de Brewster; e b) Princípio do ângulo de Brewster.

Desde a introdução da técnica da BAM vários instrumentos têm sido desenvolvidos. Com a possibilidade de 25 a 35 frames por segundo e alta performance da câmera mede-se a refletividade e variações de espessura. Em geral, a imagem tem resolução de $2 \mu\text{m}$ com resolução da câmera de $0,7 \mu\text{m}/\text{pixel}$ e campo de visão de 700 a 420 μm . A obtenção de imagem ocorre em tempo de real.⁹ O microscópico do ângulo de Brewster é montado sobre a cuba de Langmuir com sensor de pressão de superfície, de

maneira que as imagens podem ser correlacionadas às fases da monocamada. Porções da monocamada que sobressaem na superfície aparecem brilhantes, pois têm índice de refração diferente. Domínios de fase condensada aparecem na principal transição de fase, a transição LE/LC. Os primeiros desses domínios aparecem com a compressão seguindo mecanismo de nucleação e crescimento. Seu formato varia com a compressão e um empacotamento mais denso vai sendo obtido com preenchimento das lacunas entre os domínios. A mudança morfológica é resultante da dinâmica interfacial microscópica e forças motrizes externas.^{10,11}

A organização de um filme de Langmuir pode ser estudada por imagens de BAM, empregando uma ferramenta adicional com escala de cinza, relacionada à espessura da monocamada. Regiões mais espessas aparecem mais brilhantes. Para esse tipo de estudo os compostos com cadeias alquílicas entre C14 e C16 são preferidos, pois formam domínios com textura bem definida.⁹ Essas texturas podem ser explicadas pela geometria e ângulo de inclinação da cadeia alquílica. Outros fatores a serem considerados são área do grupo polar (cabeça), que pode ser maior que a seção transversal da cadeia alquílica (cauda), e a presença de duas cadeias na mesma molécula. As imagens BAM da Figura 12.21 e Figura 12.22 foram obtidas para o azopolímero puro HPDR-1-MA (poli(4-[N-etil-N-(2-metacriloxietil)]-4'-nitroazobenzeno) e para uma mistura com o politiofeno HP3-DodT (poli(3-dodeciltiofeno).

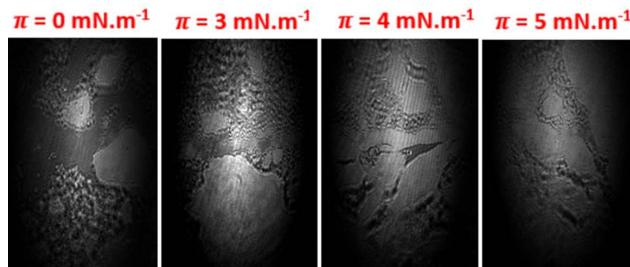


Figura 12.21 – Imagens de microscopia de ângulo de Brewster do homopolímero HPDR1-MA em $\pi = 0$ a 5 mN m^{-1} . Figura reimpressa da referência.¹²

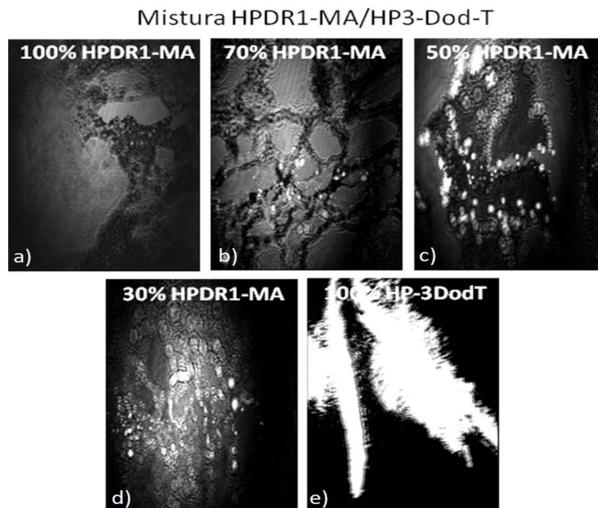


Figura 12.22 – Imagens de microscopias no ângulo de Brewster em $\pi = 5 \text{ mNm}^{-1}$. a) Homopolímeros HPDR1-MA; b) Mistura 70/30 HPDR1-MA/HP3-DodT; c) Mistura 50/50 HPDR1-MA/HP3-DodT; d) 30/70 HPDR1-MA/HP3-DodT; e) Homopolímero HP-3DodT. Figura reimpressa da referência.¹²

12.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS

Espectros de absorção *in situ* para monocamadas de Langmuir são obtidos através da reflexão da radiação incidente. Para uma monocamada de Langmuir de um corante sobre a água, por exemplo, a radiação eletromagnética que incide perpendicularmente à superfície terá uma parcela absorvida, outra parcela transmitida e outra refletida. A medida da reflexão (ΔR) é aproximadamente dada por:¹³

$$\Delta R = A\sqrt{R_i} \quad (12.27)$$

Onde R_i é a refletividade da interface na ausência da monocamada, e A é a absorção da monocamada. Essa expressão é válida principalmente quando há uma baixa densidade de corante na interface. O arranjo experimental para essas medidas consiste em fibras ópticas de quartzo que guiarão a luz monocromática incidente para a interface e vão monitorar a intensidade luz refletida através de outro monocromador e de um tubo fotomultiplicador. O sinal é assim amplificado e convertido para um computador. A reflexão detectada para a incidência normal da luz sobre a superfície é atribuída somente às moléculas (de corantes, por exemplo) que possuem uma componente do momento de transição paralela à superfície. Para inferir a orientação média dos momentos de transição de moléculas na interface, é necessário monitorar a reflexão da luz polarizada que incide de forma oblíqua.¹⁴ Tal prática é adotada principalmente para cromóforos e porfirinas.

12.9 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

A fluorescência é um fenômeno conhecido como emissão, pois ocorre quando o elétron que foi excitado para um estado energeticamente superior retorna para o estado fundamental, liberando energia. Para obter espectros de fluorescência na interface ar-água, fibras ópticas de quartzo podem ser utilizadas como fonte de excitação e um segundo feixe para monitorar a emissão. Monocamadas com compostos, biomoléculas,^{15,16} marcadores ou corantes fluorescentes¹⁷ exibirão suas transições de fase ao mesmo tempo em que a fluorescência é monitorada na interface ar-água. A intensidade de fluorescência exibida por essas monocamadas pode variar com a compressão. Tal variação pode ser relacionada à reorientação ou mudança de ambiente do marcador fluorescente ou à segregação de fases, com formação de dímeros ou difusão dos marcadores.

12.10 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO-REFLEXÃO COM MODULAÇÃO DA POLARIZAÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (PM-IRRAS)

A principal diferença entre a espectroscopia de absorção-reflexão na região do infravermelho com modulação da polarização (PM-IRRAS) para a espectroscopia de absorção-reflexão na região do infravermelho (IRRAS) é a capacidade que a primeira tem em aumentar a intensidade do campo eletromagnético da radiação incidente sobre a superfície de estudo. Na espectroscopia IRRAS, a onda eletromagnética (radiação eletromagnética na região do infravermelho) pode ter seu vetor campo elétrico $\text{left}(|E|)$ polarizado com relação ao plano de incidência. Assim, se o vetor campo elétrico da radiação for paralelo ao plano de incidência, diz-se que a radiação tem polarização “p”. Se o vetor campo elétrico for perpendicular ao plano de incidência, a radiação tem polarização “s” (pois a palavra perpendicular em alemão é “senkrecht”). Para que uma molécula adsorvida na superfície de um metal, por exemplo, possa absorver a radiação eletromagnética, o campo elétrico desta radiação deve ser diferente de zero ao longo da superfície. No caso da espectroscopia IRRAS tal condição nem sempre é satisfeita; além disso, para filmes ultrafinos a aquisição de espectros com razão sinal ruído satisfatória pode levar algumas horas. Em decorrência, interferentes nas vizinhanças da amostra podem comprometer os espectros. Para solucionar tais limitações, a modulação da polarização da radiação incidente foi introduzida, dando origem à espectroscopia PM-IRRAS. Essa modulação do campo elétrico da radiação incidente (polarizações “s” e “p”) é responsável por aumentar a sensibilidade da absorção da radiação infravermelha na superfície. Assim, o sinal resultante detectado é a refletividade diferencial ($\Delta R/R$), definida como:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_p - R_s}{R_p + R_s} \quad (12.28)$$

Onde R_p é a refletividade da polarização “p” da radiação incidente e R_s é a refletividade da polarização “s” da radiação eletromagnética incidente.

O arranjo experimental para PM-IRRAS é mostrado na Figura 12.23. O interferômetro é responsável por modular a intensidade do feixe da radiação infravermelha, que passa através de um polarizador de ZnSe e de um modulador fotoelástico de frequência fixa. Em seguida, o feixe é desviado para a amostra em um determinado ângulo de incidência e convergido para o detector. Os sinais ($R_p - R_s$) e ($R_p + R_s$) são então extraídos, filtrados e demodulados pela eletrônica do equipamento e por um amplificador para resultar no sinal do PM-IRRAS.^{18,19}

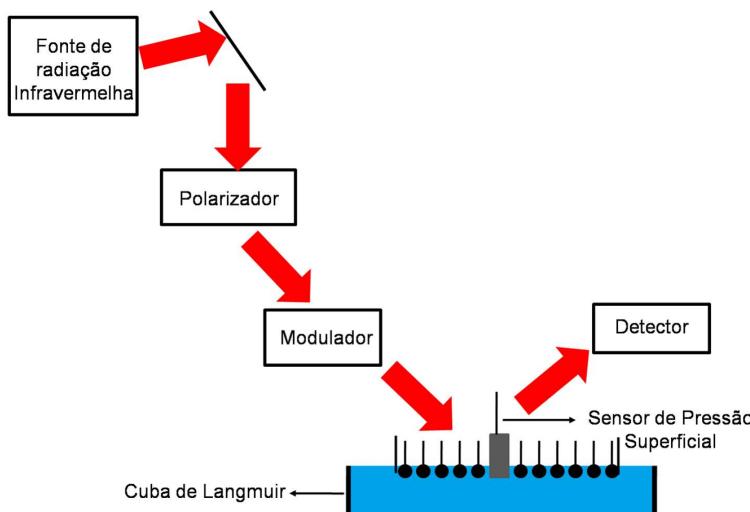


Figura 12.23 – Representação esquemática do arranjo experimental para PM-IRRAS para análise de filmes finos na interface ar-água.

As bandas do sinal do PM-IRRAS dependem da orientação do momento de dipolo de transição de um determinado grupo funcional para moléculas de filmes depositados sobre substratos dielétricos (e/ou na interface ar-água para o caso dos filmes de Langmuir). Essa dependência é chamada de **regra de seleção de superfície**, sendo explicada da seguinte maneira: para um determinado ângulo rasante de incidência da radiação, se o momento de dipolo de transição do grupo funcional estiver paralelo ao plano da superfície do substrato (ou da interface ar-água), a banda de absorção estará orientada para cima (positiva). Já para um momento de dipolo de transição perpendicular à superfície do substrato (ou da água), a banda de absorção será voltada para baixo (negativa). Assim, pode-se determinar a orientação do momento de dipolo de transição de um grupo funcional através da banda de absorção correspondente. À medida que o momento de dipolo de transição passa de paralelo (ângulo de 0° com relação à reta normal à superfície) a perpendicular (ângulo de 90° com relação à reta normal à superfície), a banda de absorção varia de um máximo negativo até atingir um máximo positivo. O estudo pode ser complementado comparando-se o espectro de PM-IRRAS do filme com os espectros de FTIR das moléculas correspondentes em

pastilhas de KBr ou em filmes mais espessos do tipo drop casting (detalhes no Capítulo 9). Lâminas de silício são recomendadas nesse último caso, pois a atribuição dos modos vibracionais é feita com maior assertividade.

Várias moléculas que formam filmes de Langmuir já tiveram espectros de PM-IRRAS estudados na interface ar-água, incluindo ácidos graxos, polímeros, fosfolipídios, enzimas e peptídeos. A razão sinal/ruído aumenta quando os espectros são obtidos em pressões superficiais mais altas. A Figura 12.24 mostra espectros para uma monocamada de Langmuir do fosfolipídio DPPC em 30 mNm⁻¹. Todas as bandas positivas (voltadas para cima), indicando que os momentos de dipolo dos respectivos grupos funcionais estão paralelos ao plano da superfície ar-líquido. A banda negativa em torno de 1680 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento -OH das moléculas de água e surge em decorrência da diferença de refletividade da superfície ar-líquido na presença e na ausência do filme de Langmuir.²⁰

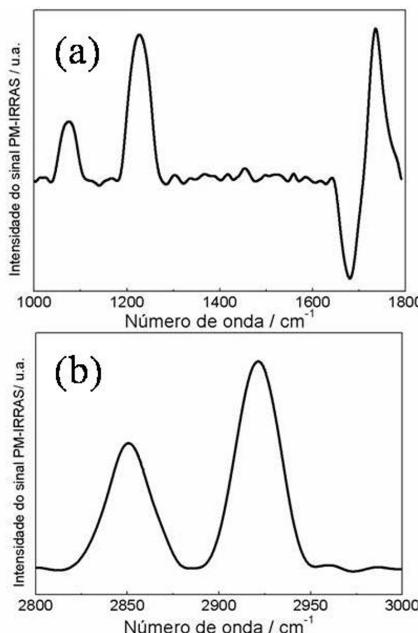


Figura 12.24 – Espectros de PM-IRRAS para a monocamada de DPPC na pressão superficial de 30 mNm⁻¹: A) região entre 1000-1800 cm⁻¹ que abrange estiramentos do grupo fosfato e do grupo carbonila; B) região entre 2800-3000 cm⁻¹ que compreende os estiramentos do grupo -CH₂.

Além de informações sobre orientação do momento de dipolo de transição, é possível obter a partir dos espectros de PM-IRRAS comprovação de interações moleculares (ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas e desidratação de grupos polares). Isso é feito a partir do deslocamento dos números de onda dos modos vibracionais, numa interpretação idêntica àquela para espectros FTIR. Também é possível estimar o grau de ordenamento das monocamadas de ácidos graxos, álcoois graxos ou fosfolipídios por meio das intensidades dos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos -CH₂ da (s) cadeia (s) alquílica (s). Uma queda na razão dessas intensidades é indicativa do aumento da desordem das monocamadas.

12.11 ESPECTROSCOPIA DE GERAÇÃO POR SOMA DE FREQUÊNCIAS (SFG) EM FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT

Outra técnica espectroscópica muito poderosa que vem sendo utilizada para investigar filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB, veja a seção 12.13 a seguir) é a espectroscopia por geração de soma de frequências (ou simplesmente espectroscopia SFG, do inglês *Sum-Frequency Generation*).²¹⁻²³ Ela permite obter o espectro vibracional de moléculas orientadas preferencialmente em interfaces, mas sem contribuição de moléculas com orientação “aleatória” (na verdade, centrossimétrica), tanto na interface como no volume dos materiais. Diz-se, portanto, que ela é intrinsecamente específica a interfaces. Como veremos a seguir, o espectro SFG de cadeias alquila na interface (como as de lipídios em filmes de Langmuir) é particularmente sensível ao grau de ordenamento conformacional das cadeias, ou seja, se elas estão estendidas na conformação *all trans*, ou se contêm defeitos *gauche*, que introduzem “dobras” nas cadeias. Além disso, devido à sua discriminação de moléculas orientadas na interface, é possível estudar a interação de moléculas da subfase com os filmes de Langmuir, já que as moléculas em solução no volume da subfase possuem orientação aleatória e não contribuem para o espectro SFG, enquanto as moléculas que interagem com o filme normalmente adquirem uma certa orientação preferencial. A seguir descreveremos resumidamente os conceitos básicos da técnica e ilustraremos com alguns exemplos de aplicações em filmes de Langmuir. Maiores detalhes sobre a técnica e suas aplicações em outros tipos de interfaces poliméricas podem ser encontrados no Capítulo 15.

A geração de soma de frequências (SFG) é um fenômeno ótico não linear de segunda ordem, que normalmente necessita de lasers de alta intensidade para ser observado. Assim, a espectroscopia SFG emprega dois lasers pulsados, um com frequência no visível (ω_{vis}) e outro sintonizável no infravermelho (ω_{IR}), que se sobrepõem no espaço e no tempo para gerar um pulso emitido com a soma das duas frequências: $\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$. A intensidade dessa “soma de frequências” é proporcional ao produto das intensidades dos feixes incidentes e ao quadrado da susceptibilidade não linear de segunda ordem da interface, $[\chi_{\text{eff}}^{(2)} (\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}})]$, ou seja,

$$I(\omega_{\text{SFG}}) \propto [\chi_{\text{eff}}^{(2)} (\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}})]^2 I(\omega_{\text{vis}}) I(\omega_{\text{IR}}) \quad (12.29)$$

Um espectro SFG é obtido varrendo-se a frequência do laser infravermelho e medindo-se a intensidade do pulso gerado com a soma de frequências (“sinal SFG”), $I_{\text{SFG}}(\omega_{\text{IR}})$, que é proporcional ao módulo quadrado de $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ da interface. Da teoria da ótica não linear²⁴, para meios com simetria de inversão, e, portanto o sinal SFG não é gerado no volume de gases ou líquidos, sólidos amorfos ou cristais centrossimétricos. Entretanto, quando a simetria de inversão é quebrada, como nas interfaces entre dois meios diferentes ou na superfície da água pura, o sinal SFG pode ser gerado. Ao cobrir a superfície da água com moléculas formando uma monocamada de Langmuir, além das moléculas de água na interface, as moléculas do filme também se orientam

na interface e geralmente não apresentam simetria de inversão, contribuindo assim para o espectro SFG.

A espectroscopia SFG obtém o espectro vibracional das moléculas na interface porque ao varrer a frequência ω_{IR} usando um laser sintonizável, a susceptibilidade de segunda ordem da interface apresenta ressonâncias quando ω_{IR} coincide com uma frequência de vibração das moléculas na interface, ou seja, $[\chi_{\text{eff}}]^{(2)}(\omega_{\text{IR}})$. Do mesmo modo que em espectroscopia infravermelho (IR) e Raman convencionais, há grupos químicos que apresentam vibrações bastante características e podem então ser distinguidos por seus espectros de vibração. Exemplos são os modos de estiramento dos grupos CH_2 e CH_3 , ou as vibrações amida I, II e III em aminoácidos.²⁵ Portanto, o sinal SFG de grupos funcionais específicos desaparece do espectro se houver uma distribuição aleatória desses grupos na interface. Da mesma forma, se houver um sinal SFG apreciável é possível concluir que existem moléculas com uma orientação média na interface.²¹ A Figura 12.25 exibe possíveis regiões de uma monocamada onde pode haver simetria de inversão, ou onde a simetria é quebrada. Já as Figuras 12.26a e 12.26b ilustram como são realizadas medidas de SFG em monocamadas de Langmuir e bicamadas LB, respectivamente.

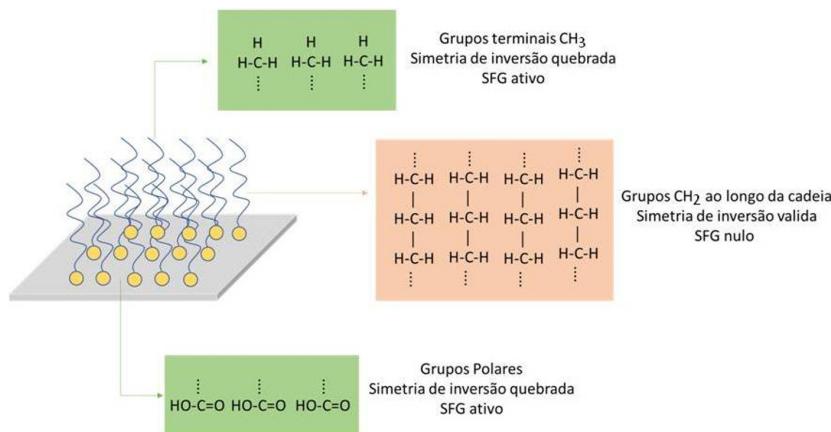


Figura 12.25 – Exemplo de grupos funcionais centrossimétricos e não centrossimétricos numa monocamada de Langmuir. Os grupos polares e CH_3 terminais podem gerar sinal SFG por não apresentarem simetria de inversão, além de possuírem orientação média (para baixo e para cima, respectivamente). Os grupos metíleno da cadeia alquílica estendida possuem simetria de inversão, logo o sinal SFG dos mesmos é anulado. Moléculas de água, fármacos ou polímeros contidos na subfase podem ou não contribuir para o espectro SFG, a depender se a interação entre estas moléculas e os grupos polares resultem em uma orientação média preferencial.

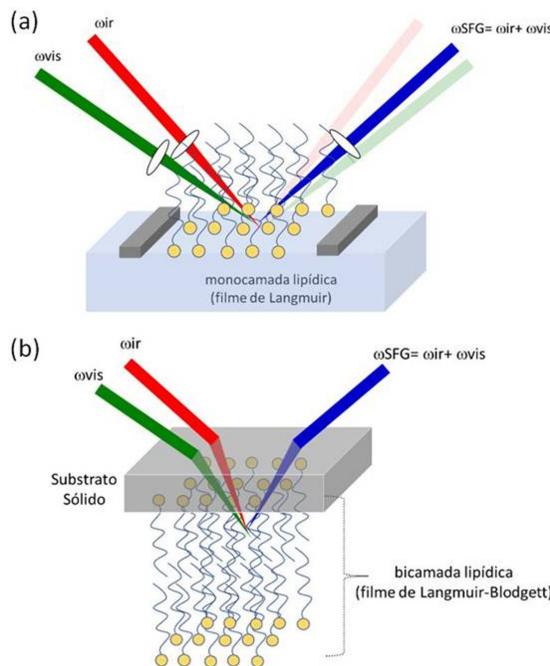


Figura 12.26 – Arranjo experimental para medidas SFG dos modelos de membrana formados por (a) filmes de Langmuir; e (b) filmes LB. As medidas em filmes de Langmuir são realizadas diretamente na interface ar/água, enquanto as medidas nos filmes LB são realizadas na interface sólido/filme com acesso à interface através do substrato que suporta a bicamada de fosfolipídios. Nesse caso, o substrato precisa ser transparente aos dois feixes (visível e IR). Note que o sinal SFG é emitido como um feixe direcional, não como a luz espalhada na espectroscopia Raman.

Uma característica da espectroscopia SFG muito útil para o estudo de filmes de Langmuir é sua capacidade de analisar qualitativamente a conformação de cadeias alquílicas.²⁶ Se uma monocamada de Langmuir é comprimida até a fase condensada, onde se sabe que as cadeias alquílicas estão na conformação *all trans* e com orientação próxima da vertical, o sinal SFG na região dos estiramentos CH é dominado pelo grupo terminal metil (-CH₃) onde ocorre a quebra da simetria, mesmo havendo um número bem maior de grupos metíleno (-CH₂-) ao longo da cadeia hidrofóbica, pois o arranjo dos grupos CH₂ no plano da superfície e apontando em direções opostas leva ao cancelamento da sua contribuição (Figura 12.25). Quando a monocamada é expandida, conformações do tipo gauche aparecem ao longo das cadeias, quebrando o arranjo simétrico dos grupos CH₂ e fazendo os grupos CH₃ mais aleatoriamente distribuídos em todas as direções. Isso leva a um aumento do sinal do metíleno e à redução do sinal do grupo terminal metil.²⁷ Portanto, a razão entre as intensidades das bandas CH₃ e CH₂ pode ser usada para quantificar a ordem conformacional das cadeias lipídicas.^{28,29} Mais detalhes estão descritos no Capítulo 15.

Como exemplo, mostramos na Figura 12.27 a aplicação da espectroscopia SFG ao estudo da interação entre filmes de Langmuir de DPPC (zwitteriônico) ou de DPPG

(aniônico) com o polissacarídeo catiônico quitosana, em solução na subfase de tampão fosfato (PBS).²⁹ Na Figura 12.27a está mostrada a dependência da razão entre as amplitudes dos estiramentos simétricos dos grupos CH_2 (d^+) e CH_3 (r^+) com a área molecular média para uma monocamada uniforme e expandida (quadrados pretos), que apresenta um comportamento linear. Entretanto, os filmes mais expandidos de DPPG interagindo com quitosana (círculos abertos) têm conformação média mais ordenada (menor razão d^+/r^+) do que esperado se eles fossem uniformes. Isso indica que se forma um filme não homogêneo, com regiões bem empacotadas de lipídio e outras regiões ocupadas pelo polissacarídeo (Figura 12.27b), mesmo que neste caso as imagens de BAM a altas pressões sugiram um filme homogêneo na escala micrométrica. Além disso, as vibrações da quitosana na interface não são observadas, o que indica que o polímero continua com uma conformação bastante desordenada ao adsorver na interface.

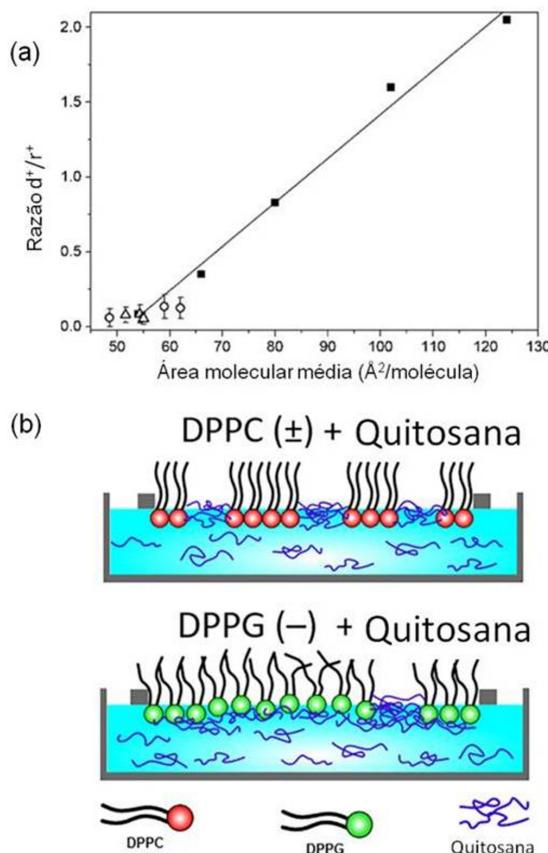


Figura 12.27 – (a) Razão das amplitudes dos estiramentos simétricos dos grupos CH_2 (d^+) e CH_3 (r^+) em função da área molecular média para uma monocamada homogênea do lipídio catiônico DOAC em função da compressão (quadrados pretos), e para filmes de DPPC (triângulos abertos) e DPPG (círculos abertos) a pressões de 30 mNm^{-1} , onde cada ponto é para o filme em tampão interagindo com um derivado de quitosana diferente; (b) Modelo da interação molecular entre derivados de quitosana e DPPC ou DPPG, a partir de imagens de BAM, isotermas de pressão superficial, e espectroscopia SFG. Figura adaptada com a autorização da referência.²⁹

A Figura 12.28 ilustra uma aplicação da espectroscopia SFG ao estudo da interação entre o polissacarídeo aniónico ι -carragena e filmes Langmuir-Blodgett (LB) de um lipídio aniónico (DHP), na presença de íons de Zn^{+2} .³⁰ Na Figura 12.28a estão as estruturas dos filmes investigados, enquanto as Figuras 12.28b e 12.28c mostram os espectros SFG dos filmes na região dos estiramentos CH e estiramentos S-O, respectivamente. No filme (A), 4 camadas LB são depositadas na presença de Zn^{+2} na subfase, resultando em camadas bem empacotadas dos lipídios e um arranjo centrosimétrico das cadeias, cujo sinal SFG é nulo (Figuras 12.28b e 12.28c). Já no filme (B), a última camada LB é transferida a partir de subfase sem Zn^{+2} , mas contendo ι -carragena. Isso resulta em um filme mais expandido e com defeitos gauche, pois o espectro SFG das cadeias (Figura 12.28b) não apresenta mais cancelamento e há contribuições dos grupos CH_2 (2850 cm^{-1} , devido aos defeitos *gauche*) e CH_3 (2875 cm^{-1} , devido à menor densidade da última camada). Não há contribuição dos grupos SO_3^- do polissacarídeo ao espectro do filme (B) na Figura 12.28c porque na ausência de íons Zn^{+2} não há transferência da carragena junto com o filme de lipídios, já que ambos são aniónicos e a interação entre eles é repulsiva. Em contraste, no filme (C) a última camada LB é transferida a partir de subfase contendo Zn^{+2} e também ι -carragena, resultando em uma camada mais expandida e com defeitos gauche, devido à interação do lipídio com a ι -carragena, mediada pelos íons de Zn^{+2} . O espectro SFG do filme (C) na Figura 12.28c mostra as vibrações do grupo SO_3^- do polissacarídeo, indicando que eles adquiriram uma orientação preferencial devido à interação eletrostática com o filme LB. O mesmo pode ser visto no espectro do filme (C) na Figura 12.28b, onde aparece uma nova contribuição em $\sim 2868\text{ cm}^{-1}$ devido aos grupos CH da carragena, cuja conformação se tornou ordenada pela interação eletrostática.

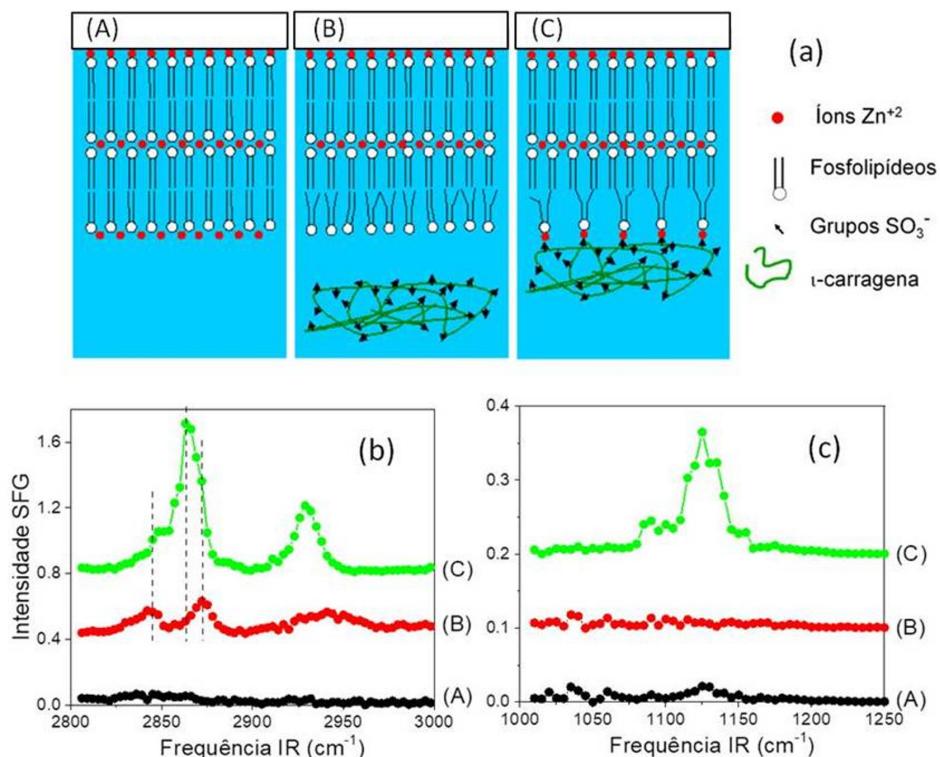


Figura 12.28 – (a) Estruturas dos filmes LB de DHP investigados: (A) 4 camadas transferidas na presença de Zn²⁺ na subfase, sem l-carragena; (B) a última camada é transferida a partir de subfase contendo l-carragena, mas sem íons Zn²⁺; (C) a última camada é transferida a partir de subfase contendo l-carragena e íons Zn²⁺. Espectros SFG dos filmes na região dos estiramentos CH (b) e estiramentos S-O (c). Figura adaptada com a autorização da referência.³⁰

Além de investigar a estrutura das cadeias alquila dos filmes de Langmuir ou LB, é possível sondar vibrações dos grupos polares, que podem eventualmente ter uma orientação preferencial apreciável, resultando em um espectro SFG mensurável. Por exemplo, o espectro SFG dos grupos fosfato do DPPC é sensível ao grau de hidratação dos mesmos, que pode ser alterado pela interação com contra-íons.³¹ Outra característica interessante da espectroscopia SFG é a possibilidade de verificar a estrutura secundária de proteínas imobilizadas ou interagindo com modelos de membrana, ou verificar se a proteína preserva sua estrutura nativa na interface.^{32,33} Isso é feito monitorando-se as bandas amida I, II e III, que são deslocadas em frequência quando ocorrem mudanças na estrutura secundária. O uso da espectroscopia SFG para investigar a interação entre modelos de membrana e proteínas tem grande potencial de aplicação. Pode-se, por exemplo, estudar a interação da membrana com peptídeos de interesse clínico, como os peptídeos antimicrobianos.

12.12 DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM INCIDÊNCIA RASANTE (GIXD)

Tecnologias de espalhamento de raios X utilizando fonte de luz síncrotron podem fornecer informações importantíssimas sobre as propriedades cristalinas da monocamada e interação com moléculas dissolvidas na subfase.³⁴ Há poucos laboratórios no mundo capazes de gerar luz síncrotron, mas o Brasil possui uma das maiores e mais complexas infraestruturas para tal: o síncrotron Sirius, no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM, Campinas – SP). A difração de raios X em incidência rasante (GIXD) adapta a bem estabelecida difração de raios X para ser aplicada aos filmes de Langmuir.^{35,36} Esse é o principal método para identificação de fases cristalinas em monocamadas, cálculo de parâmetro de rede e determinação da cristalinidade dos filmes.³⁷ Além disso, a técnica permite o estudo da organização molecular através das dimensões da célula unitária de monocamadas, possibilitando determinar também a inclinação de moléculas em relação ao plano da interface ar-água através do perfil de densidade eletrônica ao longo da vertical, $\rho(z)$.

Para realizar esses experimentos a cuba de Langmuir é colocada num compartimento com atmosfera rica em hélio e com janelas transparentes para raios X. A luz monocromática de raios X é então ajustada para incidir na interface ar-líquido em um ângulo de incidência acima do valor de ângulo crítico para reflexão total (⁵). Uma onda evanescente então se propaga ao longo da superfície contendo a monocamada e pode ser difratada lateralmente pelas suas estruturas. A intensidade da difração lateral é monitorada por um detector sensível à posição, sendo medida em função do ângulo de espalhamento vertical α e do ângulo de espalhamento horizontal 2θ . Como em um filme de Langmuir não há periodicidade na direção vertical, a intensidade da luz difratada varia continuamente ao longo do ângulo α de detecção, produzindo a chamada linha de Bragg (*Bragg rod*), em vez de um ponto de difração como no caso de cristais 3D. A Figura 12.29 exibe a configuração experimental para as medidas de GIXD em monocamadas de Langmuir. O vetor de onda do espalhamento \mathbf{Q} é escrito em termos de uma componente no plano da superfície \mathbf{Q}_{xy} dependendo do ângulo de espalhamento horizontal 2θ e outra componente fora do plano \mathbf{Q}_z que depende do ângulo vertical de espalhamento α , como ilustrado na Figura 12.29. A direção da onda difratada no plano pode ser determinada pelo vetor $\mathbf{Q}_{xy} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{2\theta}{2}$, enquanto

a componente do vetor da onda fora do plano é determinada por $\mathbf{Q}_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \alpha + \sin \alpha_i)$

. Analogamente aos sistemas 3D de cristalografia tradicional, as linhas de Bragg são então indexadas pelos índices de Miller h e k e os espaçamentos da rede são obtidos através da relação $d_{hk} = \frac{2\pi}{Q_{xy}^{hk}}$ e relacionados aos parâmetros de rede a e b para a rede periódica bidimensional na monocamada. A partir das posições de pico fora do plano

⁵ Para comprimentos de onda na faixa de Raios X, o índice de refração da maioria dos materiais é ligeiramente menor que 1, de modo que ao incidir do ar com ângulos rasantes à interface, pode ocorrer o fenômeno de reflexão total interna de volta para o ar (e por isso às vezes referida como reflexão total externa).

e do perfil de intensidade das linhas de Bragg (relacionada à transformada de Fourier do perfil de densidade eletrônica $\rho(z)$), informações sobre a inclinação das cadeias podem ser obtidas (o ângulo de inclinação e sua direção em relação à rede cristalográfica)^{35,36}.

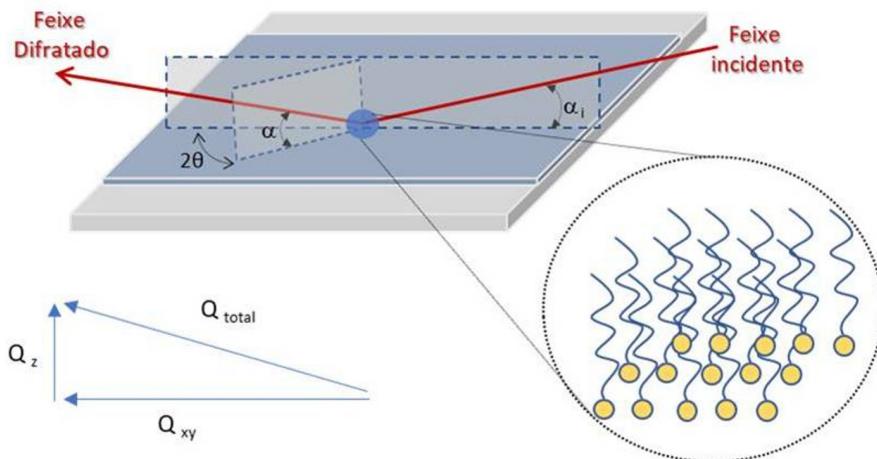


Figura 12.29 – Esquema para a medida GIXD em monocamadas de Langmuir. Os parâmetros monitorados durante o experimento são o ângulo de incidência vertical (α_i), o ângulo de espalhamento horizontal (2θ) e o ângulo de saída vertical (α). A partir desses valores, o vetor de onda no plano é determinado por $Q_{xy} \sim (4\pi / \lambda) \sin (2\theta / 2)$, enquanto o vetor de onda fora do plano é determinado por $Q_z = (2\pi / \lambda) (\sin \alpha + \sin \alpha_i)$. Desses valores são calculados os parâmetros estruturais do empacotamento da monocamada como distância entre os planos cristalográficos d e as dimensões da célula unitária a e b , de acordo com a lei de Bragg.

Ressalte-se que GIXD só pode caracterizar as fases cristalinas de filmes de Langmuir. Quando esse não for o caso, pode-se utilizar a reflectometria de raios X (XRR), na qual se mede a intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência α_i . Na região visível do espectro estamos acostumados a ver o efeito de um filme fino (espessura l da ordem do comprimento de onda λ da luz) de um material espalhado sobre uma interface, que causa interferência construtiva ou destrutiva entre a luz refletida nas interfaces superior e inferior do filme (por exemplo, as manchas coloridas devido a um filme fino de óleo sobre a água). De forma análoga, a variação do coeficiente de reflexão dos raios X em função do ângulo de incidência, $R(\alpha_i)$, ou mais comumente $R(Q_z)$, onde $Q_z = (4\pi / \lambda) \sin \alpha_i$, apresenta oscilações devido a interferências no filme de Langmuir, cuja espessura é comparável ao comprimento de onda dos raios X utilizados. Modelando-se $R(Q_z)$ em função de parâmetros que descrevem o perfil de densidade eletrônica $\rho(z)$, obtém-se informações importantes sobre a organização molecular no filme e suas interações com moléculas na subfase.³⁵

A Figura 12.30 mostra a combinação de GIXD e XRR para estudar um filme de Langmuir de ácido araquídico à temperatura ambiente sobre água pura, com medidas realizadas em função da pressão superficial do filme.^{36,38,39} Primeiramente percebe-se que o filme é cristalino, já que se observa GIXD (Figuras 12.30c e 12.30d). A partir

dos picos de difração laterais (Figura 12.30c) pode-se obter a estrutura cristalina e os parâmetros de rede, em função da pressão superficial. A XRR (Figura 12.30a) mostra claramente que os máximos e mínimos de interferência se deslocam para menores Q_z quando a pressão superficial aumenta, indicando que a espessura média do filme aumenta. A partir do perfil de densidade eletrônica $\rho(z)$ modelado (Figura 12.30b), obtém-se parâmetros como a densidade eletrônica das cadeias, sua espessura, densidade eletrônica do grupo polar, e rugosidade da interface. Esses parâmetros podem ser usados como ponto de partida para uma modelagem mais detalhada do perfil de intensidades das linhas de Bragg (Figura 12.30d), que indica que as cadeias se inclinam na direção dos seus segundos vizinhos, com um ângulo de inclinação que diminui gradualmente de $\sim 30^\circ$ a $\sim 0^\circ$ à medida que a pressão superficial aumenta.

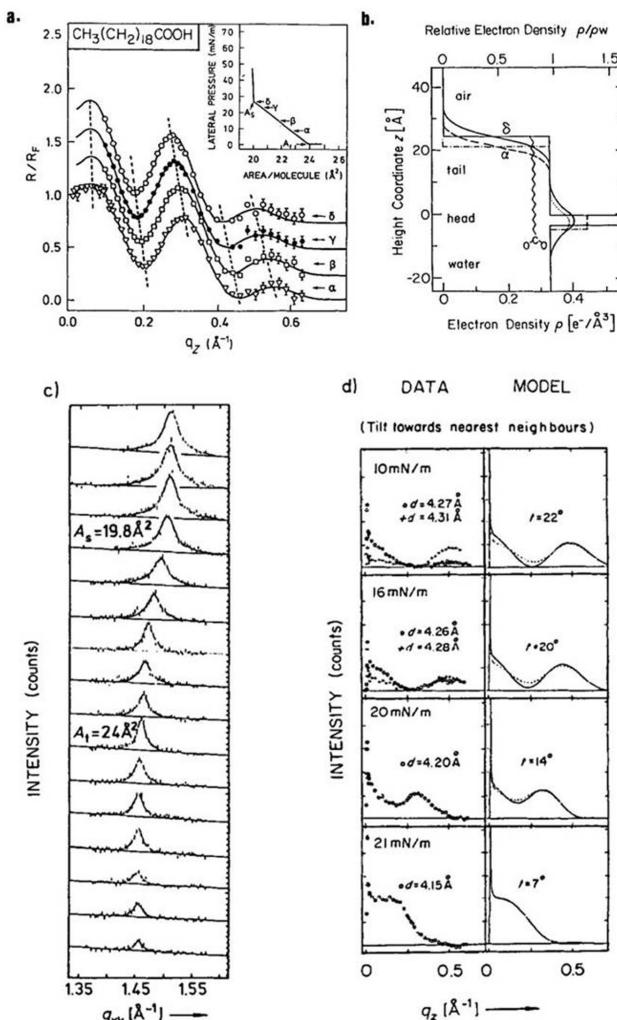


Figura 12.30 – XRR (a) e GIXD (c, d) para uma monocamada de ácido araquídico (C19COOH) em água pura à temperatura ambiente. Em (a) a XRR é medida em função da pressão superficial ($\alpha \rightarrow \delta$, no inserto), e (b) ilustra o perfil de densidade eletrônica utilizado para modelar a medida de XRR. A GIXD lateral é mostrada em (c), enquanto (d) mostra o perfil de intensidades das linhas de Bragg. Figura adaptada com a autorização das referências.^{38,39}

12.13 TRANSFERÊNCIA DE FILMES DE LANGMUIR PARA SUPORTES SÓLIDOS: LANGMUIR-BLODGETT E LANGMUIR-SCHAEFER

12.13.1 FUNDAMENTOS

As moléculas anfifílicas têm propriedades que permitem transferência dos filmes monomoleculares na interface ar-água sobre substratos sólidos. Com o sistema de barreiras móveis mantendo a pressão superficial constante, a monocamada pode ser transferida. Pode ser pelo método vertical, denominado Langmuir-Blodgett, em que o substrato passa verticalmente pela monocamada, ou pela deposição horizontal, chamada Langmuir-Schaefer, em que o substrato toca horizontalmente a monocamada. Combinando a deposição vertical e horizontal tem-se a formação de filmes Langmuir-Blodgett-Schaefer com a primeira camada sendo depositada pela técnica Langmuir-Blodgett e a segunda deposição por Langmuir-Schaefer. Essas são técnicas versáteis que permitem fabricar filmes com controle da espessura e da organização das moléculas.^{40,41}

Os filmes obtidos por deposição vertical são os filmes Langmuir-Blodgett em homenagem ao pioneirismo de Katherine Blodgett pelo desenvolvimento da técnica de deposição sequencial, publicada em 1934. Especialmente após a primeira conferência internacional de filmes Langmuir-Blodgett, a técnica vem sendo usada em diferentes áreas de pesquisa com potencial reconhecido no final do século XX.^{42,43} Langmuir-Schaefer também é um termo em homenagem ao primeiro trabalho de deposição horizontal ao Schaefer e seu mentor, devido ao sucesso na deposição horizontal de proteínas, pepsina e urease, em 1938.⁴⁴ É na Cuba de Langmuir, também denominada de balança de filmes de Langmuir, onde ocorre a transferência dos filmes “flutuantes” para o substrato, como apresentado na Figura.^{12,31} O equipamento tem um braço com mecanismo automático que permite movimentar com velocidade controlada o substrato e um sistema que permite avaliar e controlar o estado da monocamada pela isoterma de pressão de superfície. Para os filmes LB a cuba de Langmuir contém um poço que permite a imersão e acomodação do substrato. Há variações de cubas com dois compartimentos, que permitem a transferência alternada de dois materiais diferentes.

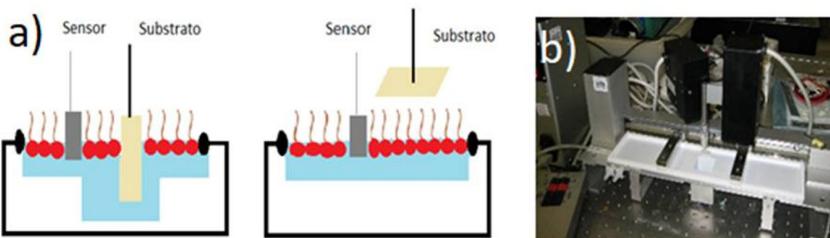


Figura 12.31 – Cuba de Langmuir. a) Esquema com alavancas (dipper) para deposição Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaefer; e b) Fotografia da cuba de Langmuir.

O primeiro passo para o preparo desses filmes é a obtenção de homogeneidade e estabilidade para os filmes de Langmuir (vide filmes de Langmuir). Avaliar o nível de empacotamento das moléculas a partir do comportamento da isoterma de pressão de superfície em temperatura constante é uma etapa essencial.⁴⁵ Para a transferência Langmuir-Blodgett é necessário que as moléculas estejam verticalmente orientadas e mantenham a orientação, ou seja, na fase sólida, durante a transferência. Com tal transferência há uma tendência de decréscimo da pressão superficial que precisa então ser mantida com o sistema de controle da cuba de Langmuir. A relação entre a variação da área da monocamada e a área depositada é denominada como taxa de transferência (Barlow).

$$\tau = \frac{\text{variação da área da monocamada}}{\text{área do substrato recoberta}} \quad (12.29)$$

A taxa de deposição é um diagnóstico da deposição⁴⁶ e indica a qualidade da transferência. A taxa igual a 1 indica que a monocamada transferida tem a mesma área por molécula ocupada na interface ar-água. Considerando monocamadas estáveis e sem reorganização significativa durante o processo, valores entre 0,95 e 1,05 designam transferências bem-sucedidas. Para diversas transferências, valores semelhantes são decorrentes de adequada organização da monocamada a cada processo e valores significativamente diferentes indicam que o filme tem baixa qualidade. Monocamadas rígidas são mais difíceis de transferir. Uma camada é depositada a cada emersão e imersão do substrato. Na emersão, a monocamada depositada tem o grupo polar voltado ao substrato enquanto na imersão são as cadeias hidrofóbicas (cauda) que estão junto ao substrato. Podemos ter diferentes arquiteturas dos filmes LB, como mostrado na Figura 12.32, obtidas com diferentes processos de deposição.⁴⁶ Os filmes tipo Y são os mais comuns, com as moléculas organizadas com a configuração cabeça-cabeça, cauda-cauda. Quando depositados sobre substratos hidrofílicos, a primeira deposição ocorre com a retirada do substrato da subfase e as seguintes com sucessivas entradas e retiradas do substrato. Nos filmes LB tipo X e Z a deposição ocorre apenas na imersão (X) ou emersão (Z).⁴⁰ A espessura depende do número de camadas depositadas e das dimensões das moléculas que formam o filme.⁴⁵

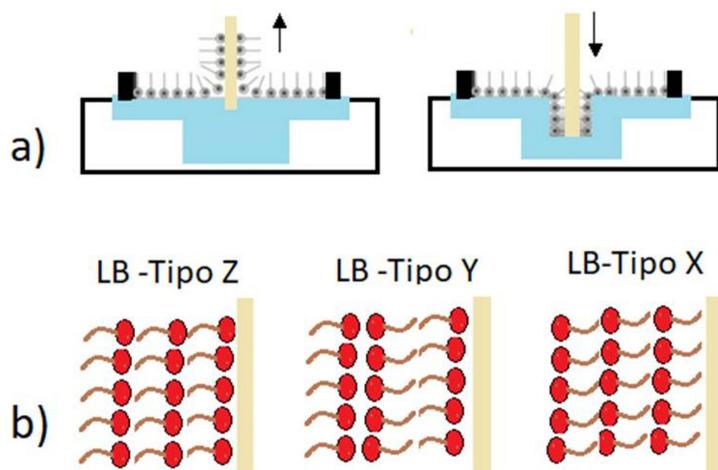


Figura 12.32 – Esquema para formação de filmes LB com diferentes arquiteturas e propriedades.

No método Langmuir-Schaefer, ilustrado na Figura 12.33, não há um controle efetivo da quantidade de material depositado no substrato. Também não se determina se toda superfície é realmente recoberta quando em contato com a água. Para esses filmes é importante usar uma rede para evitar que gotas de águas não sejam transferidas junto com a monocamada. Quando isso ocorre, a área dessa gota é recoberta também com uma camada de moléculas anfifílicas e, se a gota evapora lentamente, essas moléculas permanecem no substrato. Uma alternativa ao uso da rede é empregar um jato de gás inerte para secar o filme. A deposição por Langmuir-Schaefer é pouca utilizada, com exceção da deposição de proteínas.

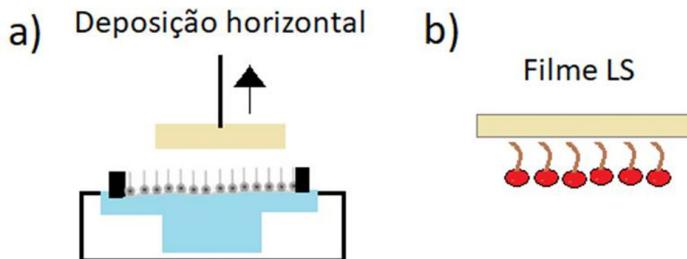


Figura 12.33 – Representação esquemática da deposição horizontal de filmes Langmuir-Schaefer.

12.14 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES LANGMUIR-BLODGETT

Um fator importante para obter filmes de qualidade é a adesão da primeira camada ao substrato, crucial para as demais deposições. Isso depende do material a ser depositado, do substrato, do tempo de deposição e secagem. Os materiais a serem depositados devem combinar várias propriedades, como solubilidade em solvente or-

gânico, estabilidade como filmes de Langmuir, orientação e compactação adequada.⁴⁵ Moléculas anfifílicas são ideais para deposição de filmes LB (vide filmes de Langmuir). Quando têm longas cadeias podem ser empregadas como adjuvantes, ou seja, permitem a deposição conjunta com moléculas não anfifílicas.⁴⁷ Materiais dissolvidos na subfase podem também ser incorporados nos filmes sólidos devido a interações ou reações químicas entre as espécies dissolvidas e o grupo polar das moléculas da monocamada.⁴⁵ Substratos altamente hidrofóbicos ou hidrofílicos são ideais para os filmes LB, incluindo vidros, metais, polímeros, a mica, grafite e o quartzo. A escolha dependerá do filme desejado e da técnica de caracterização. Para filmes tipo Y, o substrato deve ser hidrofílico e posicionados dentro da subfase, e para tipo X, hidrofóbico e posicionado acima da monocamada. Para caracterização, quartzo é usado para estudo por espectroscopia UV-Vis, mica para microscopias, CaF_2 e metais para espectroscopias no infravermelho – transmitância e refletância, respectivamente.⁴⁵ Sabe-se que as interações entre o grupo polar e o substrato tendem a ser bem diferentes daquelas entre a superfície da água (subfase) e do grupo polar, o que pode causar mudanças estruturais. Nesse sentido, o controle da velocidade de deposição pode auxiliar na transferência.⁴⁸

Além dos fatores destacados, a temperatura, a composição e pH da subfase e a pressão de superfície podem ser alterados para assegurar a reprodutibilidade dos filmes LB.⁴³ Esses filmes podem ser investigados quanto a várias propriedades, como espessura, orientação molecular e empacotamento, cobertura e topologia da superfície, composição química e propriedades óticas e elétricas por diversas técnicas como UV-Vis, FTIR, AFM, PM-IIRRAS. Por apresentarem construção com organização em nível molecular e possibilidade de diferentes arquiteturas, os filmes LB podem ser usados em sensores de gás, biosensores, dispositivos ópticos não lineares e piezoeletricos.^{40,49}

Para estudar filmes LB na escala nanoscópica, podem-se empregar microscopias de varredura de sonda, como a microscopia de força atômica (AFM, do inglês Atomic Force Microscopy, cujo funcionamento é ilustrado na Figura 12.³⁴ Propriedades de filmes LB que podem ser estudadas incluem adesão, lubrificação, corrosão, além da formação de biomembranas.⁵⁰ Em AFM, uma sonda (tip) faz uma varredura superficial da amostra e a atração gera deflexões enviadas ao detector e convertidas por softwares em uma imagem topográfica. A medida das forças entre a sonda e a amostra por deflexão da sonda é realizada com um feixe de laser incidindo sobre a haste flexível (cantiléver) onde está a sonda que interage com a amostra deslocada sobre a superfície com auxílio de scanner piezoeletrico. Quando há irregularidades na amostra, o cantiléver se move desviando a luz do laser para o fotodetector. As mudanças na saída do fotodetector são usadas para ajustar, na direção z, o deslocamento da cerâmica piezoeletrica (escâner) de forma a manter a deflexão constante a cada ponto (x,y). Com a varredura em função dessas coordenadas forma-se a imagem tridimensional. Existem vários modos de funcionamento de AFM, relacionados com a força da interação sonda-amostra e como é aferida. Ao aproximar-se da amostra a sonda será atraída por forças como as de Van der Waals. Essas aumentam até uma determinada aproximação em que as forças repulsivas resultantes dos orbitais eletrônicos dos áto-

mos tornam-se predominantes. Devido a essas regiões de contato e não contato, tem-se AFM de contato, AFM de não contato e AFM de contato intermitente.^{51,52}

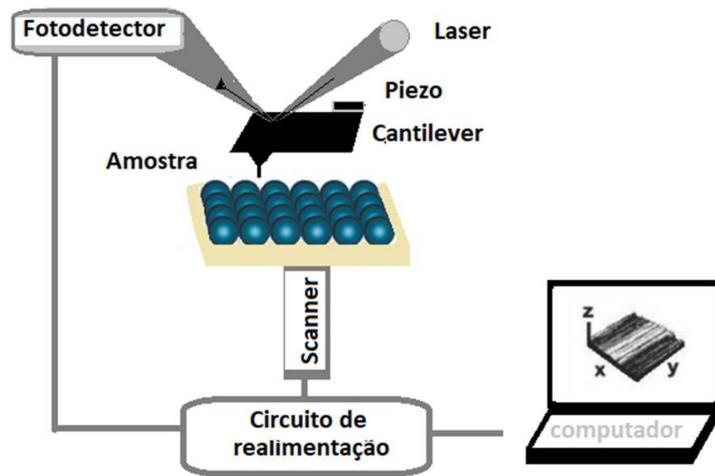


Figura 12.34 – Componentes básicos para obter imagens de AFM.

Para obter imagens AFM em filmes LB, a deposição deve ser feita em substrato plano, limpo, não corrosivo e inerte. AFM pode varrer qualquer tipo de material, assim metais, semimetais, semicondutores e não condutores podem ser usados. Substratos de LB frequentemente usados para AFM são mica, silício e vidro, especialmente a mica que apresenta maior homogeneidade, ou seja, é menos rugosa.⁵⁰ A escolha do substrato é relevante uma vez que as moléculas no filme podem ser direcionadas por forças de adesão. Os estudos de AFM permitem determinar a espessura do filme LB com alta precisão, normalmente revelando um aumento da rugosidade com o número de camadas depositadas.⁵³ Servem, também, para verificar a formação de grãos na transferência e deposição não homogênea.⁵⁴ Com AFM, observou-se a distribuição específica de proteínas,⁵⁵ e foram investigadas propriedades mecânicas que dependem do empacotamento e temperatura do preparo da monocamada,⁵⁶ entre outras características.^{57,58}

Há um modo de funcionamento do AFM que permite determinar as propriedades nanomecânicas de um filme LB. Trata-se da espectroscopia de força atômica, em que se mede a força de interação entre a sonda e a amostra em função da distância entre elas. A sonda pode ser funcionalizada para estudar interações intermoleculares, e a amostra pode ser colocada num recipiente com líquido. Nesse último caso, pode-se determinar forças de solvatação de líquidos, forças de entropia no estiramento de polímeros ou desdobramento de proteínas. Por exemplo, a técnica pode ser usada em bicamadas lipídicas que simulam uma membrana celular, com o objetivo de estimar a força necessária para romper a membrana.⁵⁹ Imagens de AFM e medidas de força podem ser combinadas para fornecer um mapa da biomembrana ou superfície celular.⁶⁰ Mais informações a respeito dessa técnica estão no Capítulo 15.

12.15 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo de moléculas adsorvidas na interface na forma de filmes de Langmuir e de Langmuir- Blodgett auxilia na compreensão e na identificação de interações moleculares presentes nos sistemas investigados, com o auxílio das técnicas de caracterização descritas. Dessa forma, o entendimento adquirido no nível molecular pode colaborar para a interpretação de mecanismos de interação bem como para o aperfeiçoamento de algum processo já empregado, por exemplo, no uso de biomoléculas em membranas biológicas, em sensores e em biosensores. Tais descobertas trazem, portanto, contribuições importantes não só para os campos da Química e da Física de interfaces, mas também para as áreas das biociências, nanomateriais e nanodispositivos.

12.16 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Defina o que são agentes anfifílicos, e explique a ação deles do ponto de vista molecular e termodinâmico em interfaces.

Questão 2

Explique como filmes de Langmuir podem ser usados como modelos de membranas.

Questão 3

Pelo artigo, explique como Benjamin Franklyn forneceu os primeiros relatos de um filme de Langmuir.

Questão 4

Das substâncias a seguir, todas no estado líquido, mediu-se a tensão da interface líquido-ar:

Sustância	Tensão Superficial a 20 oC (mN/m)
Mercúrio	465,0
Água	72,8
Acetona	23,7
Hexano	18,4
Etanol	22,3

Explique a diferença entre os valores encontrados de tensão superficial.

Questão 5

Explique como o efeito Marangoni facilita a transferência de monocamadas de Langmuir para suportes sólidos na forma de filmes de Langmuir-Blodgett.

Questão 6

A microscopia com luz com particular polarização em um determinado ângulo de incidência é perfeitamente transmitida, não tendo reflexão e denominada microscopia no ângulo de Brewster. Explique essa homenagem ao físico escocês David Brewster

Questão 7

Considerando filmes de Langmuir em subfase aquosa qual o ângulo de polarização, o ângulo de Brewster utilizado na microscopia?

Questão 8

Quais as vantagens do uso da microscopia do ângulo de Brewster para os filmes de Langmuir?

Questão 9

As moléculas anfifílicas têm propriedades que permitem transferência dos filmes monomoleculares na interface ar-água sobre substratos sólidos. Explique a diferença da deposição pelo método Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaefer.

Questão 10

Para filmes Langmuir-Blodgett explique o significado da taxa de deposição.

Questão 11

Cite a característica do substrato e explique o processo de deposição para os filmes de Langmuir-Blodgett tipo X e tipo Y.

Questão 12

Quais fatores podem ser investigados na formação dos filmes de Langmuir-Blodgett

Questão 13

Para estudar filmes LB na escala nanoscópica, a microscopia de força atômica pode ser utilizada. Para o uso dessa caracterização o filme LB deve ser obtido em quais substratos?

REFERÊNCIAS

1. Maget-Dana, R.; Harnois, I.; Ptak, M.; *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* 1989, 981, 309.
2. Pockels, A.; *Nature* 1891, 46, 437.
3. Pockels, A.; *Nature* 1891, 46, 418.
4. Langmuir, I.; *Journal of the American Chemical Society* 1917, 39, 1848.
5. Blodgett, K. B.; *Journal of the American Chemical Society* 1934, 56, 495.

6. Davis, J. T.; Rideal, E. K. *Interfacial Phenomena*; Academic Press, 1963.
7. Mannheimer, W. A. *Microscopia dos Materiais -Uma introdução*; E- papers: Rio de Janeiro, 2002.
8. Young, M. *Optica e Lasers*; EdUSP, 1998.
9. Vollhardt, D.; *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2014, 19.
10. Daear, W.; Mahadeo, M.; Prenner, E. J.; *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* 2017, 1859.
11. Hidalgo, A. A.; Caetano, W.; Tabak, M.; Oliveira, O. N.; *Biophysical Chemistry* 2004, 109.
12. Ceridório, L. F. *Síntese de azopolímero e preparação de misturas para aplicações em optoeletrônicos*, Universidade de São Paulo, 2011.
13. Grüniger, H.; Möbius, D.; Meyer, H.; *The Journal of Chemical Physics* 1983, 79, 3701.
14. Orrit, M.; Möbius, D.; Lehmann, U.; Meyer, H.; *The Journal of Chemical Physics* 1986, 85.
15. Paudyal, S.; Sharma, S. K.; da Silva, R. L. C. G.; Mintz, K. J.; Liyanage, P. Y.; Al-Youbi, A. O.; Bashammakh, A. S.; El-Shahawi, M. S.; Leblanc, R. M.; *Journal of Colloid and Interface Science* 2020, 564, 254.
16. Crawford, N. F.; Micic, M.; Orbulescu, J.; Weissbart, D.; Leblanc, R. M.; *Journal of Colloid and Interface Science* 2015, 453.
17. Vaidyanathan, S.; Patterson, L. K.; Moebius, D.; Gruniger, H. R.; *The Journal of Physical Chemistry* 1985, 89.
18. Blaudez, D.; Turlet, J.-M.; Dufourcq, J.; Bard, D.; Buffeteau, T.; Desbat, B.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 1996, 92, 525.
19. Buffeteau, T.; Desbat, B.; Turlet, J. M.; *Applied Spectroscopy* 1991, 45, 380.
20. Blaudez, D.; Buffeteau, T.; Cornut, J. C.; Desbat, B.; Escafre, N.; Pezolet, M.; Turlet, J. M.; *Applied Spectroscopy* 1993, 47, 869.
21. Lambert, A. G.; Davies, P. B.; Neivandt, D. J.; *Applied Spectroscopy Reviews* 2005, 40.
22. Miranda, P. B.; Shen, Y. R.; *Journal of Physical Chemistry B* 1999, 103, 3292.
23. Shen, Y. R. *Fundamentals of Sum-Frequency Spectroscopy*; Cambridge University Press, 2016
24. Boyd, R. *Nonlinear Optics*; 3rd ed.; Academic Press, 2008.
25. Schrader, B. *Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications*; VCH: Weinheim, 1995.

26. Guyot-Sionnest, P.; Hunt, J. H.; Shen, Y. R.; *Physical Review Letters* 1987, 59.
27. Miranda, P. B.; Pflumio, V.; Saijo, H.; Shen, Y. R.; *Thin Solid Films* 1998, 327–329.
28. Volpati, D.; Aoki, P. H. B.; Alessio, P.; Pavinatto, F. J.; Miranda, P. B.; Constantino, C. J. L.; Oliveira, O. N.; *Advances in Colloid and Interface Science* 2014, 207.
29. de Oliveira Pedro, R.; Pereira, A. R.; Oliveira, O. N.; Miranda, P. B.; *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2020, 192.
30. Nobre, T. M.; Silva, H. D. S. E.; Furriel, R. P. M.; a. Leone, F.; Miranda, P. B.; Zaniquelli, M. E. D.; *Journal of Physical Chemistry B* 2009, 113, 7491.
31. Casillas-Ituarte, N. N.; Chen, X.; Castada, H.; Allen, H. C.; *The Journal of Physical Chemistry B* 2010, 114.
32. Liu, Y.; Jasensky, J.; Chen, Z.; *Langmuir* 2012, 28.
33. Fu, L.; Wang, Z.; Yan, E. C. Y.; *International Journal of Molecular Sciences* 2011, 12.
34. Kjaer, K.; Als-Nielsen, J.; Helm, C. A.; Laxhuber, L. A.; Möhwald, H.; *Physical Review Letters* 1987, 58.
35. Kjaer, K.; *Physica B: Condensed Matter* 1994, 198.
36. Als-Nielsen, J.; Jacquemain, D.; Kjaer, K.; Leveiller, F.; Lahav, M.; Leiserowitz, L.; *Physics Reports* 1994, 246.
37. Stefaniu, C.; Brezesinski, G.; Möhwald, H. *Advances in Colloid and Interface Science* 2014, 208, 197–213.
38. Kjaer, K., Als-Nielsen, J., Helm, C. A., Tippman-Krayer, P., & Möhwald, H. (1989). *The Journal of Physical Chemistry*, 93(8), 3200-3206.
39. Tippmann-Krayer, P., & Möhwald, H. (1991). *Langmuir*, 7(10), 2303-2306.
40. Da Roz, A. L.; Leite, F. de L.; Ferreira, M.; Oliveira, O. N. *de Nanoestruturas - Princípios e aplicações*; Elsevier, Brasil, 2016.
41. Monteiro, W. A. *Neutron Scattering*; IntechOpen.; Rijeka - Croatia, 2016.
42. Blodgett, K. B.; *Langmuir*, I.; *Physical Review* 1937, 51.
43. Langmuir-Blodgett Films; Barlow, W. A., Ed.; Elsevier, 1980.
44. Lvov, Y.; Helmuth, M. *Architecture Interfacing Molecular Assemblies and Immobilization Biotechnology*; Headquarters ed.: New York, EUA, 2000.
45. Langmuir-Blodgett films; Roberts, G., Ed.; Plenum Press.
46. Schwartz, D. K.; *Surface Science Reports* 1997, 27, 245.

47. HUSSAIN, S. A.; BHATTACHARJE, D.; Modern Physics Letters B 2009, 23, 3437.
48. Ulman, A. An introduction to ultrathin from Langmuir-Blodgett to Self Assembled; Academic P; London, UK, 1991.
49. Ferreira, M.; Caetano, W.; Itri, R.; Tabak, M.; Oliveira, O. N.; Quimica Nova 2005, 28, 502.
50. Derose, J. A.; Leblanc, R. M.; Surface Science Reports 1995, 22, 73.
51. Da Roz, A. L.; Leite, F. de L.; Ferreira, M.; Oliveira, O. N. de Técnicas de caracterização -Princípios e Aplicações -Coleção Nanociênci a e Nanotecnologia; Elsevier, 2016.
52. Toma, H. E. Nanotecnologia Molecular -Materiais e Dispositivos; 1a Edition.; Bluscher, 2016.
53. Constantino, C. J. L.; Dhanabalan, A.; Cotta, M. A.; Pereira-da-Silva, M. A.; Curvelo, A. A. S.; Oliveira, J.; Holzforschung 2000, 54, 55.
54. Chi, L. F.; Fuchs, H.; Johnston, R. R.; Ringsdorf, H.; Thin Solid Films 1994, 242, 151.
55. Fujiwara, I.; Ohnishi, M.; Seto, J. 1992, 2219.
56. Oishi, Y.; Umeda, T.; Kuramori, M.; Suehiro, K.; Langmuir 2002, 18, 945.
57. Srivastava, S.; Basu, J. K.; Sprung, M.; Wang, J.; The Journal of Chemical Physics 2009, 130.
58. Bourdieu, L.; Ronsin, O.; Chatenay, D.; Science 1993, 259.
59. Garcia-Manyes, S.; Domènec, Ò.; Sanz, F.; Montero, M. T.; Hernandez-Borrell, J.; Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes 2007, 1768, 1190.
60. Jena, B. P.; Hörber, H. J. . Force Microscopy -Applications in Biology and Medicine; Wiley -Liss, 2006.

SOBRE OS AUTORES



Adriano Lopes de Souza: Professor Adjunto da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) campus de Araras. Bacharel em Química (2002) pela Universidade de São Paulo (USP), Mestre (2005) e Doutor (2010) em Físico-Química pela USP. Realizou estágio de Pós-Doutoramento (2010-2015) no Instituto de Física de São Carlos da USP (IFSC -USP). Tem experiência na área de Química, com ênfase em Físico-Química e Físico-Química Inorgânica, atuando principalmente nos seguintes temas: filmes automontados, processo sol-gel, monocamadas de Langmuir, filmes de Langmuir-Blodgett,

fotocromismo e polioxometalatos do tipo Keggin.



Diogo Volpati: Licenciatura em Física pela FCT-UNESP de Presidente Prudente-SP, com mestrado e doutorado em Ciência & Tecnologia de Materiais pelo programa POSMAT-UNESP. Durante a pós-graduação realizou estágios na University of Windsor (Canada) na área de espectroscopia vibracional e eletrônica. Pós-doutorados no IFSC-USP (Brasil), na Durham University (Inglaterra) (BEPE/FAPESP e na Mittuniversitetet (Suécia). Experiência empresarial na Sol Voltaics AB com filmes formados a partir de coloides contendo nanofios III-V de semicondutores inorgânicos. Atualmente, é pesquisador na Lund University – SE trabalhando com desenvolvimento de nanotubos para transfecção celular. Interessado em pesquisa interdisciplinar focada em superfícies e interfaces, nanofabricação e suas consequências no desempenho final de dispositivos como fotovoltaicos, biossensores, sistemas miméticos etc.



Luciano Caseli: Professor Associado da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), lecionando na área de Físico -Química e Química Geral. Bacharel (1998), Licenciado (1998), Mestre (2001) e Doutor (2005) em Química pela Universidade de São Paulo (USP), atuando na área de Físico -Química de Coloides e Superfícies. Pós-Doutorado no Instituto de Física de São Carlos – USP (2005-2008), atuando na área de Física da Matéria Condensada e Nanomateriais. Realizou estágios internacionais de pesquisa durante o doutorado na Universidade de Miami (2004) e Universidade Nacional de Córdoba (2003). Especialista nas áreas de Físico-Química de Superfícies, Coloides e Biofísica, sua área de pesquisa envolve a interação de substâncias bioativas com modelos de biomembranas e a fabricação de dispositivos nanoestruturados por meio das técnicas de Langmuir e Langmuir-Blodgett.



Lucinéia Ferreira Ceridório: Professora Adjunta da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), no Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas – Departamento de Química, Licenciada em Química (2000) pela Universidade Federal de São Carlos, Mestre em Interunidades Química, Física e Ciência de Materiais (2004), Doutora em Ciências (2011) pela Universidade de São Paulo (IFSC -USP). Pós-Doutorado em Físico-Química de Superfícies. (2012-2013). Sua área de pesquisa envolve estudo em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett e o ensino de nanociência e nanotecnologia. Revisora de periódicos na área de Ensino de Ciências e Química de Coloides e Interfaces. Orientadora no Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciência e Matemática (PECMa-UNIFESP).



Paulo Barbeitas Miranda: Professor Associado no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC -USP). Bacharel em Física (1991) pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (1991). Mestre (1994) e Doutor (1998) em Física pela University of California – Berkeley, onde trabalhou com espectroscopia não linear de interfaces. Realizou pós-doutoramento na University of California – Santa Barbara, onde trabalhou com espectroscopia ultrarrápida de polímeros conjugados. Foi contratado como Professor Doutor no IFSC-USP em 2003, onde tornou-se Professor Associado em 2015. Vem atuando principalmente em físico-química de interfaces, utilizando espectroscopia não linear para estudar o arranjo molecular em superfícies e interfaces (adsorção de polieletrólitos, filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, monocamadas automontadas, eletrocatalise e interação de água e óleo com minerais).



Thatyane Morimoto Nobre: Graduação em Química com Habilitação em Química Tecnológica pela Universidade de São Paulo-FFCLRP (2002). Doutorado no Laboratório de Físico-Química de Superfícies e Colóides (FFCLRP-USP) (2007) estudando a interação entre carragenanas (e outros polissacarídeos) e substâncias anfifílicas. Essa área de interesse se expandiu em seu Pós- Doutorado no Grupo de Biofísica Molecular do Instituto de Física de São Carlos- USP (2010), com o estudo da Interação de Lectinas com Sistemas Biomiméticos de Membrana. Pesquisadora Visitante no Department of Molecular and Cell Biology, University of California, Berkeley, (2013) empregando modelos de membrana para avaliar o fenômeno de super-resistência em bactérias Gram-negativas e a correlação entre a estrutura da membrana externa com a suscetibilidade de tais bactérias. Pesquisadora no Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos-USP através do Programa de Atração de Jovens Talentos do Exterior ao Brasil (2016). Atualmente atua como consultora científica em projetos desenvolvidos nas áreas de pesquisa citadas.



Osvaldo N. Oliveira Jr. é professor titular do Instituto de Física de São Carlos, USP, doutor pela University of Wales, Bangor, Reino Unido, e Doutor Honoris Causa da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. É membro da Academia Brasileira de Ciências e da Academia de Ciências do Estado de São Paulo, e editor executivo da revista ACS Applied Materials & Interfaces. Suas principais áreas de atuação são em filmes orgânicos nanoestruturados, e processamento de línguas naturais.