

FABRICAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS DE LIGNINA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR VIA EVAPORAÇÃO TÉRMICA A VÁCUO

P. Alessio¹; A.S. Cavalheri¹; D. Pasquini²; A.A.S. Curvelo³; C.J.L. Constantino^{1*}

¹ UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, DFQB, 19.060-900, Presidente Prudente, SP, Brasil

² Universidade de Aveiro, CICECO, Departamento de Química, Aveiro, 3810-193, Portugal

³ USP, Instituto de Química de São Carlos, 13.560-970, São Carlos, SP, Brasil

Palavras-chave: ligninas; filmes evaporados a vácuo, sensores.

RESUMO

Ligninas extraídas do bagaço da cana-de-açúcar via processo organossolve modificado, utilizando mistura solvente etanol/água associado com CO₂ supercrítico, foram empregadas na fabricação de filmes ultrafinos (nanométricos) utilizando-se a técnica de evaporação térmica a vácuo. O crescimento dos filmes foi monitorado por balança de cristal de quartzo (in-situ) e pela técnica de espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-VIS) (ex-situ). Na fabricação de filmes evaporados termicamente a vácuo faz-se necessário conhecer previamente o processo de degradação térmica do material a ser estudado. Dessa forma, a integridade química das ligninas foi verificada por termogravimetria (TG/DTG) e espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Complementarmente, a morfologia dos filmes de lignina foi observada em escala micrométrica via microscopia óptica. Finalmente, resultados preliminares de absorção no UV-VIS dos filmes de lignina expostos aos vapores de anilina, fenol, tolueno, clorofórmio, amônia e formaldeído sugerem que os filmes evaporados destas ligninas têm potencial para aplicação como sensor óptico de vapores de solventes.

ABSTRACT

Lignins extracted from sugar cane bagasse via modified organosolv process, using a solvent mixture of ethanol/water associated with supercritical CO₂, were applied in the fabrication of ultrathin films (nanometer) using the vacuum thermal evaporation technique. The growth of the films was monitored by both quartz crystal balance (in-situ) and ultraviolet-visible (UV-VIS) absorption spectroscopy (ex-situ). In the fabrication of films through the vacuum thermal evaporation technique, it is necessary to previously know the thermal degradation process of the material to be studied. Therefore, the chemical integrity of the lignins was verified by thermogravimetry (TG/DTG) and Fourier transforms infrared absorption spectroscopy (FTIR). Complementary, the morphology of the lignin films was observed at micrometer scale by optical microscopy. Finally, preliminary results obtained via UV-VIS absorption spectroscopy when exposing the lignin films to the vapours of aniline, phenol, toluene, chloroform, ammonia, and formaldehyde

suggest that the evaporated films of these lignins have potential for application as optical sensor of solvent vapours.

1. INTRODUÇÃO

Dentre as macromoléculas que formam os tecidos vegetais, podemos destacar três principais e mais abundantes: celulose, polioses e ligninas. A lignina é uma substância amorfa que se localiza na região entre as células vegetais (lamela média), fazendo uma junção mecânica entre elas, e na parede celular [1,2]. Apresenta uma composição estrutural bastante heterogênea, que depende da espécie da qual é extraída, da região morfológica em que se encontra (mesmo para a mesma espécie) e do processo de extração. As espécies vegetais possuem diferentes quantidades de ligninas [3-6]. Em madeiras de coníferas esta quantidade é cerca de 30%, já em madeiras de folhosas ela pode variar entre 15% e 24%, enquanto no bagaço de cana-de-açúcar é de aproximadamente 21%. A riqueza em sistemas aromáticos (anéis benzênicos) torna interessante o estudo da lignina, já que ela pode representar uma fonte alternativa não só de benzeno, atualmente obtido do petróleo, mas também matéria-prima importante na indústria de polímeros e de outros derivados utilizados como insumos nas indústrias químicas [7-11]. Levando-se em consideração que a lignina é liberada das matérias-primas vegetais nos processos de polpação e que a produção brasileira de polpa e papel é expressiva, a quantidade de lignina obtida seria também bastante significativa. Entretanto, por razões técnicas e econômicas, a lignina não é extraída dos licores de cozimento, sendo queimada nos fornos de recuperação de reagentes inorgânicos necessários ao próprio processo de polpação.

Pesquisas têm sido realizadas com o intuito de permitir aplicações mais nobres em termos tecnológicos das ligninas a partir de um maior conhecimento das propriedades desta complexa e abundante matéria-prima. A investigação por meio de simulação computacional é uma alternativa [12]. A investigação via filmes ultrafinos tem sido outra possibilidade [13] e alguns artigos podem ser encontrados na literatura, incluindo filmes de Langmuir [14-17], Langmuir-Blodgett [18-23], automontados (ou camada por camada) [24] e *spin-coating* [25]. Estas técnicas têm permitido a obtenção de informações em nível molecular destes materiais, as quais podem contribuir tanto para uma melhor compreensão

* case@fct.unesp.br

são dos mecanismos de deslignificação, através da análise da lignina solubilizada em diferentes condições experimentais, como para o desenvolvimento de aplicações que envolvam o processamento das ligninas na forma de filmes finos [22,23].

Neste trabalho, filmes ultrafinos de ligninas extraídas pelo processo organossolve associado com fluido supercrítico [26] foram fabricados utilizando-se a técnica de evaporação térmica a vácuo. Previamente, o comportamento térmico do pó destas ligninas, que é a matéria prima dos filmes, foi estudado pela técnica de termogravimetria (TG). Os filmes foram caracterizados através das técnicas de absorção no ultravioleta e visível (UV-VIS), espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia óptica. É importante mencionar que nada foi encontrado na literatura sobre filmes de lignina produzidos pela técnica de evaporação térmica a vácuo utilizando-se a base de dados disponível via www.webofscience.com. Além disso, medidas de absorção no UV-VIS foram realizadas antes e após a exposição dos filmes de lignina aos vapores de anilina, fenol, tolueno, clorofórmio, amônia e formaldeído visando o desenvolvimento de aplicações na área de sensores. Estes solventes foram escolhidos por apresentarem efeitos nocivos à saúde, principalmente quando inalados, e ainda por ter sido reportado que filmes de extratos de vegetais possuem boa sensibilidade a moléculas com anéis benzênicos ativados [27].

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As ligninas empregadas neste trabalho foram obtidas via processo organossolve modificado utilizando mistura solvente etanol/água associado com CO₂ supercrítico como descrito por Pasquini *et al.* [26]. A medida de TG foi realizada em um aparelho NETZSCH modelo 209, utilizando um cadinho de alumina em atmosfera inerte de nitrogênio, com variação desde a temperatura ambiente até 900°C e uma razão de aquecimento de 10°C/min, sendo utilizada uma massa de 5,0 mg da amostra. Os filmes de lignina foram depositados utilizando-se uma evaporadora a vácuo Boc Edwards modelo Auto 306 equipada com uma balança de cristal de quartzo para medida da espessura (*in-situ*). Foram utilizadas em cada processo de deposição (7 no total) aproximadamente 5,0 mg do material (multicamadas).

A intensidade da corrente elétrica utilizada para aquecer o cadinho de Ta foi cerca de 1,95 A, o qual atingiu uma temperatura de aproximadamente 190°C em vácuo de 10⁻⁶ Torr. Os filmes foram depositados sobre substratos de quartzo para medidas de absorção no UV-VIS e sobre ZnSe e espelho de Ag (simultaneamente) para medidas de FTIR nos modos transmissão e reflexão, respectivamente (distância entre a fonte de evaporação e os substratos = 25 cm).

O monitoramento do crescimento dos filmes evaporados foi complementado pela técnica de absorção no UV-VIS (*ex-situ*) utilizando-se um espectrofotômetro Varian modelo Cary 50 fazendo-se uma varredura de 190 a 800 nm e utilizando-se como referência (linha de base) uma lâmina de quartzo sem nenhum filme depositado. As medidas de FTIR

dos filmes evaporados depositados sobre substratos de ZnSe e espelho de Ag foram realizadas no espectrômetro Bruker modelo Vector 22, com resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 128 scans no modo transmissão. No caso das medidas no modo reflexão foi utilizado o acessório Bruker A518, o qual leva a radiação no infravermelho a incidir sobre o substrato com um ângulo de incidência de 80°. Medidas de FTIR foram ainda realizadas no modo transmissão para as ligninas em pó dispersas em pastilha de KBr. As medidas de microscopia óptica foram realizadas utilizando-se um microscópio Leica com objetiva de 50X.

Visando a aplicação destes filmes em dispositivos de sensoriamento óptico de vapores de solventes foi realizado um estudo por espectroscopia UV-VIS dos filmes quando expostos aos vapores de anilina, fenol (solução de 1,0 mg/mL em água), tolueno, clorofórmio, amônia (hidróxido de amônia) e formaldeído.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme comentado previamente, na fabricação de filmes evaporados termicamente a vácuo é necessário avaliar previamente o processo de degradação térmica do material a ser evaporado. Dessa forma, a análise de TG/DTG foi realizada para as ligninas, cujo resultado é apresentado na Figura 1. Pode-se observar que as ligninas permanecem estáveis termicamente até a temperatura de aproximadamente 250°C, sendo a perda de massa na temperatura de aproximadamente 70°C atribuída à perda de umidade da amostra. Comparando aquela temperatura (250°) com a temperatura necessária para evaporar o material (190°C), pode-se concluir que a integridade química das ligninas foi preservada no processo de fabricação do filme evaporado. Vale ressaltar a importância da utilização do vácuo neste processo, que facilita a sublimação do material sem que ocorra a degradação do mesmo.

A espectroscopia de absorção no UV-VIS foi utilizada para monitorar o crescimento dos filmes evaporados. A Figura 2 mostra os espectros de absorção no UV-VIS obtidos para consecutivas deposições das ligninas (multicamadas). O crescimento do filme evaporado foi monitorado pelo máximo da banda de absorção em cerca de 280 nm, a qual é atribuída à transição $\pi-\pi^*$ dos grupos fenil [28]. No *inset* pode-se observar que há uma linearidade entre o valor máximo da absorvância em 280 nm e a quantidade de material depositado em mg. Esta linearidade indica que a cada processo de evaporação uma quantidade semelhante de material foi depositada no substrato. Foi encontrada uma relação de (19 ± 1) nm de espessura para cada 5,0 mg de lignina evaporada.

A Figura 3 mostra uma imagem óptica obtida com aumento de 500X para o filme de lignina de cerca de 95 nm de espessura, obtido após 5 deposições consecutivas sobre quartzo, e o *inset* apresenta esta imagem em 3D obtida pelo programa Image Pro-Plus. Pode-se observar que o filme evaporado possui ótima homogeneidade morfológica em escala micro-métrica.

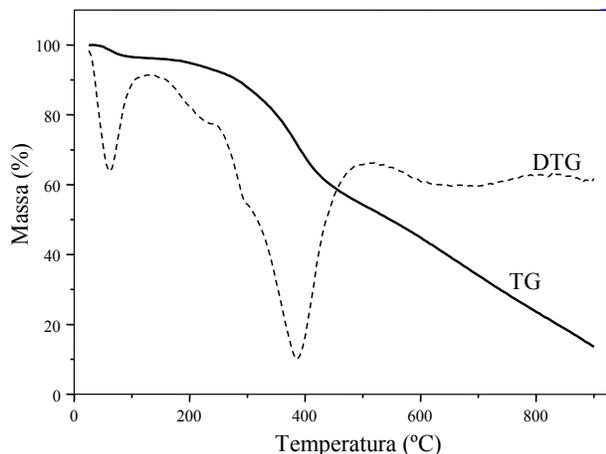


Figura 1- TG/DTG do pó da lignina

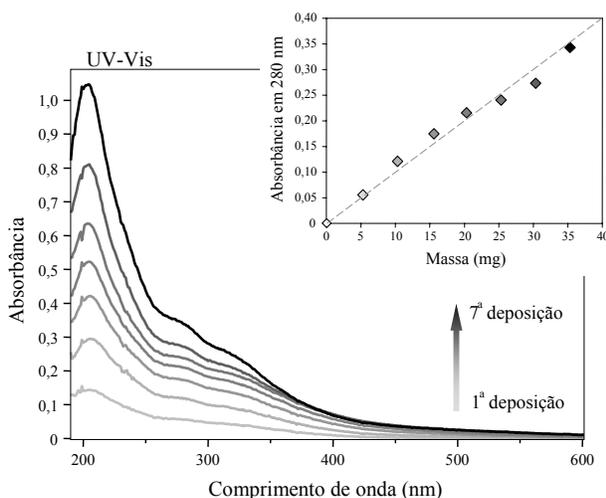


Figura 2 - Espectros de absorção no UV-Vis do filme evaporado de lignina (multicamadas). Inset: absorbância em 280 nm vs massa (mg).

Medidas de FTIR foram realizadas com o objetivo de comprovar a estabilidade das moléculas de lignina submetidas ao processo de evaporação térmica a vácuo e investigar a organização molecular das ligninas no filme. Neste último caso são realizadas medidas de FTIR nos modos transmissão e reflexão e os espectros são então analisados aplicando-se as chamadas regras de seleção de superfície [29,30]. Esta investigação envolve a comparação dos espectros de FTIR obtidos de 3 maneiras: i) pó disperso em pastilhas de KBr (modo transmissão), o qual refere-se à variação dos momentos de dipolo molecular distribuídos aleatoriamente e serve como uma referência para analisar-se os espectros obtidos para os filmes; ii) material na forma de filme sobre substrato transparente à radiação IR (modo transmissão), o qual envolve a variação dos momentos de dipolo paralelos à superfície do substrato; iii) o material na forma de filme sobre uma superfície refletora da radiação IR (modo reflexão), o

qual atribui-se à variação dos momentos de dipolo perpendiculares ao substrato. Isto pode ser mais bem compreendido considerando, de forma simplificada, a interação entre o campo elétrico (E) da radiação incidente e a variação dos momentos de dipolo (μ') das moléculas do filme (regras de seleção de superfície [29, 30]). No modo transmissão, o campo elétrico da radiação incidente é paralelo à superfície do substrato, enquanto no modo reflexão, considerando o metal utilizado (Ag) e o ângulo de incidência ($\sim 80^\circ$), o campo elétrico é polarizado preferencialmente perpendicular à superfície do substrato. Considerando que a intensidade (I) da absorção é dada pelo produto escalar $I = \vec{\mu}' \cdot \vec{E}$, a absorção é máxima quando μ' e E são paralelos. Conseqüentemente, no modo transmissão a absorção será máxima para as vibrações moleculares cuja variação dos momentos de dipolo seja paralela à superfície do substrato, enquanto no modo reflexão a absorção será máxima para variações dos momentos de dipolo perpendiculares à superfície do substrato. A Figura 4 apresenta os espectros de FTIR obtidos para os filmes evaporados nos modos de transmissão (sobre ZnSe) e reflexão (sobre espelho de Ag) e do pó (pastilha de KBr). As atribuições das principais bandas de absorção no IR são dadas na Tabela I [18].

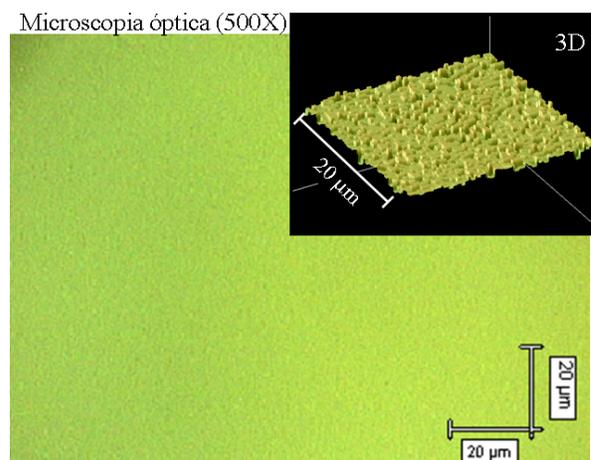


Figura 3 - Imagem óptica do filme evaporado de lignina com cerca de 95 nm de espessura. Inset: imagem em 3D.

A concordância em termos do número de onda para os espectros dos filmes (transmissão e reflexão) e do pó mostra que o processo de fabricação do filme não produz mudanças na estrutura molecular das ligninas. Além disso, as principais bandas observadas para os filmes evaporados são as mesmas relatadas na literatura para ligninas, de modo geral, e para estas extraídas de cana-de-açúcar via processo organossolve modificado [18]. Comparando-se os espectros dos filmes (modos transmissão e reflexão) e do pó, o perfil dos espectros é basicamente o mesmo, ou seja, não são encontradas diferenças significativas no que se refere às intensidades relativas das bandas, nem aparecimento de novas bandas ou desaparecimento de bandas existentes. Esse resultado mostra que no caso dos filmes evaporados, de acordo

com as regras de seleção de superfície descritas no parágrafo anterior (acoplamento entre o campo elétrico da radiação no IR e os momentos de dipolo das moléculas), as ligninas não possuem uma organização molecular preferencial. Este resultado difere de organizações moleculares específicas encontradas para outras ligninas [18,22]. Isto não é surpreendente, uma vez que tais trabalhos [18,22] tratam de ligninas extraídas por diferentes processos e cujos filmes ultrafinos foram produzidos pela técnica de Langmuir-Blodgett.

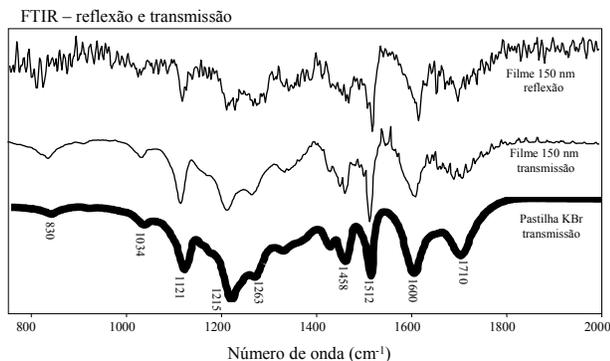


Figura 4 - Espectros de FTIR dos filmes evaporados (modos de transmissão e reflexão) e do pó (modo transmissão).

Tabela I - Números de onda e atribuições para as principais bandas de FTIR das ligninas.

Centro (cm ⁻¹)	Atribuições
830	C-H aromático (deformação fora do plano)
1034	C-H aromático (deformação no plano) e C-O álcool (deformação)
1121	deformação axial de éter para guaiacila não condensada
1215	deformação C-H aromático unidades siringila no plano
1263	anel guaiacila (deformação)
1458	C-H (deformação)
1512	anel aromático (estiramento C=C)
1600	anel aromático (estiramento C=C)
1710	C=O carbonila (estiramento)

Segundo as análises realizadas via TG (estabilidade térmica das moléculas), absorção no UV-VIS (controle da espessura em escala nanométrica), microscopia óptica (homogeneidade morfológica em escala micrométrica) e FTIR (integridade química e organização molecular), a produção de filmes por evaporação térmica a vácuo dessas ligninas mostrou-se viável tecnicamente. Para avaliar a possibilidade da aplicação destes filmes como sensor óptico para vapores de solventes foram realizadas medidas preliminares de absorção no UV-VIS em função da exposição por 2 minutos para seis solventes escolhidos. A Figura 5 mostra os resultados obtidos para as exposições dos filmes aos vapores dos solventes anilina, fenol, tolueno, clorofórmio, amônia e formaldeído.

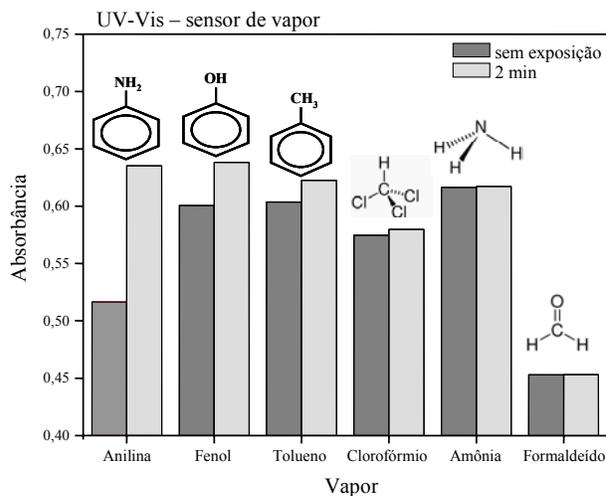


Figura 5 - Absorbância em 206 nm para os filmes evaporados de lignina expostos aos vapores de anilina, fenol, tolueno, clorofórmio, amônia e formaldeído.

Ainda através da análise da Figura 5, os filmes evaporados mostraram boa sensibilidade aos vapores de anilina, fenol e tolueno, uma vez que a exposição resultou em uma mudança no espectro de UV-VIS. Nestes casos observou-se um aumento de absorção na banda em 206 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$ característica de anéis benzênicos, os quais são presentes tanto na estrutura das moléculas de lignina como na dos vapores. Vale destacar ainda que o filme apresentou resposta ao vapor de anilina mesmo com 20s de exposição. Os melhores resultados obtidos para o tempo de 2 minutos foram respectivamente para anilina, fenol e tolueno. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que moléculas que possuem os grupos NH_2 e OH , principalmente (como a anilina e o fenol), e ainda radicais alquila (como o CH_3) apresentam uma possibilidade de ressonância entre o par de elétrons isolado do oxigênio (ou nitrogênio) e o anel aromático [28]. Estas moléculas são conhecidas como fortemente ativadoras (ou fracamente ativadora no caso do metil) e, além disso, conferem ao anel, através da interação com os elétrons π , o efeito de estabilizar o estado π^* , conseqüentemente abaixando a sua energia, resultando em um deslocamento batocrômico bem como um aumento da intensidade. No nosso caso, como o efeito batocrômico não foi observado, provavelmente o aumento da absorbância deve-se a presença do gás adsorvido no filme evaporado.

Outra análise para investigar a interação dos vapores e os filmes de lignina foi realizada através da técnica de FTIR, como mostrado na Figura 6. A substância utilizada foi a anilina por apresentar a melhor resposta no UV-VIS. Como pode ser observada na Figura 6, a exposição ao vapor de anilina influenciou principalmente as bandas que são atribuídas às vibrações C=C do anel aromático (1512 e 1600 cm⁻¹ - inset), sendo observado principalmente um aumento na largura da banda em 1600 cm⁻¹ com o surgimento de um ombro em 1595 cm⁻¹ assim como um aumento na sua intensidade em relação à banda em 1512 cm⁻¹ para maiores tempos de exposição. Este resultado confirma o comportamento ob-

servado nas medidas de UV-VIS com a adsorção nos filmes de lignina dos vapores com grupos benzênicos em sua estrutura molecular.

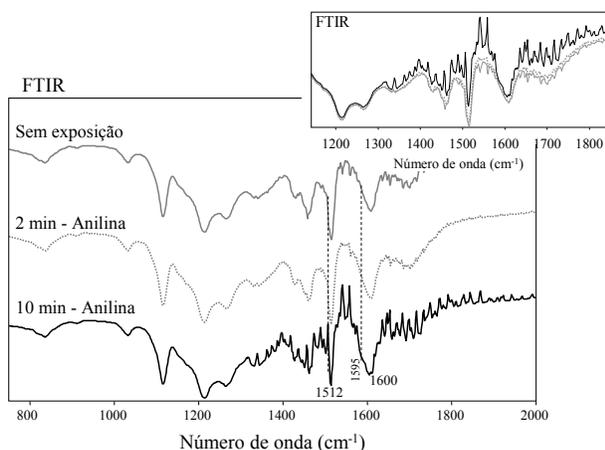


Figura 6 - Espectros de FTIR do filme evaporado de lignina antes e após a exposição de 2 e 10 minutos ao vapor de anilina. Inset: os mesmos espectros, porém sobrepostos.

Para verificar ainda o uso destes filmes como sensores reutilizáveis, foi monitorada por espectroscopia UV-VIS a reprodutibilidade das medidas quando expostos ao vapor de solvente e em atmosfera ambiente após esta exposição (dessorção espontânea). A Figura 7 mostra o monitoramento por espectroscopia UV-VIS para o filme exposto ao vapor de anilina por 2 minutos e após a exposição. O gráfico de colunas mostra o monitoramento também pelo máximo da banda de absorção em cerca de 206 nm. Pode-se notar que após um determinado tempo sem exposição, a absorbância do filme diminui gradativamente, porém não volta a sua absorbância inicial. Isto, em princípio, inviabilizaria a aplicação destes filmes evaporados como unidade sensorial reutilizável. Porém, após 30 minutos de permanência em estufa a 50°C a reversibilidade foi completa (dessorção induzida).

4. CONCLUSÕES

Filmes com espessura controlada em escala nanométrica foram crescidos via evaporação térmica a vácuo utilizando-se ligninas extraídas pelo processo organossolve associado com fluido supercrítico. O crescimento do filme com diferentes espessuras foi monitorado (ex-situ) via medidas de absorção no UV-Vis e (in-situ) via balança de cristal de quartzo mostrando uma deposição linear (homogênea). Em termos morfológicos, o filme se apresenta homogêneo em escala microscópica. A partir da espectroscopia de absorção FTIR foi possível investigar a integridade molecular das ligninas nos filmes evaporados e constatar que estas não sofrem degradação com a temperatura empregada na fabricação dos filmes. Além disso, ainda via FTIR, pode-se observar que as ligninas não apresentam uma organização molecular preferencial nos filmes evaporados. Finalmente, resul-

tados preliminares obtidos neste trabalho sugerem que os filmes destas ligninas podem ser aplicados no sensoriamento óptico de vapores de solventes contendo anéis aromáticos.

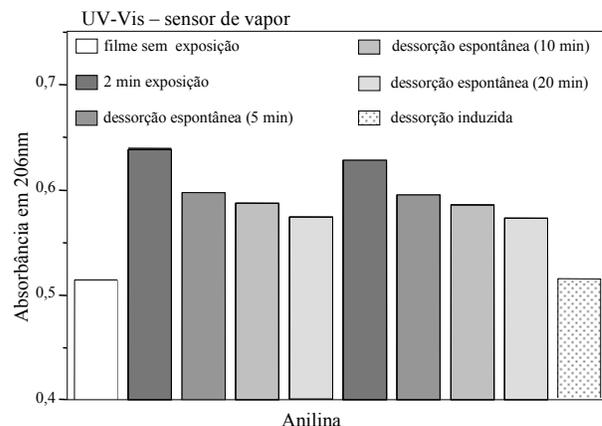


Figura 7 - Absorbância em 206 nm para o filme evaporado de lignina antes e após a exposição ao vapor de anilina (2 ciclos consecutivos).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos professores da FCT/UNESP Aldo E. Job pelo equipamento de TG e Ana M. O. A. Balan pelo programa Image Pro-Plus e à FAPESP, CAPES e CNPq (IMMP) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, Berlin/New York, 1989.
- JANSHEKAR, H.; FIECHTER, A. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 27 (1983) 119-178.
- DE GROOTE, R.A.M.C.; CURVELO, A.A.S.; ALABURDA, J.; BOTARO, V.R. *Cellulose Chemistry and Technology* 27 (1993) 555-563.
- SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. LIGNINS: OCCURRENCE, FORMATION, *Structure and Reactions*, John Wiley, New York, 1971.
- LIN, S.Y.; DENCE, C.W. *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin/New York, 1992.
- GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. Lignins: *Major Sources, Structure and Properties*. In: BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. (Eds.) *Monomers, Polymers and Composites From Renewable Resources*, Elsevier, Oxford, 2008.
- LORA, J. *Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications*. In: BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. (Eds.) *Monomers, Polymers and Composites From Renewable Resources*, Elsevier, Oxford, 2008.
- GANDINI, A.; BELGACEM, M.N. *Lignins as Components of Macromolecular Materials*. In: BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. (Eds.) *Monomers, Polymers and Composites From Renewable Resources*, Elsevier, Oxford, 2008.
- MEGIATTO, J.D.; HOAREAU, W.; GARDRAT, C.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (2007) 8576-8584.

10. PAIVA, J.M.F.; FROLLINI, E. *Macromolecular Materials and Engineering* 291 (2006) 405-417.
11. HOAREAU, W.; OLIVEIRA, F.B.; GRELLIER, S.; SIEGMUND, B.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. *Macromolecular Materials and Engineering* 291 (2006) 829-839.
12. ELDER, T. *Viscoelasticity of Biomaterials*, Chapter 25: *Internal Motions of Lignin, a Molecular Dynamics Study*, Auburn University, USA.
13. LUNER, P.; KEMPF, U. *Tappi* 53 (1970) 2069-2076.
14. OLIVEIRA JR, O.N.; CONSTANTINO, C.J.L.; BALOGH, D.T.; CURVELO, A.A.S. *Cellulose Chemistry and Technology* 28 (1994) 541-549.
15. BARROS, A.M.; DHANABALAN, A.; CONSTANTINO, C.J.L.; BALOGH, D.T.; NETO, C.P.; OLIVEIRA JR, O.N. *Thin Solid Film* 354 (1999) 215-221.
16. PASQUINI, D.; BALOGH, D.T.; OLIVEIRA JR, O.N.; CURVELO, A.A.S. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 252 (2005) 193-200.
17. GILARDI, G.; CASS, A.E.G. *Langmuir* 9 (1993) 1721-1726.
18. PASQUINI, D.; BALOGH, D.T.; ANTUNES, P.A.; CONSTANTINO, C.J.L.; CURVELO, A.A.S.; AROCA, R.F.; OLIVEIRA JR, O.N. *Langmuir* 18 (2002) 6593-6596.
19. CONSTANTINO, C.J.L.; JULIANI, L.P.; BOTARO, V.R.; BALOGH, D.T.; PEREIRA, M.R.; TICIANELLI, E.A.; CURVELO, A.A.S.; OLIVEIRA JR, O.N. *Thin Solid Films* 284 (1996) 191-194.
20. CONSTANTINO, C.J.L.; DHANABALAN, A.; CURVELO, A.A.S.; OLIVEIRA JR, O.N. *Thin Solid Films* 329 (1998) 47-51.
21. CONSTANTINO, C.J.L.; DHANABALAN, A.; COTTA, M.A.; PEREIRA-DA-SILVA, M.A.; CURVELO, A.A.S.; OLIVEIRA JR, O.N. *Holzforschung* 54 (2000) 55-60.
22. PEREIRA, A.A.; MARTINS, G.F.; ANTUNES, P.A.; CONRRADO, R.; PASQUINI, D.; JOB, A.E.; CURVELO, A.A.S.; FERREIRA, M.; RIUL JR, A.; CONSTANTINO, C.J.L. *Langmuir* 23 (2007) 6652-6659.
23. MARTINS, G.F.; PEREIRA, A.A.; STRACÇALANO, B.A.; ANTUNES, P.A.; PASQUINI, D.A.; CURVELO, A.A.S.; FERREIRA, M.; RIUL JR, A.; CONSTANTINO, C.J.L. *Sensors and Actuators B* 129 (2008) 525-530.
24. PATERNO, L.G.; CONSTANTINO, C.J.L.; OLIVEIRA JR, O.N.; MATTOSO, L.H.C. *Colloidal and Surfaces B: Biointerfaces* 23 (2002) 257-262.
25. NORGREN, M.; NOTLEY, S.M.; MAJTNEROVA, A.; GELLERSTEDT, G. *Langmuir* 22 (2006) 1209-1214.
26. PASQUINI, D.; PIMENTA, M.T.B.; FERREIRA, L.H.; CURVELO, A.A.S. *Journal of Supercritical Fluids* 34 (2005) 125-131.
27. SILINA, YU.E.; KUCHMENKO, T.A.; KORENMAN, YA.I.; TSIVILEVA, O.M.; NIKITINA, V.E. *Journal of Analytical Chemistry* 60 (2005) 678-691.
28. LAMBERT, J.B.; SHURVELL, H.F.; LIGHTNER, D.A.; COOKS, R.G. *Organic Structural Spectroscopy*, Prentice-Hall, Toronto, 1998.
29. BRADSHAW, A.M.; SCHWEIZER, E. IN CLARK, R.J.H.; HESTER, R.E. (Eds.) *Spectroscopy of Surface*, John Wiley & Sons, Toronto, 1988.
30. ANTUNES, P.A.; CONSTANTINO, C.J.L.; DUFF, J.; AROCA, R. *Applied Spectroscopy* 55 (2001) 1341-1346.