

1 INTRODUÇÃO

A análise de superfície é um dos pilares fundamentais na Ciência atualmente, a citar como exemplo, a Física, Engenharia, Química, Biologia, dentre outras. A obtenção de parâmetros que caracterizam a superfície, tais como fator de rugosidade e molhabilidade, são essenciais para diversos setores. Também tem havido uma busca cada vez maior por padrões superficiais que imitem aqueles encontrados na natureza, como os de em superfície de folhas, por exemplo. Contudo, além ser importante para o estudo de superfície, a natureza é igualmente importante em estudos fitoquímicos, na busca por substâncias que possam ser úteis em novos medicamentos, por exemplo.

Assim, a natureza, mais especificamente o reino vegetal, é alvo de inúmeros estudos para diversas áreas do conhecimento. Daí, surgiu o anseio em se fazer um trabalho que apresentasse dois eixos norteadores. O primeiro visando a análise de superfícies, em que se almejou alcançar um novo método para analisar a uniformidade superficial, partindo das ideias da entropia de Shannon, tendo como aplicabilidade a análise de superfícies diversas, mas com interesse maior em superfícies foliares hidrofóbicas. O segundo, buscando analisar a molhabilidade das folhas da espécie vegetal *Thalia geniculata*, além de verificar (e motivar) sua potencial utilização em pesquisas fitoquímicas/farmacológicas.

Sobre o primeiro eixo norteador, as investigações se deram sobre o comportamento de determinados parâmetros superficiais, e então passou-se a perquirir o comportamento do RMS (*Root Mean Square*, na sigla em inglês) de diversas superfícies. Veio, então, o entendimento de que ele é uma caracterização incompleta do perfil ou da superfície que se deseja analisar, uma vez que sua medida pode ser tendenciosa se a superfície possuir um número considerável de picos altos e vales profundos, se comparados à média das alturas. Isto é, o RMS, Rq , pode ser afetado se a rugosidade não é distribuída uniformemente por toda a superfície. Assim, é importante avaliar a uniformidade da rugosidade superficial. Dada esta problemática, foi desenvolvida uma metodologia de medida para a caracterização de superfícies de modo que seja complementar à medida de RMS. Este modelo proposto foi baseado na entropia de Shannon (SHANNON, 1948).

Com isso, sabendo que cada imagem de AFM possui uma quantidade de pixels, a qual é definida antes de se iniciar o processo de varredura, pode-se afirmar que uma imagem de topografia constitui-se de um conjunto de dados, cuja determinação do valor da entropia se baseia em probabilidades de determinado evento da superfície topográfica. Logo, ao se determinar o que é um evento e também qual é a sua probabilidade, há, então, a possibilidade

de determinação da entropia. Isto é, uma vez que é possível atribuir uma probabilidade a cada um dos $m \times m$ pixels de uma imagem topográfica, então a entropia a esta representação topográfica pode ser calculada. A descrição deste método de análise da uniformidade das rugosidades superficiais via entropia de Shannon encontra-se no **Capítulo 1**.

Após o objetivo do primeiro ramo do trabalho ter sido alcançado, com o segundo eixo norteador almejou-se realizar um breve estudo sobre a molhabilidade das superfícies das folhas da *Thalia geniculata*. A motivação para este estudo adveio da observação do comportamento da água da chuva sobre as folhas desta planta, a qual desliza com extrema facilidade sobre a superfície foliar, sem “molhá-la” (veja a **Figura 3**, na qual gotículas de água assumem forma esférica sobre a folha, indicando em um elevado grau de hidrofobicidade). Outro fator motivante, foi a sua vasta abundância durante todo o ano e sua rápida proliferação pela área de ressaca, localizada no bairro Paraíso, no município de Santana, Estado do Amapá (veja a **Figura 1**), mesmo após devastações corriqueiras por parte dos moradores dessa área, apresentando, portanto, o comportamento típico de planta daninha (MOREIRA & BOVE, 2008).

A **Figura 1** mostra a localização da área de ressaca em que a espécie em estudo é abundante. Esta área alagada é interligada com um dos afluentes do Rio Amazonas que corta o Bairro Igarapé da Fortaleza, no Município de Santana e está em risco ambiental, pois a cada ano um número maior de pessoas a ocupam irregularmente com construções de palafitas, aterros e dejetos de lixos orgânicos. Além disso, não há fiscalização da prefeitura e nenhuma mobilização é tomada afim de preservar tanto a fauna quanto a flora deste local.

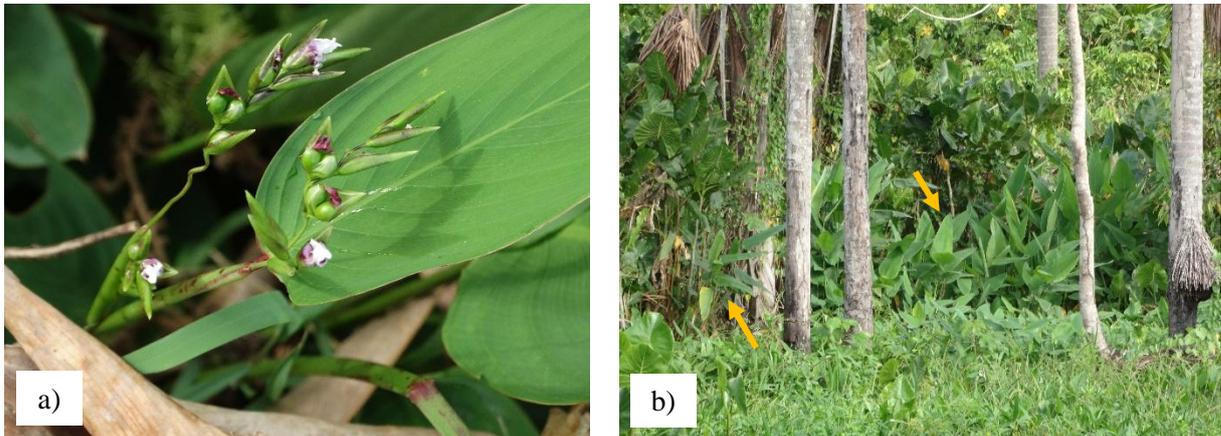
Figura 1: Vista aérea do bairro onde se localiza a área de ressaca. Destaque na imagem para o local de coleta do material vegetal. Coordenadas: -0,024922; -51,167206.



Fonte: Google.

A *Thalia geniculata* é uma espécie perene, que pode chegar a 2 m de altura e cresce no sub-bosque de áreas alagadas e é abundante por todo o globo terrestre nas regiões tropicais e subtropicais (LEY & CLAßEN-BOCKHOFF, 2009). Suas flores possuem uma coloração violeta, em sua maioria, mas apresentam duas pétalas brancas; suas folhas possuem nervuras paralelas que se assemelham às de uma bananeira, possui um pulvino que pode ser pigmentado ou não e que é responsável pela orientação da folha conforme questões de luminosidade (COSTA et al, 2008). A **Figura 2** ilustra o citado acima, mostrando partes da *T. geniculata*, em especial suas flores e folhas e como crescem sob a sombra espécies vegetais de porte superior.

Figura 2: Fotografias da espécie vegetal em estudo, nas quais a) enfatiza os detalhes das flores e folhas; enquanto que b) ilustra os hábitos da *T. geniculata*, que cresce no sub-bosque nas áreas de ressaca. Nesta fotografia, pode-se localizá-la pelas setas.



Fonte: o autor

A molhabilidade superficial é um fenômeno essencial em amplos processos tecnológicos tais como pintura, filtrações, impressões, têxteis, dentre outros (BORMASHENKO, 2008). O estudo sobre a molhabilidade em folhas ganhou grande relevância após os trabalhos de Barthlott, na década de 1970, em que ele patenteou o que hoje se chama por “Efeito Lotus”, estudando as folhas de lótus, *Nelumbo nucifera* (BARTHLOTT & NEINHUIS, 1997; GAO & YAN, 2009).

A **Figura 3** mostra uma folha de *Thalia geniculata* com gotículas de água sobre sua superfície adaxial. Pode-se perceber facilmente que as gotículas assumem forma esférica, o que significa que possuem pouca adesão à superfície foliar e que podem deslizar com facilidade sobre ela. Em outras palavras, há um elevado ângulo de contato entre a gotícula e superfície da folha, o que implica dizer que a folha mostra-se hidrofóbica.

Figura 3: Fotografia registrando o processo de molhabilidade da *Thalia geniculata*, em que as gotículas de líquido assumem a forma esférica sobre a superfície da folha, indicando um elevado ângulo de contato e baixa energia livre de superfície.



Fonte: o autor

Entender os processos de molhabilidade em folhas é importante porque auxilia a compreensão de como a planta interage com o ambiente, e quais adaptações foi desenvolvendo ao longo dos seus milhares de anos sobre a superfície da Terra. Com isso, é possível produzir materiais e superfícies artificiais com os mesmos princípios e padrões encontrados na natureza, constituindo os chamados materiais biomiméticos (KOCH et al, 2008).

Segundo Bormashenko (2008), o entendimento da molhabilidade também é importante para a medicina, estudos do clima e do solo e para a biologia vegetal. Além disso, para Bormashenko (2008), o umedecimento de superfícies rugosas não é completamente claro e se precisa de mais investigação teórica e experimental.

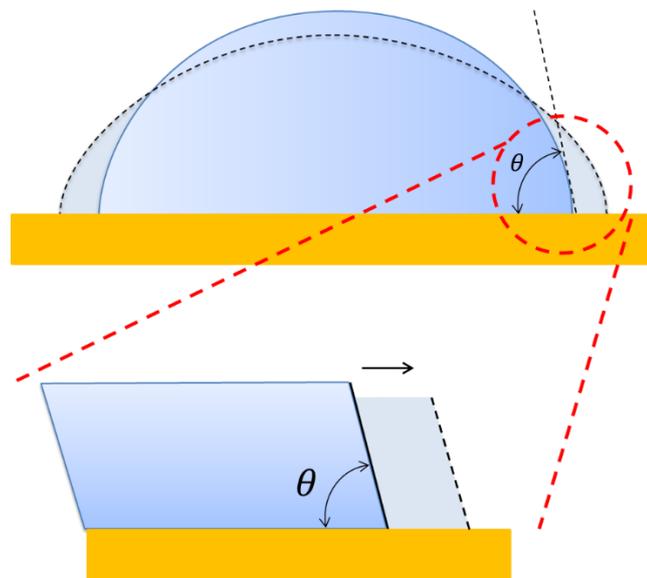
Para Song e Zheng (2014), quando um líquido (água) é colocado sobre uma superfície horizontal lisa (vidro, por exemplo), ele se espalha pela superfície devido a atração molecular entre as interfaces (principalmente a força de Van der Waals), substituindo a interface sólido-vapor por uma interface líquido-sólido, como ilustra a **Figura 4**.

Na figura, θ representa o ângulo de contato do líquido com a superfície sólida, que é o parâmetro físico utilizado para determinar o quanto um líquido molha determinada superfície (KOCH & BARTHLOTT, 2009; SUBEDI, 2011). Ele é capaz de fornecer indiretamente informações sobre a **energia livre de superfície** bem como o **trabalho de adesão** de uma

gotícula (DAVID & NEUMANN, 2014), sendo, portanto, uma técnica ideal para o estudo de hidrofobicidade (SUBEDI, 2011).

Logo, pode-se dizer que, com relação à sua molhabilidade, uma superfície qualquer pode ser classificada em **hidrofílica** – possui atratividade às moléculas de água e apresenta ângulo de contato inferior a 90° – (SUBEDI, 2011), **hidrofóbica** – a atratividade por moléculas de água é reduzida e a gotícula não se adere à superfície, apresentando um o ângulo de contato que está entre 90° e 150° – (SHIRTCLIFFE et al, 2010) ou ainda **superhidrofóbica** – a atratividade por moléculas de água é extremamente reduzidas e as gotículas rolam com facilidade sobre a ela, a qual apresenta ângulo de contato superior a 150° – (GUO et al, 2008).

Figura 4: Representação de uma gotícula que se espalha por uma superfície sólida, substituindo a interface sólido-vapor pela interface líquido-sólido, em que θ é o ângulo de contato.



Fonte: o autor.

Há três modelos principais para a descrição desses possíveis casos de molhabilidade: o modelo de Young, de Wenzel e Cassie-Baxter. O primeiro foi proposto pelo físico Thomas Young em 1805 (LAN et al, 2002) e descreve uma superfície lisa, plana e homogênea na qual o ângulo de contato seria uma relação de equilíbrio entre a energia livre de superfície por unidade de área de cada interface, ou seja, a tensão interfacial.

O segundo modelo, proposto por Wenzel, contudo, é mais realístico ao considerar as rugosidades inerentes a todas as superfícies sólidas. Pois segundo Song e Zheng (2014), as superfícies reais são rugosas e heterogêneas. Wenzel considera um fator adimensional chamado **fator de rugosidade** r , que é a razão entre a área superficial efetiva e a área projetada, ou seja,

aquela área que a superfície teria considerando-a plana (YAN et al, 2011). De acordo com Shirtcliffe et al (2010), este fator de rugosidade é importante, pois se relaciona também com a química superficial. Isto é, para uma superfície quimicamente hidrofílica, o aumento da rugosidade superficial, e por conseguinte de r , provocará um aumento da hidroflicidade da mesma. Enquanto que para superfícies quimicamente hidrofóbicas, o aumento do fator de rugosidade a deixará mais hidrofóbicas. Logo, segundo os autores, há um efeito causado na molhabilidade devido à relação entre a química e a geometria da superfície. Neste modelo, as gotículas de líquido ocupam os espaços entre existentes entre as asperezas superficiais, formando o que se chama de **interface homogênea** (CHOI et al, 2009) entre o líquido e o sólido.

O terceiro modelo de molhabilidade é o de Cassie-Baxter, o qual também leva em consideração a rugosidade da superfície, porém, diferentemente de caso de Wenzel, se considera que a líquido toca a superfície apenas em algumas áreas fracionadas, ou seja, a gotícula fica suspensa pelas rugosidades superficiais, o que implica que a área de contato líquido-sólido é menor que a do modelo proposto por Wenzel (YAN et al, 2011). Isto implica em um ângulo de contato maior (SHIRTCLIFFE et al 2010). Ângulos próximos de 180° são fornecidos pelo modelo de Cassie-Baxter, no qual a hidrofobicidade é aumentada porque a gotícula fica parcialmente no ar (BORMASHENKO, 2008), constituindo o que se chama por **interface composta**, ou **heterogênea** (CHOI et al, 2009).

Para Bormashenko (2008), a aplicação da equação de Cassie-Baxter para situações de superhidrofobicidade, quando a gotícula está parcialmente sobre bolsas de ar, precisa de certas precauções. Segundo Song e Zheng (2014), em um sólido homogêneo plano, a molhabilidade é isotrópica, contudo se a superfície possui um gradiente em uma direção particular, isso pode causar um movimento da gotícula. E um gradiente superficial se forma por diferenças na composição química (isto é, na energia superficial). Assim, as tensões superficiais que atuam sobre a gotícula não estão equilibradas e o gradiente age para a direção de maior energia superficial (SONG & ZHENG, 2014).

Nas folhas de lótus, as quais são constituídas por inúmeras papilas na forma de hemisferóides amplamente distribuídos (EXTRAND, 2011), os vales – espaços entre as papilas – são as áreas de menor energia livre de superfície, enquanto que o topo das papilas são as áreas com energia livre de superfície maior, isso faz com que haja um gradiente de molhabilidade em direção ao topo papilar, o qual “suspende” as gotículas, diminuindo a área de contato e aumentando seu ângulo de contato (ZHENG et al, 2008).

Segundo Koch e Barthlott (2009), outro fator desempenha um papel importante para a molhabilidade das folhas de lótus e que garantem a diferença de energia superficial que causam a suspensão das gotículas para o topo das papilas, é a sua **cera epicuticular**. Extrand (2011) destaca também a presença de um segundo nível de rugosidade superficial, a qual é chamada na literatura de **rugosidade secundária**, ou **rugosidade hierárquica**.

A cera epicuticular é um conjunto de lipídeos depositados sobre a cutícula – uma membrana constituída de lipídeos alifáticos para a impermeabilização da cutina, a qual serve como uma densa rede de suporte estrutural (ROUND et al, 2000). Ensikat et al (2006), elas são, comumente, uma mistura de n-alcenos e seus derivados, com um grupo funcional contendo oxigênio. Dentre estes grupos encontram-se principalmente álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos graxos e ésteres (ENSIKAT et al, 2006). Com relação à sua deposição sobre a superfície, as ceras epicuticulares podem ser amorfas ou cristaloides (com a periodicidade de substâncias, como acontece com os cristais), apresentando grande variedade de tamanho e forma (ALBERT & FILHO, 2002).

Com relação à rugosidade hierárquica, este segundo nível de estruturas superficiais são importantes, pois sem elas a água facilmente penetraria nos espaços entre as protuberâncias papilosas e o ângulo de contato diminuiria drasticamente e a repelência da superfície às gotículas de água seria consideravelmente menor (EXTRAND, 2011).

Assim, de acordo com Koch e Barthlott (2009), a molhabilidade de uma superfície foliar depende da combinação de fatores físico-químicos, tais como a cera epicuticular, de baixa energia de superfície, e também da morfologia superficial. Pesquisas posteriores são necessárias para a determinação da composição química da cera epicuticular das folhas da *T. geniculata*, bem como os processos metabólicos dos quais a cera resulta, a sua estrutura microscópica e o seu significado biológico, ou seja, sua funcionalidade para a planta (KREGER, 1948).

Nesta linha de pesquisa que aborda a molhabilidade, foi medido o ângulo de contato para as duas faces de folhas com e sem cera epicuticular. Para a remoção da cera das folhas da *T. geniculata*, foi utilizado a acetona em que as folhas eram imersas e levemente agitadas por um intervalo de tempo de aproximadamente 30 segundos, segundo a metodologia de Ensikat (2006), com adaptações.

As estruturas epidérmicas de cada face da folha da planta foram verificadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ainda foram analisadas por Microscopia de Força Atômica (AFM). Assim, compararam-se as faces das folhas, com e sem cera, quanto ao grau de hidrofobicidade, morfologia superficial e fator de rugosidade. Foi possível ainda, fazer

uma estimativa da energia livre de superfície, com para cada face. A análise sobre a molhabilidade da *T. geniculata* é apresentada na seção 4, na página 28.

Contudo, surgiu a curiosidade em se investigar na literatura trabalhos relacionados à avaliação fitoquímica da planta e constatou-se que há poucas pesquisas relacionadas a *Thalia geniculata* e, por consequência, a aplicabilidade farmacológica desta espécie é carente de novas investigações.

Assim, na seção 5, página 45, fez-se uma breve ponderação acerca do potencial desta espécie em apresentar substâncias com potencial terapêutico, como o caso do ácido rosmarínico, que é um polifenol com propriedades antioxidante, anti-inflamatória, antiviral, hipoglicemiante, antitumoral e ainda neuroprotetora, segundo Oliveira (2010) e Furtado et al (2015). A primeira ocorrência deste ácido em uma espécie da família Marantaceae foi observada no trabalho de Abdullah et al (2008), a partir do extrato obtido das folhas da *T. geniculata*. A presença de polifenóis, como o ácido rosmarínico, foi verificada pelo espectro de absorção UV, obtida no Laboratório de Pesquisa em Fármacos da Universidade Federal do Amapá.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter um parâmetro superficial complementar ao RMS para uma melhor descrição da topografia de superfícies, assim como também caracterizar fisicamente a superhidrofobicidade das folhas de *Thalia geniculata*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Introduzir a entropia de Shannon como medida da uniformidade da rugosidade superficial;
- b) Determinar a grau de hidrofobicidade das folhas da *T. geniculata*;
- c) Caracterizar a superfície das faces abaxial e adaxial das folhas desta espécie;
- d) Obter o espectro de absorção UV do extrato etanólico das folhas;
- e) Verificar a necessidade de estudos fitoquímicos mais aprofundados sobre a espécie;

**3 UMA ABORDAGEM DA ENTROPIA PARA
AVALIAÇÃO DA UNIFORMIDADE DA
RUGOSIDADE SUPERFICIAL (*AN ENTROPIC
APPROACH FOR EVALUATION OF SURFACE
ROUGHNESS UNIFORMITY*)**