

Moléculas em Interfaces: Uma História de Filmes à Superfície da Água

A. L. SIMÕES GAMBOA e EDUARDO J. M. FILIPE*

Uma substância colocada na interface entre o ar e um líquido no qual é insolúvel pode espalhar-se e formar um filme muito fino, em muitos casos com a espessura de uma só molécula. Uma história científica que começa há pouco mais de cem anos e dá origem a uma técnica e ao equipamento precursor das modernas balanças de Langmuir.

UMA CARTA PARA LORD RAYLEIGH

Em Janeiro de 1891 [1], Lord Rayleigh recebeu uma carta de uma jovem alemã, Agnes Pockels, acerca do comportamento e propriedades de “superfícies de água contaminadas”. Na sua carta, Fräulein Pockels pede desculpa pelo seu atrevimento – dirigir-se a uma pessoa tão conceituada, a fim de lhe dar a conhecer observações relacionadas com assuntos que ele próprio tem vindo a investigar, sendo ela uma pessoa sem formação universitária sequer, uma “plebeia da ciência”!

Agnes Pockels (1862-1935), por razões de ordem pessoal, não pôde frequentar a universidade depois dos estudos liceais. Não obstante, as suas experiências, feitas com equipamento simples e levadas a cabo numa cozinha, deram origem a um dos mais importantes instrumentos para o estudo de filmes insolúveis na interface líquido-gás: a balança de filme de Langmuir.

Na sua carta [2], ela começa por descrever o seu método para aumentar ou diminuir em qualquer proporção a superfície de um líquido:

“numa tina rectangular em estanho, de 70 cm de comprimento, 5 cm de largura e 2 cm de profundidade, cheia de água até à beirinha, é colocada uma tira de estanho de 1.5 cm de largura, perpendicularmente ao comprimento da tina, à superfície da água, dividindo-a em duas metades. Deslocando esta partição para a direita ou para a esquerda, a superfície em cada lado pode ser aumentada ou diminuída, e o deslocamento pode ser medido numa escala colocada à frente da tina, ao longo do seu comprimento.”

Refere em seguida que mede a tensão superficial em qualquer ponto da tina através da força necessária para destacar da superfície da água um pequeno disco de 6 mm de diâmetro, força essa medida com uma balança de braços desiguais e peso deslizante. Usando este equipamento, Agnes Pockels tirou várias conclusões pioneiras acerca do comportamento da superfície da água, nomeadamente:

– “contaminando”, ou seja, colocando à superfície da água líquidos tais como óleos ou álcoois, verificando-se que a tensão superficial da água varia com o tamanho da superfície: ao diminuir a área “contaminada”, a tensão superficial mantém-se constante até certo ponto e depois, abruptamente, começa a diminuir. “Alargando” de novo a superfície, a tensão superficial aumenta até permanecer de novo constante. Pockels descreveu o facto dizendo que a superfície da água podia existir em dois estados diferentes: a condição normal, em que o deslocamento da partição não provoca nenhuma variação na tensão superficial e a condição anómala, em que qualquer variação da área altera a tensão superficial.

– quanto mais pura estiver a superfície da água, maior terá que ser a redução de área para que se atinja a condição anómala.

– ao mover a partição de um extremo para o outro da tina, a “contaminação” fica confinada no lado em que a área está a ser reduzida, e a superfície que fica para trás é “nova” e limpa, formada a partir do seio da água da tina.

Tudo isto pode parecer hoje bastante óbvio! É preciso não esquecer no entanto que se está em 1891, 30 anos antes de McBain e Salmon terem sugerido a existência de micelas e 45 anos antes de Hartley ter proposto um modelo para a arquitectura das mesmas. Situando ainda melhor, está-se menos de 20 anos depois de van der Waals ter apresentado a sua equação e 30 anos antes do modelo atómico de Rutherford. A própria existência de moléculas é ainda um assunto em debate. Agnes

Pockels não sabia pois explicar o que se passava na sua tina de estanho, como hoje é possível fazer.

Lord Rayleigh (1842-1919) promove a publicação da carta de Pockels na *Nature*, em Março de 1891. É justo que se faça aqui um tributo à conduta deste grande cientista. Outros, em circunstâncias idênticas, poderiam ter simplesmente ignorado a carta da jovem, ou usado os seus métodos fazendo, ou não, uma pequena menção à autora.

Em 1892, Agnes publica outro artigo na mesma revista [3]. Neste, descreve como procede para colocar quantidades muito pequenas de substância à superfície da água. Primeiro, dissolve alguns miligramas do “contaminante” a estudar num solvente volátil. Então, depois de limpar tanto quanto possível a superfície da água na tina - fazendo deslizar várias vezes a barreira ao longo do seu comprimento - transfere, gota a gota, uma pequena quantidade de solução para a superfície. Aguarda então algum tempo até que o solvente evapore, diminuindo então o tamanho da superfície até que ela se torne *anómala*. Pockels mediu assim as áreas a partir das quais há uma diminuição brusca da tensão superficial para várias substâncias à superfície da água, nomeadamente azeite, óleo de semente de colza, óleo de papoava, resinas, ácido esteárico, entre outros. A partir destas áreas, da concentração e do volume da solução depositada, pôde calcular a espessura dos seus filmes de contaminantes à superfície da água.

Lord Rayleigh repete experiências análogas às de Pockels, em equipamento semelhante ao por ela descrito, e confirma aquilo a que chama o “*carácter impressionante da lei descoberta pela menina Pockels*”. Uma superfície de água contaminada pode apresentar-se tal que esse contaminante não produza qualquer efeito sobre a tensão superficial; contudo, a partir de uma certa quantidade de contaminante por unidade de área, a tensão diminui bruscamente. Para Lord Rayleigh, estes resultados só podiam ser explicados considerando



Agnes Pockels² nasceu a 14 de Fevereiro de 1862 em Veneza. Três anos depois nascia o irmão, Friedrich. A família viveu no norte de Itália vários anos, onde o pai servia como membro do exército Real Austríaco. Esta região, infestada pela malária, deixaria marcas indeléveis na saúde da família, o que contribuiu para marcar definitivamente o destino de Agnes. Em 1871 regressam à Alemanha, para Brunswick, na Baixa Saxónia. Aí Agnes frequenta o Liceu Municipal para Raparigas e desenvolve, segundo as suas próprias palavras, “*um apaixonado interesse pelas ciências naturais, especialmente pela*

física”. Não prossegue no entanto os estudos na universidade como era seu desejo, dado que na época o acesso à universidade estava vedado às mulheres e mais tarde, quando esta situação começou a mudar, os pais, frequentemente doentes, pediram-lhe que não o fizesse. Agnes, a única filha, assumiu assim a responsabilidade de tomar conta dos pais desde muito nova e permaneceu em casa durante toda a vida. Decide no entanto continuar a sua educação pelos seus próprios meios, estuda através de um pequeno livro de texto que tem à disposição e, a partir de 1883, através de livros fornecidos pelo irmão, entretanto estudante em Göttingen e que mais tarde se tornaria professor de física na Universidade de Heidelberg. Os livros não são suficientes para satisfazer a necessidade desta rapariga de “saber mais”, nomeadamente no que diz respeito à abordagem matemática da física, e estuda sozinha matérias teóricas, tais como cálculo diferencial. Desenvolve, a partir dos 18 anos, um trabalho experimental admirável, que leva a cabo em casa, na cozinha. Com 20 anos, inventa a tina com barreira deslizante, estabelece o método para colocar substâncias insolúveis em água à superfície da mesma e a técnica para obter uma superfície de água “limpa”. Estas técnicas são hoje o procedimento padrão usado em química de superfícies. Agnes escreve sobre os seus resultados ao então professor de física da universidade de Göttingen, que não demonstrou interesse por eles. Mais tarde, quando Lord Rayleigh começa a publicar artigos na mesma área, decide escrevê-lhe. Lord Rayleigh acha os resultados de Pockels notáveis e, após troca de mais alguma correspondência com a autora, manda a primeira carta para publicação na *Nature*. Assim, em 1891 Agnes Pockels vê o seu trabalho reconhecido e publicado pela primeira vez, dez anos depois das suas descobertas. Na *Nature*, prefaciando a tradução da carta da jovem, Lord Rayleigh explica as razões do seu interesse: “*A primeira parte da carta de Miss Pockels cobre quase o mesmo terreno de algum do meu mais recente trabalho, e está em harmonia com ele. A última secção parece muito sugestiva, colocando, senão respondendo completamente, a muitas questões importantes*”. Este reconhecimento não deixou de estimular o trabalho de Agnes, que publicou mais 13 artigos entre 1891 e 1918, dois deles também na *Nature*. Traz-lhe também o reconhecimento na Alemanha e o convívio com físicos alemães, sendo a maior parte destes artigos publicados em revistas alemãs. Os seus dois últimos artigos são publicados em 1926 e 1933, com 72 anos. Os anos de interrupção ficaram a dever-se à Primeira Grande Guerra, à morte do irmão e à sua própria saúde frágil.

Em 1931 Agnes Pockels recebeu o prémio Laura Leonard, juntamente com Henri Devaux, pela *Investigação Quantitativa das Propriedades de Camadas Superficiais e Filmes Superficiais* e em 1932 recebeu o doutoramento *honoris causa* pela universidade Carolina Wilhelmina de Brunswick. Por ocasião do seu septuagésimo aniversário, Ostwald escreve em 1932 num artigo de revisão sobre o trabalho de Pockels: “*qualquer colega que faça hoje em dia investigação em camadas ou filmes superficiais reconhecerá que os fundamentos para o método quantitativo neste campo foram estabelecidos em observações feitas 50 anos atrás*”. A área mínima ocupada por um filme superficial monomolecular, cerca de 20 Å²/molécula, ficou conhecida como *ponto de Pockels*. O conjunto do seu trabalho, efectuado em condições tão adversas a todos os níveis, pode considerar-se verdadeiramente admirável.

Agnes Pockels morreu em 1935 em Brunswick com 73 anos.

a existência de moléculas e publica, em 1899, a sua interpretação molecular para o fenómeno, na qual surge, pela primeira vez, o conceito de camada monomolecular [4]. Segundo ele, se o número de “moléculas de óleo” numa superfície de água fôr suficientemente pequeno, as repulsões entre moléculas não se fazem sentir e, nestas condições, a tensão superficial é a mesma que a da água pura. Ao diminuir a superfície, haverá um ponto a partir do qual as forças repulsivas entre as “moléculas de óleo” se começarão a fazer sentir, opondo-se à redução da mesma. Adoptando para as “moléculas de óleo” o modelo de esferas rígidas da Teoria dos Gases, continua Lord Rayleigh, isso acontecerá quando as moléculas começarem a estar em contacto. Assim, a tensão superficial permanece constante até ao ponto em que se tem uma camada completa à superfície da água com a espessura de uma molécula. Neste ponto, a tensão começará a diminuir subitamente.

O IMPULSO DE LANGMUIR

Anos mais tarde, Irving Langmuir (1881-1957) interessou-se por estes resultados e dedicou-se profundamente ao estudo do tema. O seu contributo para a compreensão do comportamento de filmes monomoleculares à superfície da água foi tal que estes são hoje conhecidos pelo seu nome, bem como o equipamento usado para o seu estudo. No seu trabalho publicado em 1917 [5], Langmuir começa por se interrogar acerca das razões pelas quais os óleos¹ se espalham sobre a água. Segundo ele, a explicação reside no facto de cada molécula de óleo ser contida por duas partes, uma hidrófila - à qual chama *grupo activo* - e outra hidrófoba. Considere-se o ácido eicosanóico, C₁₉H₃₉COOH, como exemplo (Figura 1). Não há dúvida de que o grupo carboxilo manifesta uma vincada afinidade pela água, demonstrada pela solubilidade dos ácidos orgânicos na mesma por oposição à insolubilidade



Fig. 1 - Estrutura da molécula de ácido eicosanóico.

dos hidrocarbonetos correspondentes. Assim, quando à superfície da água, as moléculas de ácido eicosanóico tenderão a dispôr-se com os grupos carboxilo em contacto com ela, enquanto que as “caudas hidrofóbicas” se orientarão para fora.

Neste trabalho, Langmuir determinou áreas e comprimentos de várias moléculas nos filmes respectivos. Para isso, espalhou um filme da substância a estudar na superfície da água, tal como Pockels, tornou-o “visível” soprando um pouco de pó-de-talco sobre a superfície, confinou-o usando duas barreiras móveis e mediu a área correspondente. Dividindo esta área pelo número de moléculas colocadas à superfície, obteve a área ocupada por cada molécula. A partir da densidade da substância obteve o volume ocupado e o comprimento das moléculas. Desta forma simples, obteve valores em geral concordantes com os que se obtêm hoje em dia, com equipamento bem mais sofisticado. Para a molécula de ácido esteárico, por exemplo, determinou uma área de secção recta de $22 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$; verificou que esta área é praticamente independente do comprimento da cadeia do ácido, em harmonia com o pressuposto de que as moléculas estão orientadas perpendicularmente à superfície; para a triestearina, $(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3\text{C}_3\text{H}_5$, obteve uma área de secção recta de $66 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, três vezes a do ácido esteárico, concluindo que cada grupo $-\text{COO}-$ ocupa aproximadamente a mesma área, quer ocorra num ácido ou num éster. A partir dos seus resultados, inferiu ainda que “uma cadeia hidrogenada deve ser encarada como extremamente flexível” - um factor que

será muito importante na interpretação do comportamento das monocamadas à superfície da água.

Para prosseguir os seus estudos, Langmuir desenvolveu o seu próprio método de medida da variação de tensão superficial da água produzida pelos filmes de óleo. Confinou-os à superfície da água entre duas barreiras constituídas por tiras de papel enceradas, móveis, sendo uma delas flutuante e acoplada a uma balança. Qualquer variação da tensão superficial resultante da compressão do filme provoca um deslocamento da barreira flutuante (ao longo do comprimento da tina) que pode ser compensado adicionando pesos ao prato da balança. Desta forma, Langmuir foi representando graficamente a força exercida pelo filme na barreira flutuante, em função da área disponível para o mesmo, a uma dada temperatura - isotérmica de Langmuir. Usando este método, estudou filmes de vários ácidos, álcoois e ésteres gordos, saturados ou insaturados. As áreas a partir das quais a força começa a aumentar, estão em excelente concordância com as determinadas anteriormente. Tornando os filmes visíveis, usando pó-de-talco, observa que, com a continuação da compressão, se atinge um ponto em que a superfície se “rompe”, sendo visíveis linhas de esforço.

Langmuir interpreta a forma das curvas atribuindo as mudanças de declive observadas durante a compressão do filme a diferentes organizações do mesmo. Segundo ele, as monocamadas podem existir em condições distintas, correspondentes a estados sólido, líquido e gasoso, em analogia com os sistemas tridimen-

sionais. A transição dos filmes de gasoso para líquido pode ser contínua ou descontínua e, em determinadas condições, podem observar-se fenómenos bastante análogos aos fenómenos críticos dos gases. As suas interpretações para os fenómenos são claras e feitas usando analogias que as tornam particularmente fáceis de compreender. Veja-se por exemplo como explica o que acontece quando se comprime um filme de álcool cetílico, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$: “No ponto [em que a força deixa de ser zero] todas as moléculas de álcool cetílico jazem na superfície com o grupo OH em contacto com a água e as cadeias hidrogenadas na vertical. À medida que a força de compressão aumenta, as moléculas são sujeitas a forças análogas àquelas que actuam numa semente de melancia espremida entre os dedos da mão. Neste caso, pode ser exercida uma pressão muito considerável antes que a semente se mova; quando o faz, no entanto, é projectada com grande velocidade. Similarmente, a molécula de álcool cetílico pode ser sujeita a forças elevadas sem que estas causem o seu afastamento da superfície da água. Contudo, quando as forças atingem um certo valor, a molécula é ejectada. A energia envolvida pode ser muito maior do que aquela teoricamente requerida para separar um grupo OH da superfície da água”.

COMO OLHAMOS HOJE PARA UM FILME DE LANGMUIR

Aquilo a que Langmuir chamava molécula com um *grupo activo* é o que hoje conhecemos por anfífilo do tipo hidrófobo-hidrófilo. Uma molécula anfifílica possui um carácter dual, do ponto de vista interactivo, isto é, apresenta simultaneamente afinidade por dois meios incompatíveis entre si. Os anfífilos mais conhecidos são os do tipo hidrófobo-hidrófilo, mas não menos importantes são os do tipo organofóbico - organofílico. É a natureza anfifílica de uma molécula que faz dela um agente tensoactivo ou surfactante, ou seja, que lhe confere a capacidade de adsorver selectivamente em interfaces baixando a tensão interfacial. Esta diminuição resulta da organização das moléculas de tenso-

activo, que se orientam por forma a atenuar a descontinuidade de energia coesiva entre os dois meios. A tensão interfacial atingirá um mínimo quando a interface estiver totalmente coberta por uma camada de moléculas de tensoactivo.

Os anfífilos podem ser solúveis ou insolúveis em determinado meio, dependendo das interacções que as duas partes constituintes estabelecem com esse meio. Quando são insolúveis, ficam aprisionados na interface líquido-vapor, das quais a interface ar-água é a mais estudada. Quando se dissolve uma molécula hidrófoba-hidrófila, insolúvel em água, num solvente não aquoso volátil, e se deposita esta solução gota a gota na superfície da água, o solvente vai evaporar deixando, na maior parte dos casos, um filme monomolecular. Ao “varrer” a superfície da água com uma barreira, reduz-se a área disponível para o filme, o que faz com que as moléculas se aproximem até formar uma monocamada comprimida e ordenada (Figura 2). À medida que se reduz a área da monocamada, a tensão superficial baixa até ao momento em que as moléculas estão empacotadas o mais próximo possível umas das outras - depois disto, a continuação da compressão resulta no colapso do filme. Se se representar a pressão superficial, π (π é a diferença entre a tensão

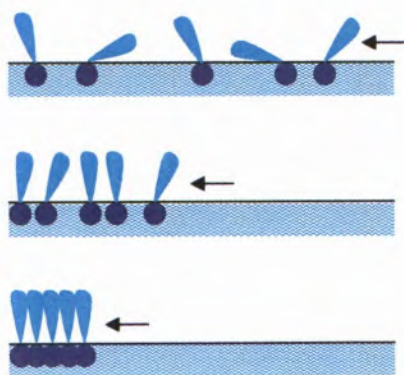


Fig. 2 - Representação esquemática da compressão de uma monocamada de um tensoactivo hidrofóbico (bloco azul claro) - hidrofílico (bloco azul escuro) à superfície da água, até à formação de um filme condensado.

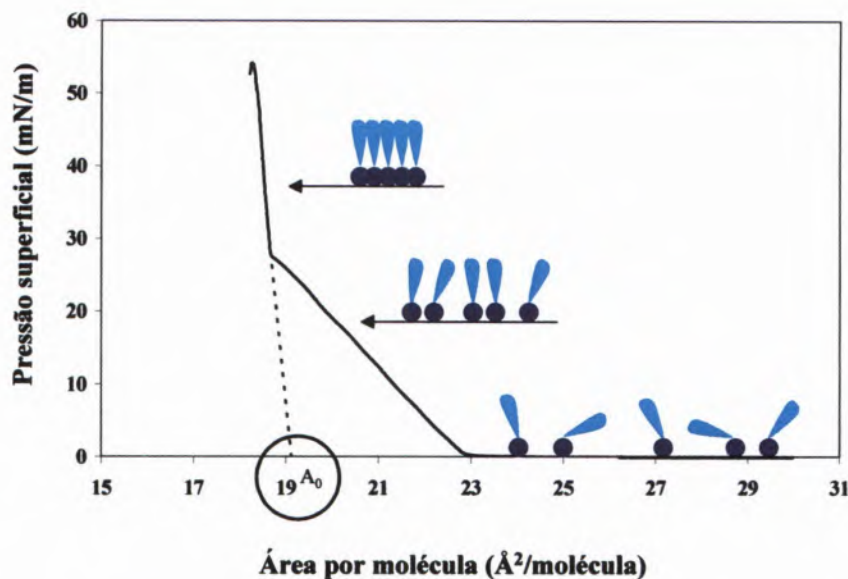


Fig. 3 - Isotérmica de ácido eicosanóico na interface ar-água (21°C). Extrapolação de A_0 .

superficial da água pura, γ_0 , e a tensão superficial da água coberta por filme, γ) em função da área disponível por molécula, A , durante a compressão, a temperatura constante, obtem-se uma isotérmica cuja forma é uma “impressão digital” bidimensional da molécula. A pressão superficial é a mesma grandeza que a força exercida pelo filme nas medidas de Langmuir. Na Figura 3 representa-se uma isotérmica π vs A de um filme de moléculas de ácido eicosanóico, $C_{19}H_{39}COOH$. A cada troço da isotérmica corresponde um arranjo espacial diferente das moléculas na interface.

Na Figura 4 encontra-se esquematizado um exemplo de uma moderna balança de Langmuir. A tina é usualmente construída em Teflon, dadas as características anti-aderentes deste material, simultaneamente hidrófobo e liófobo. Existem fundamentalmente dois métodos de medida da pressão superficial [6], o método de Langmuir e o método de Wilhelmy. O método de Langmuir é um método diferencial e foi já referido anteriormente. O método de Wilhelmy, absoluto, usado por Rayleigh e Agnes Pockels, é também o usado normalmente hoje em dia e descre-

ve-se sucintamente em seguida. Uma placa rectangular, geralmente em vidro, quartzo, platina ou papel, de dimensões conhecidas (l - comprimento, w - largura, t - espessura), é suspensa na interface ar-água. As forças actuando sobre a placa são o seu peso, P , a impulsão, I , e as forças de superfície, S . A força vertical resultante, F , será

$$F = P - I + S$$

onde

$$S = 2\gamma(t+w)\cos\theta$$

θ é o ângulo de contacto da placa com o líquido (0° para o caso de uma placa de papel completamente molhada). No início da experiência $F = P - I + 2\gamma_0(t+w)$; depois de espalhar o filme, $F = P - I + 2\gamma(t+w)$. A diferença entre a força sentida pela placa de Wilhelmy imersa em água pura e em água coberta por surfactante é assim

$$\Delta F = 2(\gamma_0 - \gamma)(t+w) = 2\pi(t+w)$$

vindo então,

$$\pi = \Delta F / 2(t+w).$$

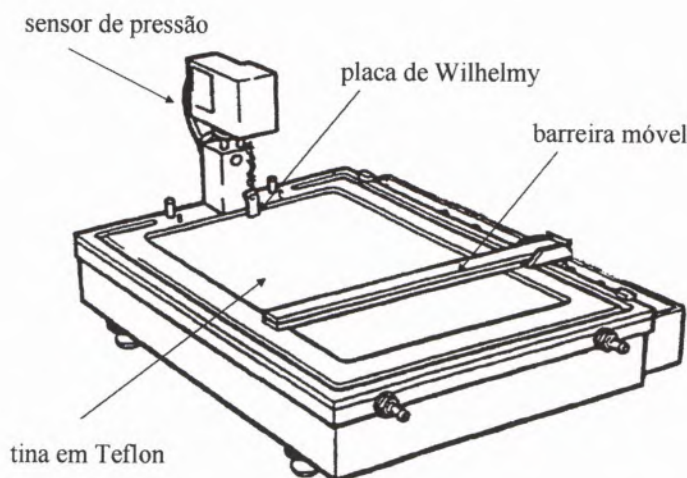


Fig. 4 - Exemplo de uma moderna balança de Langmuir. (cortesia de Nima Technology Ltd., England)

Em termos experimentais, para além dos cuidados habituais comuns a qualquer experiência – a pureza das substâncias a usar, a termostatização, a qualidade do equipamento, que obviamente tem de garantir uma correcta avaliação da área ocupada pelo filme e medição da pressão superficial - há também cuidados específicos, alguns já referidos por Agnes Pockels nas suas publicações. Por exemplo, qualquer substância estranha, vestígios de pó, de gordura (o simples tocar dos dedos) na tina e em todo o material usado na preparação e espalhamento das soluções, e até mesmo a “contaminação” do ar envolvente, podem interferir nos resultados. Assim, a tina deve estar resguardada de eventuais poeiras e vibrações, a água a usar deve ser de elevada pureza e a respectiva superfície repetidamente “aspirada” antes de cada experiência.

Complementarmente às medidas π vs A , existem hoje técnicas que podem ser usadas para tentar “ver” como é realmente uma monocamada - elipsometria, difracção de raios-X rasante, espectroscopia de fluorescência “à superfície” (quando se incorporam sondas fluorescentes nos filmes), reflexão especular de neutrões, por exemplo. Estas técnicas permitiram analisar a estrutura dos vários estados que ocorrem durante

a compressão de uma monocamada e revelaram a existência de outras fases para além das que Langmuir tinha inicialmente proposto.

MUDANÇAS DE ESTADO A DUAS DIMENSÕES

Na Figura 5 representa-se uma isotérmica π vs A genérica, onde se assinalam os vários estados por que passa uma monocamada. A baixas pressões e grandes áreas por molécula, a monocamada comporta-se

como um gás a duas dimensões, G , que passará sucessivamente, à medida que for comprimida, a uma fase líquida expandida, LE , uma ou mais fases líquidas condensadas, LC , e finalmente a uma fase sólida, S . Dependendo da substância em estudo e da temperatura, estas fases podem ou não ser observadas. A isotérmica π vs A a duas dimensões pode ser considerada um análogo de uma isotérmica P vs V tridimensional.

Analise agora mais em detalhe as mudanças de estado de uma monocamada na interface água-ar, tomando uma vez mais como exemplo moléculas de ácidos gordos [7].

Quando a área disponível por molécula é grande quando comparada com a sua área de secção recta, as moléculas comportam-se como um **gás a duas dimensões**, G , que pode ser descrito pela equação de estado de um gás ideal bidimensional

$$\pi A = kT$$

em que A - área por molécula, k - constante de Boltzmann, T - temperatura.

Como modelo para o estado gasoso, imaginamos os grupos polares hidrófilos em contacto com a água e as cadeias alquílicas “deitadas” na superfície, “varrendo” a área de um círculo de raio l , sendo l o compri-

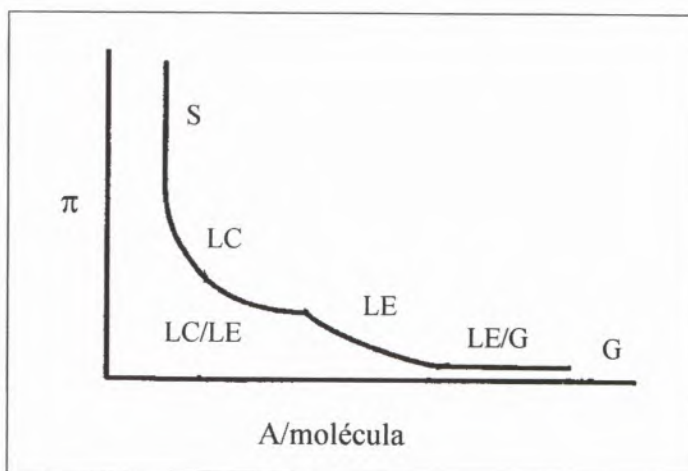


Fig. 5 - Isotérmica π vs A representando os estados genéricos de uma monocamada: G - gasoso; LE - líquido expandido; LC - líquido condensado; S - sólido.

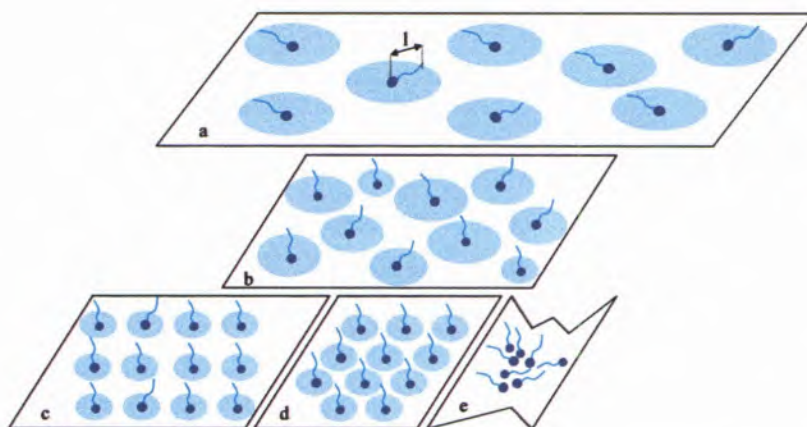


Fig. 6 - Representação esquemática de alguns estados de uma monocamada durante a compressão (as zonas a azul claro correspondem à área "varrida" por molécula): a – gasoso; b – líquido expandido; c – líquido condensado; d – sólido; e – colapso.

mento da cadeia (Figura 6a). No estado gasoso a tensão superficial é aproximadamente igual à da água pura e portanto π permanece zero. A superfície da água encontra-se na *condição normal* de que falava Pockels.

Quando o filme deixa de se comportar como gás ideal, podem usar-se equações de estado para gases bidimensionais não ideais, tais como $\pi(A-A^0)=kT$, onde A^0 é a área excluída por molécula, ou a equação de van der Waals modificada para duas dimensões, $(\pi a/A^2)(A-A^0)=kT$.

Com a continuação da compressão, as moléculas "sentem" cada vez mais a proximidade umas das outras e o filme começa a organizar-se. π começa a aumentar e a superfície da água entra na *condição anômala*, diria agora Agnes Pockels. A fase gasosa condensa, passando primeiro a uma fase denominada **líquido expandido**, LE. Esta mudança de fase dá-se através de uma transição de primeira ordem, apresentando a isotérmica um patamar. A entalpia de vaporização, ΔH , pode ser obtida a partir da variação das isotérmicas com a temperatura, usando uma equação análoga à de Clapeyron, para duas dimensões.

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta A}$$

Uma vez que os grupos polares das moléculas permanecem solvatados em ambos os estados G e LE, esta entalpia de vaporização reflecte sobretudo a interacção entre cadeias alquílicas, que se estendem agora para fora da água (Figura 6b). A temperaturas mais baixas, o filme gasoso pode passar directamente para uma fase líquida condensada sem nenhuma descontinuidade detectável na isotérmica π vs A .

À medida que a área disponível vai diminuindo, o filme torna-se cada vez mais ordenado (Figura 6c). Como já foi referido, dependendo da substância em estudo e da temperatura, mais ou menos **fases condensadas** podem ocorrer. Muitas destas fases foram classificadas como mesofases, com ordem orientacional de longo alcance e ordem translacional de curto alcance. Estas mesofases são interpretadas como análogas das mesofases nemáticas e esmécticas exibidas pelos cristais líquidos tridimensionais. A Figura 7 representa um diagrama genérico que ilustra as fases e mesofases condensadas que podem ser detectadas em monocamadas de ácidos gordos. A título de exemplo, descrevem-se brevemente as principais características destas fases. A fase condensada mais desordenada, L_1 , corresponde a um arranjo isotrópico bidimensio-

nal (no plano) das moléculas. A fase L_2 é uma fase líquida condensada em que a área por molécula é suficiente para permitir a sua rotação livre, e em que as moléculas estão inclinadas em relação à normal à interface de um ângulo que varia com a pressão. As fases L_2' e L_2'' diferem da fase L_2 essencialmente na direcção da inclinação das moléculas. Na fase S, as cadeias estão orientadas perpendicularmente à superfície, numa célula unitária rectangular. Na fase LS as moléculas estão também orientadas perpendicularmente à superfície, mas em empacotamento hexagonal.

Finalmente, a isotérmica apresenta um troço linear de declive quase infinito, indicando que a monocamada atingiu uma estrutura em que é praticamente incompressível. Na **fase sólida**, CS, a monocamada é análoga a um sólido cristalino, possuindo ordem orientacional e translacional de longo alcance (6d). Neste ponto a menor compressão conduz ao **colapso** do filme, que perde assim a sua arquitectura monomolecular (Figura 6e). As moléculas de tensoactivo são então ejectadas da monocamada, tal como "sementes de melancia espremidas entre os dedos da mão".

Por vezes, as isotérmicas de algumas substâncias exibem transições que não são de primeira ordem (π varia durante a transição) e que não conseguem ser explicadas pelos modelos e equações de estado atrás referidas. Para interpretar estas fases desenvolveu-se um modelo em que se supõe que os anfífilos formam estruturas do tipo **micelas superficiais** [8].

UM MUNDO DE FILMES À SUPERFÍCIE DA ÁGUA

É praticamente impossível conseguir descrever de uma forma sucinta a diversidade de trabalhos realizados nesta área, a enorme variedade de substâncias estudadas e especialmente transmitir a grande originalidade revelada em boa parte dos

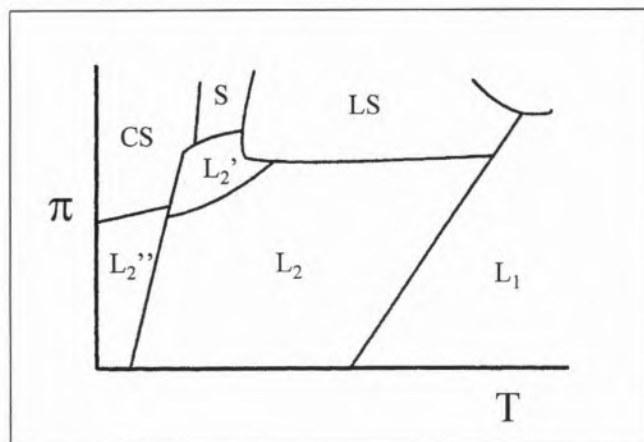


Fig. 7 - Diagrama π vs T genérico representando as mesofases detectadas em monocamadas de ácidos gordos.

mesmos, tanto a nível da concepção, como na sua concretização ou aplicação.

Para além dos tensoactivos "tradicionais" - álcoois, ácidos, ésteres, aminas, de cadeia longa, saturada ou insaturada, simples ou ramificada - muitos outros tipos de substâncias têm sido estudados, sozinho ou em filmes mistos [9,10]. Detergentes com importância tecnológica, como os de cadeia perfluorada [11, 12], compostos com relevância biológica, como os fosfolípidos, proteínas e vitaminas, e polímeros anfifílicos [13, 14], de grande potencialidade em Ciências dos Materiais, são apenas alguns exemplos que merecem ser destacados. Os trabalhos envolvendo filmes mistos revestem-se de especial importância quando se pretende estudar interações entre moléculas ou grupos específicos.

O efeito da presença de iões metálicos na subfase tem sido também objecto de estudo, em particular a sua influência na estrutura de filmes contendo moléculas receptoras como os heterociclos (éteres coroa e outros), ou os calixarenos [15], com relevância na área do reconhecimento molecular [16].

De grande importância são os estudos de filmes de Langmuir envolvendo moléculas com grupos cromóforos, que permitem eviden-

ciar as relações entre os fenómenos de luminescência observados ou inibidos com a posição e a mudança da orientação desses grupos na monocamada [14, 17, 18]. São particularmente relevantes os filmes de pigmentos biológicos, nomeadamente clorofila *a*, carotenóides ou hematina [6, 19].

As membranas biológicas são constituídas essencialmente por bicamadas de fosfolípidos, na qual estão inclusas outras macromoléculas, por exemplo proteínas. Algumas das funções vitais desempenhadas pelas proteínas nas células, estão frequentemente relacionadas com a sua orientação ou mudança de orientação numa membrana. Dada a sua semelhança estrutural, as monocamadas têm sido usadas como modelo simplificado das membranas biológicas, numa tentativa de mimetizar alguns dos processos que ocorrem nos organismos vivos.

Embora na sua grande maioria os trabalhos sobre monocamadas tenham sido realizados na interface ar-água, encontram-se também descritos alguns estudos de filmes na superfície de subfases orgânicas [20] e mercúrio [21].

Particularmente importante para a compreensão da estabilidade das monocamadas, foi a descoberta recente de que moléculas sem grupo hidrofílico também podem

formar filmes na interface ar-água. É o caso do perfluoroeicosano [22], $C_{20}F_{42}$ e dos alcanos parcialmente fluorados [23]. Face a estes novos resultados, um dos requisitos que se julgava essencial para que uma substância se espalhasse à superfície da água formando um filme monomolecular, a anfifilicidade, teve que ser revisto.

Os filmes de Langmuir têm ainda a interessante propriedade de, sob certas condições, poder ser transferidos para substratos sólidos, lamelas de quartzo ou wafers de silício, por exemplo, sem se desorganizarem. Este facto não só permite o seu estudo por outras técnicas impossíveis de utilizar *in situ*, como abre caminho a um vastíssimo campo de aplicações. As monocamadas transferidas da interface ar-água para um substrato sólido são em geral conhecidas por filmes de Langmuir-Blodgett. Mas essa será uma próxima história!

* Centro de Química Estrutural, Complexo I,
Instituto Superior Técnico
1049-001 Lisboa


NOTAS

- 1 As substâncias às quais se chama "óleos" e "gorduras sólidas" nestes textos são ácidos, alcoóis e ésteres gordos.
- 2 Fotografia de Agnes Pockels (Origem desconhecida; possivelmente no Arquivo da Royal Chemical Society, Londres) in "CONTRIBUTIONS OF 20TH CENTURY WOMEN TO PHYSICS." CWP <<http://www.physics.ucla.edu/~cwp>>

BIBLIOGRAFIA

1. Giles, C. H.; Forrester, S. D. Chem. Ind. **1971** 43.
2. Pockels, A. Nature **1891** 43, 437.

3. Pockels, A. Nature **1892** 46, 418.
4. Lord Rayleigh, Phil. Mag. **1899** 48, 337.
5. Langmuir, I. J. Am. Chem. Soc. **1917** 39, 1848.
6. Gaines, G. In Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces; Interscience Publishers, 1966.
7. Adamson, A. W.; Gast, A. P. In Physical Chemistry of Surfaces; John Wiley & Sons, 1997; 6th ed., cap. IV.
8. Israelachvili, J. Langmuir **1994** 10, 3774.
9. Bibo, A. M.; Knobler, C. M.; Peterson, I. R. J. Phys. Chem. **1991** 95, 5591.
10. Dörfler, H.; Koth, C.; Rettig, W. Langmuir **1995** 11, 4903.
11. Kissa, E. In Fluorinated Surfactants; Marcel Dekker: New York, 1994; vol. 50.
12. Acero, A. A.; Li, M.; Lin, B.; Rice, S. A.; Goldmann, M.; Azouz, I. B.; Goudot, A.; Rondelez, F. J. Chem. Phys. **1993** 99, 7214.
13. Gaines, G. L., Jr. Langmuir **1991** 7, 834.
14. Feng, F.; Mitsuishi M.; Miyashita, T.; Okura, I.; Asai, K.; Amao, Y. Langmuir **1999** 15, 8673.
15. Ishikawa, Y.; Kunitake, T.; Matsuda, T.; Otsuka, T.; Shinkai, S. J. Chem. Soc. Commun. **1989** 736.
16. Kurihara, K.; Ohto, K.; Tanaka, Y.; Aoyama, Y.; Kunitake, T. J. Am. Chem. Soc. **1991** 113, 444.
17. Wistus, E.; Mukhtar, E.; Almgren, M.; Lindquist, S. Langmuir **1992** 8, 1366.
18. Slyadneva, O.; Slyadnev, M.; Tsukanova, V.; Inoue, T.; Harata, A.; Ogawwa, T. Langmuir **1999** 15, 8651.
19. Petty, M. C. In Langmuir-Blodgett films - an introduction; Cambridge University Press, 1996; cap. IV.
20. Jarvis, N. L.; Zisman, W. A. J. Phys. Chem. **1959** 727.
21. Ellison, A. H. J. Phys. Chem. **1962** 66, 1867.
22. Li, M.; Acero, A. A.; Huang, Z.; Rice, S. A. Nature **1994** 357, 151.
23. Gaines, G. L., Jr. Langmuir **1991** 7, 3054.

<p>Instituto Português da Qualidade <small>Ministério da Indústria e Energia</small></p> <p>CERTIFICADO DE CONFORMIDADE</p> <p style="text-align: right;">NUMERO</p> <p style="text-align: center;">96/CEP.410</p> <p>O INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE certifica que o Sistema da Qualidade da</p> <p>SOQUÍMICA - SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUÍMICA, LDA. Rua Coronel Santos Pedroso, 15 1500 LISBOA PORTUGAL</p> <p>implantado na comercialização, manutenção e calibração de equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da Norma Portuguesa NP EN ISO 9002 - "Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na produção, instalação e assistência após venda".</p> <p>O presente certificado é emitido ao abrigo do Decreto-Lei n.º 234/93 de 2 de Julho, e de acordo com a Directiva CNQ 22 - "Certificação de sistemas da qualidade de empresas. Metodologias e regras gerais".</p> <p>A presente certificação é válida por um período de três anos, renovável.</p> <p>Monte de Caparica, 18 de Junho de 1996</p> <p><i>Cândido dos Santos</i></p> <p>Cândido dos Santos Presidente</p>	<p><small>PORTUGUESE INSTITUTE FOR QUALITY</small> <small>Rua C da Avenida dos Três Vântos</small> <small>2525 MONTE DA CAPARICA</small> <small>Portugal</small> <small>Tel: (01) 294 81 00</small> <small>Fax: (01) 294 81 01</small></p> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">  SOQUÍMICA </div> <p style="text-align: center;">Sociedade de Representações e Química, Lda.</p> <p style="text-align: center;">Rua Coronel Santos Pedroso, 15 • 1500 LISBOA • Tel.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69 Sede Social: Av. da Liberdade, 220-2º • 129 LISBOA CODEX Rua 5 de Outubro, 269 • 4100 PORTO • Tels.: 609 30 69 • Fax: 600 08 34 Email: soquimica@mail.telepac.pt; Internet: www.soquimica.pt</p>
--	---