

CONSTRUÇÃO DE UMA CUBA DE LANGMUIR PARA PREPARAÇÃO E ESTUDO DE MONOCAMADAS LÍQUIDAS

Maria E. D. Zaniquelli, Willie A. Bueno e Ari J. M. Homem*

Departamento de Química - F.F.C.L.R.P. - USP - Av. Bandeirantes, 3900 - Ribeirão Preto - SP

Recebido em 12/8/92; cópia revisada em 28/10/92

A Langmuir trough including a dipping well for the preparation of Langmuir-Blodgett films is described. The barrier position and the measured surface pressure can be both monitored by a micro-computer and shown on a display.

Keywords: Langmuir trough construction; liquid monolayer; dicetyl phosphate isotherm.

INTRODUÇÃO

Filmes líquidos produzidos na superfície de soluções, pelo espalhamento de substâncias tensoativas, vêm sendo estudados desde a década de vinte¹. A transferência desses filmes para substratos sólidos lançou-os na área de aplicações tecnológicas². No final dos anos setenta e início de oitenta o estudo desses filmes, conhecidos pelo nome de filmes LB, (lembrando o nome de quem os preparou e estudou pela primeira vez - Irving Langmuir e Miss Katharine Burr Blodgett³), foi reativado e seu estudo recebeu um novo impulso⁴, sobretudo devido à aplicações em biotecnologia e eletrônica molecular^{5,6}. Desde a construção da primeira balança de superfície para estudos de monocamadas líquidas⁷ por Langmuir, foram apresentados diferentes modelos⁸, com diferentes tamanhos e inclusive variações no sensor da pressão superficial.

No Brasil temos grupos emergentes trabalhando na preparação e estudo de monocamadas e provavelmente grupos consolidados comecem a abrir nova linha de pesquisa. Assim, esta nota visa descrever a construção de uma balança de superfície de baixo custo, que interfaciada a um microcomputador permite gerar, arquivar e construir gráficos de pressão superficial *versus* área por molécula, além de permitir a preparação de filmes LB através de sistema motorizado para imersão e suspensão do substrato para o qual se deseje transferir a monocamada comprimida.

Esta balança de superfície está sendo utilizada em nosso laboratório e os resultados são bastante satisfatórios quando comparados aqueles obtidos usando equipamento comercial. A microbalança ora utilizada para medida da tensão/pressão superficial pode, porém, ser substituída por um transdutor de deslocamento, para o qual fornecemos também as características técnicas.

PRINCÍPIO GERAL DA MEDIDA

O composto a ser estudado é dissolvido em um solvente volátil e depositado na superfície líquida. O solvente é evaporado e as moléculas podem mover-se livremente no espaço bidimensional correspondente à subfase, formando uma monocamada expandida. Esta monocamada pode, então, ser comprimida por meio de uma barreira deslizante sobre a superfície. Como ela é formada por moléculas que podem ser orientadas na superfície (Figura 1), com a parte apolar dirigida para fora, a tensão superficial tende a diminuir com a dimi-

nuição da área por molécula. A balança de superfície, também chamada balança de filme possibilita, então, a obtenção de curvas de pressão superficial (Π), em função da área por molécula A do material formador da monocamada. A pressão superficial é dada pela diferença entre as tensões superficiais da subfase pura (γ^0) e na presença da monocamada (γ), através da expressão:

$$\Pi = \gamma^0 - \gamma \quad (1)$$

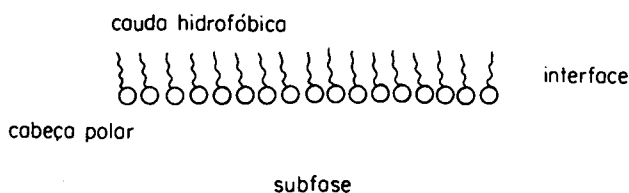


Figura 1. Orientação de moléculas de tensoativos na interface líquida.

O método empregado nesse equipamento é o da placa de Wilhelmy⁹. Ele pode ser facilmente entendido se observarmos a Figura 2. Uma lamínula em contacto com uma superfície líquida sobre a ação de duas forças: a de seu próprio peso ($m \cdot g$) e da tensão superficial (γ), ora visualizada como uma força agindo sobre o perímetro da lamínula.

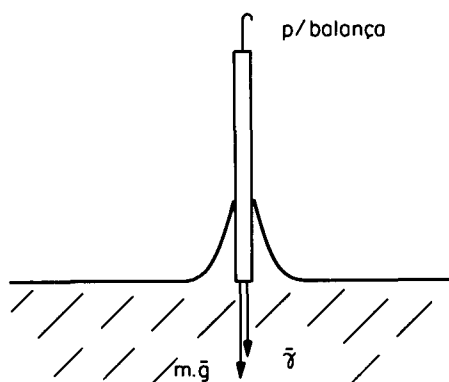


Figura 2. Esquema das forças que agem sobre uma lamínula em contacto com uma superfície líquida.

* Técnico especializado da Oficina Eletrônica de Precisão do Campus de Ribeirão Preto.

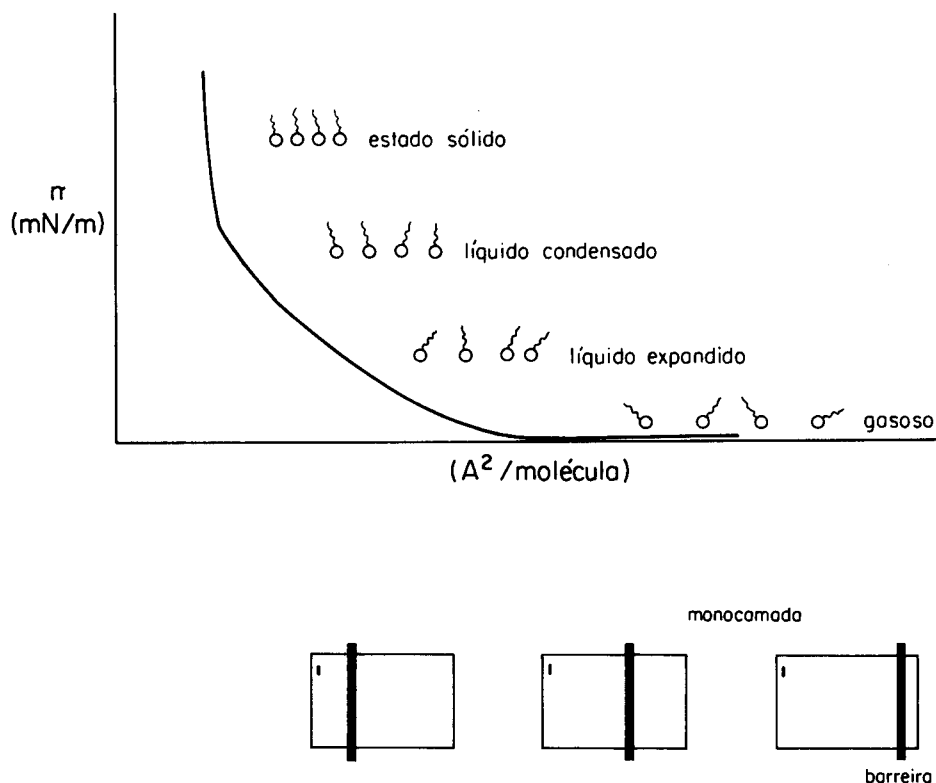


Figura 3. Exemplo de uma isoterma Π versus A para um tensoativo espalhado sobre uma superfície líquida. Acima, um esquema mostrando as posições da barreira móvel durante a compressão da monocamada.

Desta forma, se conhecermos o peso da placa e se a mesma for molhada completamente pelo líquido (ângulo de contacto nulo), as variações na tensão superficial podem ser monitoradas por pesagem contínua da lamínula tocando a superfície líquida. Então, a pressão superficial Π será dada por:

$$\Pi = (m^{\circ} - m) \cdot g / 2 l \cdot 1000 \quad (2)$$

onde:

m° = massa da lamínula na superfície da água (mg)
 m = massa da lamínula em contacto com a monocamada (mg)
 l = perímetro da lamínula (m)
 g = aceleração da gravidade ($m \cdot s^{-2}$)

sendo a unidade de Π , mN/m.

A largura da cuba, onde a subfase e a monocamada estão confinadas, é constante. Portanto, basta um monitoramento da posição da barreira para que a área total seja determinada. Conhecendo-se a quantidade de material espalhado sobre a superfície, a determinação da densidade superficial, ou área por molécula (A) é facilmente calculada.

Para o caso do experimento ser realizado à temperatura constante, temos no gráfico Π versus A , a isoterma superficial, que permite o estudo das transições de fase para a monocamada (Figura 3).

Essas monocamadas podem ser transferidas para um substrato sólido, se forem mantidas sob compressão, a uma pressão da ordem de 20mN/m (p.e.). Para isso, um substrato montado em um suporte, é abaixado e suspenso no poço (Figura 4 (2)), enquanto que a pressão superficial é mantida constante pela movimentação da barreira.

DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO

A balança de superfície é constituída, basicamente, de duas partes: (1) uma cuba (270 x 170 x 15 mm) montada em uma

base, que tem embutida o sistema de movimentação e controle de posição da barreira; (2) sistema que permite a medida da pressão superficial, apoiada na tampa de acrílico que protege a travessa contra poeira. Todo o sistema é interfaciado a um microcomputador. Devido a necessidade de isolamento com a relação à vibração, a balança é montada em uma mesa antivibratória especialmente construída para este fim.

A Figura 4b apresenta um esquema de cuba (1) que é construída em uma peça única de teflon, que devido a sua hidrofobicidade permite que o nível do líquido seja ajustado acima da borda; isto evita que a monocamada passe por debaixo da barreira, durante a compressão. Esta cuba é embutida em um bloco de alumínio fundido (10), para conferir ao conjunto uma estabilidade dimensional. A barreira (4), também em teflon, é montada em um suporte de aço inox e desliza sobre um trilho (5) que permite manter uma movimentação paralela à superfície. Um sistema de rosca sem fim (6), é movimentado por uma polia (8) ligada a um motor de passo (1,8°, alimentação 0-5V), que é controlado por um sistema eletrônico (Esquema 1). Neste caso o gerador de *clock* é um circuito integrado LM555; um 74LS86 e um 74LS73 são usados para fazer o acionamento das bobinas do motor através de uma configuração *Darlington* de transistores. A chave S2 é usada para interromper o motor. O espaço entre os furos na polia do acoplador óptico foi calculado de forma que quando o braço de varredura do filme andar 1 mm a polia avance um furo. As duas posições extremas da barreira, inicial e final, são controladas por *switches* (7) colocados em cada uma das extremidades do cursor do braço de varredura do filme, que desligam o motor quando este chega na posição máxima estipulada. Para reiniciar o movimento faz-se uso de uma chave reversora (SI). A posição inicial é zerada (S4), e o circuito contador digital permite controlar a posição da barreira com uma precisão de 0,1 mm, num deslocamento total de 140 mm.

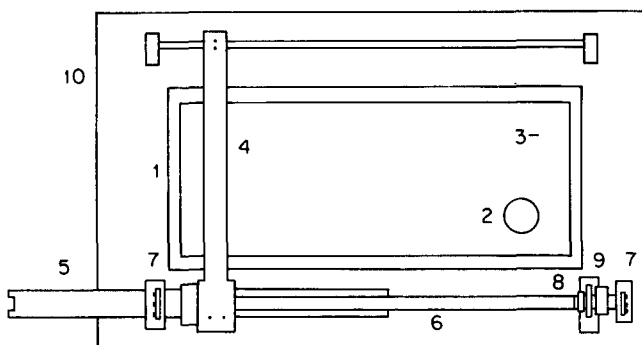
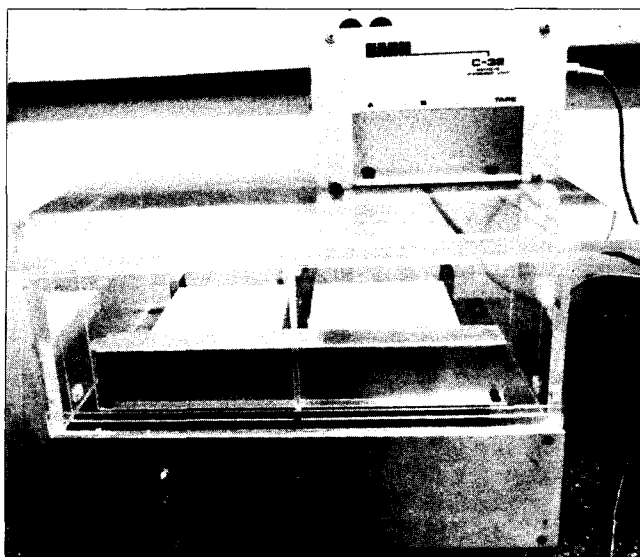


Figura 4. Balança de Superfície. (a) Vista frontal. (b) Vista do topo, sem a capa de acrílico. (1) cuba em teflon 270x170x15 mm; (2) poço para deposição; (3) placa de Wilhelmy; (4) barreira móvel; (5) guia para movimentação de barreira; (6) parafuso tipo rosca sem fim; (7) switches controladores das posições extremas da barreira; (8) polia ligada ao motor de passo; (9) fenda para passagem da polia e conexões.

Inicialmente o acoplador óptico gera o *clock* para o contador "7217" através de um fotodiodo, passando por um *schmitt trigger*. Um potenciômetro ligado ao sistema de alimentação do motor que aciona a barreira, torna possível variar a velocidade entre 0,07 mm/s e 1,6 mm/s. A posição da barreira tem saída em um mostrador digital e é também levada ao microcomputador através de uma interface projetada para esta finalidade. O contador 7217 apresenta, de forma multiplexada a contagem referida, sendo que as saídas dos segmentos (A,B,C,D,E,F e G) passam por *buffers* (74LS 244) e em seguida são enviados aos *displays*. O mesmo processo é usado com as saídas de modo comum para cada *display*. Este armazenamento (*bufferização*) tem por intuito evitar ruídos de multiplexação que poderiam ir para a interface paralela, provocando erro de leitura. As saídas para a interface paralela são feitas através das saídas DS1, DS2, DS3, DS4 e das D0, D1, D2, D3. No barramento de DS1 a DS4 é colocado uma constante RC antes dos *buffers* com a finalidade de diminuir a largura do pulso vindo do contador. Já no barramento de D0

* Caso o sinal de saída tenha amplitude muito reduzida, adicionar outro 74LS 144 em paralelo, diretamente no terminal do já instalado.

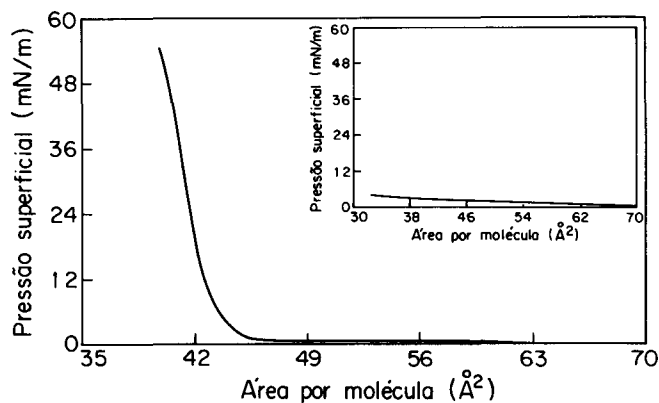


Figura 5. Curva Π versus A para dicetil fosfato de sódio espalhado sobre água pura (MilliQ) a $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. No encarte superior, curva obtida para compressão similar da superfície de água bidestilada.

a D3 os resistores têm por finalidade melhorar a forma de pulso a ser aplicado nos *buffers*.*

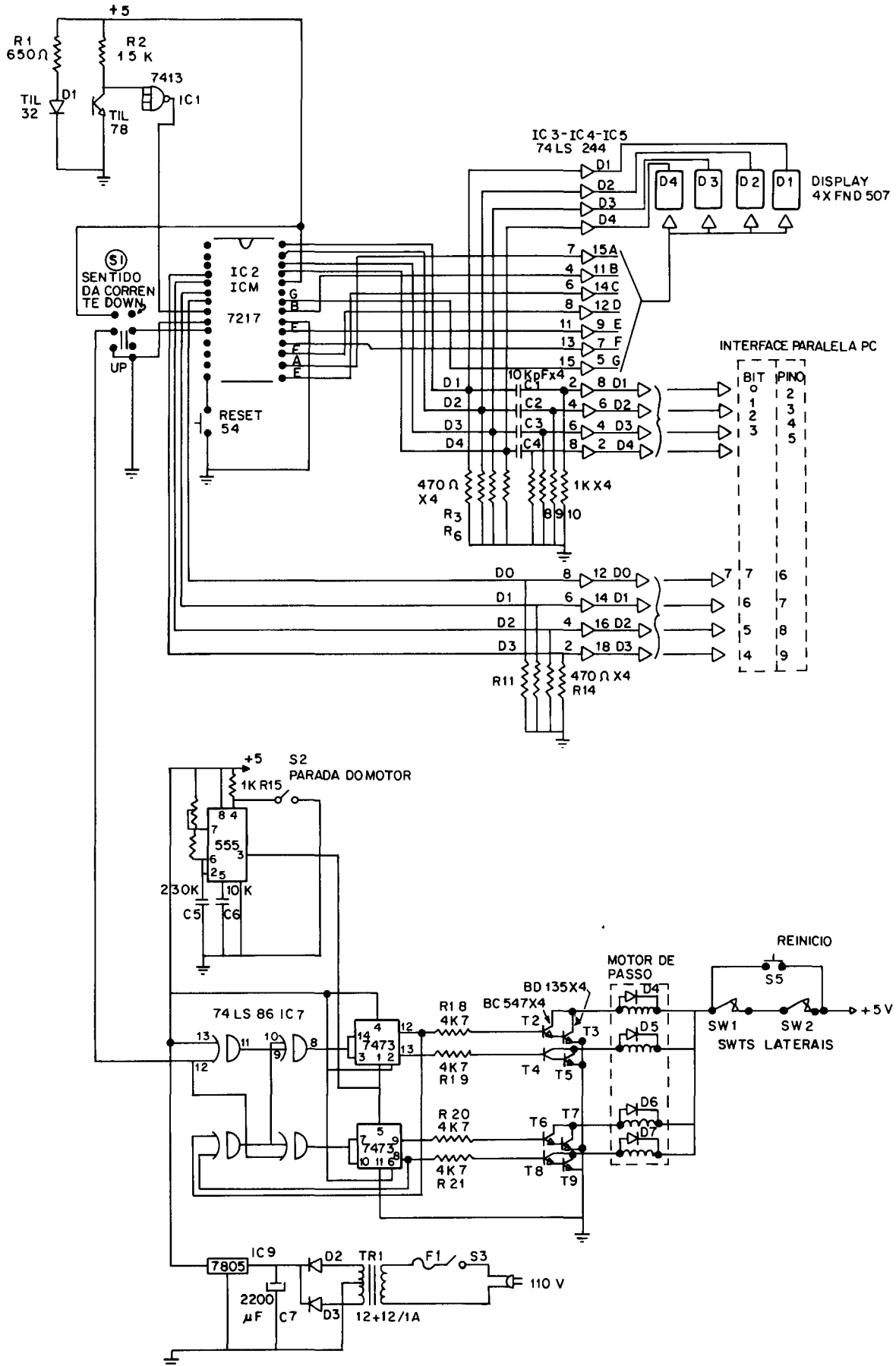
Para a medida da pressão superficial, a tensão superficial é determinada para a subfase pura e em seguida com a monocamada em vários estágios de compressão. Papel de filtro (3) cortado em tira de 12 x 5 mm é suspenso por um fio de aço, num dos braços de uma microbalança¹⁰ Cahn modelo C-32. No outro braço um outro conjunto com aproximadamente a mesma massa compensa a força exercida pelo fio e papel de filtro. O sistema pode ser então zerado eletronicamente. A balança é conectada à porta serial de um microcomputador, através de uma interface RS232. As leituras da balança e posição da barreira são coletadas em pares, em intervalo estipulado de acordo com o programa listado no Apêndice. O conjunto de pontos pode ser utilizado em qualquer programa gráfico disponível. O microcomputador utilizado no nosso caso é um Qualid PC XT, mas poderia ser utilizado uma máquina mais simples.

Para a transferência da monocamada para um substrato sólido, o mesmo é montado em um suporte de teflon que tem um ímã embutido em sua extremidade superior. Isto facilita seu posicionamento em uma haste metálica que é presa em um trilho do tipo prismático. O movimento da haste é controlado por um motor de passo idêntico ao utilizado no controle da barreira móvel. Durante a imersão e/ou suspensão da placa para onde se deseje transferir a monocamada, a pressão superficial é mantida constante usando-se o controlador de velocidade de deslocamento da barreira em sua posição mínima e acionando-o sempre que a leitura da pressão superficial, monitorada pelo display do microcomputador, acuse algum desvio.

TESTE DO DESEMPENHO

A grande maioria dos trabalhos publicados sobre monocamadas apontam o uso de água tipo MilliQ^{MR} **, assim, o pri-

** correspondente à água passada por um conjunto de filtros de troca iônica, carvão ativo, removedor de matéria orgânica e finalmente por um filtro de 0,22 μm para retenção de partículas com diâmetros superiores a esse valor. O resultado é uma água com resistividade de 18 M Ω .cm, isenta de partículas de poeira e substâncias tensoativas.



meiro teste consistiu na verificação da sensibilidade do equipamento em detectar variações na tensão superficial, pela compressão da superfície de água bidestilada (com solução de permanganato em destilador de vidro). O resultado foi graficado, considerando como dado fictício o espalhamento de 100 μl de solução de tensoativo 1×10^{-3} M e o resultado é apresentado no encarte da Figura 5. Observa-se neste caso, que a água bidestilada apresenta um valor de aproximadamente 6 mN/m para 32 A²/molécula, e que se desvia do zero mesmo em situação mais expandida. Este dado evidencia que a água bidestilada apresenta ainda algum tipo de contaminação que pode interferir no levantamento de isotermas, principalmente daqueles tensoativos que apresentem pequenos valores de área mínima por molécula e, que pode influenciar ainda mais pronunciadamente na deposição de monocamadas em substratos sólidos, onde estas impurezas (provavelmente poeira) se concentrariam na superfície sólida prejudicando a adesão do filme. Nenhuma variação sensível ao nosso equipamento foi detectada quando o mesmo teste foi realizado com água tipo MilliQ^{MR}, que forneceu um valor de (72,2 \pm 04) mN/m a (25 \pm 1) $^{\circ}$ C para a tensão superficial.

Outro teste foi feito com o levantamento da isoterma para dicetil fosfato (Sigma-Lote 55F-0594), espalhado a partir de solução 1×10^{-3} M em clorofórmio. A barreira foi comprimida a uma velocidade de 0,1 mm/s. Os experimentos foram realizados em sala fechada, com ar condicionado, à temperatura de (25 \pm 1) $^{\circ}$ C. A área mínima por molécula, obtida através do gráfico da Figura 5, é de 41.1 mN/m, comparável ao valor obtido com uma balança de superfície comercial da KSV (KSV Chemicals, Helsinki) (11). A pressão superficial de colapso é de aproximadamente 55mN/m.

AGRADECIMENTOS

O apoio financeiro foi dado pelo PADCT/CNPq através do Programa de Instrumentação. Agradecemos ao supervisor José Tirado e funcionários das Oficinas Mecânica e Eletrônica de Precisão do Campus de Ribeirão Preto; à Denise Abatti e Cláudia L. Medeiros pela realização de medidas.

REFERÊNCIAS

1. Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* (1917), **39**, 1848.
2. Blodgett, K. B.; "Film Structure and Method of Preparation" U.S. Patent 2,200,860 (1940); Blodgett, K. B.; Reduction of Surface Reflection, U.S. Patent 2,220,861 (1940).
3. Langmuir, I.; Blodgett, K. B.; *Kolloid Z.* (1935), **73**, 257.
4. Ver p.e., artigos citados em "International Conference on Langmuir-Blodgett Films": *Thin Solid Films* (1983) **99**, 1-329; *ibid* (1985) **132/4**, 1-736.
5. Roberts, G. G. (Ed.); "Langmuir-Blodgett Films" Plenum Press: N. Y. (1989).
6. G. Ashweel e Block H.; "Molecular Electronics" Research Studies Press: N. Y. (1990).
7. Adam, N. K.; "Physics and Chemistry of Surfaces" Dover Publ.: N. Y. (1968), pg. 27.
8. Albrecht, O.; Sackmann, E.; *J. Phys. E. Sci. Instr.* (1980) **13**, 512.; Albrecht, O.; *Thin Solid Films* (1983) **99**, 227.; Miller, L. S.; Hookes, D. E.; Travers, P. J.; Murphy, A. P.; *J. Phys. E. Sci. Instrum.* (1988) **21**, 163.; Dluhy, R. A.; Mitchell, M. L.; Pettenski, T.; Beers, J.; *Appl. Spectrosc.* (1988) **42(7)**, 1289.
9. Adamson, A. W.; "Physical Chemistry of Surfaces" John Wiley; N. Y. (1976), 3rd ed., pg.23.
10. A microbalança pode ser substituída por um transdutor de deslocamento. Ele é baseado em medidas de variação de corrente elétrica em um indutor, que sofre uma movimentação causada, p.e., pela ação de uma força ou pressão. As seguintes características são desejáveis: linearidade e faixa de 1 mm. A firma inglesa RS Components Ltd. (Norhants-UK), fornece este transdutor como modelo LVDT-SM1 por £ 70.00.
11. Claesson, P.; Carmona-Ribeiro, A. M.; Kurihara, K.; *J. Phys. Chem.* (1989) **93**, 917.

Publicação financiada pela FAPESP