



Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
POSMAT

Priscila Alessio

**Sensores para sistemas líquidos diluídos combinando
Raman amplificado em superfície (SERS) e língua
eletrônica**

Presidente Prudente
2012



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA
CONDENSADA

TESIS DOCTORAL:

**Sensores para sistemas líquidos diluídos
combinando Raman amplificado em
superfície (SERS) e língua eletrônica**

Presentada por Priscila Alessio para optar al grado
de
doctora por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:
María Luz Rodríguez Méndez

Priscila Alessio

**Sensores para sistemas líquidos diluídos combinando Raman
amplificado em superfície (SERS) e língua eletrônica**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutora à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação da Prof.^ª Dr.^ª Clarissa de Almeida Olivati.

Presidente Prudente, SP

2012

Aléssio, Priscila.

Sensores para sistemas líquidos diluídos combinando Raman amplificado em superfície (SERS) e língua eletrônica / Priscila Aléssio, 2012

168 f. : il.

Orientador: Clarissa de Almeida Olivati
Directora: Maria Luz Rodriguez Méndez
Coorientador: Antônio Riul Júnior
Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2012

1. língua eletrônica. 2. SERS. 3. filmes finos nanoestruturados. I. Universidade Estadual Paulista.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE PRISCILA ALESSIO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

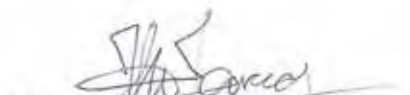
Aos 27 dias do mês de novembro de 2012, às 13h30 minutos, na Sala de Conferências da Faculdade de Ciências e Tecnologia do Campus de Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof^o. Dr^a. Clarissa de Almeida Olivati, do Departamento de Física e Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof^a. Dra. María Luz Rodriguez Méndez, de Universidad de Valladolid, Prof^o. Dr^a. Marystela Ferreira, da Universidade Federal de São Carlos - Campus de Sorocaba, Prof. Dr. Henrique de Santana, da Universidade Estadual de Londrina, Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO, de PRISCILA ALESSIO, intitulada: "*Sensores para sistemas líquidos diluídos combinando Roman amplificado em superfície (SERS) e língua eletrônica*". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA..... De acordo com o R.D. 1125/2003, a discente recebeu a qualificação numérica: 10 (sobressalente) "cum laude"..... Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof^o Dr^a Clarissa de Almeida Olivati


Prof^a Dr^a. María Luz Rodriguez Méndez


Prof^a Dr^a Marystela Ferreira


Prof. Dr. Henrique de Santana


Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca

OBS: De acordo com o § 3º do Artigo 27 do Regimento Geral da Pós-graduação da UNESP (Resolução UNESP nº 30, de 17 de junho de 2010), a Prof^a Dr^a María Luz Rodriguez Méndez participou da Defesa de Tese por videoconferência.

*"Se o país não for pra cada um
pode estar certo
não vai ser pra nenhum..."*

Samuel Rosa e Chico Amaral

Agradecimentos

À vida, e tudo que a rege, que me deu a oportunidade.

Ao Casé, meu marido, meu amigo, meu exemplo de pessoa e profissional. Por tudo, sem ter como enumerar. Por aqui dizer, neste contexto, por saber reconhecer até onde eu posso chegar e exigir de mim que eu esteja ali.

À minha família, meu pai, minha mãe e meu irmão, simplesmente por ser a minha família. Por, mesmo sem entender exatamente, se preocupar com meu trabalho e com meu futuro. Por me incentivarem e por mesmo sem entender muito bem o porquê de relatórios, congressos, viagens e artigos aceitar minha ausência muitas vezes assim justificada.

À Prof.^a Dr.^a Clarissa Olivati, por me orientar sempre com muita tranquilidade e gentileza e pela amizade que construímos e que ficará e ao Prof. Dr. Antônio Riul Jr. pela orientação e valiosas discussões.

Agradezco à Prof.^a Dr.^a María Luz Rodríguez Méndez y al Prof. Dr. José Antonio de Saja, por me recibieren en España y en sus laboratorios, como profesionales y amigos. Por ayudaren con los muchísimos trámites de la cotutela de tesis y persistieren siempre. Agradezco también a vosotros por toda la sabiduría compartida, profesional e de vida, además de los momentos inolvidables en España (el Hidalgo, Sevilla, Tudela, etc..). Gracias.

Agradeço aos membros da banca na qualificação, Prof. Dr. Henrique de Santana e Prof. Dr. Marcos F. Teixeira, pela participação e sugestões. Agradeço também à banca da defesa pela disponibilidade.

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha, coordenador do POSMAT, por toda ajuda com os tramites e burocracias no processo de pedido da cotutela de Tese. O mesmo a Andressa Talon, secretária do POSMAT.

À Adriana e Liliane, minhas queridas amigas, ao Diogo, Pedro e Bina, amigos fora e dentro do lab, que mais conviveram, compartilharam muitos momentos de conversa, desapontamento, felicidade... e também tiveram que suportar essa pessoa que fala e extravasa sentimentos e opiniões. Além de Malu, Leo, Rafa, Alvarito, Edilene, Juvanir... Ao Felipe, Edson, Juanjo, Constantin, Glória e Monica, que compartilharam os momentos de trabalho, cafés, pepitos divididos, cenas e diversão durante a estadia na Espanha. Gracias Moni por su amistad además de las largas conversaciones de trabajo y principalmente de vida.

Agradeço a CAPES pela bolsa de doutorado sanduíche na Espanha (BEX3963/08-0) e a FAPESP pela bolsa de doutorado no país (2008/06829-9).

RESUMO

ALESSIO, P., **Sensores para sistemas líquidos diluídos combinando Raman amplificado em superfície (SERS) e língua eletrônica**. 2012. 168p. Tese (Doutora em Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP e (Doctora en Ciencias Físicas) – UVa - Presidente Prudente, 2012.

A detecção de substâncias em sistemas líquidos diluídos é um desafio para diversas áreas, seja para o diagnóstico de doenças ou para identificação de substâncias nocivas, drogas ou moléculas de interesse. A língua eletrônica, neste caso, sensores baseados em filmes finos (material quimiossensível) e espectroscopia de impedância, oferece um grande potencial para detecções ultrasensíveis, assim como a técnica SERS. Nesta tese foi estudada a influência da arquitetura molecular dos filmes finos que compõem os sensores (língua eletrônica) na detecção de um analito alvo, a dopamina. Três diferentes moléculas foram utilizadas como material quimiossensível: dois derivados de perileno tetracarboxílico diimido (PTCD-COOH e PTCD-NH₂) e uma ftalocianina metálica (FePc). A técnica SERS foi utilizada para investigar a interação entre a dopamina e o filme fino, por sua alta sensibilidade e especificidade molecular. Para isso foram fabricados filmes finos utilizando diferentes técnicas de processamento: PVD, LbL e LB. Esses filmes foram caracterizados por diferentes técnicas, com as quais se pode identificar a obtenção das diferentes arquiteturas moleculares. Esses filmes foram aplicados na detecção de dopamina utilizando espectroscopia de impedância e os resultados confirmaram que o desempenho das unidades sensoriais formadas por tais filmes é influenciado pela arquitetura molecular do filme. O melhor desempenho foi observado para a FePc processada na forma de filme LB. As análises de SERS identificaram a interação entre FePc e dopamina e confirmaram que a melhor arquitetura molecular para tal interação é a obtida no filme LB.

Palavras-chave: língua eletrônica, SERS, filmes PVD, filmes LbL, filmes LB.

Abstract

ALESSIO, P., **Sensors to liquid diluted systems coupling surface-enhanced Raman scattering and electronic tongue**. 2012. 168s. Thesis (Doctor in Science and Technology of Materials) - UNESP and (Doctor in Physical Sciences) – UVa, Presidente Prudente, 2012.

The detection of substances in liquid diluted systems is a challenge to various areas, either for disease diagnosis or to identify hazardous substances, drugs or molecules of interest. The electronic tongue, in this case, sensors based on thin films (chemo-sensitive material) and impedance spectroscopy offers great potential for ultra-sensitive detections as well as the SERS technique. In this thesis it was studied the influence of the molecular architecture of the thin films that comprise the sensors (electronic tongue) in the detection of a target analyte, the dopamine. Three different molecules were used as chemo-sensitive materials: two perylene tetracarboxylic diimide derivatives (PTCD-COOH and PTCD-NH₂) and a metal phthalocyanine (FePc). SERS technique was used to investigate the interaction between dopamine and thin film due to its great sensitivity and molecular specificity. For that, thin films were fabricated using different processing techniques: PVD, LbL and LB. These films were characterized by different techniques, and with that it could be identified the different molecular architectures obtained. These films were used for dopamine detection using impedance spectroscopy and the results confirmed that the sensing units performance is influenced by the molecular architecture. The best performance was observed for the FePc processed in the form of LB film. The SERS analysis identified the interaction between dopamine and FePc and confirmed that the best architecture to promote the molecular interaction is obtained in the LB film.

Keywords: electronic tongue, SERS, PVD films, LbL films, LB films.

Lista de figuras

Figura 1: estruturas moleculares de uma MPc e de um perileno.	21
Figura 2: ilustração do processo de fabricação de filmes PVD	23
Figura 3: ilustração do processo de crescimento de um filme LbL.....	25
Figura 4: ilustração da cuba de Langmuir e isoterma esquemática mostrando as três fases de compressão até a formação do filme de Langmuir.	29
Figura 5: diagrama de Jablonski ilustrando os estados energéticos de uma molécula e as transições entre eles decorrentes da interação molécula-radiação eletromagnética.....	35
Figura 6: ilustração do processo de absorção de energia na região do UV-Vis (transição eletrônica $E_0 \rightarrow E_1$) em um diagrama de energias e em uma ilustração dos orbitais moleculares envolvidos em uma transição $\pi-\pi^*$	37
Figura 7: (a) diagrama de energia mostrando a transição vibracional na região do infravermelho (IV) e (b) ilustração do processo de absorção de energia no infravermelho por uma molécula de CO_2	38
Figura 8: diagrama de energia ilustrando as transições relacionadas aos fenômenos de espalhamento Raman Stokes, anti-Stokes e RRS, e ilustração do processo de espalhamento inelástico resultante da interação entre a radiação incidente e a molécula de polarizabilidade α (adaptada de 158).....	41
Figura 9: ilustração mostrando (a) o momento de dipolo da molécula (p_1) induzido pelo laser incidente no espalhamento Raman; (b) E_{Local} ao redor das nanopartículas metálicas composto pelo campo elétrico do laser incidente (E_{Laser}) e das nanopartículas (E_p); (c) efeito SERS - a molécula colocada sobre a superfície metálica é polarizada por E_{Local} induzindo o dipolo molecular (p_1), cuja radiação do campo elétrico também pode polarizar o metal, induzindo um dipolo nas nanopartículas metálicas (p_2) que oscila com a mesma frequência de (p_1). (Adaptada de 124)	43
Figura 10: ilustração de uma partícula esférica de metal com o campo elétrico local (E_{Local}) estabelecido no seu entorno e que está na origem do efeito SERS. (Adaptada de 124).....	44
Figura 11: diagrama de energia ilustrando a banda de energia da nanoestrutura de metal e o HOMO-LUMO da molécula adsorvida (adaptada de 157).	46
Figura 12: diagrama de Jablonski clássico para a condição de “espaço livre” e a forma modificada na presença de nanopartículas metálicas, ilhas ou colóides, sendo E – excitação, E_m – excitação aumentada pelo metal, Γ taxa radiativa e Γ_m – taxa radiativa na presença de metal (adaptado de 162).	48
Figura 13: gráfico de $-\log \sigma$ (com secção de choque em $cm^2/molécula$) para os processos mais comuns em espectroscopia. (adaptado de 157)	50
Figura 14: (a) circuito equivalente de Randles e (b) o diagrama de Nyquist que representa a impedância imaginária vs a impedância real (Z'' vs. Z') para o circuito equivalente adotado (adaptadas das referências 165.).....	53
Figura 15: (a) circuito equivalente para um eletrodo metálico coberto com material fracamente condutor e imerso em um eletrólito; (b) esquema ilustrando cada processo considerado no modelo.	54
Figura 16: estruturas moleculares dos compostos FePc, PTCD-COOH e PTCD-NH ₂	56
Figura 17: estrutura molecular representativa do polieletrólito PAH	60
Figura 18: estrutura molecular da dopamina.	62
Figura 19: espectros de absorção no UV-Vis para a solução (linha tracejada) e para os filmes evaporados com espessuras de 10, 50, 100 e 150 nm para (a) PTCD-COOH (b) PTCD-NH ₂ . Os detalhes mostram a dependência da absorbância no UV-Vis em 500 nm com a espessura dos filmes.	66
Figura 20: representação dos deslocamentos de energia para os agregados moleculares J e H para a transição eletrônica do estado fundamental (E_f) para o estado excitado (E_e).	67
Figura 21: espectros de absorção no UV-Vis para os filmes PVD de FePc com diferentes espessuras e para a solução de FePc em clorofórmio (linha tracejada). No detalhe: absorbância em 630 nm vs espessura do filme PVD.	68
Figura 22: espectros de RRS obtidos para o pó e os filmes PVD contendo 10 nm e 150 nm sobre vidro e 10 nm sob 6 nm de AgNPs para o laser em 514,5 nm para (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH ₂	70
Figura 23: espectros Raman e SERS obtidos utilizando a linha de laser em 633nm para os filmes PVD com 10 nm de espessura e 10 nm sob 6 nm AgNPs para o (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH ₂ e (c) espectros de fluorescência para os filmes PVD com 150 nm de espessura com intensidade normalizada para ambos PTCD-COOH e PTCD-NH ₂	72

Figura 24: (a) espectros de espalhamento Raman ressonante obtidos para a FePc na forma de pó e filmes PVD contendo 10 nm e 100 nm sobre vidro e 10 nm sobre 6 nm AgNPs para o laser em 633 nm mostrados com intensidade normalizada. Em (b) os espectros dos filmes com 10 nm sobre vidro e 10 nm sobre 6 nm AgNPs são mostrados em escala.	74
Figura 25: ilustração da direção do campo elétrico incidente nas medidas de FTIR nos modos de transmissão e reflexão, e de uma molécula de PTCD orientada sobre o substrato mostrando o momento de dipolo da vibração C=O antissimétrico. Na estrutura molecular os átomos C, O, N e H são representados pelas cores cinza, vermelho, azul e branco, respectivamente.	76
Figura 26: espectros FTIR para o pó, filme PVD contendo 150 nm nos modos de transmissão (em ZnSe) e reflexão (em espelho de Ag) para (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH ₂	77
Figura 27: ilustração da orientação preferencial encontrada através de medidas de FTIR nos modos de reflexão e transmissão para as moléculas de (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH ₂ nos filmes PVD.	79
Figura 28: espectros de absorção FTIR no modo transmissão para o pó da FePc disperso em pastilha de KBr, e nos modos transmissão e reflexão para os filmes PVD de FePc com 36 nm.	80
Figura 29: imagem de microscopia óptica contendo a linha mapeada (100µm) por micro-Raman e mapeamento de linha em 3D para o filme PVD contendo 150 nm de espessura para (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH ₂	82
Figura 30: imagens de AFM com 5µm x 5µm para os filmes PVD contendo 10 nm de espessura para os perilenos (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH ₂ , e imagens de MEV-FEG usando ampliação de 20.000X para os filmes PVD contendo 100 nm de espessura para os perilenos (c) PTCD-COOH e (d) PTCD-NH ₂	83
Figura 31: (a) a imagem óptica contendo a linha mapeada e o mapeamento micro-Raman de linha (100µm) em 3D para o filme PVD de FePc com 100 nm, (b) imagem de AFM com área de 5 µm x 5 µm para o filme PVD de FePc com 10 nm e (c) imagem de MEV-FEG com área de 30 µm x 30 µm (ampliação 10.000X) para o filme PVD de FePc com 100 nm.	84
Figura 32: espectro de absorção no UV-Vis obtidos para (a) o filme PVD 100 nm FePc, 6 nm AgNPs e filme co-PVD 6 nm FePc + AgNPs, (b) filme PVD 100 nm PTCD-COOH e filme co-PVD 6 nm PTCD-COOH + AgNPs e (c) filme PVD 100 nm PTCD-NH ₂ e filme co-PVD 6 nm PTCD-NH ₂ + AgNPs. Os vetores representam a linha de laser utilizado para os experimentos de espalhamento Raman.	86
Figura 33: (a) imagens ópticas obtidas com uma lente objetiva de 50x para os filmes co-PVD de 6 nm mostrando a linha mapeada de 100 µm, (b) espectros SERRS obtidos ponto a ponto (passo de 1 µm), formando mapeamentos de linha em 3D para os filmes co-PVD de 6 nm.	89
Figura 34: imagens de MEV-FEG obtidas para os filmes co-PVD 6 nm FePc+AgNPs com ampliações 25.000X; 60.000X e 200.000X, e PTCD-COOH+AgNPs e PTCD-NH ₂ +AgNPs com ampliações de 10.000X; 50.000X e 200.000X.	90
Figura 35: espectro SERRS obtido para o filme co-PVD 6 nm FePc+AgNPs, espectro RRS obtido para o filme PVD 100 nm FePc e espectro RRS para a FePc na forma de pó.	92
Figura 36: espectro SERRS do filme co-PVD 6 nm de FePc+AgNPs e espectro RRS do filme PVD 100 nm FePc plotados na mesma escala. O espectro SERRS foi obtido com 1% da potência nominal máxima do laser na amostra e o espectro RRS com potência de 50%. Laser 633 nm, 100% da potência nominal na amostra é de aproximadamente 0,4 mW.	93
Figura 37: (a) espectro SERRS para o filme co-PVD 6 nm PTCD-COOH+AgNPs e espectros RRS para o pó e filme PVD 100 nm PTCD-COOH, em escala. O espectro SERRS foi obtido utilizando 1% da potência máxima nominal na amostra e o espectro RRS, com potência de 50% (10% no caso do pó). (b) Espectro SERRS para o filme co-PVD 6 nm PTCD-NH ₂ +AgNPs e espectros RRS para o pó e filme 100 nm PVD PTCD-NH ₂ , em escala. O espectro SERRS foi obtido utilizando 5% da potência máxima nominal na amostra e o espectro RRS com potência de 50% (10% para pó). (c) Espectros SERRS para ambos os filmes co-PVD PTCD-COOH+AgNPs e PTCD-NH ₂ +AgNPs mostrando as frequências dobradas e combinações (p =% da potência máxima nominal na amostra). Para o laser 514,5 nm, 100% de potência nominal na amostra é de aproximadamente 0,35 mW.	94
Figura 38: espectro de absorção no UV-Vis de filmes LbL de PAH/FePc contendo diferentes números de bicamadas. A linha tracejada mostra o espectro de absorção no UV-Vis da solução de FePc em clorofórmio. Os detalhes mostram as estruturas moleculares da PAH e da FePc, e a dependência linear da absorbância a 760 nm em função do número de bicamadas de PAH/FePc depositadas.	96

Lista de figuras

- Figura 39: espectro de absorção no UV-Vis de filmes LbL de PAH/FePc/AgNPs contendo diferentes números de tricamadas. Os detalhes mostram a dependência linear da absorvância em (a) 760nm e (b) 410 nm em função do número de tricamadas PAH/FePc/AgNPs depositadas e (c) o espectro de absorção no UV-Vis para a solução de FePc em clorofórmio (linha tracejada) e para o coloide de Ag. 98
- Figura 40: espectros Raman obtidos utilizando a linha de laser em 633 nm para o pó FePc (RRS) e filmes LbL contendo duas bicamadas de PAH/FePc (RRS) e duas tricamadas de PAH/FePc/AgNP (SERRS). (A) e (B) referem-se a espectros SERRS obtidos em diferentes regiões dos filmes LbL. 101
- Figura 41: espectros Raman obtidos com a linha de laser 514,5 nm para os filmes LbL com 10 bicamadas de PAH/FePc (espalhamento Raman) e 1 tricamada de PAH/FePc/AgNPs (SERS)..... 105
- Figura 42: (a) espectros Raman para o pó de FePc e para duas bicamadas dos filmes LbL de FePc/FePc e PAH/FePc usando o laser em 633 nm, (b) voltametria cíclica em KCl 0,1 mol/L dos filmes LbL FePc/FePc e PAH/FePc contendo 12 bicamadas e (c) voltametria cíclica dos filmes citados em (b) em KCl 0,1 mol/L mais 11 μ M de dopamina..... 107
- Figura 43: (a) imagem óptica obtida usando uma câmera digital para o filme LbL contendo 30 bicamadas de PAH/FePc (superior) e usando um microscópio óptico (aumento 50X) para o filme LbL contendo 10 bicamadas de PAH/FePc (inferior). Filme LbL contendo 10 bicamadas de PAH/FePc: (b) imagem óptica obtida utilizando um microscópio óptico (aumento de 500X), (c) mapeamento Raman em linha construído coletando espectros com laser de 514,5 nm ao longo de uma linha de 100 μ m com passo de 2 μ m exibido em 3D, (d) espectros Raman obtidos a partir do mapeamento de linha mostrado na Figura 43 (c); (e) imagem de MEV-FEG registrada com ampliação de 5000X, (f) esquema que representa a distribuição dos agregados de FePc no filme LbL - os agregados de FePc presentes na solução de clorofórmio são adsorvidos nas camadas de PAH pela interação com os grupos NH₂..... 109
- Figura 44: imagens de MEV-FEG obtidas para filmes LbL contendo 10 tricamadas de PAH/FePc/AgNPs com ampliações de (a) 5.000X (escala = 20 μ m) e (b) 50.000X (escala = 2 μ m). (c) Zoom da imagem de MEV-FEG mostrada em (b), (d) tridimensional da imagem de MEV-FEG mostrada em (b). 111
- Figura 45: espectros de FTIR no modo de transmissão para a FePc em pastilha de KBr e filme LbL PAH/FePc contendo 12 bicamadas. Detalhes: (A) zoom na região de baixa frequência (B) organização molecular preferencial das moléculas de FePc no filme LbL de PAH/FePc. 112
- Figura 46: isotermas Π -A para filmes de Langmuir (a) PTCD-COOH, (b) PTCD-NH₂ e (c) FePc a 23 C com água ultrapura como subfase..... 115
- Figura 47: espectros de absorção no UV-Vis para os filmes LB de (a) PTCD-COOH, (b) PTCD-NH₂ e (c) FePc de 1 até 10 camadas depositadas em substrato de quartzo. As linhas tracejadas correspondem aos espectros de absorção no UV-Vis das respectivas soluções. ... 118
- Figura 48: espectros de fluorescência obtidos do pó e filme LB contendo 11 camadas sobre quartzo (a) e (c); e da monocamada LB sobre vidro e AgNPs (b) e (d) para PTCD-COOH e PTCD-NH₂. Espectros RRS do pó e filme LB contendo 11 camadas (e) e da monocamada LB sobre vidro e sobre AgNPs (f) para a FePc. Excitação em 633 nm..... 120
- Figura 49: espectros FTIR dos filmes LB contendo 20 camadas e filmes PVD, depositados em ZnSe para (a) PTCD-COOH, (b) PTCD-NH₂ e (c) FePc. 122
- Figura 50: ilustração da orientação molecular preferencial encontrada através de medidas de FTIR para as moléculas de (a) PTCD-COOH, (b) PTCD-NH₂ e (c) FePc, nos filmes LB. ... 124
- Figura 51: imagens de micro-BAM, microscopia óptica contendo a linha mapeada (100 μ m), mapeamento micro-Raman de linha em 3D e AFM para os filmes de Langmuir e LB contendo 11 e 5 camadas respectivamente de (a) PTCD-COOH, (b) PTCD-NH₂ e (c) FePc. 126
- Figura 52: resposta elétrica (a) dos IDEs não recobertos e (b) de um IDE não recoberto e dos IDEs recobertos com filmes, imersos em água ultrapura 128
- Figura 53: ilustração do modelo de dupla camada proposto por Bockris-Devanathan-Muller..... 130
- Figura 54: respostas elétricas em água ultrapura e em soluções de dopamina com concentrações de 1x10⁻⁷, 5x10⁻⁷ e 1x10⁻⁶ mol/L para todas as unidades sensoriais, a constar: (a) IDE não recoberto, (b) filme PVD 10 nm de FePc, (c) filme PVD 10 nm de PTCD-COOH, (d) filme PVD 10 nm de PTCD-NH₂, (e) filme co-PVD 6 nm de FePc, (f) filme co-PVD 6 nm de PTCD-COOH, e (g) filme co-PVD 6 nm de PTCD-NH₂. 133
- Figura 55: curvas de Rd em função da concentração de dopamina para todas as unidades sensoriais, a constar: (a) IDE não recoberto, (b) filme PVD 10 nm de FePc, (c) filme PVD

Lista de figuras

10 nm de PTCD-COOH, (d) filme PVD 10 nm de PTCD-NH ₂ , (e) filme co-PVD 6 nm de FePc, (f) filme co-PVD 6 nm de PTCD-COOH, e (g) filme co-PVD 6 nm de PTCD-NH ₂ ..	135
Figura 56: respostas elétricas em soluções de dopamina com concentrações de 1×10^{-9} , 1×10^{-8} , 1×10^{-7} , 5×10^{-7} e 1×10^{-6} mol/L para as unidades sensoriais (a) IDE não recoberto e (c) 5 bicamadas LbL PAH/FePc. As figuras (b) e (d) mostram as curvas de Rt em função da concentração de dopamina para as unidades sensoriais IDE não recoberto e LbL PAH/FePc, respectivamente.....	137
Figura 57: respostas elétricas em soluções de dopamina com concentrações de 1×10^{-9} , 3×10^{-9} , 6×10^{-9} , 1×10^{-8} , 3×10^{-8} , 6×10^{-8} , 1×10^{-7} , 5×10^{-7} e 1×10^{-6} mol/L para todas as unidades sensoriais, a constar: (a) IDE não recoberto, (b) filme 5 camadas LB de FePc, (c) filme 5 camadas LB de PTCD-COOH e (d) filme 5 camadas LB de PTCD-NH ₂	139
Figura 58: curvas de Rt em função da concentração de dopamina para todas as unidades sensoriais, a constar: a) IDE não recoberto, (b) filme 5 camadas LB de FePc, (c) filme 5 camadas LB de PTCD-COOH e (d) filme 5 camadas LB de PTCD-NH ₂	141
Figura 59: espectros de espalhamento Raman da dopamina na forma de pó e em solução aquosa 1 mol/L.	143
Figura 60: espectros SERS em coloide de AgNPs da dopamina com concentrações de 1×10^{-7} , 1×10^{-6} e 1×10^{-5} mol/L.	145
Figura 61: espectros de espalhamento Raman e SERS das soluções da dopamina em água ultrapura (1 mol/L) e em coloides de AgNPs (1×10^{-7} mol/L).....	146
Figura 62: conformação mais estável da molécula de dopamina sobre a superfície de Ag, obtida por cálculos de mecânica molecular. Os átomos de C, H, O e N são representados pelas cores azul celeste, branco, vermelho e azul.....	148
Figura 63: isoterma Π -A dos filmes de Langmuir de FePc sobre subphase de água ultrapura e de soluções de dopamina com concentrações de 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} mol/L.....	149
Figura 64: espectro SERRS da monocamada LB de FePc com e sem dopamina na subfase. À esquerda, espectros com escalas individuais e normalizadas e à direita na mesma escala.	150

Lista de acrônimos e siglas

AFM	microscopia de força atômica
AgNPs	nanopartículas de prata
co-PVD	coevaporação térmica em vácuo (metal-orgânico)
FePc	ftalocianina de ferro
FeTsPc	ftalocianina tetrassulfonada de ferro
IDE	eletrodo interdigitado (do inglês <i>interdigitated electrode</i>)
FTIR	absorção no infravermelho com transformada de Fourier
LB	Langmuir-Blodgett
LbL	camada por camada (do inglês <i>Layer-by-Layer</i>)
MEV-FEG	microscopia eletrônica de varredura com emissão de elétrons por efeito de campo
MO	microscopia óptica
PAH	polialilamina hidroclorada
PTCDs	derivados de perileno tetracarboxílico diimido
PTCD-COOH	perileno bis (2-carboxietilimido)
PTCD-NH₂	perileno (n-butylimidoetilenamina)
PVD	evaporação térmica em vácuo (do inglês <i>Physical Vapor Deposition</i>)
RRS	espalhamento Raman ressonante
SEF	fluorescência amplificada em superfície
SERS	espalhamento Raman amplificado em superfície
SERRS	espalhamento Raman ressonante amplificado em superfície
UV-Vis	ultravioleta-visível
II-A	pressão de superfície por área molecular média

Sumário

Capítulo I – Introdução.....	18
1.1 Motivação e objetivos	18
1.2 Semicondutores orgânicos: perilenos e ftalocianinas	19
1.3 Filmes PVD	21
1.4 Filmes LbL	24
1.5 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)	26
1.6 SERS	30
1.7 Sensores.....	32
Capítulo II – Conceitos teóricos	35
2.1 Espectroscopia molecular	35
2.1.1 Espectroscopia de absorção no UV-Vis	36
2.1.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho	38
2.1.3 Espalhamento Raman.....	39
2.1.4 SERS	41
2.1.5 Fluorescência e SEF.....	46
2.2 Espectroscopia de impedância.....	50
Capítulo III – Materiais e métodos	56
3.1 Fabricação dos filmes PVD	56
3.2 Fabricação dos filmes LbL	58
3.3 Fabricação dos filmes de Langmuir e LB	60
3.4 Análises de SERS em solução	61
3.5 Caracterização dos filmes.....	62
Capítulo IV – Filmes	65
4.1 Filmes PVD	65
4.1.1 Crescimento dos filmes PVD – UV-Vis	65
4.1.2 espalhamento Raman e SERS	69
4.1.3 Organização molecular – FTIR	76
4.1.4 Morfologia – mapeamento micro-Raman AFM e MEV-FEG	81
4.2 Nanoestruturas de metal – semicondutor orgânico para SERS	86
4.2.1 Absorção no UV-Vis.....	86
4.2.2 Morfologia - micro-Raman	88
4.2.3 Morfologia - MEV-FEG	90
4.2.4 espalhamento Raman e SERRS	91
4.3 FePc em meio não aquoso formando filmes LbL.....	96
4.3.1 Crescimento dos filmes LbL - UV-Vis	96
4.3.2 Mecanismo de crescimento dos filmes LbL - SERS e SERRS	101

Sumário

4.3.3 Morfologia - micro-Raman e MEV-FEG.....	108
4.3.4 Organização molecular - FTIR.....	112
4.4 Filmes de LB	115
4.4.1 Filmes de Langmuir	115
4.4.2 Crescimento dos filmes LB – UV-Vis	117
4.4.3 Fluorescência, SEF, RRS e SERRS.....	119
4.4.4 Organização molecular – FTIR	122
4.4.5 Morfologia – micro-BAM, mapeamento Raman e AFM	124
Capítulo V - Sensores.....	128
5.1 Sensores de dopamina via espectroscopia de impedância	128
5.1.1 Filmes PVD	128
5.2 Filmes LbL	136
7.3 Filmes LB.....	138
5.2 Espectroscopia SERS.....	142
5.2.1 SERS – detecção de dopamina.....	142
5.2.2 SERS – interação dopamina e FePc.....	149
Capítulo VI – Conclusões/Conclusions.....	153
6.1 Conclusões.....	153
6.1.1 Filmes PVD de PTCs e ftalocianina	153
6.1.2 Nanoestruturas de metal–semicondutor orgânico para SERS.....	153
6.1.3 FePc em meio não aquoso formando filmes LbL: mecanismo de crescimento e arquitetura molecular.....	154
6.1.4 Filmes de Langmuir e LB de PTCs e ftalocianina	154
6.1.5 Sensores de dopamina via espectroscopia de impedância	155
6.1.6 Sensores de dopamina via SERS	157
6.2 Conclusions	157
6.2.1 PVD films of PTCs and phthalocyanine	157
6.2.2 Metal-organic semiconductor nanostructures for SERS.....	158
6.2.3 FePc in a non-aqueous media forming LbL film: growth mechanism and molecular architecture.....	158
6.2.4 Langmuir and LB films of PTCs and phthalocyanine	159
6.2.5 Dopamine sensors via impedance spectroscopy.....	160
6.2.6 Dopamine sensors by SERS	161

Apresentação

Esta tese de doutorado apresenta os resultados obtidos no período de agosto de 2008 a outubro de 2012. O trabalho foi realizado em sua maioria nos laboratórios do Departamento de Física, Química e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNESP, campus de Presidente Prudente, inicialmente sob orientação do Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino e posteriormente sob orientação da Prof^a. Dr^a. Clarissa de Almeida Olivati com financiamento da FAPESP. Um estágio de doutorado sanduíche financiado pela CAPES foi desenvolvido durante um ano no Departamento de Química Inorgânica da Escola Técnica Superior de Engenheiros Industriais da Universidade de Valladolid (UVa), na Espanha, sob orientação da Prof^a. Dr^a. María Luz Rodríguez Méndez. Tendo em vista a contribuição de tal período neste trabalho, foi aprovada a Convenção de Cotutela da tese entre as universidades, brasileira e espanhola.

A tese está dividida em seis capítulos que serão brevemente descritos a seguir. No Capítulo I são abordados as motivações e os objetivos do trabalho, além de introdução aos principais tópicos estudados contendo revisão da literatura para cada um deles, a citar: semicondutores orgânicos: perilenos e ftalocianinas; filmes via evaporação térmica em vácuo (PVD); filmes Layer-by-Layer (LbL); filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB); espalhamento Raman amplificado em superfície (SERS) e sensores. O capítulo II traz um resumo dos principais conceitos teóricos relevantes aos estudos contidos nesta tese. No capítulo III são descritos os principais procedimentos e técnicas experimentais utilizados. Nos capítulos seguintes seguem os resultados e discussão.

O Capítulo IV, que trata da fabricação e caracterização dos filmes, foi subdividido em seções. Na primeira seção é reportada a fabricação e a caracterização estrutural dos filmes de semicondutores orgânicos obtidos pela técnica PVD dos dois derivados de perileno (PTCDs), o perileno bis (2-carboxietilimido) (PTCD-COOH) e o perileno (n-butylimidoetilenamina)

(PTCD-NH₂) e da ftalocianina metálica, a ftalocianina de ferro (FePc). Na segunda seção é reportada a fabricação e caracterização estrutural de filmes híbridos de metal (Ag) – semicondutor orgânico (PTCD-COOH, PTCD-NH₂ e FePc) na forma de filmes coevaporados (co-PVD) usando a técnica PVD. Na terceira seção uma metodologia alternativa para produzir filmes LbL contendo FePc em meio não aquoso (clorofórmio) é abordada. A quarta seção traz os resultados obtidos para os filmes de Langmuir e LB dos três materiais, PTCD-COOH, PTCD-NH₂ e FePc. As técnicas de caracterização utilizadas foram as espectroscopias de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis), espalhamento Raman, espalhamento Raman ressonante (RRS), SERS, espalhamento Raman ressonante amplificado em superfície (SERRS) e absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e as microscopias óptica (MO), de força atômica (AFM) e eletrônica de varredura com emissão de elétrons por efeito de campo (MEV-FEG).

O capítulo V mostra os resultados de sensores de dopamina, utilizando as técnicas de espectroscopia de impedância (primeira seção) e SERS (segunda seção). Os estudos de SERS, na segunda seção do capítulo V, foram utilizados também para estudar a interação FePc-dopamina. No capítulo VI são destacadas as principais conclusões do trabalho.

Capítulo 1 - Introdução

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Motivação e objetivos

A motivação para os estudos contidos nesta tese vem da grande sensibilidade encontrada para sensores do tipo língua eletrônica via espectroscopia de impedância que ainda não é completamente compreendida. A língua eletrônica é formada por um conjunto de unidades sensoriais que são utilizadas na detecção de analitos de interesse. Cada unidade sensorial é formada por um eletrodo recoberto com um material quimiossensível na forma de filme fino. Os diferentes materiais quimiossensíveis utilizados nas unidades sensoriais que formam uma língua eletrônica proporcionam diferentes características, o que contribui para a seletividade global do conjunto. A sensibilidade proporcionada por esses sensores permite detectar concentrações de analitos da ordem de $\mu\text{mol/L}$ a pmol/L .

Neste trabalho são estudados os filmes finos, com nanômetros de espessura, que formam os elementos transdutores de sinal nas unidades sensoriais. O objetivo é investigar como diferentes arquiteturas moleculares induzidas nos filmes finos através de diferentes técnicas de fabricação influenciam no desempenho destes sensores quando tais filmes são os elementos transdutores de sinal. O conceito de arquitetura molecular neste contexto abrange informações do crescimento, morfologia, organização e cristalinidade dos filmes. Neste estudo, a técnica de SERS é indicada como principal ferramenta de investigação, uma vez que ela proporciona a obtenção de informações estruturais do filme, e das interfaces do filme com as soluções contendo os analitos de interesse. Outras técnicas de caracterização utilizadas, como UV-Vis, FTIR e microscopias proporcionam importantes informações da arquitetura molecular dos filmes finos que compõe os sensores.

O analito alvo escolhido para as análises sensoriais foi a dopamina, um importante neurotransmissor que está associado aos mecanismos de recompensa do cérebro. Alterações

nos níveis de dopamina no cérebro estão relacionadas a várias doenças e disfunções, como esquizofrenia e mal de Parkinson.¹ A dopamina é também utilizada como fármaco.

1.2 Semicondutores orgânicos: perilenos e ftalocianinas

O interesse na pesquisa básica e tecnológica de semicondutores orgânicos vem de seu potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos e bio-eletrônicos, considerando baixo custo, fácil processamento e compatibilidade com substratos flexíveis e grandes áreas. Entre os semicondutores orgânicos destacamos as ftalocianinas e os perilenos. A ftalocianina foi descoberta em 1907,² mas foi sintetizada, caracterizada e teve sua estrutura química determinada apenas em 1934 por Linstead e coautores.^{3,4} As ftalocianinas são formadas por quatro unidades isoindol conectadas umas às outras por átomos de nitrogênio e têm como características gerais uma estrutura molecular plana, centro-simétrica de fórmula geral $C_{32}H_{16}N_8$ e exibem várias formas polimórficas.⁵ São de difícil solubilidade em solventes orgânicos convencionais, mas esta propriedade pode ser melhorada introduzindo-se grupos funcionais ao macrociclo, como é o caso das ftalocianinas tetrassulfonadas, que são solúveis em água.⁵ A substituição de átomos de hidrogênio por um átomo central metálico conduz a formação de complexos de ftalocianinas metálicas (MPcs). Vale mencionar que as ftalocianinas metálicas são denominadas compostos de coordenação, mas são também incluídas na classe de materiais orgânicos, principalmente na área de dispositivos.

Entre as diversas características das MPcs, a alta estabilidade térmica e química são destacadas. Além disso, a estrutura eletrônica altamente conjugada com 18 elétrons π que absorvem na região do visível, combinada com propriedades como eletroatividade, semicondutividade, fotocondutividade, atividade fotoquímica, eletrocromismo, luminescência, óptica não-linear e armazenamento óptico garante a essa classe de moléculas grande potencialidade para diversas aplicações.^{6,7,8,9,10,11,12,13} Particularmente importante é a

possibilidade de formação de filmes finos de ftalocianinas através de diferentes técnicas, já que muitos dispositivos orgânicos utilizam o elemento transdutor na forma de filmes finos. As técnicas que podem ser citadas são: LbL,^{14,15} deposição física de vapor, quer por evaporação térmica,^{16,17} ou *sputtering*,¹⁸ e ainda LB,^{19,20} eletrodeposição,²¹ *spin-coating*²² e *casting*.²³ Promissoras aplicações tecnológicas têm sido sugeridas para ftalocianinas na forma de filmes finos em diodos emissores de luz,²⁴ transistores,²⁵ células solares,¹⁴ cristais líquidos,²⁶ células combustíveis²⁷ e sensores.^{28,29}

Os perilenos também se destacam dentre os semicondutores orgânicos, pelas suas propriedades ópticas, elétricas e estabilidades química e térmica. Além disso, os perilenos podem ter tais propriedades alteradas através de modificações controladas da estrutura molecular da molécula.^{30,31} Na prática, tais materiais são utilizados em dispositivos na forma de filmes finos, para os quais os grupos laterais ao cromóforo do perileno desempenham um importante papel. Esses grupos laterais podem influenciar na organização molecular e nas propriedades físicas e químicas (transporte de carga (elétrons e lacunas)) dos dispositivos a base destes filmes finos.³⁰ Complementarmente, moléculas orgânicas planares, como é o caso dos perilenos, e que apresentem uma forte interação do tipo π - π têm se mostrado um modelo adequado no estudo das propriedades ópticas e elétricas de filmes finos.³² Particularmente relevante para aplicações no caso deste trabalho é sua possibilidade de formar filmes, tanto LB,³³ como PVD.³⁴ Os perilenos têm sido utilizados com sucesso na área de ótica não-linear,^{35,36} detecção de uma única molécula via espalhamento Raman^{37,38} e sensores via impedância, seja na distinção de diferentes paladares,³⁹ seja na detecção de metais pesados.^{40,41,42} Atualmente, perilenos têm sido aplicados também como sensores de Hg^{+2} e Na^+ por meio de medidas de fluorescência.^{43,44}

A Figura 1 mostra as estruturas moleculares de uma MPC e de um perileno sem substituintes.

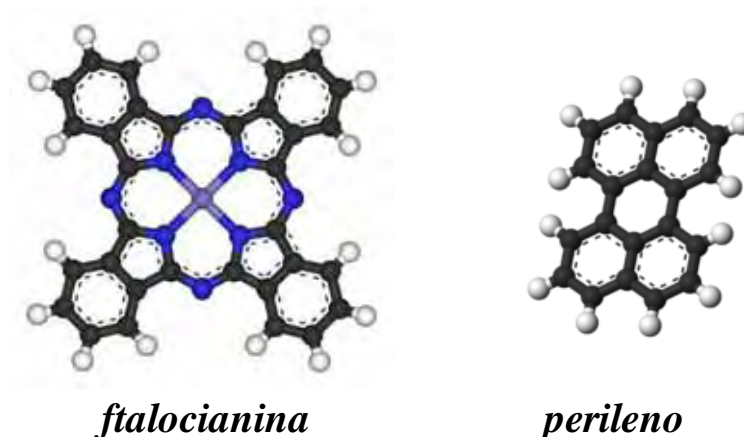


Figura 1: estruturas moleculares de uma MPC e de um perileno.

1.3 Filmes PVD

A tecnologia de filmes finos tem atraído muito interesse como uma ferramenta para o processamento de materiais em estado sólido, incluindo metais, compostos orgânicos, polímeros e mais recentemente materiais biológicos. Existem várias opções de processamento de materiais na forma de filmes finos, evaporação térmica,⁴⁵ *sputtering*,⁴⁶ Langmuir e LB,⁴⁷ *spin-coating* e *dip-coating*,⁴⁸ LbL⁴⁹ entre outras. A escolha da técnica a ser utilizada é baseada nas características do material a ser processado, além da aplicação final desejada. Em especial, a técnica de PVD é muito utilizada principalmente em pesquisa e desenvolvimento de semicondutores, metais e cerâmicas avançadas. Esta técnica pode ser utilizada para materiais altamente insolúveis em solventes orgânicos e produz filmes de boa qualidade em termos morfológicos.

O primeiro relato de deposição térmica de vapor foi feito por Faraday em 1857 quando investigava as relações experimentais da luz com depósitos finos de Au e outros metais sobre um bulbo.⁵⁰ A partir deste estudo, a fabricação e caracterização de filmes PVD de diversos materiais foram desenvolvidas. Em 1917 e 1918 Reinders e Hamburger reportaram estudos de microscopia de filmes obtidos por evaporação térmica em vácuo de sais e metais.^{51,52} No que se refere aos materiais orgânicos, os primeiros trabalhos parecem surgir quando as

ftalocianinas foram pela primeira vez sintetizadas por Linstead, em 1934.³ Naquele ano, uma série de trabalhos liderados por ele abordando a síntese de diferentes derivativos metálicos de ftalocianinas, investigações do peso molecular, da estrutura e purificação destas moléculas por sublimação em vácuo foram publicados.

A partir do estudo de purificação da ftalocianina de Cu reportado por Dent e Linstead em 1934,⁴ onde os autores citam que “*O sublimado é maravilhosamente cristalino e analiticamente puro*”, os primeiros filmes evaporados foram obtidos. O termo *filme* foi utilizado em 1952 por Karasek e Delsius⁵³ para se referir ao sublimado de Linstead em seu trabalho que aborda observações sobre as modificações polimórficas cristalinas das ftalocianinas quando submetidas a tal processo. White reportou a fabricação de filmes finos poliméricos utilizando o método de evaporação a vácuo de polietileno e sua análise morfológica utilizando microscopia eletrônica em 1965.⁵⁴ Em 1968 o mesmo autor reportou a degradação térmica do polietileno e politetrafluoretileno durante o processo de evaporação térmica através de análises de espectroscopia de massa. Ácidos graxos também puderam ser depositados na forma de filmes finos evaporados em vácuo e foram reportados em 1971 por Baker.⁵⁵

Uma vez estabelecida a tecnologia de fabricação de filmes PVD, vários trabalhos utilizando a técnica para aperfeiçoar a fabricação para diferentes materiais e desenvolver dispositivos, principalmente ópticos e elétricos como FETs,⁵⁶ transistores⁵⁷ e sensores⁵⁸ entre outros foram reportados. Neste contexto, um dos trabalhos mais importantes para a área de eletrônica orgânica foi o de Tang em 1986.⁵⁹ Tang reportou a fabricação de uma célula fotovoltaica orgânica com alta eficiência para a época (1%) utilizando duas camadas de filme PVD, uma de ftalocianina e outra de perileno. Este trabalho possui mais de 1880 citações.⁶⁰

Os processos de deposição física de vapor são processos nos quais o material é vaporizado a partir de uma fonte sólida (ou líquida). Na forma de átomos ou moléculas esse

vapor é transportado através de vácuo ou gás em baixa pressão (ou plasma) até o substrato, onde é condensado.⁴⁵ Normalmente a técnica de PVD é usada para depositar filmes de materiais termicamente estáveis, com espessura de alguns nanômetros até centenas de nanômetros. Contudo, ela pode ser utilizada para produzir multicamadas e outras estruturas como as coevaporadas orgânico-orgânico⁶¹ ou orgânico-inorgânico.⁶² Os substratos podem ter forma e tamanhos variados e ainda podem ser flexíveis. Geralmente a deposição é feita em uma atmosfera com pressão de 10^{-5} a 10^{-10} Torr. Técnicas comuns de aquecimento para evaporação/sublimação com finalidade de formação de filmes PVD incluem aquecimento resistivo, aquecimento indutivo por radiofrequência e feixes de elétrons de alta e baixa energia.⁴⁵ Alguns fatores podem afetar as propriedades do filme fabricado usando a técnica PVD. Dentre eles se pode citar: i) condições da superfície do substrato como limpeza e tratamentos químicos; ii) geometria do sistema de deposição e detalhes do processo de deposição como ângulo de incidência do fluxo, temperatura do substrato, taxa de deposição; iii) processamentos pós-deposição e reações químicas da superfície do filme com o meio ou ainda tratamentos da superfície do filme.^{45,63} A Figura 2 ilustra o processo de fabricação dos filmes PVD: o pó do material de interesse é colocado num cadinho por onde circulará uma corrente elétrica “i” e o substrato que recebe o filme é posicionado acima do cadinho, ao lado da balança de cristal de quartzo (medidor de espessura).

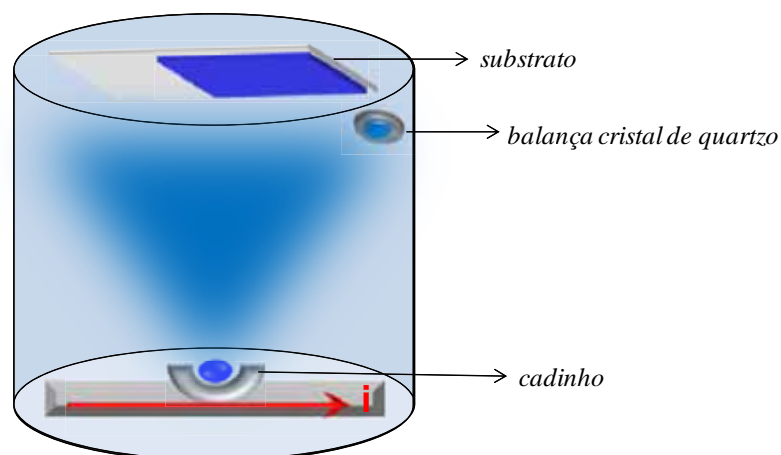


Figura 2: ilustração do processo de fabricação de filmes PVD

1.4 Filmes LbL

O método de preparação de filmes com camadas alternadas foi inicialmente proposto por Iler⁶⁴ em 1966 usando partículas coloidais carregadas positiva e negativamente. Duas décadas depois, Netzer e Sagiv⁶⁵ desenvolveram uma abordagem para construir multicamadas com base na auto-associação e auto-organização através de interações químicas, geralmente por ligações covalentes. No início de 1990, Decher⁶⁶ e coautores relataram a preparação de filmes multicamadas através do processo de auto-montagem com a adsorção alternada de polieletrólitos aniônicos e catiônicos em superfícies carregadas. Este conceito foi expandido no grupo de Rubner por Ferreira e coautores⁶⁷ para poliíons conjugados e por Cheung⁶⁸ e coautores para polímeros condutores. Denominada de diferentes maneiras como automontagem (*self-assembly*), camada por camada ou *layer-by-layer* (LbL), a técnica é aplicada para uma ampla gama de sistemas, incluindo diferentes classes de materiais.^{69,70,71,72}

Muitos estudos básicos sobre a otimização do processo de fabricação dos filmes LbL tem sido publicados. Por exemplo, a influência do pH⁷³, força iônica e temperatura⁷⁴ das soluções nas propriedades ópticas e morfológicas do filme têm sido estudadas. Os filmes produzidos têm sido utilizados para diferentes aplicações, como células combustível,⁷⁵ OLEDs,⁷⁶ e células fotovoltaicas.⁷⁷ Contudo, trabalhos estudando a aplicação destes filmes como sensores^{78,79,80} e biossensores^{81,82,83} são maioria. No caso dos biossensores, biomoléculas como enzimas ou DNA são adsorvidos nos filmes para gerar especificidade. Dentre os biossensores reportados podem ser citados os sensores para glicose,⁸³ uréia,⁸⁴ colesterol,⁸² catecol⁸¹ que utilizam enzimas no reconhecimento molecular. Outra classe de biossensores é a que utiliza reconhecimento molecular baseado em sistemas específicos antígeno/anticorpo como, por exemplo, os sensores desenvolvidos para discriminar falsos positivos da doença de Chagas e leishmaniose.⁸⁵

O procedimento básico para a fabricação de filmes LbL a partir de soluções de polieletrólitos pode ser descrito, como a seguir. Um substrato sólido é imerso em uma solução catiônica e assim se forma uma primeira camada de policação adsorvido ao substrato. O substrato é então imerso em água ultrapura para limpeza, ou seja, remoção de material não adsorvido ao substrato. Em seguida, o substrato é imerso em uma solução aniônica e então uma camada de poliânion é adsorvida sobre a camada de policação. A primeira bicamada é então obtida. O processo de limpeza em água ultrapura é realizado novamente. A repetição deste processo de quatro etapas dá origem aos filmes LbL com múltiplas bicamadas. A Figura 3 ilustra o procedimento básico do crescimento de filmes LbL, como descrito anteriormente. Vários parâmetros podem ser otimizados neste processo de fabricação ou crescimento dos filmes LbL como por exemplo tempo de imersão, concentração das soluções, força iônica, pH, presença ou ausência de secagem entre as etapas, entre outros.

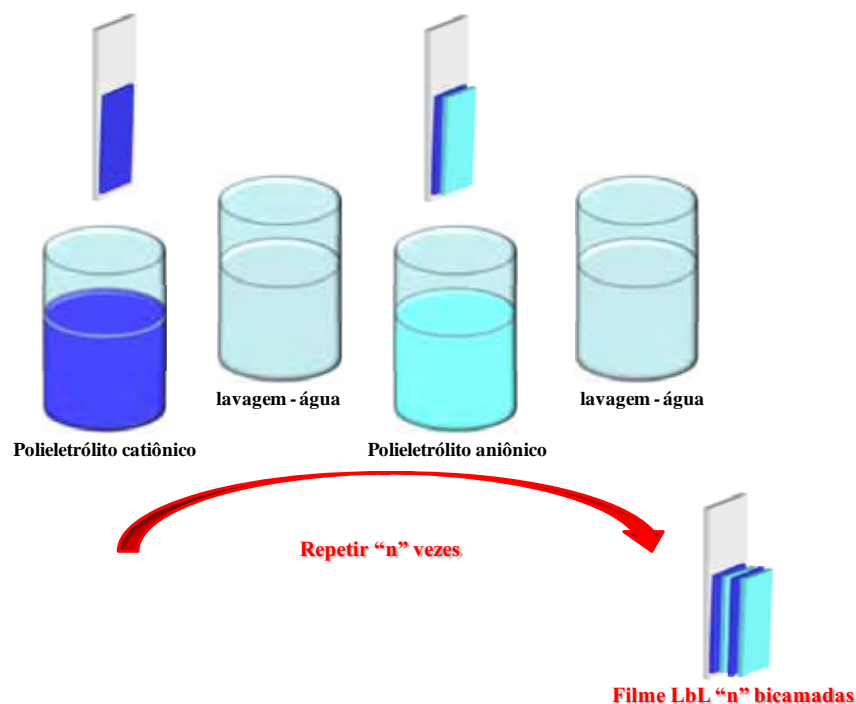


Figura 3: ilustração do processo de crescimento de um filme LbL.

A grande maioria desses filmes LbL é baseada em interações eletrostáticas envolvendo espécies iônicas em meio aquoso, o que implica em algumas restrições no que se refere aos materiais que podem ser estudados. Este é o caso de ftalocianinas, para o qual a técnica LbL é basicamente aplicada a moléculas funcionalizados que são solúveis em meios aquosos. Apesar de todas as MPcs disponíveis, por exemplo, as mais comumente encontradas formando filmes LbL são as substituídas: FePc,^{15,86, 87,88} NiPc,^{72,88,89} CuPc,^{14,90,91} e CoPc.⁹² Mais recentemente, Yang e coautores⁹³ relataram o uso da técnica LbL para produzir filmes de tetraaminoftalocianina de cobalto (CoTAPc) catiônica e tungstofosfato (P_2W_{18}) aniônico em meio de dimetilformamida.

1.5 Filmes de Langmuir e LB

A formação de um filme de Langmuir pode ser descrita como o espalhamento de um material insolúvel em água em uma interface gás-líquido, ou especificamente ar-água. Esse material espalhado forma uma película sobre a água que altera sua tensão superficial. A primeira observação deste fenômeno foi feita por Benjamim Franklin em 1773. No século XIX, Agnes Pockles também estudou a influência de impurezas na tensão de superfície da água.⁹⁴ Somente no século XX o sistema formado por um filme na superfície da água foi estudado sistematicamente por Irving Langmuir. No trabalho de Langmuir publicado em 1917⁹⁵ ele faz uma longa consideração sobre as forças químicas e físicas atuando sobre sólidos e líquidos, a relação entre os sólidos e os líquidos e os filmes de óleo em água.

Neste artigo Langmuir aborda as questões do espalhamento das moléculas de óleo sobre a superfície da água, além da orientação dessas sobre a água, estudos de tensão de superfície para diversos ácidos graxos alterando parâmetros como temperatura, pH e sais na subfase aquosa. Ainda neste artigo, Langmuir mostra o primeiro aparato experimental para estudos de filme de Langmuir com uma balança que mede a diferença e não a magnitude da tensão

superficial da água, como outros métodos adotados na época. Langmuir propõe também a espessura dos filmes monomoleculares formados. Por estes estudos Irving Langmuir foi agraciado com o prêmio Nobel de química em 1932. Em 1934 e 1935 a assistente de Langmuir, Katharine Blodgett, publicou dois trabalhos onde ela reporta um passo à frente nos estudos de filmes sobre a superfície da água. Nestes artigos ela relata o método que desenvolveu para depositar filmes de Langmuir sobre superfícies sólidas na forma de mono ou multicamadas.^{96,97} Dessa forma surgiram os filmes Langmuir-Blodgett (LB), assim chamados em homenagem a ambos os pesquisadores.

A partir desses estudos e com a evolução da técnica muitos trabalhos centrados em filmes de Langmuir e LB foram e continuam sendo desenvolvidos. No caso dos filmes de Langmuir, outras classes de moléculas, que não ácidos graxos, foram testadas e mostraram comportamento adequado para tais estudos. Hoje, sabe-se que os filmes de Langmuir podem ser estudados para corantes,⁹⁸ complexos organometálicos,⁹⁹ polímeros,¹⁰⁰ biomoléculas¹⁰¹ e ainda híbridos cerâmicos,^{102,103} entre outros. Um ramo muito interessante e específico de pesquisa é o estudo da interação entre moléculas de interesse,¹⁰⁴ inclusive biomoléculas,¹⁰¹ através de filmes de Langmuir. Isso pode ser feito de duas maneiras: i) coespalhamento na interface ar/água de dois materiais insolúveis em água, ii) dissolução do material solúvel em água na subfase e espalhamento do material insolúvel em água na interface ar/água.

A deposição dos filmes de Langmuir dá origem aos filmes LB, que podem ser obtidos com eficiente controle de espessura, organização e estruturação molecular.^{47,97,105} O controle das arquiteturas moleculares oferecido por meio da técnica LB possibilitou avanços em estudos experimentais onde o controle de espessura na ordem de monocamadas eram necessários. Além disso, a técnica permitiu também o desenvolvimento de protótipos de dispositivos orgânicos onde a sinergia pode ser alcançada através da combinação de materiais distintos, inclusive híbridos orgânico-inorgânicos.^{106,107,108} O estudo da dependência da

amplificação Raman no efeito SERS com a distância entre molécula alvo e AgNPs é um exemplo. Para isso, Kovacs e coautores utilizaram camadas LB espaçadoras para calcular a dependência de SERS com distâncias nanométricas.¹⁰⁹ O efeito da organização molecular obtida em filmes LB de azocorantes sobre suas propriedades ópticas foi investigado por Mendonça e coautores.¹¹⁰ Outro exemplo é a melhora no desempenho de materiais usados como camada emissiva em PLEDs na forma de filmes LB reportada por Olivati e coautores.¹¹¹

A formação dos filmes de Langmuir se dá basicamente quando uma solução é espalhada sobre a subfase de água ultrapura (18,2 MΩ cm) e, após a evaporação do solvente, as moléculas são comprimidas formando uma monocamada. O sistema experimental utilizado na fabricação destes filmes finos é conhecido como cuba de Langmuir. Esse aparato é constituído basicamente por uma cuba de teflon onde é colocada a subfase líquida ultrapura, duas barreiras móveis para a compressão do filme com velocidade controlada, um sensor de Wilhelm para determinar a pressão de superfície e um braço mecânico empregado na transferência do filme de Langmuir para um substrato sólido. A caracterização dos filmes de Langmuir é realizada na forma de isotermas de pressão de superfície vs área molecular média (isotermas Π-A). Tal isoterma revela informações quanto à estruturação da monocamada, bem como transições de fase relacionadas às reorientações moleculares durante a compressão. A pressão de superfície representa a variação na tensão superficial da água ultrapura pela presença da monocamada seguindo a equação abaixo:⁴⁷

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (\text{equação 1})$$

onde, γ_0 : tensão superficial da água ultrapura e γ : tensão superficial da água ultrapura + monocamada.

Quando um gás é submetido a um aumento de pressão ele eventualmente condensa, primeiro para um líquido e depois para um sólido. A cada fase a molécula de gás exibe menor

compressibilidade e muda sua ordenação. Similarmente, os filmes de Langmuir exibem diferentes fases baseadas na aplicação de pressão. Uma maneira de pensar o efeito da pressão é que a aplicação de pressão efetivamente muda a área disponível para cada molécula. Os efeitos da pressão aplicada nos filmes de Langmuir são ilustrados na Figura 4. Quando a área por molécula é grande, uma fase desordenada chamada fase gasosa é formada. A fase é chamada gasosa em analogia a um gás, que não possui ordem de pequeno ou longo alcance e onde pouca interação existe entre as moléculas. Assim que a área é diminuída a transição de fase ocorre para a fase líquida. Líquidos são menos compressíveis do que gases e exibem ordem em pequeno alcance. No caso de ácidos graxos nessa fase fluídica as cadeias não estão rígidas e contribuem para a desordem do filme. Um novo decréscimo na área comprime o filme para uma fase sólida. Nesta fase as moléculas apresentam um maior grau de ordenamento e no caso dos ácidos graxos as moléculas estão organizadas com a cabeça hidrofílica voltada para a interface ar-água e a cauda hidrofóbica rígida posicionada a 90° em relação à interface ar-água. A área limite que pode ser ocupada por uma molécula que não pode ser mais comprimida é chamada área extrapolada. A área extrapolada pode ser obtida traçando uma linha na região da fase sólida extrapolada ao eixo $x=0$, como indicado na Figura 4.⁴⁷

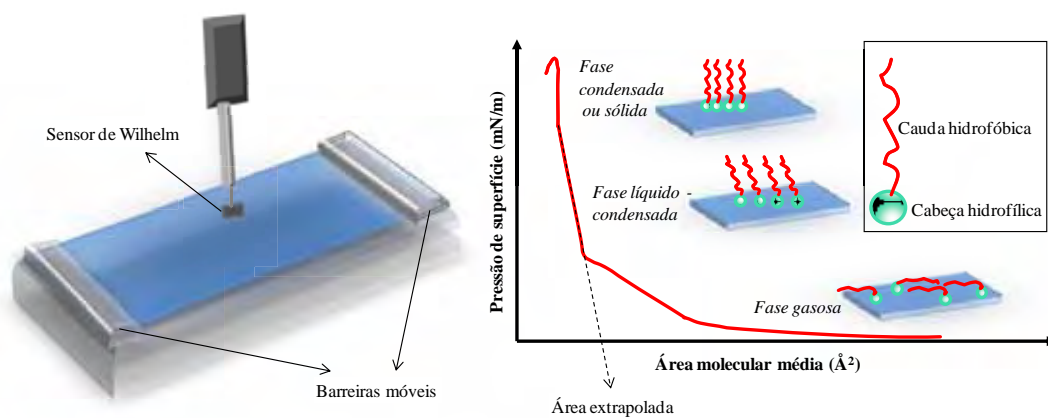


Figura 4: ilustração da cuba de Langmuir e isoterma esquemática mostrando as três fases de compressão até a formação do filme de Langmuir.

O filme LB é fabricado pela transferência dos filmes de Langmuir na fase sólida para um substrato sólido.^{96,97} Pode-se obter, de acordo com a forma de deposição, três tipos de filmes LB, denominados filmes tipo X, Y ou Z. O tipo Y implica na deposição de camadas a cada imersão e a cada retirada do substrato. No tipo Z as camadas são depositadas somente nas retiradas do substrato, enquanto que no tipo X as camadas são depositadas somente nas imersões.⁴⁷

1.6 SERS

Sabe-se que a pequena seção de choque do espalhamento Raman é uma limitação para a aplicação desta técnica para filmes finos com espessuras que variam de monocamadas a nanômetros. No entanto, a deposição destes filmes finos em certas superfícies metálicas rugosas promove uma melhoria, ou amplificação do sinal Raman por um fator entre 10^3 e 10^7 , em média.^{112,113,114} Contando com esta amplificação, informações estruturais desses filmes finos podem então ser obtidas. Este efeito é chamado de SERS e foi primeiramente observado por Fleischmann e coautores trabalhando com eletrodos de Ag em 1973¹¹⁵ e 1974.¹¹⁶ No entanto, implicações importantes dessa conquista não foram reconhecidas até 1977. Foi quando dois grupos, Jeanmaire e Van Duyne¹¹⁷ e Albrecht e Creighton,¹¹⁸ relataram independentemente resultados experimentais indicando uma amplificação do sinal Raman de cerca de 4 a 6 ordens de magnitude para piridina em eletrodos de Ag.

Em 1979 Van Duyne¹¹⁹ fez uma revisão dos trabalhos deste período e vários estudos têm sido publicados sobre este fenômeno desde então. O mecanismo de amplificação pode ser atribuído a uma intensificação do campo eletromagnético associado com as ressonâncias de *plasmons* de superfície das partículas de metal. Neste caso o mecanismo é chamado de mecanismo eletromagnético.^{112,120,121,122} A amplificação depende basicamente da função dielétrica das partículas de metal na frequência de excitação, da constante dielétrica do meio

circundante que envolve a partícula de metal e da forma, tamanho e empacotamento das partículas de metal. Para a radiação no visível os metais nobres (Au, Ag e Cu) são aplicados. Em alguns casos é possível que ocorra algumas mudanças nas propriedades ópticas das espécies adsorvidas nas partículas de metal. Essas mudanças são atribuídas à interação da espécie com o meio em seu entorno ou mesmo com a partícula de metal. Este último pode também contribuir para a amplificação de sinal Raman, o que é chamado de mecanismo químico.¹²³

Além do fator de amplificação médio de até 10^7 , o efeito do campo eletromagnético intenso nos interstícios das nanopartículas de metal pode levar a um fator de amplificação no sinal SERS de até 10^{10} .¹²⁴ Estes pontos são chamados *hot spots* e, combinados com a alta sensibilidade dos modernos espectrógrafos Raman, a detecção de uma única molécula (*single molecule detection* - SMD) através da técnica SERS é alcançada hoje em dia.^{37,125,126} Justamente porque os maiores fatores de amplificação são obtidos com agregados, vários estudos têm sido realizados sobre o efeito do tamanho e forma de estruturas de nanopartículas no sinal SERS.^{127,128,129,130,131,132} No entanto, uma abordagem para construir nanoestruturas que permitam a obtenção de fatores de amplificação que possam alcançar SMD de uma forma previsível e reproduzível ainda é um grande desafio. Diferentes estratégias têm sido desenvolvidas para produzir substratos ativos SERS com média (até 10^7) ou alta (até 10^{10}) amplificação. Isso envolve desde os métodos mais tradicionais, como colóides,¹³³ grandes agregados de nanopartículas,¹²⁵ filmes finos evaporados termicamente¹³⁴ e eletrodeposição¹³⁵ até formas mais sofisticadas, tais como auto-montagem usando nanopartículas de Au (AuNPs) com diferentes diâmetros formando uma matriz,¹³⁶ filmes LbL de dendrímero/nanofios de Ag,¹³⁷ filmes de AgNPs formados por reação *in-situ*,¹³⁸ AuNPs encapsuladas com polímeros por auto-montagem,¹³⁹ AuNPs distribuídas ao longo de nano-canais,¹⁴⁰ entre outros.¹⁴¹

1.7 Sensores

Muitos dos sensores atualmente desenvolvidos são uma tentativa de imitar o olfato e o paladar dos seres vivos, chamados sentidos químicos.¹⁴² Especificamente no caso do paladar, o desenvolvimento do conceito de sensores do tipo língua eletrônica deve ser citado. A língua eletrônica é análoga à língua humana no que se refere à seletividade global, ou seja, a identificação individual da composição química de uma amostra não é tão importante quanto o reconhecimento de um padrão global de respostas fornecido por um conjunto de sensores não específicos.¹⁴³ Dessa forma, o dispositivo utiliza diversas unidades sensoriais e a partir da combinação das respostas individuais de cada uma é possível obter um padrão de respostas único das amostras analisadas. De forma geral, estes padrões de reconhecimento permitem a identificação de sabores ou contaminantes em sistemas líquidos.¹⁴³ O primeiro sistema do tipo língua eletrônica para análises líquidas baseado em multissensores foi apresentado em 1985 por Otto e Thomas.¹⁴⁴ Desde então dezenas de dispositivos do tipo língua eletrônica têm sido apresentados. Esses sensores são direcionados a análises automáticas de amostras de composição complexa, para a detecção das suas propriedades características. Geralmente eles são destinados para rápidas análises qualitativas. Distintas técnicas de medidas elétricas podem ser utilizadas em aplicações de sensores do tipo língua eletrônica, destacando-se os métodos potenciométricos, voltamétricos e ainda baseados em espectroscopia de impedância.¹⁴³

O sensor do tipo língua eletrônica baseado em medidas de espectroscopia de impedância foi desenvolvido em 2002 por Riul e coautores.¹⁴⁵ Essa conceito de língua eletrônica utiliza eletrodos interdigitados recobertos com filmes finos de diferentes materiais para formar as unidades sensoriais.^{145,146,147,148,149,150} Desde que foi reportada, a utilização de espectroscopia de impedância em sensores tem se mostrado uma ferramenta poderosa para investigar interações entre os analitos e os materiais que constituem as unidades sensoriais. Os materiais

quimiossensíveis que recobrem os eletrodos formando as unidades sensoriais foram inicialmente depositados sobre eletrodos interdigitados utilizando a técnica LB.^{39,145,151} Hoje diferentes técnicas são utilizadas, como LbL^{87,154} e PVD.⁸⁷

Nos primeiros trabalhos diferentes conjuntos de unidades sensoriais foram provados na diferenciação dos sabores básicos, mas logo a aplicação deste sistema na detecção de diferentes substâncias foi reportada. Por exemplo, filmes LB de derivados de perileno foram aplicados para a determinação de pesticidas e metais pesados^{39,40,41} enquanto quitosana e poliestireno sulfonado foram utilizados na distinção de amostras de vinho.¹⁵² Polímeros condutores e complexos de rutênio foram usados na detecção de sabores básicos, bebidas e águas minerais.^{148,153} Em 2005 esse sistema de língua eletrônica via espectroscopia de impedância foi utilizado pela primeira vez no desenvolvimento de biossensores enzimáticos.⁸¹ Hoje outros biossensores foram estudados, como o caso de filmes de fosfolípidios na detecção de fármacos¹⁵⁴ e ainda sistemas anticorpo/antígeno para detecção de *pasteurellosis*¹⁵⁵ e doença de Chagas ou leishmaniose.⁸⁵

Capítulo II – Conceitos teóricos

Capítulo 11 – Conceitos teóricos

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos teóricos que ajudam na compreensão e interpretação dos resultados apresentados nesta tese.

2.1 Espectroscopia molecular

Métodos espectroscópicos são métodos analíticos nos quais o material de interesse interage com um tipo de radiação eletromagnética.¹⁵⁶ O fenômeno que ocorrerá como resposta do material para este estímulo vai depender basicamente do comprimento de onda (λ), ou seja, da energia da radiação empregada na excitação e de características do material. Os principais fenômenos que podem decorrer da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria são absorção, emissão e espalhamento da radiação.¹⁵⁶ O diagrama de Jablonski simplificado apresentado na Figura 5 ilustra os níveis de energia de uma molécula e os processos que podem ocorrer devido à interação entre material e radiação. No diagrama os estados eletrônicos são representados por E_n , os estados vibracionais por v_n . Os tempos de vida de cada processo (τ) são também dados no diagrama.

Diagrama de Jablonski

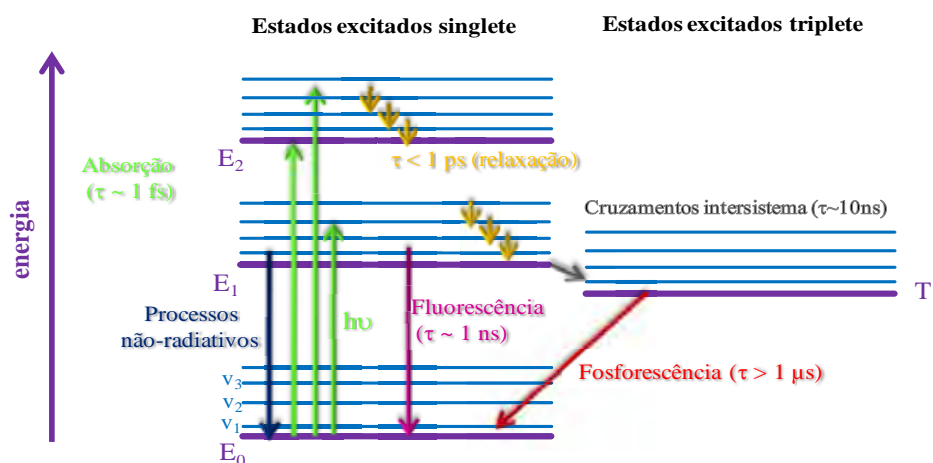


Figura 5: diagrama de Jablonski ilustrando os estados energéticos de uma molécula e as transições entre eles decorrentes da interação molécula-radiação eletromagnética.

2.1.1 Espectroscopia de absorção no UV-Vis

A espectroscopia de absorção no UV-Vis, como o próprio nome diz, trata de fenômenos de absorção da radiação com energia (ou λ) na região do ultravioleta e visível, ou seja, trata de transições eletrônicas.¹⁵⁶ A radiação é absorvida por uma molécula quando a sua energia é igual à energia requerida para a transição eletrônica ocorrer. A radiação UV ou visível corresponde à energia de excitação dos elétrons mais externos. A excitação promove a transição de um elétron de um orbital molecular ocupado para um orbital desocupado mais energético.¹⁵⁶ A Figura 6 mostra uma ilustração do processo de absorção no UV-Vis em um diagrama de energia. As principais transições eletrônicas envolvem os elétrons π , σ e n das moléculas. As possíveis transições eletrônicas dos elétrons π , σ e n são:

Transições σ - σ^ .* Um elétron em um orbital ligante σ é excitado para o correspondente orbital antiligante. A energia necessária é grande. Por exemplo, o metano (que tem apenas ligações CH, e só pode ser submetido a transições σ - σ^*) mostra um máximo de absorbância em 125 nm. Máximos de absorção devido às transições σ - σ^* geralmente não são observados em espectros UV-Vis típicos (200 - 700 nm).

Transições n - σ^ .* Compostos saturados contendo átomos com pares isolados são capazes de sofrer transições n - σ^* . Estas transições geralmente precisam de menos energia do que transições σ - σ^* . Para tais transições o comprimento de onda de excitação deve estar na faixa de 150-250 nm. O número de grupos funcionais orgânicos com transições n - σ^* na região de UV é pequeno.

Transições n - π^ e π - π^* .* A maior parte das transições de absorção eletrônica observadas no UV-Vis para compostos orgânicos é baseada em transições de elétrons n ou π para o estado excitado π^* . Isto porque as bandas de absorção para estas transições são encontradas na região de 200 - 700 nm do espectro. Estas transições exigem um cromóforo, ou seja, moléculas com ao menos um grupo funcional insaturado para fornecer os elétrons π .

O espectro de uma molécula que contém estes cromóforos é complexo devido à sobreposição das transições rotacionais e vibracionais e as transições eletrônicas, o que proporciona uma combinação de linhas sobrepostas. Isto aparece como uma banda de absorção contínua no espectro. A Figura 6 mostra uma ilustração dos orbitais moleculares envolvidos em uma transição $\pi-\pi^*$.¹⁵⁶

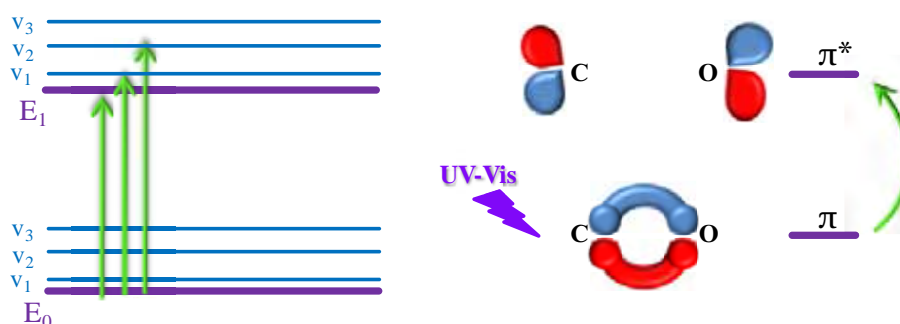


Figura 6: ilustração do processo de absorção de energia na região do UV-Vis (transição eletrônica $E_0 \rightarrow E_1$) em um diagrama de energias e em uma ilustração dos orbitais moleculares envolvidos em uma transição $\pi-\pi^*$.

Em um dado comprimento de onda a porção de luz absorvida por um meio transparente é independente da intensidade da luz incidente e é proporcional ao número de moléculas absorventes através das quais a luz passa. Essa relação é conhecida como lei de Beer-Lambert e pode ser escrita como na equação:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \epsilon cl \quad (\text{equação 2})$$

sendo o $\log(I_0/I)$ definido como absorvância, c é a concentração da molécula absorvente em mol/L, l é o caminho óptico em cm e ϵ é o coeficiente de extinção molar ou absorvidade molar, em $\text{cm}^2/\text{molécula}$. Dessa forma, uma relação linear entre absorvância e concentração, ou caminho óptico é estabelecida.¹⁵⁶ Uma aproximação da lei de Beer-Lambert é bastante utilizada para monitorar o crescimento de filmes finos, sendo os valores de absorvância

utilizados para relacionar a quantidade de material adsorvido em um substrato em função do número de camadas (ou bicamadas, espessura, massa, etc) depositadas.^{15,87}

2.1.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho trata de fenômenos de absorção da radiação com energia na região do infravermelho, de 4000 a 10 cm^{-1} (ou λ de $2,5\text{-}1000\mu\text{m}$), ou seja, trata de transições entre dois níveis vibracionais da molécula.¹⁵⁶ A região do infravermelho mais estudada, chamada infravermelho médio, compreende números de onda entre 4000 e 200 cm^{-1} (ou λ de $2,5\text{-}50\mu\text{m}$). A molécula é excitada de um estado vibracional para outro de maior energia pela absorção direta da radiação no infravermelho, como ilustrado na Figura 7.

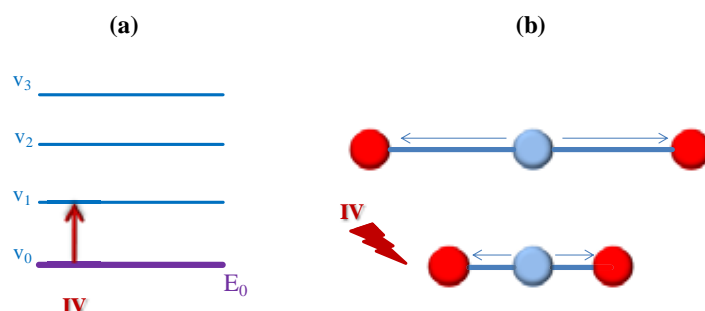


Figura 7: (a) diagrama de energia mostrando a transição vibracional na região do infravermelho (IV) e (b) ilustração do processo de absorção de energia no infravermelho por uma molécula de CO_2 .

O efeito é ressonante, sendo um modo vibracional ativo no infravermelho quando existe uma variação no momento de dipolo molecular durante a vibração, resultado da interação da radiação incidente com a molécula, causando um aumento na amplitude da vibração, como ilustrado na Figura 7 (b). O momento de dipolo é uma propriedade molecular definida pela distribuição de carga em uma molécula no estado de equilíbrio geométrico (mínimo de energia). O momento de dipolo é vetor e pode ser escrito como¹⁵⁷:

$$\mu = \mu_0 + \left. \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \delta Q + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu}{\partial Q^2} \right)_0 \delta Q^2 + \dots \quad (\text{equação 3})$$

A equação 3 apresenta as diferentes contribuições ao momento de dipolo da molécula quando irradiada com luz no infravermelho. O primeiro termo (μ_0) refere-se ao momento de dipolo permanente, sendo que o espectro de infravermelho das frequências de vibração fundamentais é determinado pela primeira derivada parcial, o segundo termo da equação. O terceiro termo (segunda derivada μ'') é o responsável pela presença de frequências dobradas e combinações nos espectros de FTIR.¹⁵⁷

2.1.3 Espalhamento Raman

Espalhamento Raman é o nome que se dá ao espalhamento inelástico da luz, ou seja, espalhamento com mudança na frequência da radiação incidente que interage com uma substância.¹⁵⁶ Assim como a espectroscopia no infravermelho, o espalhamento Raman relaciona-se aos modos vibracionais da molécula, porém com um mecanismo físico diferente. Dessa forma, pode-se dizer que o espalhamento Raman e a espectroscopia de absorção no infravermelho são técnicas complementares.¹⁵⁷ No espalhamento Raman a radiação incidente é espalhada pela molécula com uma energia ligeiramente diferente da energia da radiação incidente, de forma que a diferença entre a radiação incidente e a radiação espalhada está na região do infravermelho. Este processo envolve uma variação da polarizabilidade da molécula pela radiação incidente.¹⁵⁷

A polarizabilidade é um tensor que representa o volume e a forma da nuvem eletrônica molecular, ou seja, assim como o momento de dipolo é também uma propriedade molecular definida pela distribuição de carga em uma molécula no estado de equilíbrio geométrico (mínimo de energia).¹⁵⁷ A polarizabilidade α é dada pela equação:

$$\alpha = \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right|_0 \delta Q + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right|_0 \delta Q^2 + \dots \quad (\text{equação 4})$$

O primeiro termo da equação 4, (α_0), refere-se à polarizabilidade permanente, o segundo termo (primeira derivada α') é o responsável pelo espalhamento Raman e o terceiro termo (segunda derivada α'') é o responsável pela presença de frequências dobradas e combinações nos espectros de Raman.¹⁵⁷

Dessa forma, o espalhamento Raman pode ser explicado em termos do momento de dipolo (p) induzido pela radiação incidente segundo o produto escalar $\vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$, sendo E o campo elétrico da radiação incidente e α a polarizabilidade molecular. Esse dipolo induzido irradia luz espalhada, com ou sem troca de energia com as vibrações da molécula, dando origem ao espalhamento Rayleigh (frequência espalhada (ν_e) = frequência radiação incidente (ν_0)), espalhamento Stokes ($\nu_e = \nu_0 - \nu_v$) e espalhamento anti-Stokes ($\nu_e = \nu_0 + \nu_v$), onde ν_v é a frequência característica de um modo de vibração.^{156,157}

Quando a energia da radiação incidente coincide com a energia de uma transição eletrônica da molécula que espalha luz tem-se o RRS. Nestas condições, a ressonância pode aumentar a intensidade do espalhamento Raman em várias ordens de magnitude, uma vez que a seção de choque do espalhamento Raman pode ser amplificada por um fator em torno de 10^6 .^{156,157} A intensidade do espalhamento Raman depende basicamente da intensidade do laser (I_{laser}), da quarta potência da frequência do laser incidente (ν), da polarizabilidade da molécula e da concentração da molécula espalhadora.¹⁵⁶ A Figura 8 ilustra os processos de espalhamento Raman Stokes, anti-Stokes e RRS e o processo de espalhamento inelástico resultante da interação entre a radiação incidente e a molécula de polarizabilidade α .¹⁵⁸

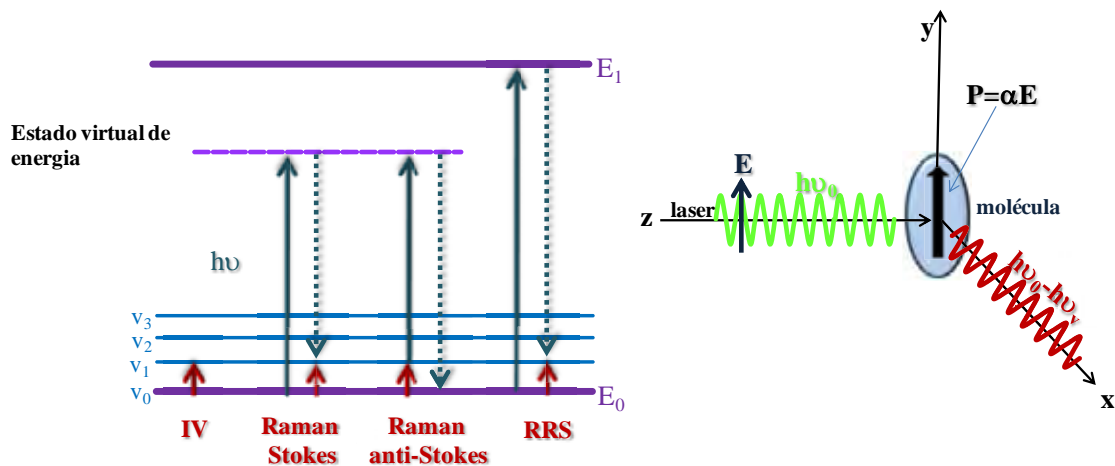


Figura 8: diagrama de energia ilustrando as transições relacionadas aos fenômenos de espalhamento Raman Stokes, anti-Stokes e RRS, e ilustração do processo de espalhamento inelástico resultante da interação entre a radiação incidente e a molécula de polarizabilidade α (adaptada de 158).

2.1.4 SERS

Um limitante da utilização do espalhamento Raman é o fato de ser este um processo muito pouco eficiente devido à sua pequena seção de choque (10^{-30} cm²/molécula). Porém, o efeito SERS é uma alternativa a esta restrição, uma vez que este é capaz de amplificar sinais Raman em várias ordens de magnitude.^{157,158}

Essa amplificação do sinal Raman pode ser explicada segundo dois principais mecanismos de origem diferentes: o mecanismo eletromagnético e o mecanismo químico, (ou de transferência de carga). Segundo o efeito eletromagnético, o efeito SERS é devido ao aumento no campo elétrico próximo à superfície de nanopartículas metálicas sob excitação do plasma, o que conduz a um fator de amplificação proporcional à E^4 .^{157,159} A polarizabilidade da molécula não é afetada, sendo este efeito independente da natureza química e do tipo de interação molécula-metal. O efeito químico é resultante da interação entre o metal e a molécula adsorvida em sítios onde ocorre forte acoplamento fóton-elétron e neste caso são consideradas modificações na polarizabilidade molecular geradas pela interação da molécula com a superfície. Ambos os mecanismos podem contribuir simultaneamente para a

amplificação Raman e dependendo das características do sistema estudado em diferentes proporções.¹⁵⁷

Mecanismo eletromagnético (ME)

Sob uma excitação adequada, nanoestruturas de metais podem apresentar excitações eletrônicas coletivas localizadas ou ressonância de *plasmon* de superfície localizado (LSPR). No mecanismo eletromagnético, este *plasmon* é responsável pela amplificação do campo elétrico incidente, desde que a frequência da radiação incidente esteja em ressonância (ou próxima da ressonância) com a frequência da oscilação dos elétrons nas nanoestruturas metálicas.^{157,159} Dessa forma, o mecanismo eletromagnético é resultante das propriedades ópticas da superfície metálica nanoestruturada. A intensificação do campo elétrico sobre a superfície de partículas de metal sobre a qual as moléculas são adsorvidas é tratada com a teoria clássica do eletromagnetismo, resolvendo as equações de Maxwell.

A interação entre o laser incidente, as nanopartículas metálicas e a molécula adsorvida e sua relação com o espalhamento Raman e SERS são apresentados como ilustrações simplificadas na Figura 9¹⁶⁰. Basicamente, a combinação do campo elétrico da luz laser (E_{laser} - Figura 9 (a)) e o campo elétrico da nanopartícula metálica (E_p - Figura 9 (b)) compreende o E_{Local} ao redor das partículas de metal. Estes dois componentes do E_{Local} afetam diretamente a magnitude do momento de dipolo induzido da molécula (p_1) que está adsorvida na superfície das nanopartículas metálicas (Figura 9 (c)). Em outras palavras, a molécula é polarizada pelo E_{Local} quando é colocada sobre a superfície metálica e, como resultado, o dipolo (p_1) é induzido. O campo elétrico irradiado induzido por este dipolo molecular (p_1) também pode polarizar o metal, induzindo um dipolo na nanopartícula metálica (p_2) que oscila com a mesma frequência do dipolo induzido molecular (p_1).¹⁶⁰

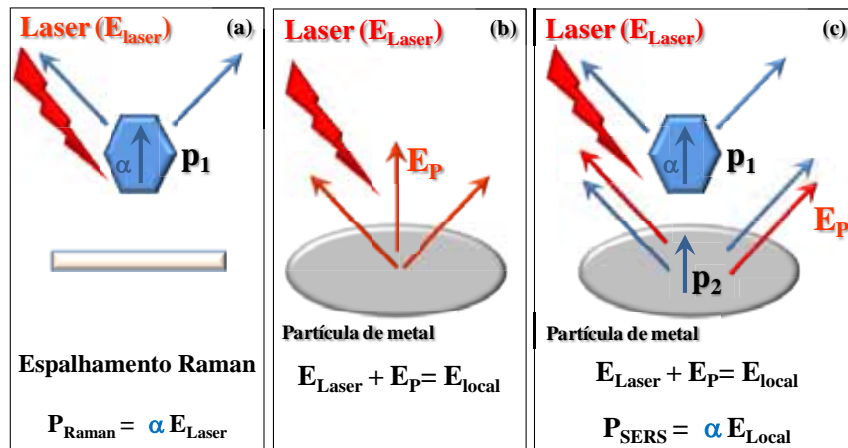


Figura 9: ilustração mostrando (a) o momento de dipolo da molécula (p_1) induzido pelo laser incidente no espalhamento Raman; (b) E_{Local} ao redor das nanopartículas metálicas composto pelo campo elétrico do laser incidente (E_{Laser}) e das nanopartículas (E_p); (c) efeito SERS - a molécula colocada sobre a superfície metálica é polarizada por E_{Local} induzindo o dipolo molecular (p_1), cuja radiação do campo elétrico também pode polarizar o metal, induzindo um dipolo nas nanopartículas metálicas (p_2) que oscila com a mesma frequência de (p_1). (Adaptada de 124)

Um modelo simples, assumindo uma partícula esférica de metal, como na Figura 10, é útil para compreender este processo.¹⁶⁰ Para um raio (r) menor do que o comprimento de onda da radiação incidente (λ), o campo elétrico pode ser considerado uniforme através da partícula, e o *plasmon* de superfície como um dipolo oscilante (p_{metal}). Neste caso, a intensidade de p_{metal} é dada pela equação:

$$p_{metal} = \epsilon_{meio} \frac{\epsilon_{metal} - \epsilon_{meio}}{\epsilon_{metal} + 2\epsilon_{meio}} 4\pi r^3 E_{laser} \quad (\text{equação 5})$$

Na equação 5 ϵ_{metal} , que é uma função da frequência (ω), corresponde à função dielétrica do metal, ϵ_{meio} é a constante dielétrica do meio que rodeia a superfície de metal e E_{laser} é o campo elétrico da radiação incidente que oscila com uma frequência ω_{laser} . O dipolo p_{metal} é então máximo para uma frequência $\omega = \omega_{laser}$ na condição de ressonância, o que significa que:

$$\epsilon_{metal} = -2 \epsilon_{meio} \quad (\text{equação 6})^{157,160}$$

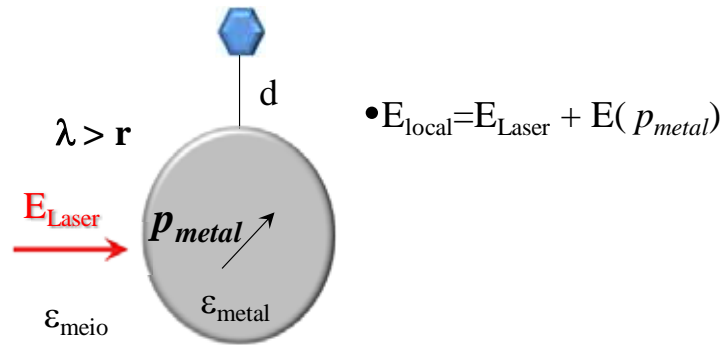


Figura 10: ilustração de uma partícula esférica de metal com o campo elétrico local (E_{Local}) estabelecido no seu entorno e que está na origem do efeito SERS. (Adaptada de 124)

Além disso, o dipolo induzido p_2 na partícula de metal oscilando com a mesma frequência do dipolo molecular induzido p_1 também é maximizado, pois esta frequência de vibração, que corresponde ao espalhamento Raman (ω_{Raman}), é próxima da frequência do laser, ou seja $\omega_{\text{laser}} \sim \omega_{\text{Raman}}$, de maneira que a condição de ressonância (equação 6) é também obedecida. Este p_2 é a origem da principal contribuição para a amplificação do sinal de Raman. No caso do espalhamento Raman, apenas p_1 contribui para o sinal.^{157,160}

O efeito SERS é altamente dependente de distância, e é eliminado quando a distância “d” na Figura 10 atinge cerca de 150 Å. Embora a nanopartícula única seja usada para dar uma explicação simples do mecanismo ME de amplificação, na prática, o SERS/SERRS é observado graças às grandes contribuições do campo concentrado em pequenas regiões, chamadas *hot spots* (para o português, pontos quentes ou pontos críticos), encontrados em dímeros e agregados de nanopartículas pequenas nos quais os sítios intersticiais são localizações de grande amplificação.^{157,160}

Mecanismo químico

O mecanismo químico (MQ) de amplificação promove uma ou duas ordens de magnitude de aumento para a intensidade do sinal Raman. Esse mecanismo é menos

compreendido do que o ME, mas traz algumas considerações interessantes sobre SERS. Diferentemente do ME, a molécula adsorvida à superfície necessariamente interage com a superfície metálica e o MQ existe devido a esta interação, o que tem sido descrito de diversas maneiras. A proximidade entre metal e molécula adsorvida pode permitir a interação entre os orbitais moleculares do adsorbato e os elétrons da banda de condução do metal a partir da qual um novo estado intermediário de transferência de carga surge.

A inclusão dos estados eletrônicos do metal possibilita a existência de transições com energia menor do que as transições intrínsecas da molécula adsorvida.^{157,161} Isso porque a nuvem eletrônica do adsorbato representada pelo volume α pode ser distorcida pela interação com a superfície do metal. Quando a energia desta interação (entalpia de adsorção) é maior do que ~ -25 kJ/mol, a interação é classificada como fisissorção. Quando a entalpia de adsorção é muito negativa (menor do que -40 kJ/mol) e comparável às energias de ligações químicas (formação de uma ligação química), usa-se o termo quimissorção. A quimissorção impõe uma alteração dramática no volume α de moléculas pequenas. De fato, a propriedade molecular α muda, sendo agora de uma nova molécula ou complexo de superfície, com diferente espectro vibracional e novos estados eletrônicos.^{157,161}

Os processos de transferência de cargas podem ser discutidos em dois grupos. O primeiro caso geral dos fenômenos de transferência de carga envolve a transferência de um elétron a partir do nível de Fermi do metal para um orbital molecular não ocupado da molécula adsorvida ou vice versa. Esse processo pode ser visualizado na ilustração da Figura 11, onde P_I é o potencial de ionização da molécula adsorvida, ϕ é a função trabalho do metal, e E_{fermi} , o nível de energia de Fermi, está entre o as energias de HOMO e LUMO da molécula adsorvida.¹⁵⁷ A segunda abordagem da transferência de carga é a obtenção do espalhamento Raman ressonante de complexos metálicos formados com a molécula adsorvida.

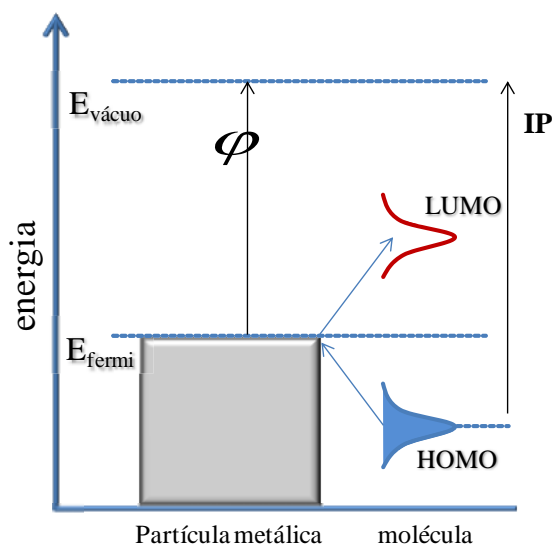


Figura 11: diagrama de energia ilustrando a banda de energia da nanoestrutura de metal e o HOMO-LUMO da molécula adsorvida (adaptada de 157).

2.1.5 Fluorescência e SEF

Fluorescência é o fenômeno de emissão espontânea de radiação resultante de uma transição eletrônica a partir de uma molécula em um estado excitado de energia para o estado fundamental. No fenômeno de fluorescência não ocorre inversão de spin eletrônico, ou seja, a fluorescência resulta da transição entre dois estados eletrônicos singlete (de mesma multiplicidade de spin), como pode ser observado no digrama de Jablonski (Figura 5).¹⁵⁶

O fenômeno de fluorescência é resultado principalmente de transições $\pi^*-\pi$ e $\pi^*-\pi$, ou seja, processos menos energéticos. Transições do tipo $\sigma^*-\sigma$ dificilmente são observadas, pois exigem uma radiação de excitação em baixos comprimentos de onda, muito energéticos, o que pode causar fotodegradação da molécula.¹⁵⁶ Além disso, as transições $\pi^*-\pi$ têm uma maior probabilidade em acontecer, uma vez que: (i) seu tempo de vida é menor, sendo os processos concorrentes menos prováveis de ocorrer; (ii) a absorvidade molar de transições $\pi-\pi^*$ é normalmente 100 a 1.000x maior que um processo $n-\pi^*$. Dessa forma, os grupos funcionais aromáticos são geralmente bastante adequados para estudos de fluorescência.¹⁵⁶

Existem vários processos que desativam o fenômeno de fluorescência, a citar: relaxações vibracionais, conversões internas e externas de energia, cruzamento intersistema, fosforescência, pré-dissociação e dissociação. Dessa forma, o rendimento quântico ou eficiência quântica para a fluorescência é simplesmente a razão do número de moléculas que luminescem em relação ao número total de moléculas excitadas.^{156,162}

Em muitos casos, a emissão de fluoróforos muito próxima às superfícies metálicas é fortemente suprimida por meio de intensos processos de transferência de energia não-radiativos. No entanto, em condições ideais o fenômeno de amplificação de fluorescência pode ser obtido nas proximidades de superfícies de Ag ou Au.¹⁶² A origem de tal efeito e as condições exatas para as quais ele ocorre têm sido amplamente discutidas.

O efeito de amplificação da fluorescência é devido a pelo menos três mecanismos conhecidos. Um deles é a supressão da transferência de energia para o metal (k_m), com uma dependência $1/d^3$. Um segundo mecanismo é um aumento na intensidade de emissão, como resultado do aumento do campo local incidente sobre o fluoróforo pela presença do metal E_m , com um efeito de amplificação teórico máximo previsto para ser próximo de 140. Esta amplificação pode ser entendida como sendo devido a uma concentração do campo local causado pelas partículas de metal e, subsequentemente, ao aumento da taxa de excitação. O terceiro mecanismo é que a proximidade com um metal pode aumentar a taxa de decaimento radiativo intrínseca do fluoróforo, Γ_m , isto é, modificar a taxa na qual um fluoróforo emite fótons.¹⁶²

Para melhor compreender este conceito, pode ser considerado o diagrama de Jablonski para um fluoróforo no espaço livre e um fluoróforo em estreita proximidade com nanopartículas metálicas ou coloides (Figura 12).

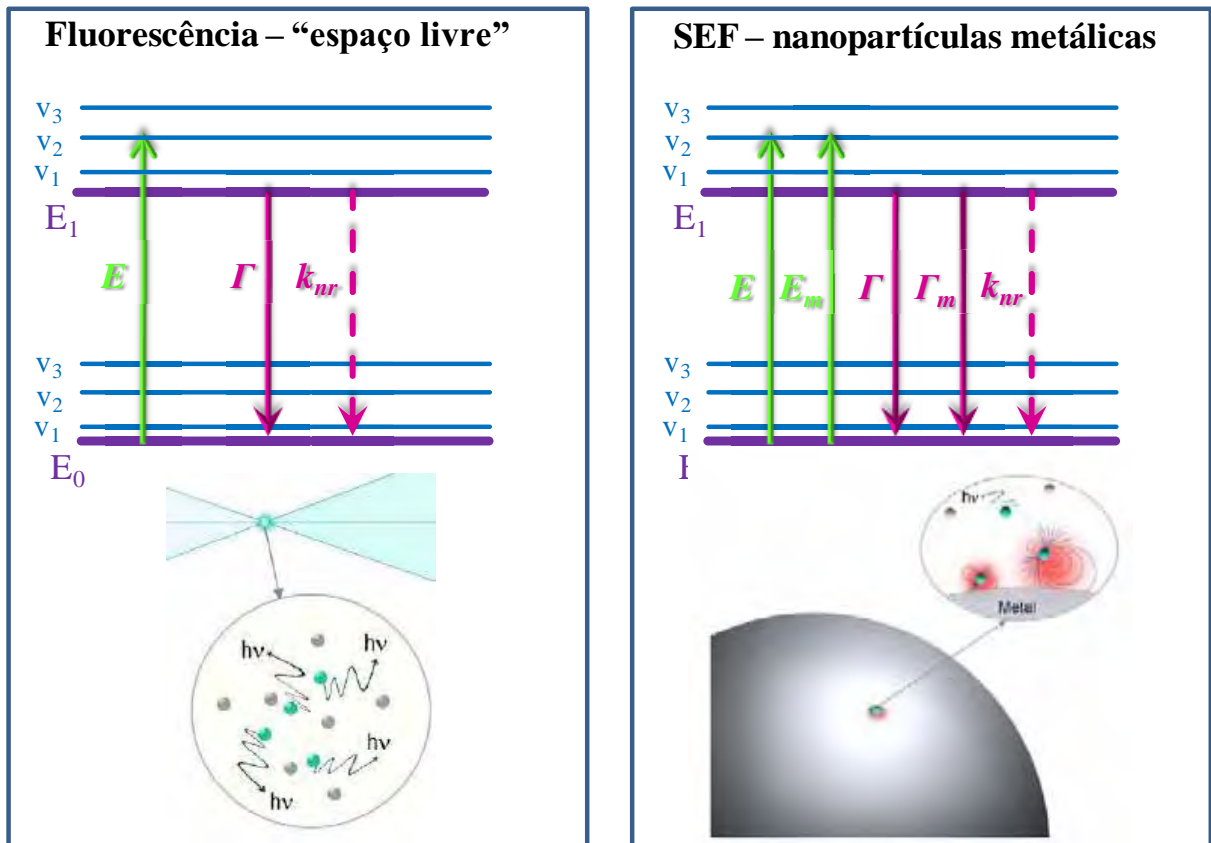


Figura 12: diagrama de Jablonski clássico para a condição de “espaço livre” e a forma modificada na presença de nanopartículas metálicas, ilhas ou coloides, sendo E – excitação, E_m – excitação aumentada pelo metal, Γ taxa radiativa e Γ_m – taxa radiativa na presença de metal (adaptado de 162).

Como descrito anteriormente, a absorção de um fóton promove o fluoróforo para o primeiro estado excitado singlete (E_1), e então as moléculas excitadas podem emitir um fóton a uma taxa, Γ , ou voltar para o estado fundamental por um processo de decaimento não radiativo, com uma taxa k_{nr} . Outros processos de desativação também são possíveis para despovoar o nível E_1 , tais como os processos de supressão com uma taxa de k_q . O rendimento quântico, Q_0 , de um fluoróforo reflete uma competição entre processos de decaimento radiativo e não-radiativos:

$$Q_0 = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr} + k_q} \quad (\text{equação 7})$$

O tempo de vida da fluorescência, ou tempo de decaimento, é o tempo médio que um conjunto de moléculas fluorescentes permanece no estado E_1 :

$$\tau_0 = \frac{1}{\Gamma + k_{nr} + k_q} \quad (\text{equação 8})$$

O ambiente próximo aos fluoróforos influencia fortemente o seu tempo de vida de fluorescência e intensidade, mas não altera significativamente Γ . Estas mudanças ocorrem devido às mudanças em k_{nr} ou k_q . Se Q_0 é relativamente pequeno, então $k_{nr} + k_q$ é muito maior do que Γ . Se Q_0 é alta, então o Γ é maior do que um $k_{nr} + k_q$. Dessa forma, é possível modificar as características espectrais dos fluoróforos, modificando k_{nr} ou k_q . Uma modificação em Γ não é normalmente considerada porque esta taxa é determinada pela probabilidade da transição $E_0 \rightarrow E_1$.¹⁶²

Quando fluoróforos são colocados a distâncias adequadas de nanopartículas metálicas, estes fluoróforos podem sofrer modificações em suas taxas de decaimento radiativo, Γ_m , e um aumento em Γ_m resulta em um aumento na intensidade de fluorescência, Q_m , e em uma redução do tempo de vida τ_m , o que é contrário à condição de espaço livre, no qual ambas as alterações são simultâneas.

$$Q_m = \frac{\Gamma + \Gamma_m}{\Gamma + \Gamma_m + k_{nr} + k_q} \quad (\text{equação 9})$$

$$\tau_m = \frac{1}{\Gamma + \Gamma_m + k_{nr} + k_q} \quad (\text{equação 10})$$

É importante mencionar que os fatores de amplificação encontrados para a fluorescência (SEF) diferem daqueles observados para SERS em uma grande proporção, sendo de cerca de 10 a 10^2 para SEF. Isso está relacionado com a seção de choque de cada fenômeno.¹⁶² A Figura 13 mostra um gráfico de $-\log \sigma$ para os processos ópticos mais comuns em espectroscopia, sendo a seção de choque $\sigma = \alpha/N$ ($\text{cm}^2/\text{molécula}$), onde α , neste caso, é o coeficiente de absorção e N é o número de moléculas.¹⁵⁷

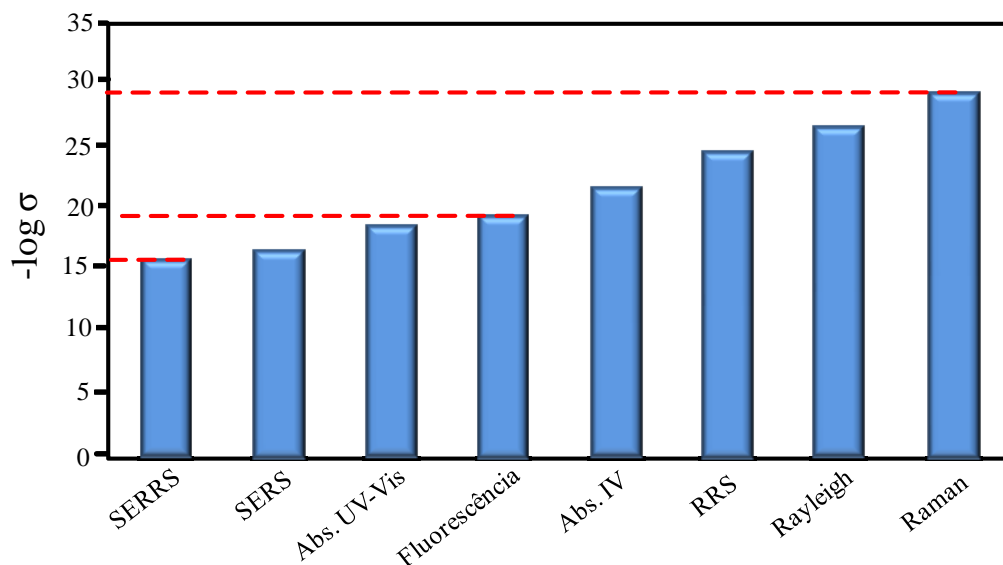


Figura 13: gráfico de $-\log \sigma$ (com secção de choque em $\text{cm}^2/\text{molécula}$) para os processos mais comuns em espectroscopia. (adaptado de 157)

Como pode ser observado na Figura 13, no caso do efeito Raman a amplificação que resulta no efeito SERS causa um aumento na seção de choque do fenômeno de mais de 10 ordens de grandeza (10^{-29} Raman – 10^{-16} SERS). No caso da fluorescência, a seção de choque já é bastante grande (10^{-19}) e existem relatos de seção de choque para SEF de cerca de 10^{-16} (o mesmo encontrado para SERS). Portanto, os fatores de amplificação encontrados para SEF são menores do que aqueles encontrados para SERS.

2.2 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância mede as propriedades elétricas de um meio como uma função da frequência. A técnica pode ser chamada também de espectroscopia dielétrica ou de forma mais geral de espectroscopia de imitância, uma vez que medição e análise de dados não é limitada no nível de impedância, mas podem envolver qualquer um dos quatro níveis de imitância básicos, ou seja, admitância (Y), impedância (Z), permissividade (ϵ) ou módulo elétrico (M).¹⁶³

O conceito de impedância pode ser facilmente compreendido se comparado ao conceito de resistência. Isso porque trabalhando com medidas de corrente alternada (AC) o conceito de resistência deve ser estendido como um parâmetro característico não somente atribuído a resistores, mas também a capacitores e indutores. As resistências associadas a estes elementos são chamadas reatância. Uma resistência dissipa energia somente na forma de calor enquanto que uma reatância armazena energia periodicamente em campos elétricos sem que haja perdas por calor. O efeito de oposição total à corrente, ou seja, resultante do conjunto resistência e reatância, é definida como impedância.¹⁶⁴

A impedância elétrica (Z) é definida como a razão entre diferença de potencial $V(t) = V \sin(\omega t)$ aplicada aos terminais de um determinado circuito elétrico e o valor medido da corrente resultante $I(t) = I \sin(\omega t + \theta)$. Aqui θ é a diferença de fase entre a tensão e a corrente, que é igual a zero para um comportamento puramente resistivo. Assim, $Z(\omega) = V/I$, onde $\omega = 2\pi\nu$ é frequência angular e, ν é a frequência do sinal aplicado. Uma vez que a impedância é tratada como uma grandeza complexa, ela pode ser escrita como $Z(\omega) = Z' + jZ''$ sendo $j = \sqrt{-1}$, o operador imaginário.

Segundo Macdonald “*existem duas categorias principais de espectroscopia de impedância: eletroquímica e tudo mais*”¹⁶³ A definição de impedância eletroquímica é que, neste caso, as medições e análise são em materiais em que a condução iônica predomina fortemente. Podem ser citados, por exemplo, os eletrólitos sólidos e líquidos, vidros e polímeros ionicamente condutores. As categorias remanescentes de espectroscopia de impedância aplica-se a materiais dielétricos: sólidos ou líquidos não condutores cujas características elétricas envolvem rotação dipolar, e a materiais com condução predominantemente eletrônica. Exemplos são semicondutores, vidros e polímeros. A técnica é também aplicável a situações mais complexas, como por exemplo, nos materiais dielétricos com alguma condutividade iônica e eletrônica simultânea.¹⁶³

A técnica de espectroscopia de impedância pode fornecer informações das características elétricas da interface eletrodo/solução que são de grande interesse na pesquisa aplicada ou básica de materiais, principalmente no que se refere a sensores. As reações na interface dependem da natureza da interface eletrodo-solução, termodinâmica e cinética de reações de eletrodo, bem como efeitos de transporte de massa. É muito importante entender como a interface eletrodo/solução se comporta e as reações que acontecem nesta região. Para isso são utilizados modelos expressos em termos de um circuito elétrico equivalente.¹⁶⁵

Um modelo detalhado de todos os processos físicos e elétricos que podem ocorrer em um sistema eletrodo-material é dificilmente encontrado. Porém, os dados de impedância experimentais podem ser bem aproximados pela impedância de um circuito equivalente composto de elementos como resistores, capacitores ideais, e, possivelmente, elementos de impedância distribuída (como elementos de fase constante, CPE, que dependem da frequência). Em tal circuito uma resistência representa um caminho condutor, e um dado resistor no circuito poderia explicar a condutividade do material ou mesmo uma etapa química associada a uma reação no eletrodo. Da mesma forma, as capacitâncias e indutâncias serão geralmente associadas com regiões de polarização de carga, e com os processos de adsorção específica em um eletrodo.¹⁶³

Um modelo bastante aplicado em espectroscopia de impedância eletroquímica é o circuito equivalente de Randles¹⁶⁶. Esse modelo, que descreve a resposta de um processo de transferência de carga com a difusão do analito e/ou produto para a interface, é mostrado na Figura 14 (a).¹⁶⁵ Os componentes do circuito e as diferentes regiões de resposta em frequência representam o processo eletroquímico global, ilustrado na Figura 14 (b). A resposta na região de alta frequência está associada com a resistência da solução eletrolítica, R_s . Na região de frequências intermediárias a resposta está associada com a transferência de carga na interface, R_{ct} , e em baixas frequências é caracterizada por processos de transporte de massa por difusão.

O efeito de relaxação correspondente à troca de carga em frequências intermediárias é caracterizado no diagrama de Nyquist (Z'' vs Z') por um semicírculo.¹⁶⁵ Um importante parâmetro obtido da análise do semicírculo é R_{ct} , que é a medida do diâmetro do semicírculo.

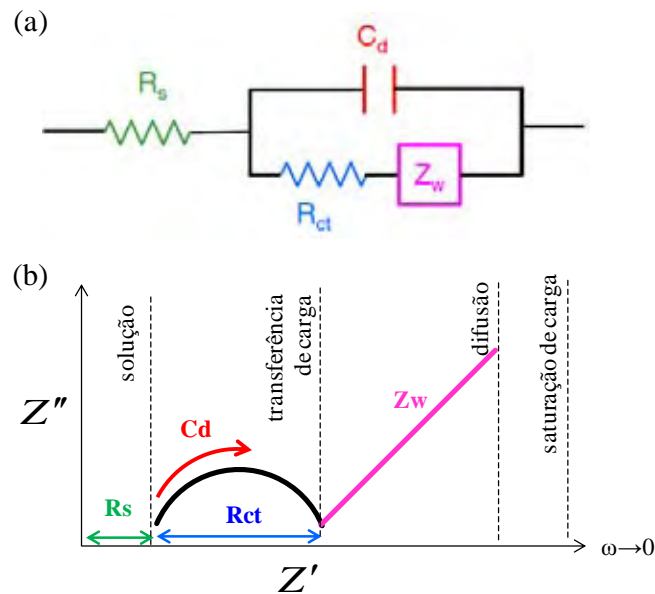


Figura 14: (a) circuito equivalente de Randles e (b) o diagrama de Nyquist que representa a impedância imaginária vs a impedância real (Z'' vs. Z') para o circuito equivalente adotado (adaptadas das referências 165,167).

Como as análises realizadas nos sistemas descritos nesta tese não condizem exatamente com um sistema eletroquímico, o circuito equivalente de Randles não pode ser satisfatoriamente utilizado. Outro circuito equivalente, apresentado por Taylor e MacDonald¹⁶⁸, foi então utilizado. Este circuito descreve as características elétricas de um sistema composto por um eletrodo metálico coberto com um material pouco condutor que é imerso em um eletrólito. A Figura 15 mostra o circuito equivalente de Taylor e uma ilustração dos processos físicos e elétricos considerados.

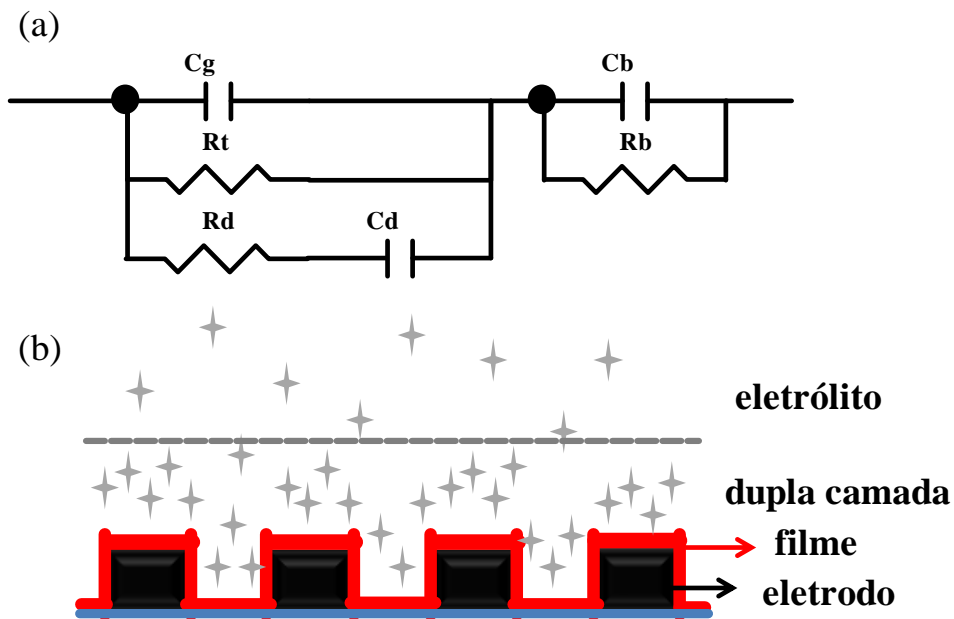


Figura 15: (a) circuito equivalente para um eletrodo metálico coberto com material fracamente condutor e imerso em um eletrólito; (b) esquema ilustrando cada processo considerado no modelo.

O circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 15 (a) leva em conta os processos que contribuem para a impedância total do sistema. Neste circuito equivalente mostrado, a presença do filme que recobre os eletrodos é descrita através da combinação em paralelo de C_b e G_b . Estes dois componentes estão em série com a impedância do eletrólito, composta por três componentes: a capacitância geométrica do arranjo de eletrodos utilizados imersos em um eletrólito (C_g); da dupla camada elétrica (C_d) que surge devido à adsorção espontânea de íons sobre a interface eletrodos/eletrólito, que é carregada através da condutância do eletrólito (G_d); e da condutância total do eletrólito representada por (G_d+G_t). G_t neste caso admite uma transferência de carga através da interface filme/eletrólito.¹⁶⁸

Capítulo III - Materiais e métodos

Capítulo III – Materiais e métodos

3.1 Fabricação dos filmes PVD

Os filmes PVD dos semicondutores orgânicos e co-PVD foram preparados em um sistema de vácuo Boc Edwards modelo Auto 306. Os perilenos PTCD-COOH (MM = 534,5 g/mol) e PTCD-NH₂ (MM = 517,6 g/mol) foram fornecidos pelo Dr. J. Duff da Xerox Research Center do Canadá e a FePc (Fe(II), MM = 568,4 g/mol) foi adquirida da Kodak. As estruturas moleculares dos perilenos e da FePc utilizados são mostradas na Figura 16.

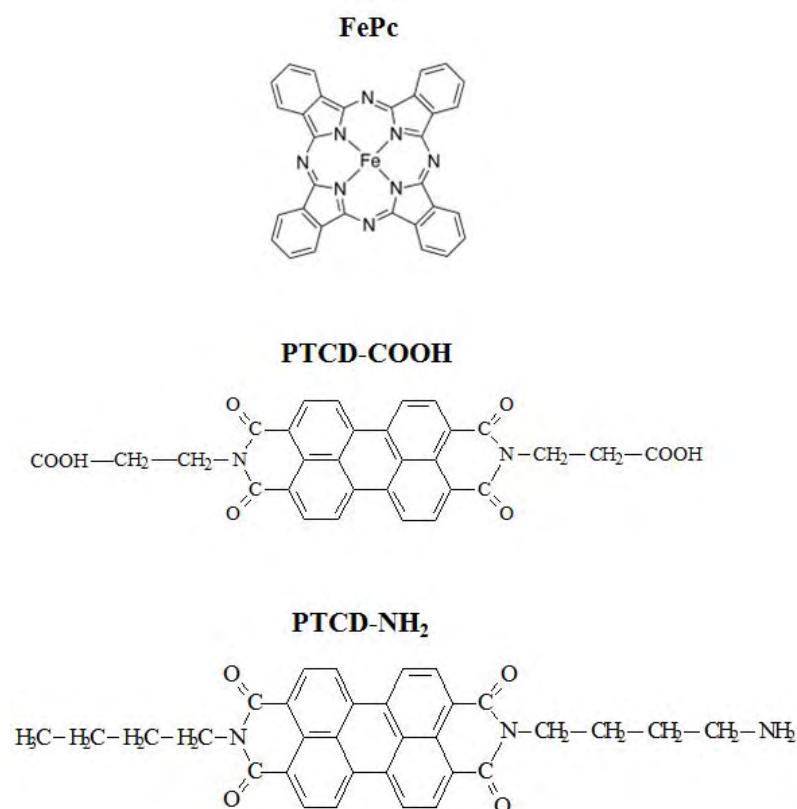


Figura 16: estruturas moleculares dos compostos FePc, PTCD-COOH e PTCD-NH₂.

A espessura dos filmes PVD foi monitorada com uma balança de cristal de quartzo utilizando densidade de 1,1 g/cm³ para os três materiais orgânicos. Para a fabricação dos filmes PVD cerca de 5,0 mg do pó foram colocados em uma barquinha metálica de tântalo (ponto de fusão de 3017 °C), que foi aquecido por uma corrente elétrica sob atmosfera de

vácuo de 10^{-6} Torr. A corrente elétrica foi ajustada lentamente até aproximadamente 1,5 A (10 V). Neste ponto os materiais orgânicos começavam a evaporar com um obturador mecânico (“*shutter*”) posicionado à frente do substrato enquanto uma taxa de evaporação constante não era estabelecida. Assim, quando a taxa de evaporação alcançou cerca de 0,1-0,6 nm/s para PTCD-NH₂, 0,1-0,3 nm/s para PTCD-COOH e 0,1-0,5 para a FePc, o obturador (“*shutter*”) foi mecanicamente aberto, permitindo a deposição do filme na superfície do substrato adequado dependendo da caracterização a ser realizada. Para as análises de absorção no UV-Vis os filmes foram depositados sobre substrato de quartzo, sendo para ambos os PTCDs utilizadas as espessuras de 10, 50, 100 e 150 nm e para a FePc 10, 30, 50 e 100 nm. Filmes PVD com espessura de 150 nm para ambos os PTCDs e 36 nm para a FePc foram depositados sobre substratos de seleneto de zinco (ZnSe) e espelho de Ag para as medidas de FTIR nos modos transmissão e reflexão, respectivamente.

Para os filmes co-PVD praticamente o mesmo procedimento descrito anteriormente, para os filmes PVD, foi utilizado. A Ag na forma granular (1-3 mm de tamanho e 99,99% de pureza) foi adquirida da Aldrich e usada como recebida. A espessura dos filmes evaporados foi monitorada com uma balança de cristal de quartzo utilizando densidade da Ag de 10,5 g/cm³. No caso dos filmes co-PVD de FePc ou PTCDs com AgNPs, o pó de FePc ou PTCDs (aproximadamente 1mg) e algumas esferas de Ag foram colocadas na barquinha de Ta, permitindo a evaporação da FePc ou PTCDs (primeira etapa). Durante este período, o “*shutter*” foi mantido fechado. Após a evaporação do FePc ou PTCDs, a corrente foi aumentada lentamente até 4,0 A. Nesse ponto, a Ag começa a evaporar (segunda etapa). Assim, quando a taxa de evaporação atingiu um valor constante (0,05 nm/s neste caso), o “*shutter*” foi aberto, permitindo a deposição dos filmes co-PVD. A espessura de 6 nm foi mantida para todos os filmes coevaporados fabricados, baseado na espessura ótima encontrada para o efeito SERS.¹⁰⁹

3.2 Fabricação dos filmes LbL

Na fabricação dos filmes LbL de FePc em meio não aquoso foi utilizado, além da FePc (molécula mostrada na Figura 16) o polieletrólito polialilamina hidrocloreada (PAH, MM ~ 15.000 g/mol), cuja estrutura molecular representativa PAH é mostrada na Figura 17. Os filmes LbL (PAH/FePc)_n foram crescidos a partir da solução aquosa de PAH (Aldrich) com concentração de 0,5 mg/mL preparada com água ultrapura (resistividade 18,2 MΩ.cm) de um sistema Milli-Q modelo *simplicity* e uma solução com concentração de 0,5 mg/mL de FePc em clorofórmio (CHCl₃-Merck). Além disso, filmes LbL em tricamadas (PAH/FePc/AgNPs) foram fabricados utilizando AgNPs coloidais obtidas através da redução de nitrato de Ag com citrato de sódio, seguindo o método proposto por Lee e Meisel em 1982,¹⁶⁹ e utilizado como sintetizado. O citrato de sódio (C₆H₅Na₃O₇·2H₂O e MM = 294,1 g/mol) e o nitrato de Ag (AgNO₃ e MM = 169,88 g/mol) foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

Basicamente, o coloide de AgNPs é preparado pela dissolução de 90 mg de nitrato de Ag em 500 mL de água ultrapura, com posterior aquecimento até a ebulição. Então, a solução é agitada e 10 mL de uma solução aquosa de citrato de sódio a 1% w/v (por exemplo, 0,1 g de citrato de sódio em 10 mL de água ultrapura) é adicionado. A solução é mantida em ebulição e agitada por 1 h. A concentração final do coloide de AgNPs é de cerca de 1,0x10⁻³ mol/L. As nanopartículas apresentam preferencialmente a forma esférica (estruturas diferentes, tais como discos, prismas, placas hexagonais e alguns agregados também são encontrados) com uma distribuição de tamanho de diâmetro variando de 25 a 130 nm com um máximo de distribuição entre 30 e 40 nm.¹⁶⁹

Os filmes LbL multicamadas foram fabricados pela imersão do substrato por 3 min alternadamente em soluções de PAH e FePc, no caso de bicamadas, e soluções de PAH, FePc e AgNPs no caso de tricamadas. Após cada etapa de deposição os filmes foram lavados com água ultrapura e então deixados secar ao ar por mais 3 min. A velocidade de retirada do

substrato foi controlada a 8,5 mm/min usando um braço mecânico. O número de bicamadas (ou tricamadas) e o substrato para cada filme foi diferente em função dos métodos de caracterização. É importante observar que menos de 3 minutos já é suficiente para atingir o equilíbrio em termos de formação de uma camada de FePc em clorofórmio. Temos observado que o principal fator que afeta esse equilíbrio é a velocidade com a qual o substrato é removido da solução de FePc. A rápida evaporação do clorofórmio, quando comparado com a água (geralmente utilizados na técnica de LbL) pode ser a origem deste efeito.

Filmes com 10 bicamadas (PAH/FePc) e 7 tricamadas (PAH/FePc/AgNPs) foram fabricados em quartzo para a espectroscopia de absorção no UV-Vis, enquanto 10 bicamadas e 10 tricamadas foram depositadas sobre um substrato de vidro para microscopia eletrônica de varredura. Neste caso, os substratos de vidro foram tratados termicamente a 600°C por 2 h para minimizar a sua rugosidade, que foi encontrada abaixo de 2 Å. Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados para os filmes LbL com 12 bicamadas de PAH/FePc e 12 bicamadas de FePc/FePc sobre substrato de óxido de estanho dopado com índio (ITO).

A razão pela qual diferentes números de camadas foram utilizadas para caracterizar os filmes LbL com distintas técnicas foi alcançar a sensibilidade requerida por essas técnicas. Todos os substratos foram previamente limpos com detergente neutro sendo extensivamente lavados com água ultrapura, acetona (10 min de sonicação), clorofórmio (10 min de sonicação) e finalmente água ultrapura (10 min de sonicação). Este procedimento já foi suficiente para ativar as superfícies do substrato para a adsorção da camada de PAH sendo possível evitar a utilização de outros tratamentos drásticos, como por exemplo, a solução piranha (uma mistura de ácido sulfúrico concentrado e peróxido de hidrogênio).

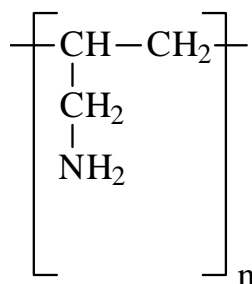


Figura 17: estrutura molecular representativa do polieletrólito PAH

3.3 Fabricação dos filmes de Langmuir e LB

Os filmes de Langmuir foram produzidos usando uma cuba KSV 2000 equipada com uma placa de Wilhelmy. A FePc utilizada foi a mesma citada nas seções 3.1 e 3.3, da marca Kodak dissolvida em CHCl_3 , na concentração de 0,50 mg/mL. O PTCD- NH_2 foi solubilizado em uma mistura de ácido trifluoracético/clorofórmio (10/90) com concentração de 0,13 mg/mL, e o PTCD-COOH foi parcialmente solúvel nesta mistura, com uma concentração de 0,14 mg/mL. Para manter a homogeneidade dos filmes, a solução foi filtrada, e considerando a massa insolúvel aproximada, a concentração final seria de $\sim 0,05$ mg/mL. O volume de solução espalhada foi de 300 μL para a FePc, 500 μL para o PTCD- NH_2 e 1000 μL para o PTCD-COOH. Depois de espalhar as soluções foram aguardados 15 minutos para permitir a evaporação do solvente. Assim, o filme de Langmuir foi formado pela compressão simétrica das barreiras com velocidade de 10 mm/min.

Os filmes LB foram produzidos através da transferência dos filmes de Langmuir da interface ar/água para substratos sólidos mantendo a pressão de superfície em 30 mN/m para a FePc e para o PTCD- NH_2 e 35 mN/m para o PTCD-COOH. No caso da FePc, as camadas foram transferidas somente durante o movimento ascendente do substrato, levando a formação de filmes LB tipo Z. Para ambos os PTCDs, as camadas foram transferidas durante os movimentos ascendentes e descendentes do substrato, resultando em um filme LB do tipo Y. No caso da FePc, a velocidade do braço mecânico durante a deposição variou de 8

mm/min para a primeira camada a 0,5 mm/min para as últimas para manter a taxa de transferência (TR) próxima de 1. Para os PTCDS a velocidade variou de 20 mm/min a 05mm/min. Filmes LB foram depositados em substratos de quartzo para espectroscopia de absorção no UV-Vis e espalhamento Raman (até 11 camadas), ZnSe para as medidas de FTIR (21 camadas), eletrodo interdigitados (IDEs) para espectroscopia de impedância e AFM (5 camadas) e vidro com e sem AgNPs para SERS (monocamada).

3.4 Análises de SERS em solução

Para as análises de SERS de dopamina em solução foi utilizado AgNPs sintetizado de acordo com os procedimentos descritos por Leopold e Lendl¹⁷⁰, onde o nitrato de Ag é reduzido com cloridrato de hidroxilamina em temperatura ambiente. O método consiste em simplesmente em adicionar hidróxido de sódio (4,5mL, 0,1M) ao cloridrato de hidroxilamina (5mL, 43,3mM) e posteriormente verter rapidamente sobre o nitrato de Ag (90mL, 1,2mM), em constante agitação. A concentração final de AgNPs é de aproximadamente 10^{-3} mol/L. Essa opção foi feita, uma vez que os colóides obtidos pelo método de Lee e Meisel¹⁶⁹ podem conter uma grande variedade de geometrias, enquanto que os colóides obtidos com cloridrato de hidroxilamina têm formato predominantemente esférico com alguma variação no tamanho (~70 nm), segundo os autores.¹⁷⁰ As soluções aquosas de dopamina foram preparadas com concentração de 1×10^{-4} e 1×10^{-5} mol/L e diluídas para a concentração desejada nos colóides. Como o volume da solução de dopamina adicionado ao coloide era muito pequeno (10-100µL), a variação do volume do coloide foi desconsiderada, mantendo assim a concentração como sintetizado. A estrutura molecular da dopamina é mostrada na Figura 18.

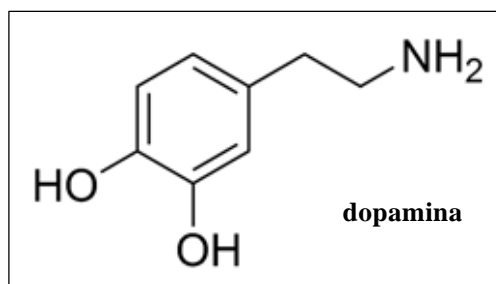


Figura 18: estrutura molecular da dopamina.

3.5 Caracterização dos filmes

Imagens de microscopia de ângulo de Brewster (BAM) foram obtidas para os filmes de Langmuir dos três materiais estudados, utilizando um micro-BAM KSV. A espectroscopia de absorção no UV-Vis foi realizada utilizando um espectrofotômetro Varian modelo Cary 50. Os espectros Raman foram obtidos com um sistema micro-Raman Renishaw modelo in-Via equipado com um microscópio óptico Leica, o que permite a aquisição de mapeamentos espectrais ponto a ponto com resolução espacial de aproximadamente $1 \mu\text{m}^2$ usando uma lente objetiva de 50x e detector CCD. As linhas de laser em 514,5 nm e 633 nm foram usadas com rede de difração de 1800 linhas/mm resultando em uma resolução espectral de aproximadamente 4 cm^{-1} . Imagens Raman puderam ser obtidas através de uma plataforma automática XYZ e coletando espectros ao longo de uma área ou linha anteriormente escolhida para o mapeamento. A organização molecular foi determinada usando filmes depositados em substratos de ZnSe e espelho de Ag por espectroscopia FTIR usando os modos de transmissão e reflexão. As medidas de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Bruker modelo Vector 22, com resolução espectral 4 cm^{-1} e 128 varreduras, usando um detector DTGS. Os espectros no modo de reflexão foram obtidos com um ângulo do feixe de radiação incidente em 80° usando um acessório Bruker A118. As imagens de AFM foram obtidas utilizando um microscópio de força atômica *nanosurf* modelo easyScan 2 no modo contato (filmes PVD), ou contato intermitente (filmes co-PVD e LB) com resolução de 512 linhas/área e analisadas no

programa Gwiddeon. As imagens de MEV-FEG foram obtidas usando um microscópio FEI, modelo Quanta 200F, sob baixo vácuo (1,0 Torr) e sem metalização da superfície do filme.

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas utilizando um analisador Solartron, modelo 1260A. A faixa de frequência analisada foi de 1 Hz até 1 MHz. As unidades sensoriais foram imersas em água ultrapura ou nas diferentes concentrações do analito dopamina (Aldrich) mantidas em temperatura ambiente (temperatura controlada em 23°C). As unidades sensoriais foram os eletrodos interdigitados de platina recobertos por filmes finos. No caso dos filmes PVD, as unidades sensoriais foram formadas por 10 nm de PTCD-COOH, PTCD-NH₂ e FePc e para os co-PVD 6 nm de co-COOH, co-NH₂ e co-FePc. No caso do filme LbL, 5 bicamadas de PAH/FePc foi utilizado. No caso dos filmes LB, 5 camadas dos materiais PTCD-COOH, PTCD-NH₂ e FePc foram utilizadas. Os IDEs de platina contêm 50 pares de dígitos com 10 µm de largura, 0,5 mm de comprimento e 100 nm de espessura cada, que são espaçados 10 µm um do outro.

A voltametria cíclica foi realizada utilizando um potenciostato/galvanostato EG&G PARC 263A (programa M270) com uma cela de três eletrodos convencionais. O eletrodo de referência foi um eletrodo Ag|AgCl|KCl saturado e o contra-eletrodo foi uma placa de platina de área 2 cm². O eletrólito suporte foi uma solução aquosa de KCl 0,1 mol/L. Os eletrodos de trabalho foram de ITO modificado com filmes LbL. Os voltamogramas cíclicos foram registrados em uma faixa de potenciais de -1,0 até 1,0 V a uma taxa de varredura de 100 mV/s, iniciando em 0,0 V.

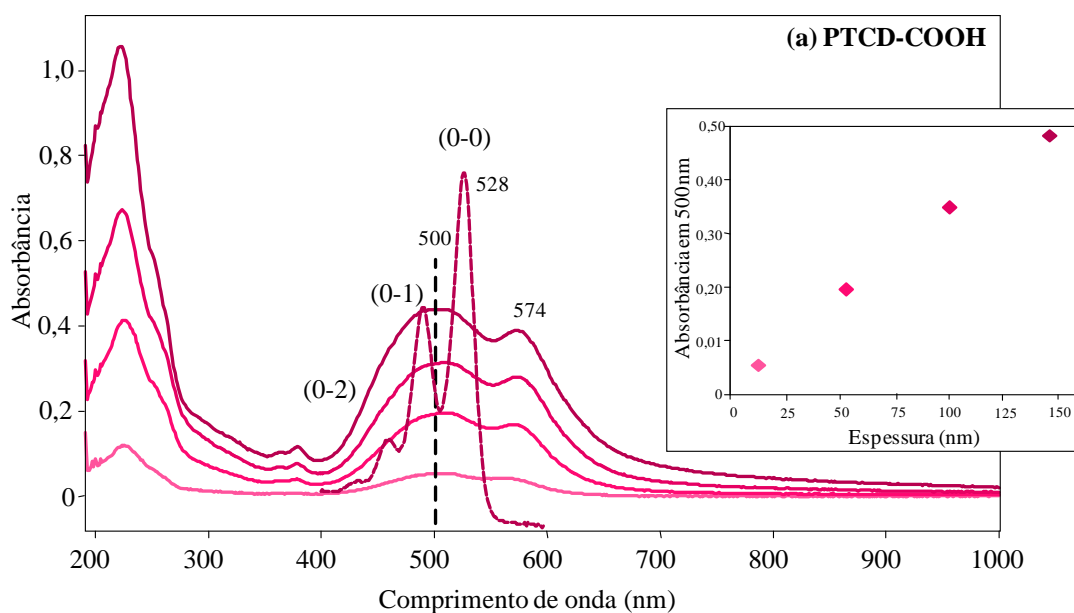
Capítulo IV - Filmes

Capítulo IV – Filmes

4.1 Filmes PVD

4.1.1 Crescimento dos filmes PVD – UV-Vis

O primeiro fator a ser controlado para obtenção de filmes reproduzíveis e com arquitetura molecular definida é o crescimento deste filme. O crescimento dos filmes evaporados foi monitorado através da técnica de absorção no UV-Vis. A Figura 19 mostra os espectros de absorção obtidos para os filmes dos perilenos PTCD-COOH e PTCD-NH₂ para espessuras de 10, 50, 100 e 150 nm.



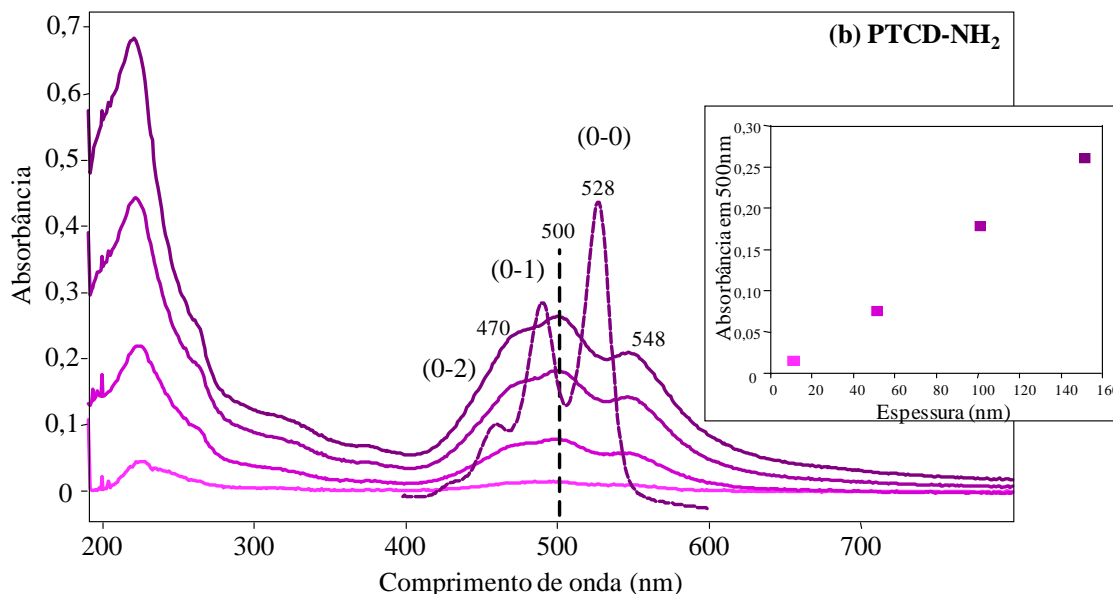


Figura 19: espectros de absorção no UV-Vis para a solução (linha tracejada) e para os filmes evaporados com espessuras de 10, 50, 100 e 150 nm para (a) PTCD-COOH (b) PTCD-NH₂. Os detalhes mostram a dependência da absorbância no UV-Vis em 500 nm com a espessura dos filmes.

Como pode ser observado nos detalhes das Figura 19 (a) e (b), a absorbância em 500 nm aumenta linearmente com a espessura, para ambos os filmes. Este comportamento linear indica que a mesma quantidade de material está sendo depositada no substrato para cada passo de evaporação. Sendo assim pode-se inferir que o processo de evaporação e consequentemente o crescimento do filme pode ser controlado para ambos os perilenos.¹⁷¹ É sabido que os espectros de absorção no UV-Vis de derivados de perileno tetracarboxílico em solução usualmente exibem uma estrutura vibrônica associada às transições $\pi-\pi^*$ (ν_{0-0}) dos hidrocarbonetos aromáticos.¹⁷² Os espectros de solução mostrados nas Figura 19 (a) e (b) confirmam esta informação, e o máximo de absorção relacionada à transição $\pi-\pi^*$ (ν_{0-0}) é observado em 528 nm para ambos. São ainda observados outros dois máximos de absorção denominados (ν_{0-1}) e (ν_{0-2}) referentes aos diferentes níveis vibracionais do primeiro estado excitado.¹⁷² Vale ressaltar que o perileno PTCD-COOH é parcialmente solúvel no solvente utilizado (10% TFA - 90% CHCl₃). Ainda pode ser observado nas Figura 19 (a) e (b), que no caso das moléculas em estado sólido o espectro é diferente daquele obtido em solução.

Deslocamentos do máximo de absorção para maior (574 nm para o PTCD-COOH e 548 nm para o PTCD-NH₂) e menor (500 nm para o PTCD-COOH e para o PTCD-NH₂) comprimento de onda são observados em relação ao espectro da solução. No caso do PTCD-NH₂ pode ser observado também a formação de um ombro em 470 nm. Esses deslocamentos são explicados pela teoria de Kasha segundo a qual J ou H agregados podem ser formados em função do ângulo (α) entre os dipolos eletrônicos e o eixo molecular do agregado, como visto na Figura 20.¹⁷³

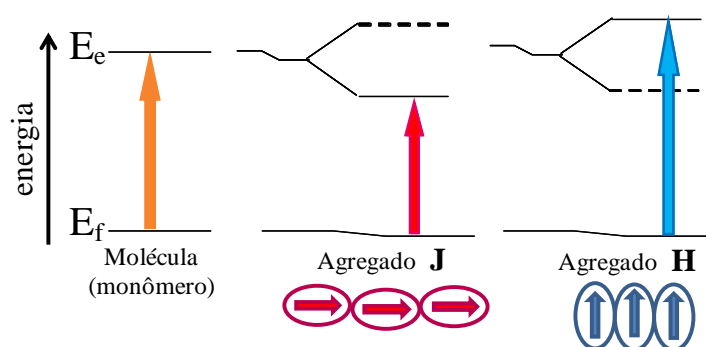


Figura 20: representação dos deslocamentos de energia para os agregados moleculares J e H para a transição eletrônica do estado fundamental (E_f) para o estado excitado (E_e).

Os J agregados se caracterizam por um deslocamento para o vermelho (batocrômico) em comparação com a banda de absorção do monômero e poderiam produzir geometrias de empilhamento cabeça-cauda (os momentos de dipolo das moléculas estão alinhados no mesmo plano). Em contrapartida, nos espectros de absorção de H agregados um deslocamento para o azul (hipsocrômico) é observado e as moléculas agregadas são dispostas paralelamente uma em relação à outra (os momentos de dipolo das moléculas estão alinhados em planos paralelos).¹⁷³ No caso de filmes PVD organizados, onde moléculas estão dispostas umas sobre as outras em multicamadas formando estruturas moleculares em planos paralelos, se pode extrapolar a presença de ambos os agregados, dando origem a ambas as bandas J e H.¹⁷¹ Essas informações sugerem que os filmes PVD para ambos os derivados de perileno podem

apresentar alguma orientação molecular preferencial, dando origem a tais agregados acima citados.

O crescimento do filme PVD de FePc também foi monitorado com espectroscopia de absorção no UV-Vis e os espectros obtidos tanto para os filmes com 10, 30, 50 e 100 nm como para a solução de FePc em clorofórmio são mostrados na Figura 21.

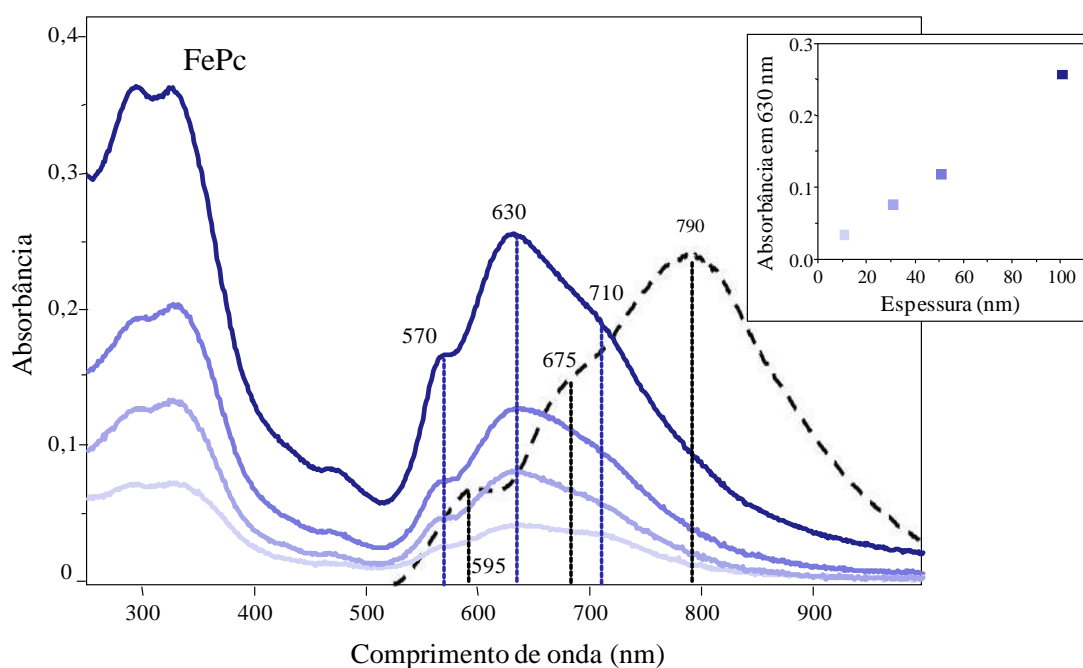


Figura 21: espectros de absorção no UV-Vis para os filmes PVD de FePc com diferentes espessuras e para a solução de FePc em clorofórmio (linha tracejada). No detalhe: absorbância em 630 nm vs espessura do filme PVD.

Como pode ser visto na Figura 21, os filmes PVD de FePc apresentaram um crescimento linear da absorbância com a espessura do filme depositado. O gráfico no detalhe da Figura 21, da absorbância em 630 nm frente à espessura depositada, comprova o comportamento linear. Isso mostra que a quantidade de material transferida para o substrato por estágio de deposição pode ser controlada, o que assegura um crescimento uniforme dos filmes PVD. Ainda pode ser observado que o perfil dos espectros de absorção é o mesmo para os filmes com diferentes espessuras. Isso mostra que a estruturação molecular é a mesma,

independendo da espessura. Pode ser visto ainda na Figura 21 que a FePc, tanto na solução como na forma de filmes finos, exhibe as bandas de absorção características B em menores comprimentos de onda e Q em maiores comprimentos de onda, atribuídas as transições π - π^* .⁵ A banda Q, na região entre 500 e 900 nm nos espectros de FePc, exhibe uma sobreposição de três bandas principais (ombros), com máximos em 570, 630 e 710 nm para o filme PVD e 595, 675 e 790 nm para a solução em clorofórmio. Normalmente, quando há apenas duas bandas na faixa de comprimento de onda considerado acima, a banda com menor comprimento de onda é atribuído a dímeros ou agregados, enquanto a outra é atribuída a monômeros.^{5,174} A presença destes agregados é bastante comum em moléculas com elevado grau de conjugação eletrônica, como neste caso da FePc. Isso porque as interações intermoleculares de origem hidrofóbica entre os anéis favorecem a associação das moléculas, tanto em solução como no estado sólido. A presença de um terceiro máximo e a diferença de energia entre esses máximos de absorção (décimos de eV observados na Figura 21 sugerem a existência de transições a partir do nível fundamental para diferentes níveis vibracionais do primeiro estado eletrônico excitado. Além disso, o deslocamento para o azul dos máximos de absorção do filme PVD em relação aos máximos de absorção para a solução sugere uma organização molecular nos filmes e ainda formação de agregados moleculares tipo agregados H.^{17,20,173}

4.1.2 Espalhamento Raman e SERS

A técnica de espalhamento Raman é uma ferramenta versátil em caracterizações, uma vez que pode ser usada para analisar propriedades estruturais e vibracionais, além de ser sensível a cristalinidade. A Figura 22 mostra os espectros Raman (excitação a 514,5 nm) obtidos para o pó e para os filmes PVD de PTCO-COOH e PTCO-NH₂ com espessuras de 10 nm e 150 nm sobre vidro, e 10 nm sob ilhas de Ag evaporadas (6 nm de AgNPs). Uma vez

que a luz no comprimento de onda do laser utilizado também pode ser absorvida pelas moléculas de perileno, o espalhamento Raman é denominado RRS.

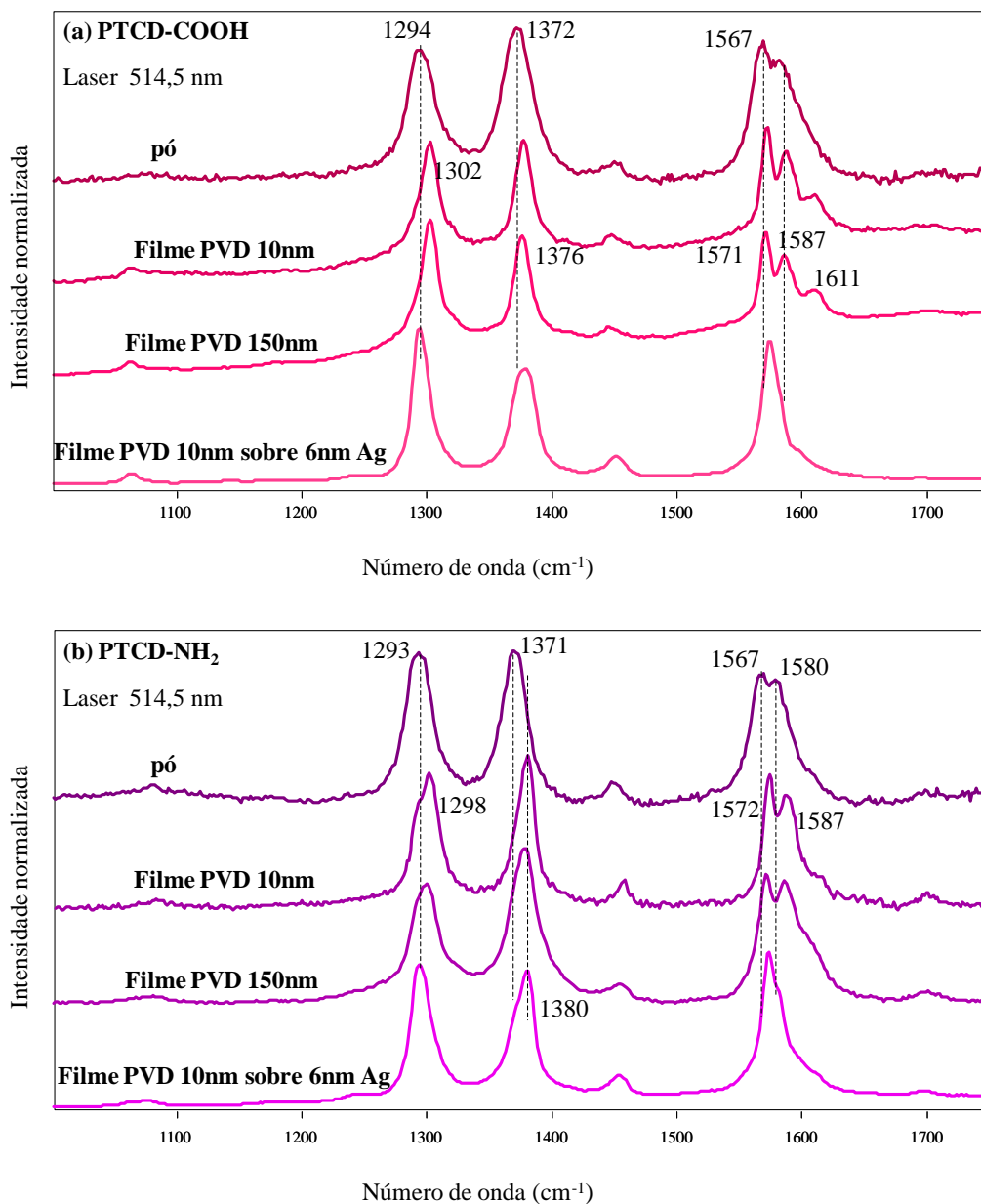


Figura 22: espectros de RRS obtidos para o pó e os filmes PVD contendo 10 nm e 150 nm sobre vidro e 10 nm sob 6 nm de AgNPs para o laser em 514,5 nm para (a) PTCO-COOH e (b) PTCO-NH₂.

Comparando os espectros RRS para o pó e para os filmes PVD de 10 e 150 nm, mostrados nas Figura 22 (a) e (b) para ambos os PTCOs, se pode observar grande semelhança entre os espectros do filme e do pó. Isso mostra a integridade química da molécula quando

formando filmes evaporados. Além disso, se pode observar também que o espectro é completamente dominado pelos modos vibracionais do cromóforo perileno.^{175,176} As diferenças vistas comparando os espectros dos pós e filmes são relacionadas a deslocamentos das bandas. Para ambos os perilenos, as bandas nos espectros dos filmes são deslocadas para maiores frequências. Essa mudança está relacionada com a mudança no empacotamento das moléculas.¹⁷⁷ Os espectros para os filmes PVD com espessuras de 10 e 150 nm são muito semelhantes, o que sugere que nenhuma mudança estrutural significativa é causada com o aumento da espessura dos filmes. Esse resultado corrobora os resultados obtidos por UV-Vis. Os espectros de Raman ressonante amplificado em superfície (SERRS) mostrados nas Figura 22 (a) e (b) foram obtidos a partir da deposição de um filme PVD de 10 nm sobre um substrato com 6 nm de AgNPs, para ambos os PTCDs. Esses espectros mostram as características esperadas, onde as três bandas atribuídas aos modos de vibração do macrociclo perileno são amplificadas.¹⁷⁸

Os filmes PVD fabricados foram também analisados utilizando a linha de laser em 633 nm, em pré-ressonância com a absorção dos PTCDs. As Figura 23 (a) e (b) mostram os espectros Raman obtidos para os filmes PVD contendo 10 nm e os espectros sobre vidro e SERS para os filmes PVD contendo 10 nm sob 6 nm AgNPs, para ambos os PTCDs. Para melhor visualização, a Figura 23 (c) mostra os espectros de fluorescência para os filmes PVD contendo 150 nm para ambos PTCD-COOH e PTCD-NH₂.

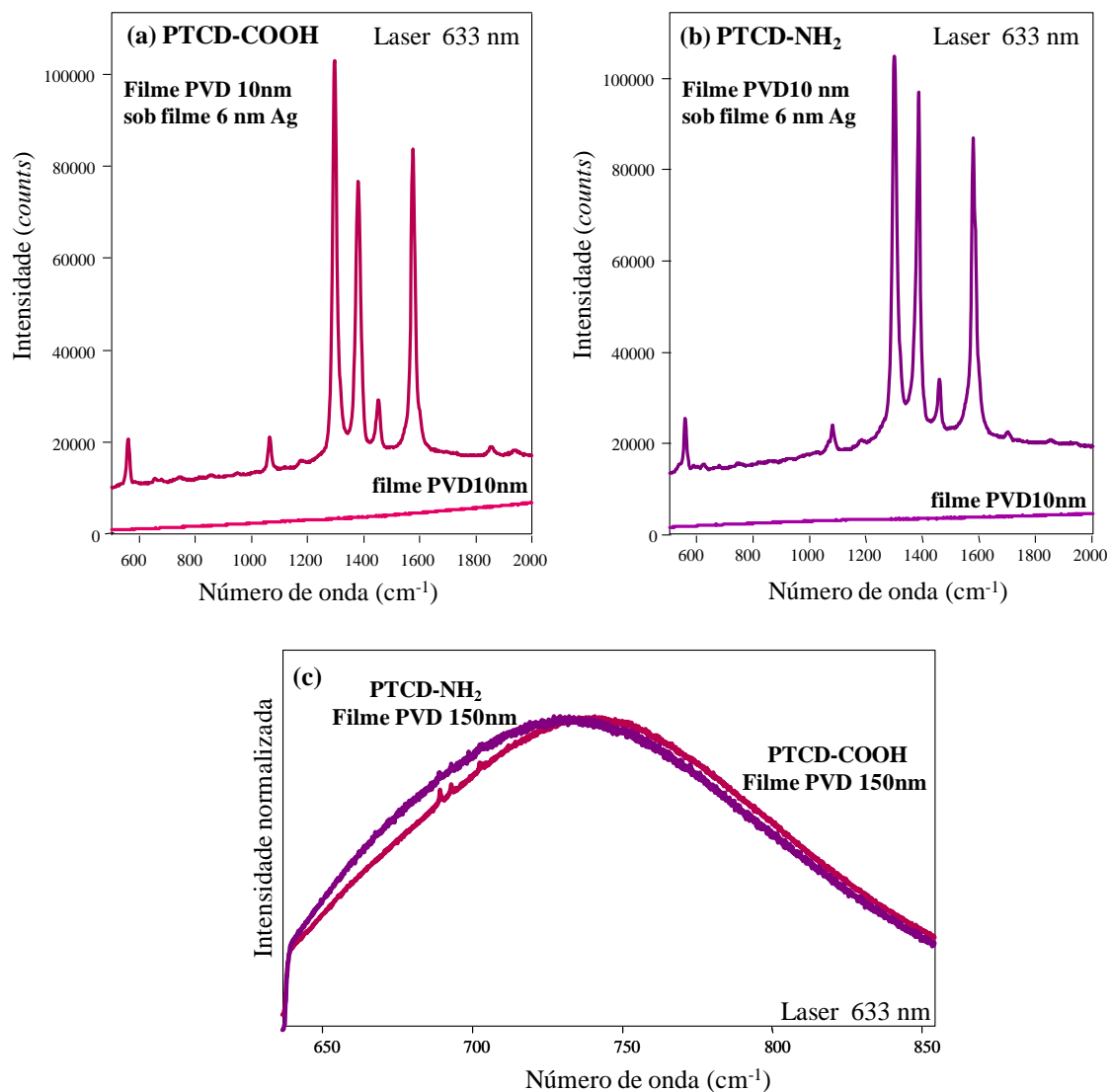


Figura 23: espectros Raman e SERS obtidos utilizando a linha de laser em 633nm para os filmes PVD com 10 nm de espessura e 10 nm sob 6 nm AgNPs para o (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂ e (c) espectros de fluorescência para os filmes PVD com 150 nm de espessura com intensidade normalizada para ambos PTCD-COOH e PTCD-NH₂

A fluorescência apresentada pelas moléculas de derivados perileno quando excitadas com alguns comprimentos de onda se sobressaem ao espalhamento Raman. Esse efeito foi observado quando utilizamos a linha de laser em 633 nm para estudar os filmes PVD. A Figura 23 mostra os espectros de fluorescência obtidos utilizando a linha de laser em 633 nm para os filmes PVD contendo 10 nm e SERS para o filmes de 10 nm sob 6 nm AgNPs para ambos (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂. Para melhor visualização da fluorescência, a

Figura 23 (c) trás os espectros para os filmes PVD contendo 150 nm para ambos os perilenos. Os filmes PVD contendo 10 nm ou 150 nm de ambos os PTCDs exibem uma larga e intensa banda de fluorescência com máximos em 742 nm e 731 nm, para PTCD-COOH e PTCD-NH₂, respectivamente. Essa fluorescência é característica dos perilenos e é atribuída à emissão dos excímeros.¹⁷⁹ A emissão de excímeros torna-se predominante em filmes de PTCDs com espessuras maiores que duas monocamadas.¹⁷⁹ Essa emissão é ainda facilitada pela orientação molecular propiciada pela formação dos filmes finos, onde os cromóforos estão preferencialmente arranjados paralelamente um em relação ao outro.¹⁷¹

O resultado observado quando AgNPs foram depositadas sobre os filmes PVD de 10 nm de ambos os PTCDs foi o espectro SERS mostrado nas Figura 23 (a) e (b) para os perilenos PTCD-COOH e PTCD-NH₂, respectivamente. Este resultado mostra que a fluorescência do filme foi suprimida pela presença das AgNPs e a amplificação do espalhamento Raman foi então observada. É sabido que perilenos podem ser usados em estudos de fluorescência amplificada em superfície (SEF).^{171,180} Porém, para tal é necessário que o cromóforo do perileno não esteja em contato com as AgNPs para evitar o efeito de supressão da fluorescência.¹⁸⁰ Como no caso deste trabalho a supressão foi observada, se pode sugerir duas hipóteses: i) que as moléculas de perileno estão orientadas de forma a deixar exposto o anel macrociclo, o que implica na deposição das AgNPs sobre os cromóforos e então o efeito de supressão, ou ii) as AgNPs depositadas via método PVD adentraram no volume dos filmes PVD dos PTCDs o suficiente para encostar nos macrociclos e favorecer a amplificação SERS e não SEF.

A Figura 24 mostra os espectros Raman (excitação a 633nm) obtidos para o pó e para os filmes PVD de FePc com espessura de 10 nm e 100 nm sobre vidro e 10 nm sobre 6 nm AgNPs. No caso da FePc, a radiação incidente do laser em 633 nm utilizado para essas

medidas também pode ser absorvida pelas moléculas de FePc, e dessa forma o espalhamento Raman é denominado RRS, como descrito anteriormente.

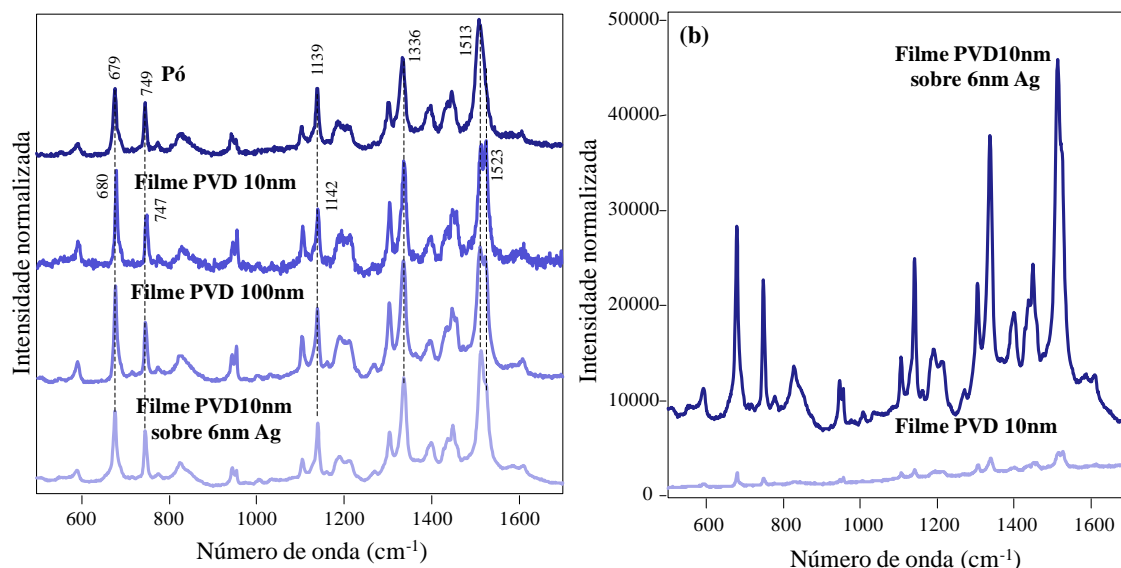


Figura 24: (a) espectros de espalhamento Raman ressonante obtidos para a FePc na forma de pó e filmes PVD contendo 10 nm e 100 nm sobre vidro e 10 nm sobre 6 nm AgNPs para o laser em 633 nm mostrados com intensidade normalizada. Em (b) os espectros dos filmes com 10 nm sobre vidro e 10 nm sobre 6 nm AgNPs são mostrados em escala.

Em primeira análise, pode ser visto na Figura 24 (a) que os espectros obtidos para o pó e para os filmes de FePc apresentam grande semelhança. Isso mostra que apesar do processamento térmico, a molécula de FePc mantém sua integridade química nos filmes PVD. Os espectros para os filmes PVD com diferentes espessuras de 10 e 100 nm são iguais, o que sugere que nenhuma mudança estrutural significativa é causada com o aumento da espessura dos filmes. Esse resultado corrobora os resultados obtidos por UV-Vis. Os deslocamentos em frequência observados para algumas bandas comparando os espectros Raman do pó e dos filmes devem estar relacionadas aos diferentes empacotamentos moleculares da ftalocianina no pó e nos filmes.¹⁸¹ Por exemplo, em vários trabalhos na literatura são reportados os efeitos da fabricação de filmes pela técnica PVD na estruturação molecular da ftalocianina. As moléculas de MPCs na forma de pó geralmente apresentam mais de uma forma polimórfica,

principalmente as formas α e β , enquanto que na forma de filme geralmente somente uma forma polimórfica está presente.^{181,182} No caso específico da FePc pode ser encontrado que na forma de pó as fase α e β estão presentes, enquanto que nos filmes PVD somente a fase α é encontrada.^{183,184} Dessa forma, algumas pequenas alterações nos espectros Raman são esperadas uma vez que a técnica é sensível a diferenças de fase.^{181,177}

Na Figura 24 (b) os espectros dos filmes com 10 nm sobre vidro e 10 nm sobre 6 nm AgNPs são mostrados em escala. O filme depositado sobre 6 nm AgNPs apresenta um espectro SERRS. Nenhuma alteração significativa é encontrada nos espectros em termos de deslocamento ou intensidade relativa das bandas, o que indica que a adsorção das moléculas de FePc sobre 6 nm AgNPs é basicamente uma adsorção física. Uma vez que as mesmas condições experimentais foram utilizadas na obtenção dos espectros mostrados na Figura 24 (b), o fator de amplificação pode ser estimado. A relação da intensidade da banda em 1513 cm^{-1} foi utilizada, sendo a intensidade considerada como a altura do topo até a base da banda e uma amplificação em torno de 20 vezes foi obtida. Como o laser em 633 nm está em ressonância com a absorção da FePc, como dito anteriormente, amplificações como estas são esperadas.¹¹³ Na Tabela I abaixo são mostradas resumidamente as atribuições das principais bandas da FePc, baseadas nas referências 15, 17, 185 e 186. As atribuições detalhadas são encontradas na Tabela II (pag. 102).

Tabela I: resumo das principais bandas Raman e atribuições para a FePc

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
679	respiração macrociclo
749	C-H deformação angular
1139	C-H deformação angular
1336	estiramento Pirrol
1513	estiramento Pirrol
1523	estiramento C -N-C

4.1.3 Organização molecular – FTIR

Pode-se inferir sobre a organização molecular de moléculas em um filme quando analisamos os modos de vibração fundamentais das moléculas no filme obtidas nos modos de transmissão e reflexão no FTIR. Essa análise pode ser realizada de acordo com as regras de seleção, que estão ilustradas na Figura 25 e podem ser resumidamente descritas considerando^{187,188}: (i) a intensidade da absorção no infravermelho (I) para uma dada molécula depende do produto escalar entre o campo elétrico da radiação incidente (\vec{E}) e a variação do momento de dipolo ($\vec{\mu}$) de cada modo vibracional da molécula; (ii) para a absorção no modo de transmissão, o campo elétrico incidente é paralelo ao plano do substrato e para o modo de reflexão o campo elétrico incidente é perpendicular ao plano do substrato. Dessa forma, a análise de organização molecular é feita considerando algumas bandas chaves, aquelas cuja variação do momento de dipolo é paralelo (no plano) ou perpendicular (fora do plano) ao macrociclo do perileno. Dessa forma, olhando para a orientação da molécula e o momento de dipolo da vibração C=O mostrada na Figura 25, pode-se concluir, de acordo com as regras de seleção descritas acima, que a banda correspondente a esta vibração teria intensidade máxima quando medida no modo transmissão.

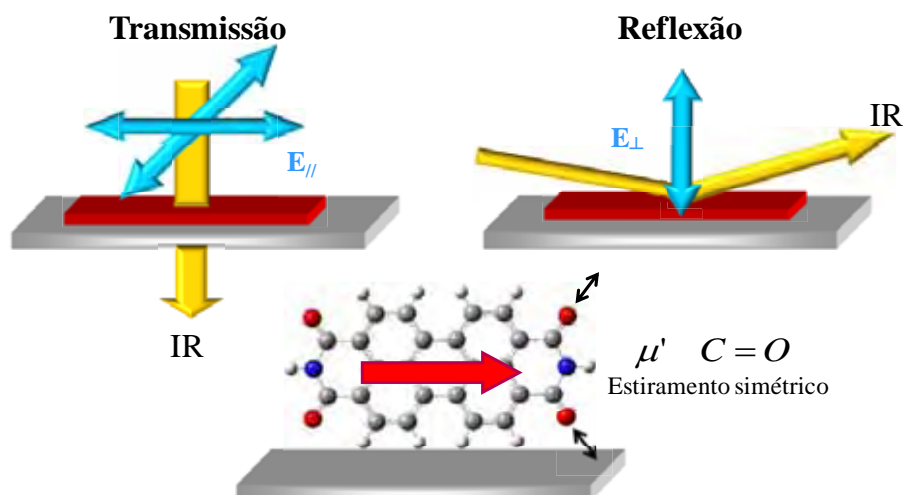


Figura 25: ilustração da direção do campo elétrico incidente nas medidas de FTIR nos modos de transmissão e reflexão, e de uma molécula de PTCO orientada sobre o substrato mostrando o momento de dipolo da vibração C=O antissimétrico. Na estrutura molecular os átomos C, O, N e H são representados pelas cores cinza, vermelho, azul e branco, respectivamente.

Os espectros FTIR obtidos nos modos de transmissão para o pó e o filme sobre ZnSe e reflexão para o filme sobre substrato de espelho de Ag são mostrados nas Figura 26 (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂.

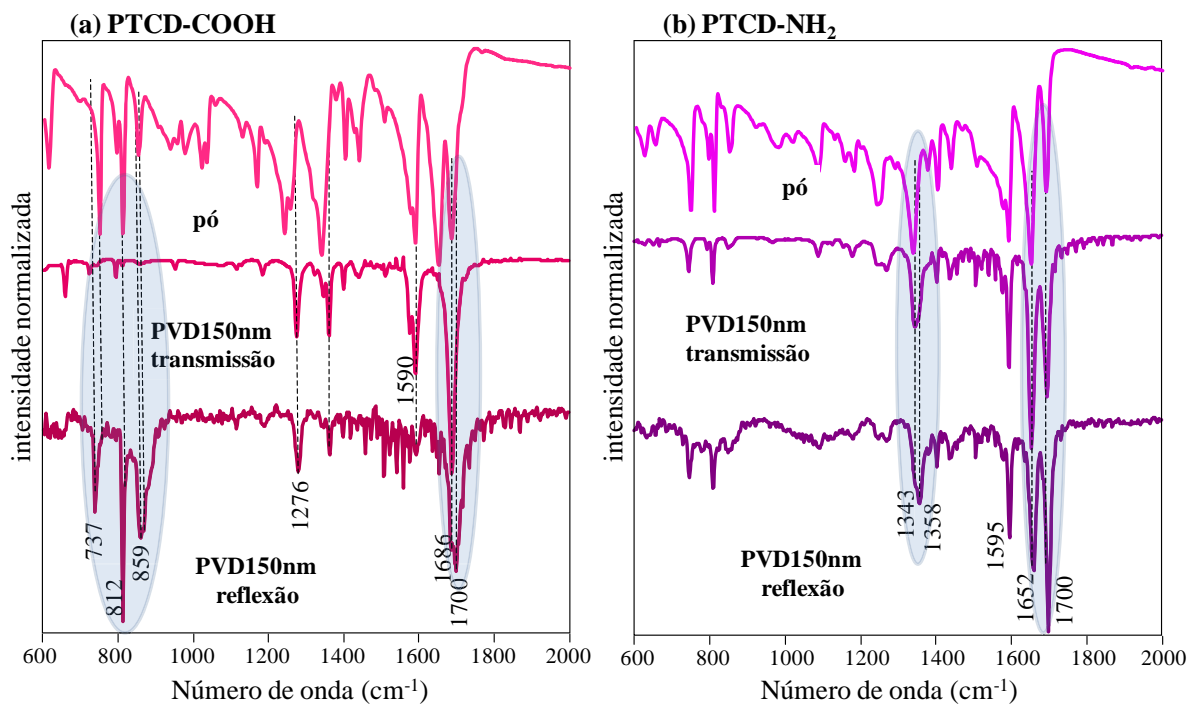


Figura 26: espectros FTIR para o pó, filme PVD contendo 150 nm nos modos de transmissão (em ZnSe) e reflexão (em espelho de Ag) para (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂.

Uma primeira análise comparando os espectros mostrados na Figura 26 no modo de transmissão para o pó e o filme revela diferenças nas intensidades relativas das bandas de absorção. Essas diferenças por si revelam a existência de anisotropia nos filmes em termos da organização molecular. No caso do PTCD-COOH (Figura 26 (a)), considerando os espectros do filme nos modos de transmissão e reflexão, a banda em 812 cm⁻¹ aparece com intensidade relativa dominante no espectro no modo de reflexão, mas aparece pouco intensa no espectro de transmissão. Esta banda é atribuída a deformação angular dos grupos C-H do macrociclo perileno^{178,189} e tem momento de dipolo perpendicular ao plano da molécula (macrociclo), ou seja, fora do plano. As bandas em 737 e 859 cm⁻¹, atribuídas também as deformações

angulares dos grupos C-H, perpendiculares ao plano da molécula^{178,189}, apresentam o mesmo comportamento. Dessa forma, pelas regras de seleção a molécula deveria estar com o plano do macrociclo paralelo ao substrato (deitado) de forma a proporcionar este resultado. De fato, esta suposição é confirmada quando analisamos as diferenças nas intensidades relativas da banda em 1686 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento C=O antissimétrico.¹⁸⁹ O momento de dipolo efetivo deste modo de vibração está paralelo ao eixo menor do macrociclo perileno, no plano da molécula, e como esperado, a intensidade relativa é máxima no espectro registrado no modo transmissão. Essas atribuições confirmam que no filme PVD as moléculas de PTCD-COOH estão orientadas preferencialmente com o plano do macrociclo paralelo ao substrato, como ilustrado na Figura 27 (a).

No caso do PTCD-NH₂ (Figura 26 (b)), novamente comparando os espectros do pó e do filme sobre ZnSe no modo de transmissão, podem ser notadas algumas diferenças. Pode-se notar ainda que as bandas atribuídas às vibrações fora do plano não são favorecidas tanto no modo de transmissão como no modo de reflexão. Isso revela que a orientação do plano do macrociclo paralelo ao substrato (deitado) não existe neste caso. Além disso, normalizando os espectros pode-se ver que as intensidades relativas destas bandas não são muito alteradas. Isso pode indicar que as vibrações estão posicionadas em um ângulo próximo de 45° e, portanto não são favorecidas pela polarização do campo elétrico. Porém existe uma inversão de intensidade relativa entre as bandas em 1700 cm^{-1} (forte reflexão) e 1652 cm^{-1} (forte na transmissão), atribuídas ao estiramento simétrico C=O com um momento de dipolo resultante ao paralelo ao eixo maior do perileno e ao estiramento C=O antissimétrico com um momento de dipolo resultante paralelo ao eixo menor do perileno, respectivamente.¹⁸⁹ Com base nas intensidades relativas da banda em 1700 cm^{-1} pode-se sugerir que as moléculas de PTCD-NH₂ estão preferencialmente orientadas apoiadas sobre o eixo menor do macrociclo, com o plano do macrociclo inclinado com um ângulo próximo (ou um pouco maior) de 45° em relação ao

substrato. Com base nas intensidades relativas da banda em 1652 cm^{-1} pode-se sugerir que existe também um ângulo entre a direção do eixo maior do perileno e o substrato, que deve ser menor do que 45° . Assim, as moléculas de PTCD-NH₂ estariam orientadas como ilustrado na Figura 27 (b).

Dessa forma, pode-se concluir que os grupos laterais presentes nas moléculas de perileno influenciam na organização molecular do filme fabricado com tais moléculas. Consequentemente, como comentado na seção do crescimento dos filmes, tal organização influencia nas propriedades ópticas, como a absorção no UV-Vis, o que está de acordo com o modelo de Kasha.¹⁷³

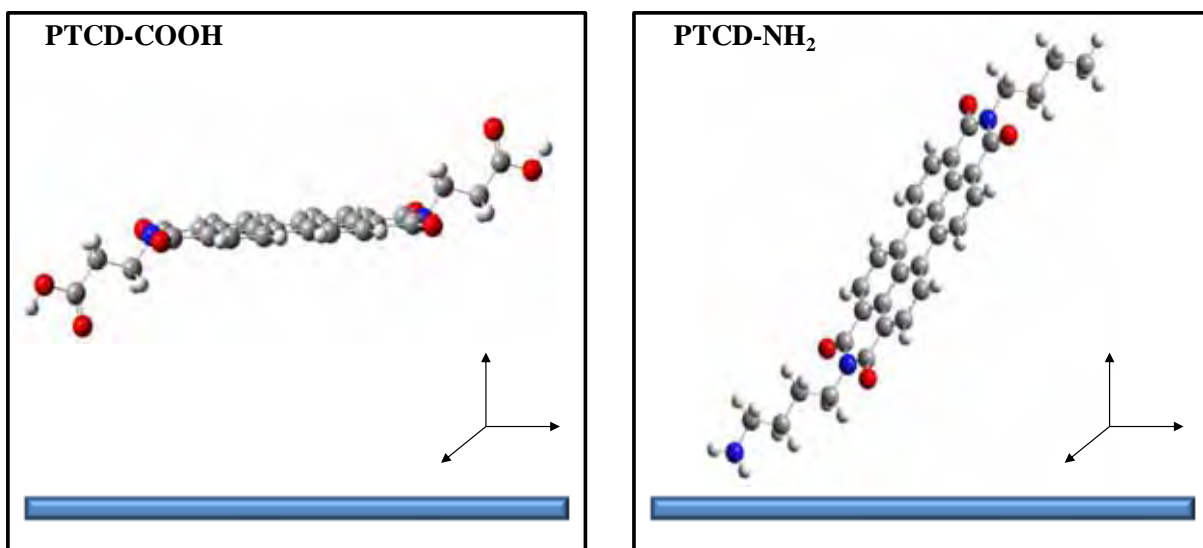


Figura 27: ilustração da orientação preferencial encontrada através de medidas de FTIR nos modos de reflexão e transmissão para as moléculas de (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂ nos filmes PVD.

Na Figura 28 são mostrados os espectros FTIR para os filmes PVD de FePc com 36 nm de espessura nos modos transmissão e reflexão, e para a FePc em pastilhas de brometo de potássio (KBr) no modo transmissão como padrão de um sistema desorganizado.

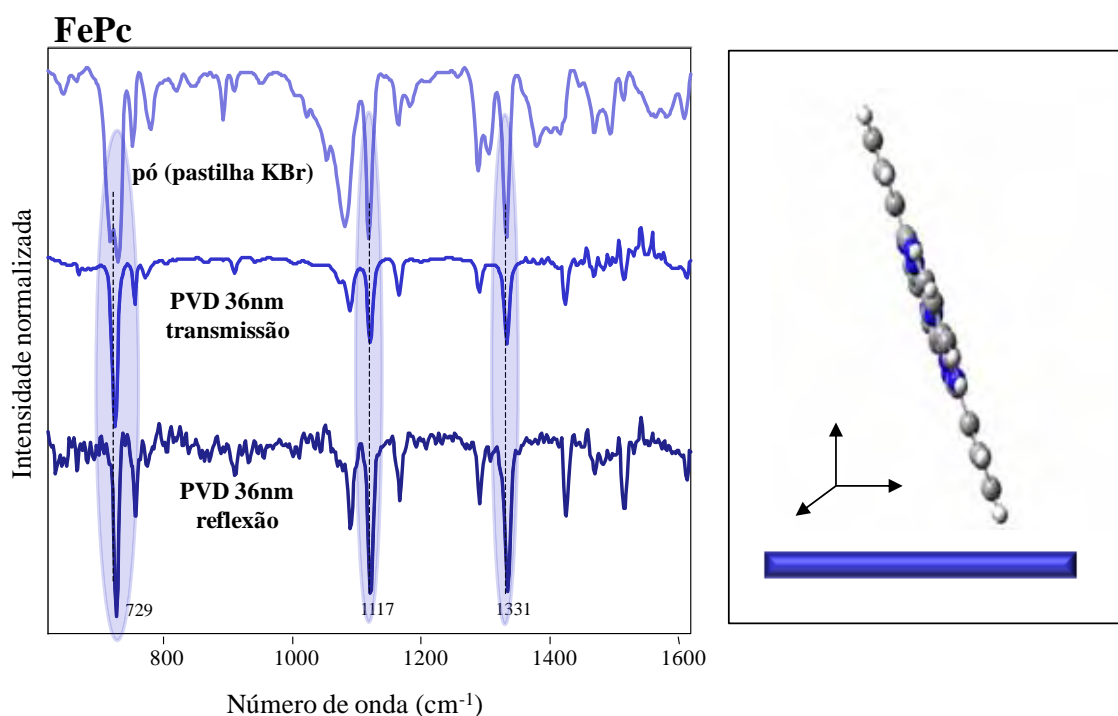


Figura 28: espectros de absorção FTIR no modo transmissão para o pó da FePc disperso em pastilha de KBr, e nos modos transmissão e reflexão para os filmes PVD de FePc com 36 nm.

Na Figura 28, comparando os espectros obtidos no modo transmissão para o pó na forma de pastilha de KBr e para o filme sobre ZnSe, notamos algumas diferenças que sugerem uma anisotropia na organização molecular da FePc nos filmes PVD. Tal organização pode ser determinada a partir das regras de seleção de superfície^{187,190,191,192}, como descritas brevemente na seção anterior. Estão destacadas na Figura 28 as bandas em 729 cm^{-1} , atribuída à deformação angular C-H fora do plano do macrociclo da FePc, 1117 e 1331 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, à deformação angular C-H no plano e aos modos de vibração do grupo pirrol (estiramentos C=C ou C=N), também no plano do macrociclo da FePc.^{17,99,193} Pode-se observar que a deformação angular C-H no plano é relativamente intensa em todos os espectros (pastilha de KBr e filmes PVD), porém, destaca-se o seu domínio no espectro de FTIR no modo reflexão. Portanto, a partir das considerações das regras de seleção e da variação das intensidades relativas das bandas mencionadas acima para a transmissão e a

reflexão, pode-se inferir que no filme PVD as moléculas de FePc estão posicionadas preferencialmente com o plano do macrociclo inclinado entre 45° e 90° em relação à horizontal, como ilustrado no detalhe da Figura 28. A diminuição da intensidade relativa da banda em 729 cm⁻¹ no espectro de reflexão, ou, sob outra interpretação possível, o aumento da intensidade relativa dos modos 1117 e 1331 cm⁻¹ contidos no plano do macrociclo da FePc no espectro de reflexão confirmam a tendência das moléculas de FePc estruturarem-se inclinadas entre 45° e 90° em relação à horizontal nos filmes PVD.

4.1.4 Morfologia – mapeamento micro-Raman AFM e MEV-FEG

A morfologia dos filmes foi estudada em escala micrométrica através de microscopia óptica acoplada com mapeamento Raman, o que promove a junção de informação morfológica e química. No mapeamento Raman um espectro é obtido a cada micrometro ao longo de uma linha pré-definida com o auxílio de uma plataforma móvel automática em XY. Neste caso, foi mapeada uma linha com 100 μm de comprimento e passo de 1 μm. Os estudos de microscopia óptica acoplada a mapeamento Raman foram realizados em filmes PVD contendo 150 nm e podem ser vistos nas Figura 29 (a) para o PTCD-COOH e (b) para o PTCD-NH₂.

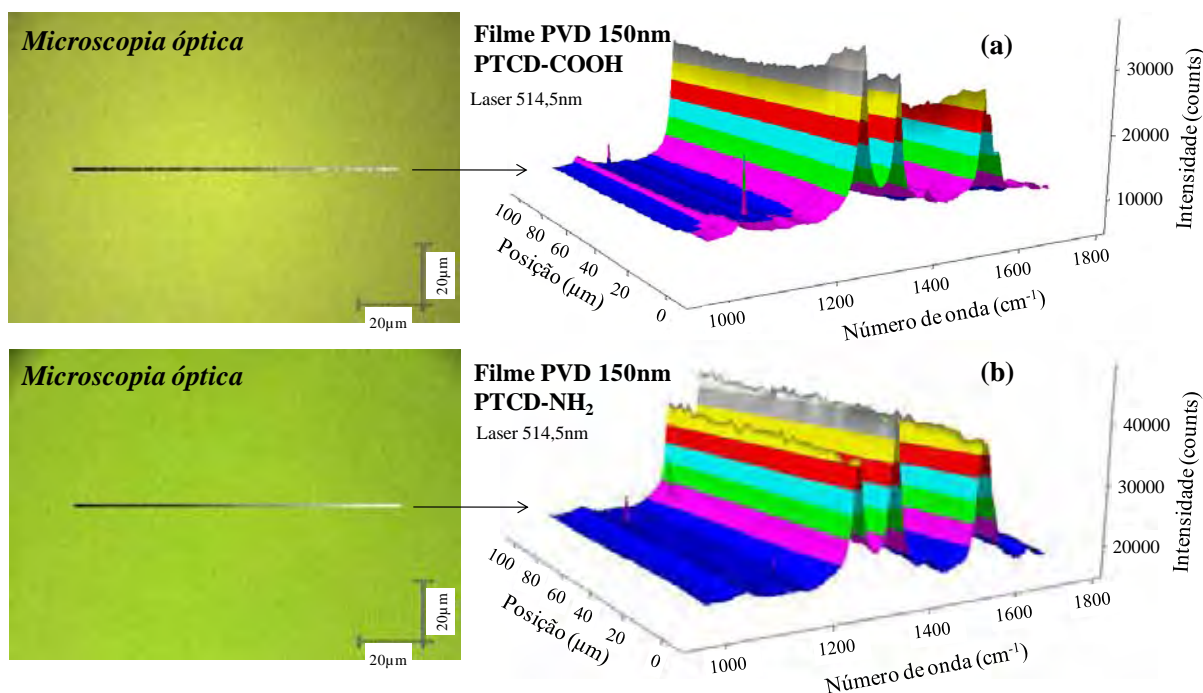


Figura 29: imagem de microscopia óptica contendo a linha mapeada (100μm) por micro-Raman e mapeamento de linha em 3D para o filme PVD contendo 150 nm de espessura para (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂.

Nas Figura 29 (a) e (b) pode ser observada uma grande homogeneidade da superfície dos filmes PVD fabricados, uma vez que tanto a ausência de agregados na imagem óptica como as regularidades na intensidade do sinal e no espectro Raman mostrado no mapeamento estão em concordância. Em escala reduzida, o estudo morfológico foi realizado através de medidas de MEV-FEG e AFM. As Figura 30 (a) e (b) mostram as imagens de MEV-FEG para os filmes PVD contendo 100 nm de espessura para os perilenos PTCD-COOH e PTCD-NH₂, respectivamente. As Figura 30 (c) e (d) mostram as imagens de AFM obtidas para os filmes PVD contendo 10 nm de espessura para os perilenos PTCD-COOH e PTCD-NH₂, respectivamente.

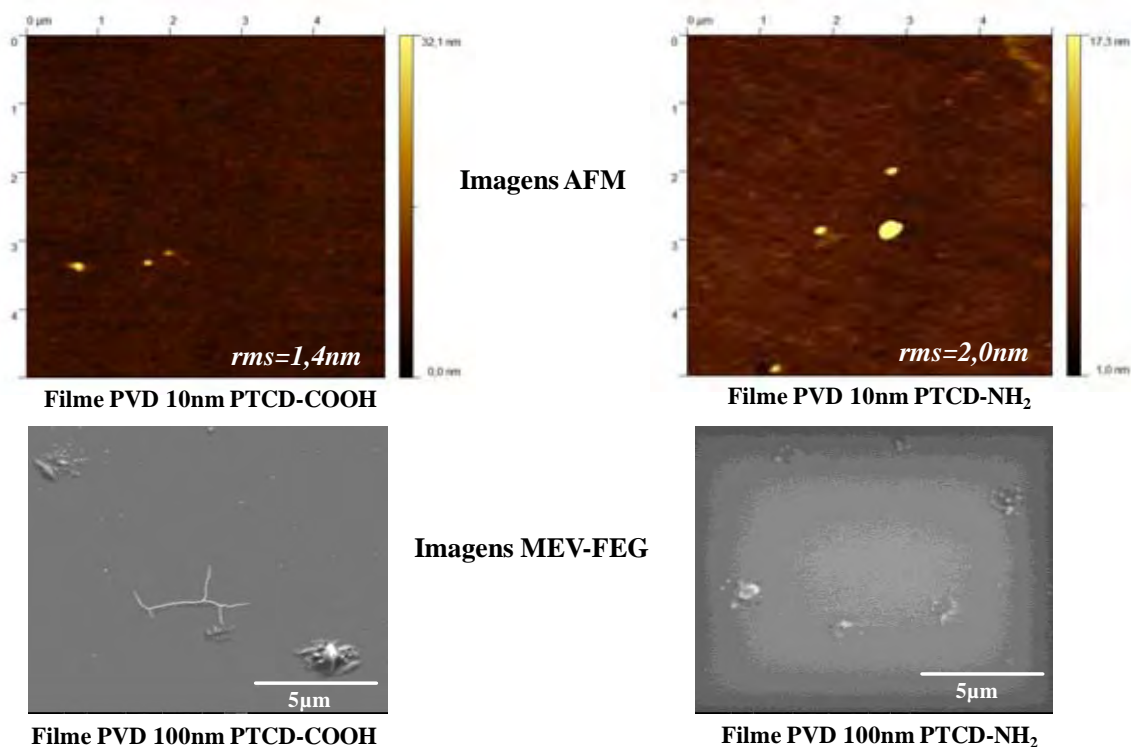


Figura 30: imagens de AFM com $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ para os filmes PVD contendo 10 nm de espessura para os perilenos (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂ e imagens de MEV-FEG usando ampliação de 20.000X para os filmes PVD contendo 100 nm de espessura para os perilenos (c) PTCD-COOH e (d) PTCD-NH₂

Como pode ser visto nas imagens de AFM apresentadas nas Figura 30 (a) e (b), a superfície dos filmes evaporados para ambos os perilenos são muito homogêneas, porém apresentando alguns agregados isolados. Os valores de rugosidade média (rms) obtidos para as imagens mostradas indicam uma superfície lisa e homogênea, sendo os valores de 1,4 nm e 2,0 nm para os filmes de PTCD-COOH e PTCD-NH₂, respectivamente. Os diâmetros dos agregados observados nas medidas de AFM ficam em torno de 150 – 250 nm para o PTCD-COOH e entre 200 – 350 nm para o PTCD-NH₂.

As imagens de MEV-FEG para os filmes com espessura de 100 nm apresentadas nas Figura 30 (c) para o PTCD-COOH e (d) PTCD-NH₂ mostram regiões lisas e alguns agregados para ambos os perilenos, seguindo o mesmo padrão observado nas medidas de AFM. O

diâmetro médio dos agregados observados é maior nestes filmes do que os agregados encontrados nos filmes com espessura de 10 nm, discutidos nas figuras de AFM. Esse comportamento deve estar associado à espessura do filme, uma vez que os filmes mais finos apresentam menores agregados e os filmes mais espessos maiores agregados. Os pequenos agregados formados ainda nos filmes mais finos (primeiras camadas) podem servir como um núcleo de crescimento, e dessa forma, quanto maior a quantidade de material depositado maior o tamanho do agregado.

Na Figura 31 são mostradas as imagens obtidas para a análise morfológica dos filmes. A Figura 31 mostra: (a) a imagem óptica contendo a linha mapeada e o mapeamento micro-Raman de linha em 3D, (b) imagem de AFM com área de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ e (c) imagem de MEV-FEG (ampliação 10.000X) com área de $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$.

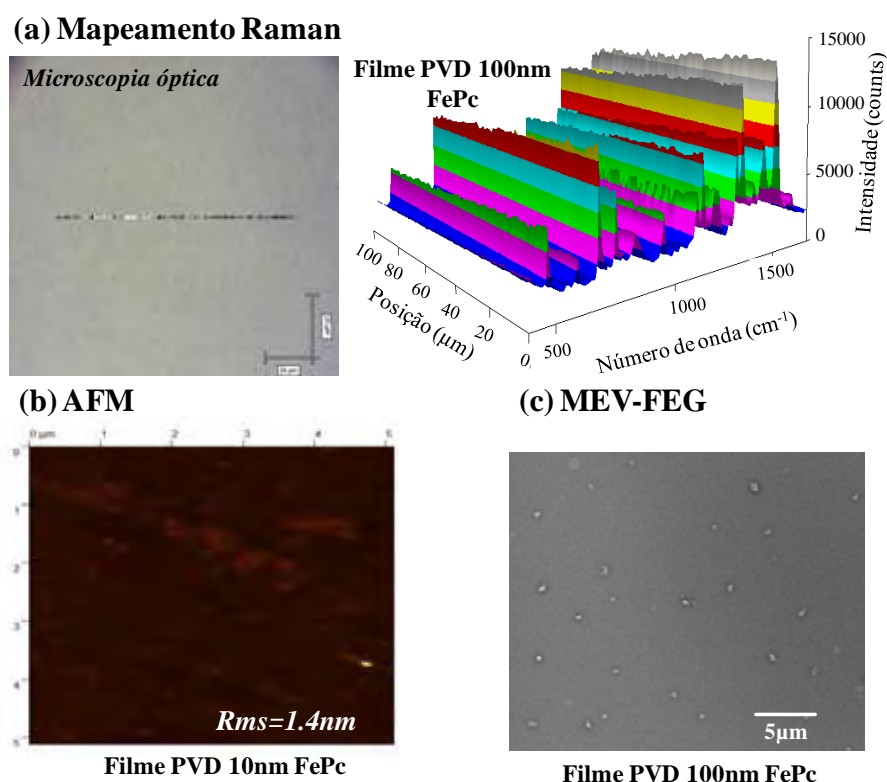


Figura 31: (a) a imagem óptica contendo a linha mapeada e o mapeamento micro-Raman de linha ($100\ \mu\text{m}$) em 3D para o filme PVD de FePc com 100 nm, (b) imagem de AFM com área de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ para o filme PVD de FePc com 10 nm e (c) imagem de MEV-FEG com área de $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ (ampliação 10.000X) para o filme PVD de FePc com 100 nm.

Como pode ser observado na imagem óptica da Figura 31 (a), a superfície do filme PVD de FePc com 100 nm apresenta superfície altamente homogênea em escala micrométrica. Pode ser visto ainda que o mapeamento Raman em 3D corrobora este resultado. O mapeamento 3D mostra também que ao longo de toda a linha mapeada, com 100 μ m de comprimento, todos os espectros apresentam o mesmo perfil e intensidade próxima. Isso mostra que além da homogeneidade morfológica, o filme apresenta também homogeneidade química. Em escala reduzida, pode-se observar nas imagens de AFM para o filme PVD de FePc com 10 nm na Figura 31 (b), um comportamento similar ao observado em escala micrométrica. As imagens de AFM mostram também uma superfície altamente homogênea. Nesta imagem um agregado com diâmetro médio de 150 nm foi observado. Para o filme mais espesso, com 100 nm, a imagem de MEV-FEG foi obtida e é mostrada na Figura 31 (c). Na imagem de MEV-FEG pode-se ver a presença de vários pequenos agregados. O diâmetro médio destes agregados é de 200 a 750 nm. Esse comportamento é o mesmo observado para ambos os perilenos, ou seja, quanto maior a espessura do filme maior é o tamanho e quantidade dos agregados.

4.2 Nanoestruturas de metal – semicondutor orgânico para SERS

4.2.1 Absorção no UV-Vis

O espectro de absorção no UV-Vis dos filmes orgânicos PVD de FePc, PTCD-COOH e PTCD-NH₂ contendo 100 nm de espessura e dos filmes metal-orgânicos co-PVD contendo 6 nm espessura são mostrados na Figura 32 (o espectro do filme PVD de 6 nm de AgNPs é dado na Figura 32 (a)).

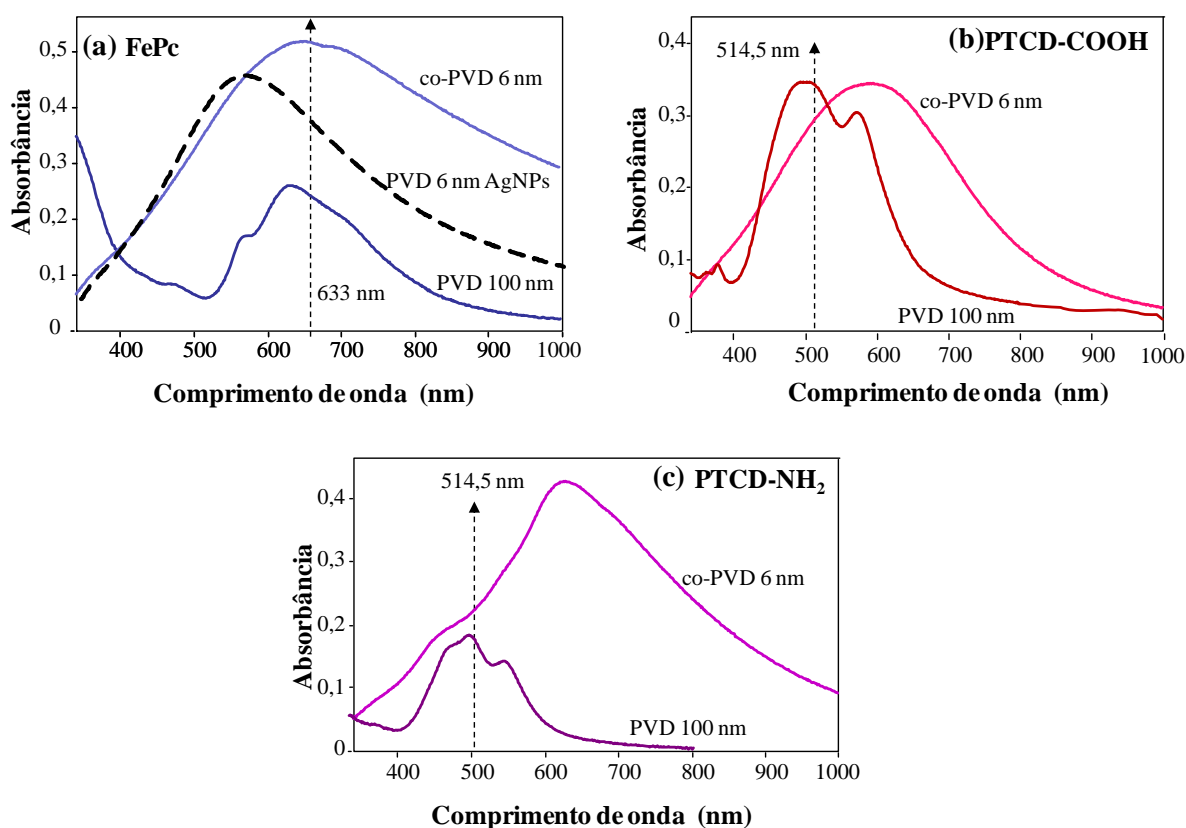


Figura 32: espectro de absorção no UV-Vis obtidos para (a) o filme PVD 100 nm FePc, 6 nm AgNPs e filme co-PVD 6 nm FePc + AgNPs, (b) filme PVD 100 nm PTCD-COOH e filme co-PVD 6 nm PTCD-COOH + AgNPs e (c) filme PVD 100 nm PTCD-NH₂ e filme co-PVD 6 nm PTCD-NH₂ + AgNPs. Os vetores representam a linha de laser utilizado para os experimentos de espalhamento Raman.

Pode ser visto nos espectros de absorção no UV-Vis dos filmes co-PVD (Figura 32 (a)-(c)) que, embora dominada pela absorção de *plasmon*, o espectro é composto basicamente de uma superposição de ambos os espectros de absorção, confirmando a mistura do metal com os semicondutores orgânicos nos filmes co-PVD. Na Figura 32 (a) o espectro de absorção no UV-Vis do filme PVD de AgNPs contendo 6 nm é característica do *plasmon* das nanoestruturas com uma ampla distribuição das AgNPs em termos de tamanho e forma e a absorção em maiores comprimentos de onda (800-1000 nm) é devido aos agregados de AgNPs.¹⁹⁴

O espectro de absorção no UV-Vis da FePc apresenta a banda B em comprimentos de onda mais baixos e da banda Q em comprimentos de onda mais elevados, que são atribuídos às transições HOMO→LUMO (envolvendo os elétrons π).¹⁹⁵ Os espectros de absorção no UV-Vis característico de filmes PVD de PTCDs (Figura 32 (b) e (c)), são observadas para ambos PTCD-COOH e PTCD-NH₂, respectivamente. O espectro de absorção UV-Vis de PTCDs têm sido estudados por Adachi e coautores¹⁹⁶ e Mercadante¹⁷² e coautores. Os espectros de absorção visível de PTCDs consistem em uma única transição π - π^* do cromóforo e sua estrutura vibrônica. No mesmo trabalho, Mercadante e coautores¹⁷² estudaram a influência de grupos substituintes no espectro de absorção de PTCDs através de cálculos de orbitais moleculares. Neste trabalho eles verificaram que para substituintes que não apresentam conjugação, uma variação máxima de aproximadamente 0,70 eV foi encontrado para o *gap* de energia HOMO-LUMO. Portanto, pode-se esperar apenas pequenas diferenças em propriedades como afinidade eletrônica, potencial de ionização e frequência da primeira transição eletrônica. No caso dos resultados apresentados aqui, pode-se verificar somente pequenas diferenças nos espectros de absorção no UV-Vis dos filmes co-PVD de PTCDs, que podem estar associadas com diferentes níveis de interação entre o metal (Ag) e os materiais semicondutores orgânicos (PTCD-COOH e PTCD-NH₂) nas estruturas.

4.2.2 Morfologia - micro-Raman

Para a obtenção do espalhamento Raman foram usadas duas linhas de laser, em 514,5 nm e 633 nm, ambos em plena ressonância com a absorção dos *plasmons* das nanoestruturas de Ag. No entanto, para tirar vantagem da ressonância dupla, molecular e plasmônica, e para alcançar SERRS os filmes co-PVD de FePc+AgNPs foram excitados com a linha de laser em 633 nm e filmes co-PVD de PTCD-COOH+AgNPs e PTCD-NH₂+AgNPs com a linha de laser em 514,5 nm. Portanto, espectros SERRS foram obtidos para as três amostras.

Os resultados dos mapeamentos de linha são mostrados na Figura 33. Para maior clareza, a Figura 33 (a) mostra as imagens ópticas obtidas com lente objetiva de 50x para todos os co-PVD mostrando sobre ela a linha de 100 μm, de onde foram obtidos os espectros SERRS, ponto a ponto, com passo de 1 μm. Dessa forma, um total de 101 espectros para cada filme de co-PVD são apresentados em 3-dimensões na Figura 33 (b).

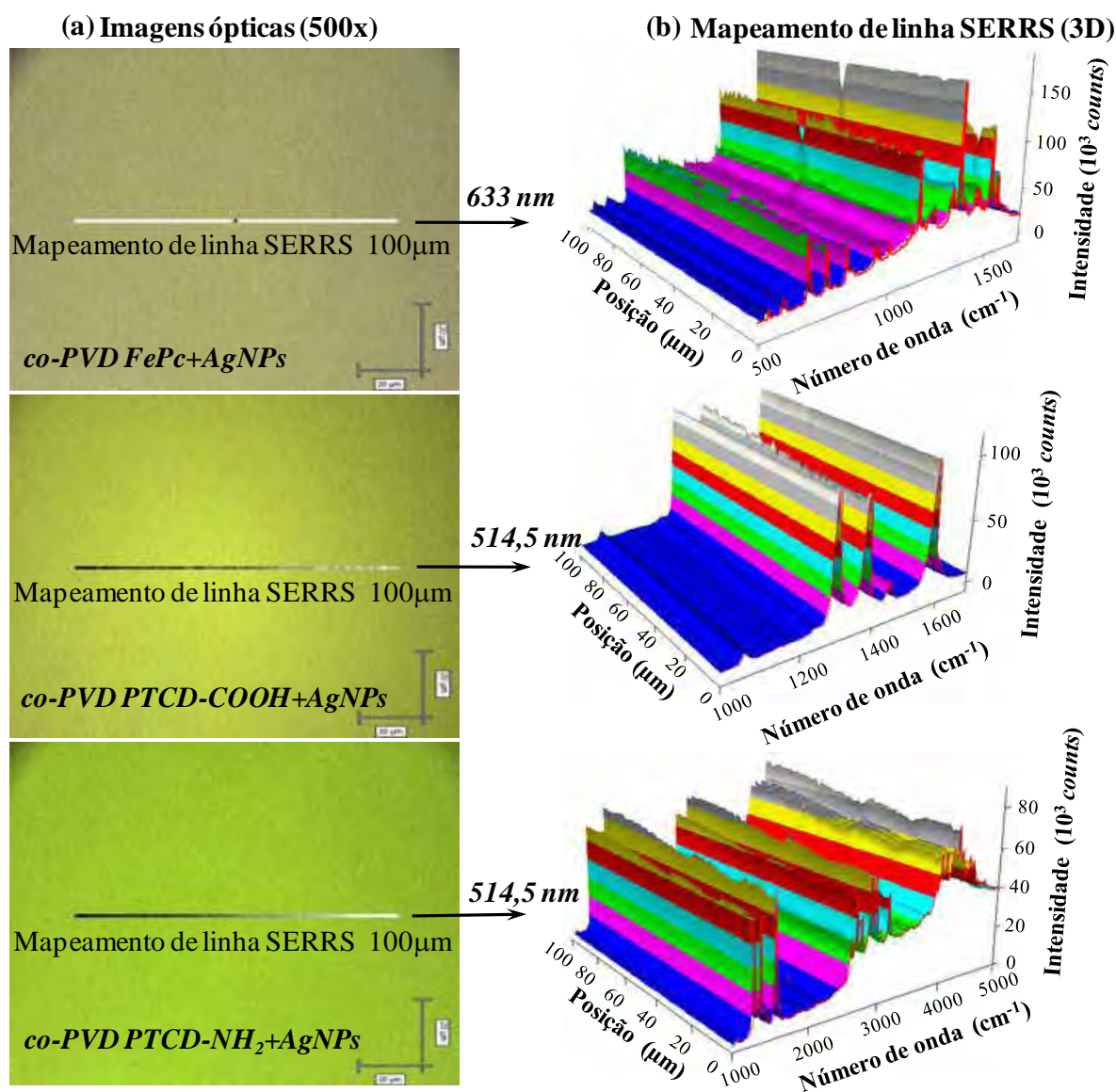


Figura 33: (a) imagens ópticas obtidas com uma lente objetiva de 50x para os filmes co-PVD de 6 nm mostrando a linha mapeada de 100 μm , (b) espectros SERRS obtidos ponto a ponto (passo de 1 μm), formando mapeamentos de linha em 3D para os filmes co-PVD de 6 nm.

Na Figura 33 pode-se verificar duas propriedades importantes dos espectros que devem ser apontadas: i) para os materiais altamente fluorescentes (PTCDs), a fluorescência é completamente suprimida pelas nanoestruturas metal-orgânico; ii) a intensidade absoluta do sinal SERRS é notavelmente homogênea nos substratos fabricados (como pode ser visto na Figura 33 (b)). Isso indica que o fator médio de amplificação¹¹³ é bastante semelhante e

constante durante toda a superfície dos filmes co-PVD fabricados. Este último pode ser estendido inclusive para as frequências dobradas e combinações que serão discutidos posteriormente.

4.2.3 Morfologia - MEV-FEG

A morfologia dos filmes co-PVD foi examinada através da técnica de MEV-FEG e as imagens para os filmes co-PVD obtidas com diferentes ampliações (25.000X; 60.000X e 200.000X para o filme co-PVD FePc+AgNPs e 10.000X; 50.000X e 200.000X para os filmes co-PVD de ambos PTCDs) são mostrados na Figura 34.

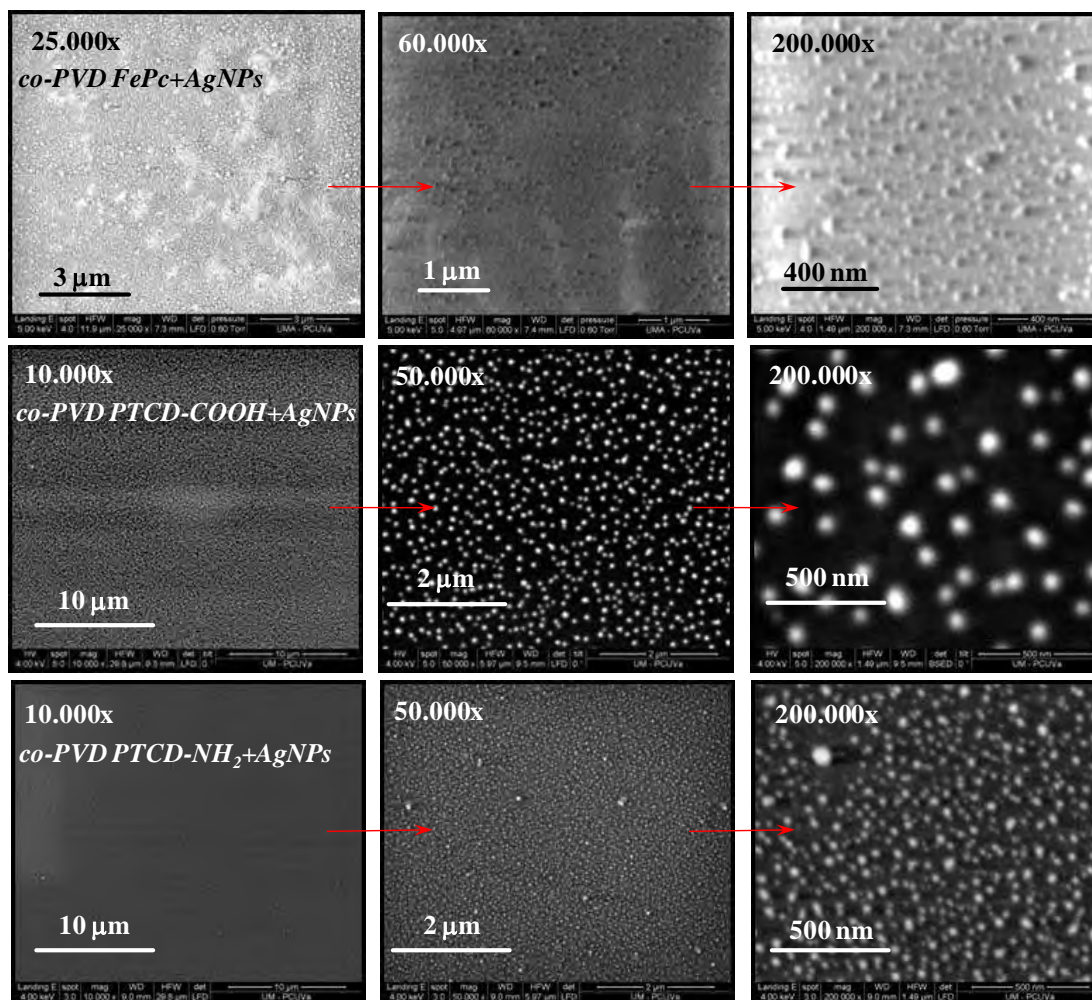


Figura 34: imagens de MEV-FEG obtidas para os filmes co-PVD 6 nm FePc+AgNPs com ampliações 25.000X; 60.000X e 200.000X, e PTCDCOOH+AgNPs e PTCDNH₂+AgNPs com ampliações de 10.000X; 50.000X e 200.000X.

AgNPs de diferentes tamanhos e formas, e também agregados, são claramente vistos para todos os filmes co-PVD, o que está em plena concordância com os resultados de absorção no UV-Vis previamente discutidos na Figura 32. Além disso, as AgNPs também estão bem dispersas no filme, o que é consistente com a observação de fatores de amplificação regulares nos resultados de SERRS. Isso porque, para alcançar mapeamentos SERRS com pequenas variações de intensidade do sinal é necessário que haja nanopartículas homogeneamente distribuídas do longo da área ou linha mapeada. Especificamente, no caso do PTCDs, as AgNPs em geral são menores em tamanho e espacialmente mais concentradas para os filmes co-PVD contendo PTCd-NH₂. Estas características devem ser a principal razão para as diferenças encontradas nos espectros de absorção no UV-Vis para estes dois filmes co-PVD (Figura 32 (b) e (c)).

4.2.4 *espalhamento Raman e SERRS*

A caracterização dos materiais semicondutores orgânicos nos filmes co-PVD é importante para avaliar a integridade química do componente orgânico. Primeiro, uma comparação dos espectros RRS com os espectros SERRS foi realizada utilizando como referência o RRS do filme orgânico, ou o sólido, sempre que possível. Por exemplo, a Figura 35 mostra os espectros RRS do pó para a FePc e do filme PVD com 100 nm puro de FePc em vidro para serem comparados com o espectro SERRS dos filme co-PVD com 6 nm de FePc/AgNPs, todos obtidos com a linha de laser em 633 nm.

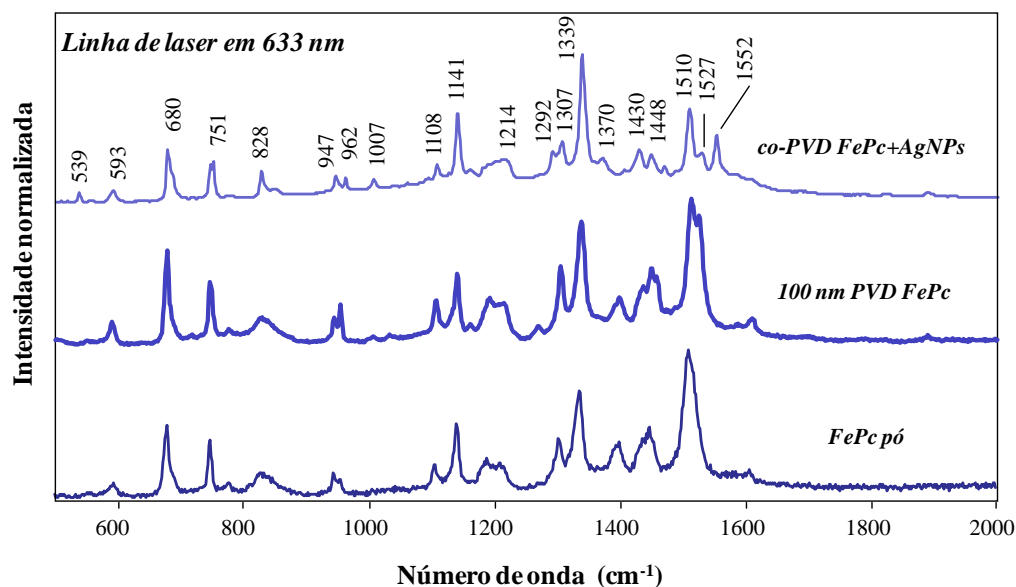


Figura 35: espectro SERRS obtido para o filme co-PVD 6 nm FePc+AgNPs, espectro RRS obtido para o filme PVD 100 nm FePc e espectro RRS para a FePc na forma de pó.

Pode ser visto na Figura 35 que as frequências para as bandas vibracionais são conservadas para todas as amostras, com variação nas intensidades relativas das bandas no espectro SERRS. Isso mostra que a FePc não é degradada quando é evaporada, e que a interação entre FePc e AgNPs é principalmente estabelecida por adsorção física. A ausência de uma interação química entre AgNPs e FePc também foi observada em nosso grupo trabalhado com filmes Langmuir-Blodgett de FePc depositados sobre filmes PVD de AgNPs e na literatura pode-se encontrar ainda este mesmo comportamento em filmes *drop-cast* de FePc sobre AgNPs eletrodepositadas.¹⁸⁵ Mudanças nas intensidades relativas no espectro SERRS poderiam estar associadas com o acoplamento molécula-metal, que afeta a densidade eletrônica na interface da molécula.

Uma estimativa aproximada do fator de amplificação¹⁹⁷ para o filme co-PVD de 6 nm foi obtida considerando a relação de intensidade do sinal Raman SERRS/RRS onde RRS é o espectro obtido para o filme PVD de FePc de 100 nm sobre vidro. A Figura 36 mostra os

espectros RRS e SERRS obtidos para estes dois filmes PVD usando a linha de laser 633 nm e plotados na mesma escala.

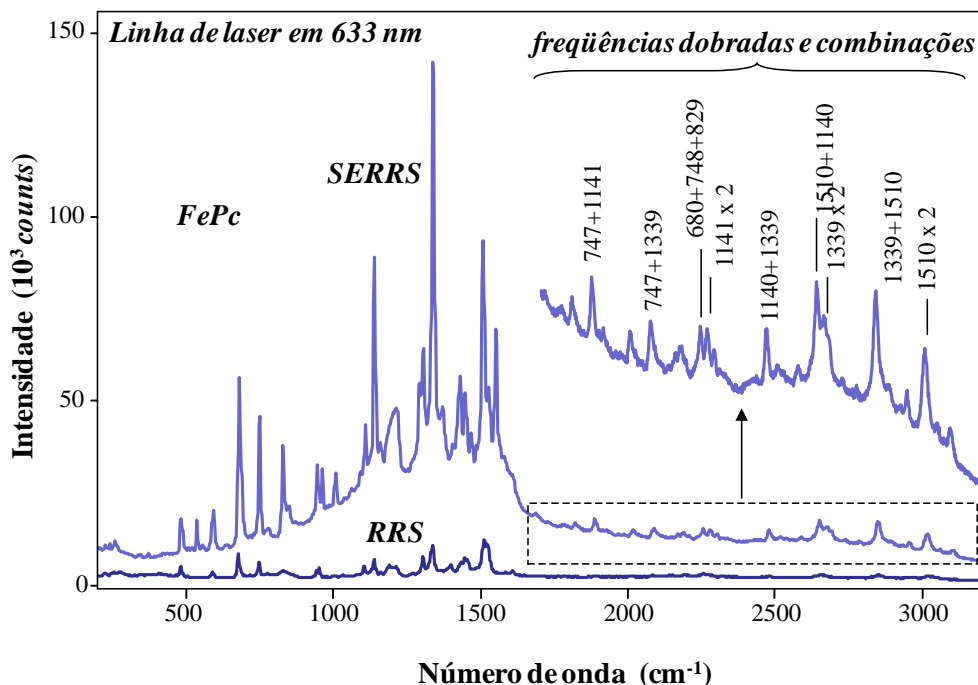


Figura 36: espectro SERRS do filme co-PVD 6 nm de FePc+AgNPs e espectro RRS do filme PVD 100 nm FePc plotados na mesma escala. O espectro SERRS foi obtido com 1% da potência nominal máxima do laser na amostra e o espectro RRS com potência de 50%. Laser 633 nm, 100% da potência nominal na amostra é de aproximadamente 0,4 mW.

Pode ser visto que, sob a mesma escala o espectro de RRS é muito menos intenso em comparação com as intensidades obtidas no espectro SERRS. Esta diferença se torna ainda mais evidente, considerando que a potência do laser usada foi de 50% da potência máxima nominal para o filme PVD de FePc com 100 nm e 1% para o filme PVD co-PVD. Portanto, considerando os fatores potência do laser e espessura (considerando 6 nm de FePc) um fator de amplificação mínimo de 10^4 vezes pode ser estimado para a banda em 1339 cm^{-1} seguindo

a equação: $EF = \frac{I_{1339}^{SERRS}}{I_{1339}^{RRS}} * \frac{50\%}{1\%} * \frac{100\text{ nm}}{6\text{ nm}}$. A prova definitiva da integridade dos materiais

orgânico nas nanoestruturas co-PVD é a observação das frequências dobradas e combinações

dos modos vibracionais fundamentais mostrados na Figura 36. Os espectros Raman obtidos para a caracterização do pó, filmes PVD orgânicos (100 nm) e filmes co-PVD (6 nm) para ambos PTCD-COOH e PTCD-NH₂ são mostrados nas Figura 37 (a), (b) e (c).

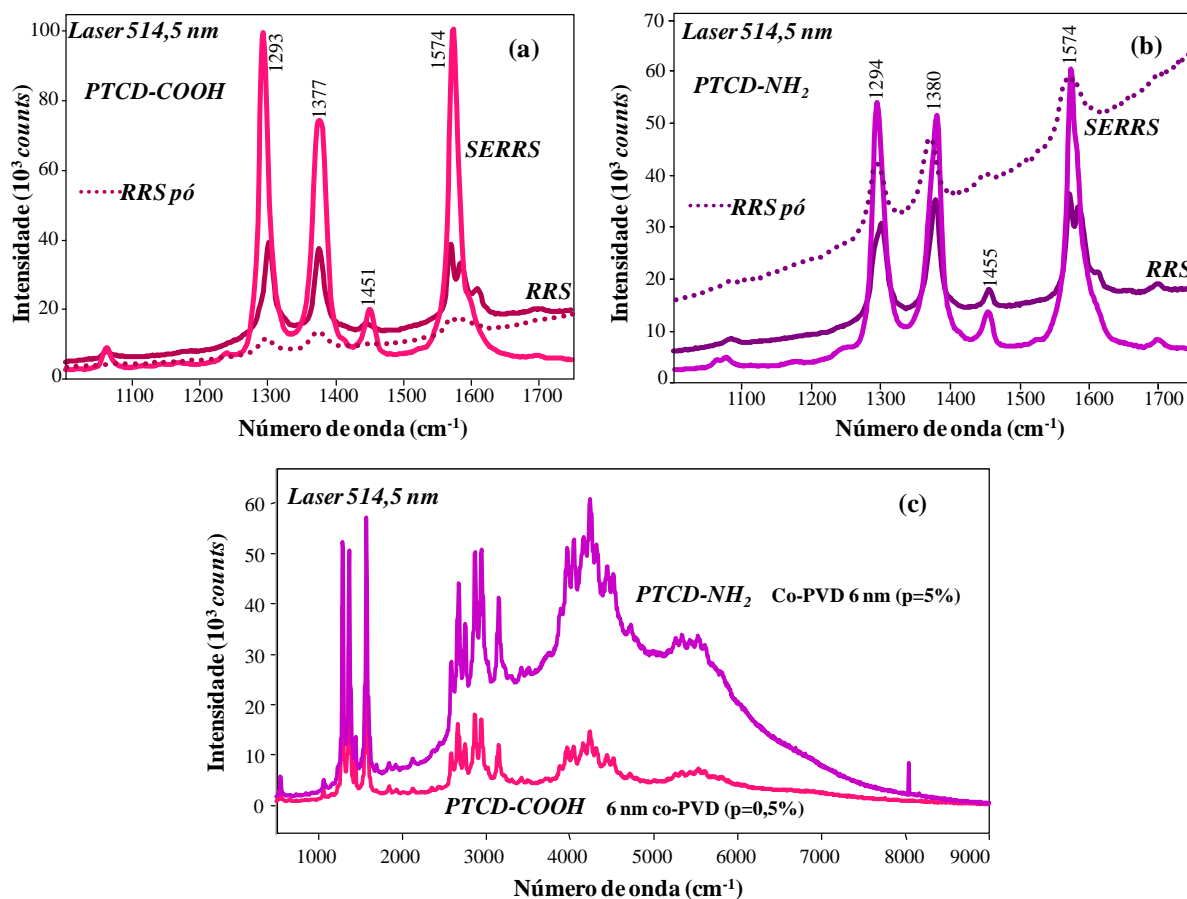


Figura 37: (a) espectro SERRS para o filme co-PVD 6 nm PTCD-COOH+AgNPs e espectros RRS para o pó e filme PVD 100 nm PTCD-COOH, em escala. O espectro SERRS foi obtido utilizando 1% da potência máxima nominal na amostra e o espectro RRS, com potência de 50% (10% no caso do pó). (b) Espectro SERRS para o filme co-PVD 6 nm PTCD-NH₂+AgNPs e espectros RRS para o pó e filme 100 nm PVD PTCD-NH₂, em escala. O espectro SERRS foi obtido utilizando 5% da potência máxima nominal na amostra e o espectro RRS com potência de 50% (10% para pó). (c) Espectros SERRS para ambos os filmes co-PVD PTCD-COOH+AgNPs e PTCD-NH₂+AgNPs mostrando as frequências dobradas e combinações ($p = \%$ da potência máxima nominal na amostra). Para o laser 514,5 nm, 100% de potência nominal na amostra é de aproximadamente 0,35 mW.

Pode ser visto na Figura 37 que os espectros RRS para o PTCD-COOH e o PTCD-NH₂ são muito semelhantes (e também SERRS). Isso era esperado, uma vez que o mesmo

cromóforo está presente em ambas as moléculas e a condição de ressonância aumenta seletivamente a seção de choque do espalhamento Raman dos modos de vibração do cromóforo. Os espectros RRS e SERRS são dominados por três bandas muito proeminentes e características na região entre 1300 e 1600 cm^{-1} , que são atribuídas aos modos de estiramento do anel macrociclo do PTCD.^{175,176} Para esse sistema composto por nanopartículas de metal/material orgânico, pode ser sugerido que as moléculas de PTCD estão presas em uma matriz de AgNPs, assim como no caso do sistema FePc+AgNPs, e os espectros podem corresponder a monômeros, em vez de pilhas (*stacks*) que estão usualmente presentes nos filmes PVD puros de materiais orgânicos. Aqui, cada PTCD mostra ligeiras diferenças em termos de intensidades relativas e algumas divisões de bandas, particularmente, da banda em aproximadamente 1580 cm^{-1} . O que é significativo é o fato de que o mesmo espectro SERRS é visto em todo o filme com fator de amplificação semelhante para cada PTCD (mapeamentos de linha SERRS na Figura 33). Seguindo a mesma abordagem aplicada para a FePc, 10^3 é o fator de amplificação estimado para PTCD-COOH (banda em 1293 cm^{-1}) e 10^2 para PTCD-NH₂ (banda em 1294 cm^{-1}) considerando a relação SERRS/RRS. Finalmente, como foi encontrado para a FePc, a prova definitiva da integridade do semiconductor orgânico nas interface metálicas das nanoestruturas co-PVD é a observação das frequências dobradas e combinações dos modos fundamentais de vibração, como pode ser visto na Figura 37 (c).

4.3 FePc em meio não aquoso formando filmes LbL

4.3.1 Crescimento dos filmes LbL - UV-Vis

O crescimento dos filmes LbL foi monitorado através de medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis, cujos espectros são mostrados na Figura 38 para o filmes PAH/FePc com diferentes números de bicamadas. As estruturas moleculares da FePc e PAH e o espectro de absorção no UV-Vis da solução de FePc em clorofórmio (linha pontilhada) também são exibidos.

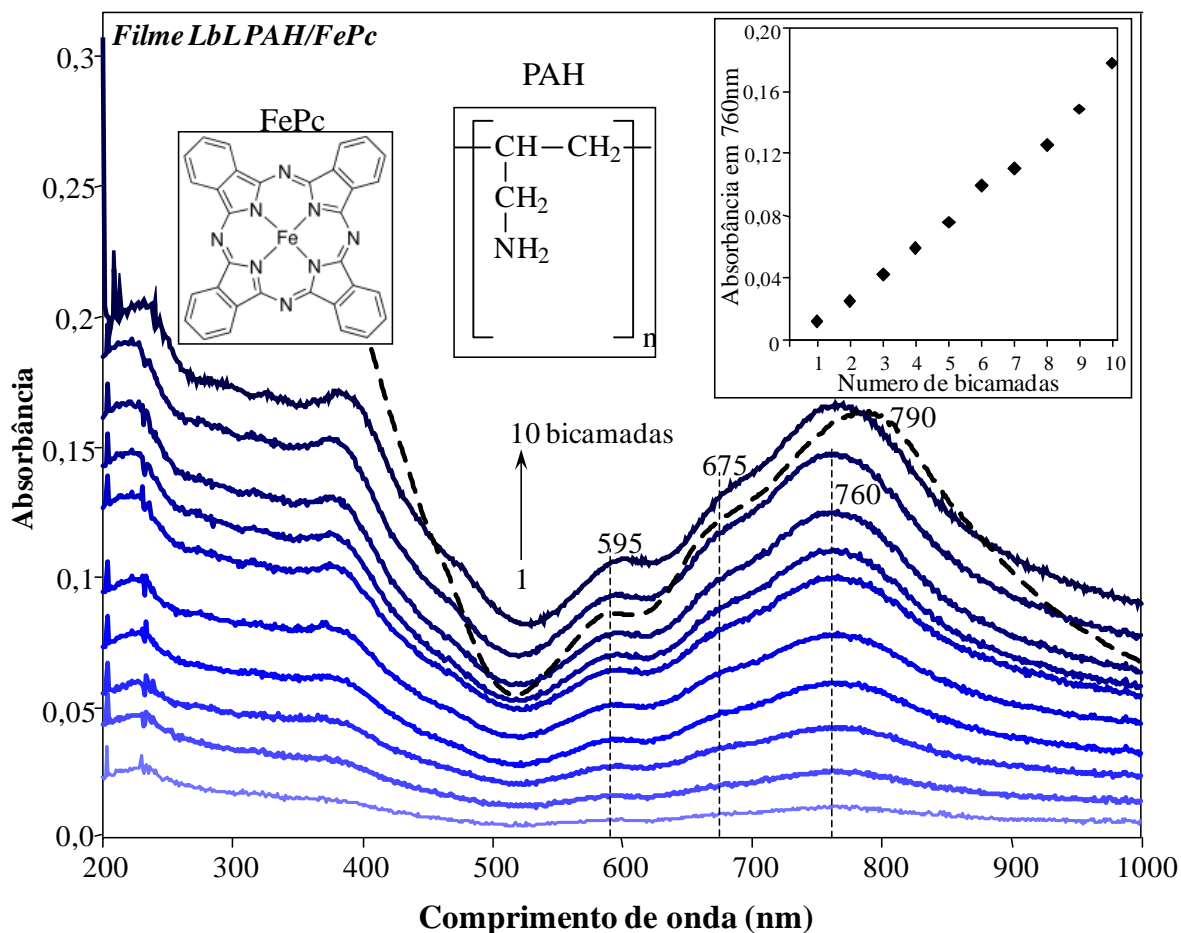


Figura 38: espectro de absorção no UV-Vis de filmes LbL de PAH/FePc contendo diferentes números de bicamadas. A linha tracejada mostra o espectro de absorção no UV-Vis da solução de FePc em clorofórmio. Os detalhes mostram as estruturas moleculares da PAH e da FePc, e a dependência linear da absorbância a 760 nm em função do número de bicamadas de PAH/FePc depositadas.

Como pode ser visto na Figura 38, filmes LbL de PAH/FePc até 10 bicamadas foram fabricados e um crescimento linear da absorbância com as camadas depositadas foi observado. Este resultado pode ser claramente evidenciado no gráfico mostrado no detalhe da Figura 38, para a absorbância em 760 nm frente ao número de bicamadas depositadas. Isso mostra que uma quantidade semelhante de material é transferida para o substrato por bicamada depositada, o que assegura um crescimento uniforme dos filmes LbL. As características observadas no espectro de absorção no UV-Vis são atribuídos a FePc desde que o PAH não absorve nesta faixa de comprimentos de onda. As bandas características, B em comprimentos de onda menores e Q em comprimentos de onda maiores, que são atribuídas às transições eletrônicas HOMO \rightarrow LUMO (elétrons π), podem ser vistas.⁵

O sucesso no crescimento de filmes de LbL contendo FePc em meio não aquoso nos permitiu dar um passo adiante no crescimento de filmes LbL de PAH/FePc contendo AgNPs nas camadas acima da FePc, produzindo filmes LbL estruturados em tricamadas PAH/FePc/AgNPs. A Figura 39 mostra o acompanhamento do crescimento do filme realizado via absorção no UV-Vis.

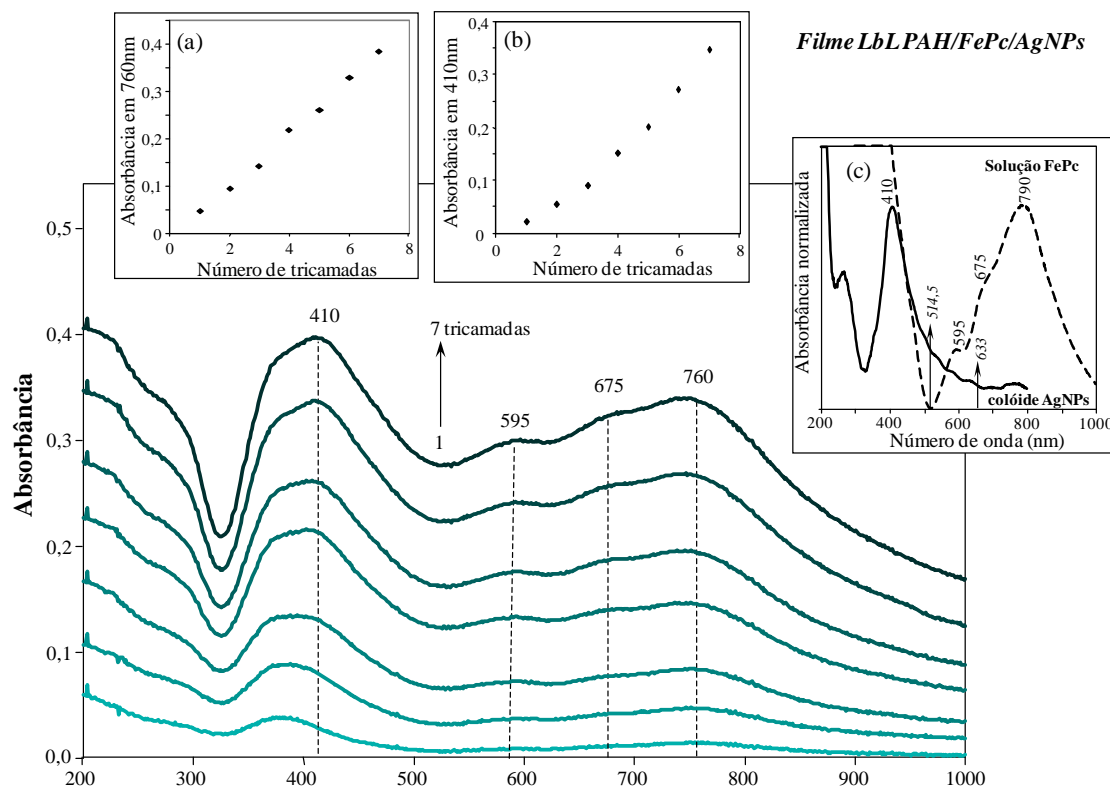


Figura 39: espectro de absorção no UV-Vis de filmes LbL de PAH/FePc/AgNPs contendo diferentes números de tricamadas. Os detalhes mostram a dependência linear da absorbância em (a) 760nm e (b) 410 nm em função do número de tricamadas PAH/FePc/AgNPs depositadas e (c) o espectro de absorção no UV-Vis para a solução de FePc em clorofórmio (linha tracejada) e para o colóide de Ag.

A Figura 39 mostra os espectros de absorção no UV-Vis até 7 tricamadas, que são basicamente compostos por uma superposição de ambos os espectros de absorção no UV-Vis da FePc e AgNP. Esta é uma evidência de que as AgNPs não interagem fortemente com as camadas de PAH/FePc, o que é desejável uma vez que as AgNPs foram incorporadas somente visando o fenômeno de SERS. Além disso, os detalhes (a) e (b) na Figura 39 indicam um crescimento linear quando checados os valores de absorbância vs o número de tricamadas depositadas para as bandas em 410 nm (atribuído a AgNPs) e em 760 nm (atribuído a FePc). Esse resultado confirma que ambos os materiais são adsorvidos de uma maneira uniforme nos filmes LbL em tricamadas. De fato, no caso da banda em 410 nm, um regime linear começa na terceira tricamada. A superposição de ambos os espectros de absorção das AgNPs e FePc

torna difícil uma discussão detalhada. No entanto, pode-se mencionar que a adsorção das AgNPs acontece de uma forma diferente antes e depois da terceira tricamada e isso pode estar relacionado com a melhor cobertura do substrato. Este efeito foi relatado por Goulet e coautores¹⁹⁸ usando imagens de AFM para analisar o crescimento de filmes LbL de dendrímeros/AgNP. Nesse caso, o fato de o substrato não estar totalmente recoberto durante as primeiras duas tricamadas desempenha um papel importante na cinética de crescimento do filme antes e depois da terceira tricamada. A mesma tendência observada aqui para a banda em aproximadamente 410 nm no filme LbL de PAH/FePc/AgNPs também foi observada por Goulet e coautores¹⁹⁸ e Aoki e coautores,¹⁹⁹ este último em filmes LbL de PAH/fosfolipídios contendo AgNPs.

O detalhe (c) na Figura 39 traz o espectro de absorção no UV-Vis da solução para ambos colóides de AgNPs (aquoso) e FePc em clorofórmio. No caso do colóide de AgNPs, a banda de absorção mais intensa, com máximo em 410 nm é atribuída ao *plasmon* de superfície das AgNPs isoladas enquanto a cauda que se estende para maiores comprimentos de onda é atribuída ao *plasmon* de superfície dos agregados de AgNPs. Os filmes LbL contendo bi ou tricamadas foram caracterizados através de espectroscopia micro-Raman e os resultados e discussão serão mostrados mais a frente. Por enquanto, as setas desenhadas na Figura 39 em 514,5 e 633 nm indicam os lasers usados na caracterização com a técnica Raman. A linha de laser em 514,5 nm está fora de ressonância com a FePc, levando o espalhamento Raman, enquanto a linha de laser em 633 nm é absorvida pelo FePc, que permite a obtenção de espectros de RRS cuja seção de choque pode ser melhorada em até 10^6 em relação ao espalhamento Raman.¹¹³ Além disso, ambas as linhas de laser são absorvidas pelas AgNPs, que é uma condição necessária para alcançar tanto SERS como o SERRS.^{33,112}

Uma discussão complementar, considerando o espectro de absorção no UV-Vis pode ser feita a respeito dos agregados de ftalocianina. Normalmente, quando há uma superposição

de duas bandas de absorção na faixa de comprimento de onda designados para a banda Q no espectro de absorção no UV-Vis, a banda de menor comprimento de onda é atribuída aos dímeros, ou agregados de maior ordem, enquanto a banda de maior comprimento de onda é atribuída para monômeros.⁵ No nosso caso, as Figura 38 e Figura 39 mostram um terceiro máximo no espectro de absorção no UV-Vis da FePc tanto nos filmes LbL quanto na solução (banda Q). A diferença de energia entre esses máximos (dentro de décimos de eV) sugere transições a partir do fundamental para diferentes níveis de energia vibracional do primeiro estado eletrônico excitado. Esta tendência também foi observada para a FePc em filmes LB e PVD.⁸⁷

Os monômeros podem estar presentes nos filmes LbL, no entanto, a formação de agregados é claramente vista nas imagens ópticas e de MEV-FEG discutidas posteriormente e mostradas nas Figura 43 e Figura 44. De fato, a tendência de moléculas de ftalocianina agregar, principalmente através de interações π - π é relatada na literatura.^{5,200} No caso do trabalho de Bertonecello²⁰¹ o crescimento de filmes LbL de ftalocianina/ftalocianina sob certas condições experimentais, utilizando um processo de imersão e secagem são relatados aproveitando a auto-atração entre as moléculas ftalocianina. Também vale a pena mencionar o deslocamento no máximo da banda de absorção no UV-Vis de 790 nm para FePc em solução para 760 nm no filme LbL (bi ou tricamadas). Isto poderia estar relacionado com a formação de agregados de FePc e/ou interações entre PAH e FePc ao formar os filmes LbL. A concentração utilizada aqui é semelhante àquelas relatadas na literatura que contém agregados.^{200,201,202} Além disso, a largura das bandas de absorção no UV-Vis, que é praticamente a mesma para solução e filmes LbL como mostrado na Figura 38, também indicam a presença de agregados de FePc na solução.²⁰³

4.3.2 Mecanismo de crescimento dos filmes LbL - SERS e SERRS

A técnica LbL foi inicialmente desenvolvida visando principalmente a fabricação de multicamadas baseada em interações eletrostáticas de polieletrólitos com cargas opostas.⁶⁶ Porém, outros tipos de interação também podem ser exploradas. Para os filmes LbL produzidos aqui com FePc em um meio não aquoso, as interações eletrostáticas entre os grupos com cargas não devem ser o mecanismo dominante, em contraste com os filmes LbL de PAH/FeTsPc¹⁵ Como veremos, há evidências de que a interação entre os grupos amina não protonados doadores de elétrons do PAH (NH₂) e o metal de coordenação da ftalocianina (Fe) é o processo mais importante. A interação entre PAH e FePc foi estudada por RRS e SERRS, e os resultados são mostrados na Figura 40. As atribuições para as principais bandas Raman da FePc são apresentadas na Tabela II baseadas em [15, 17, 186, 193].

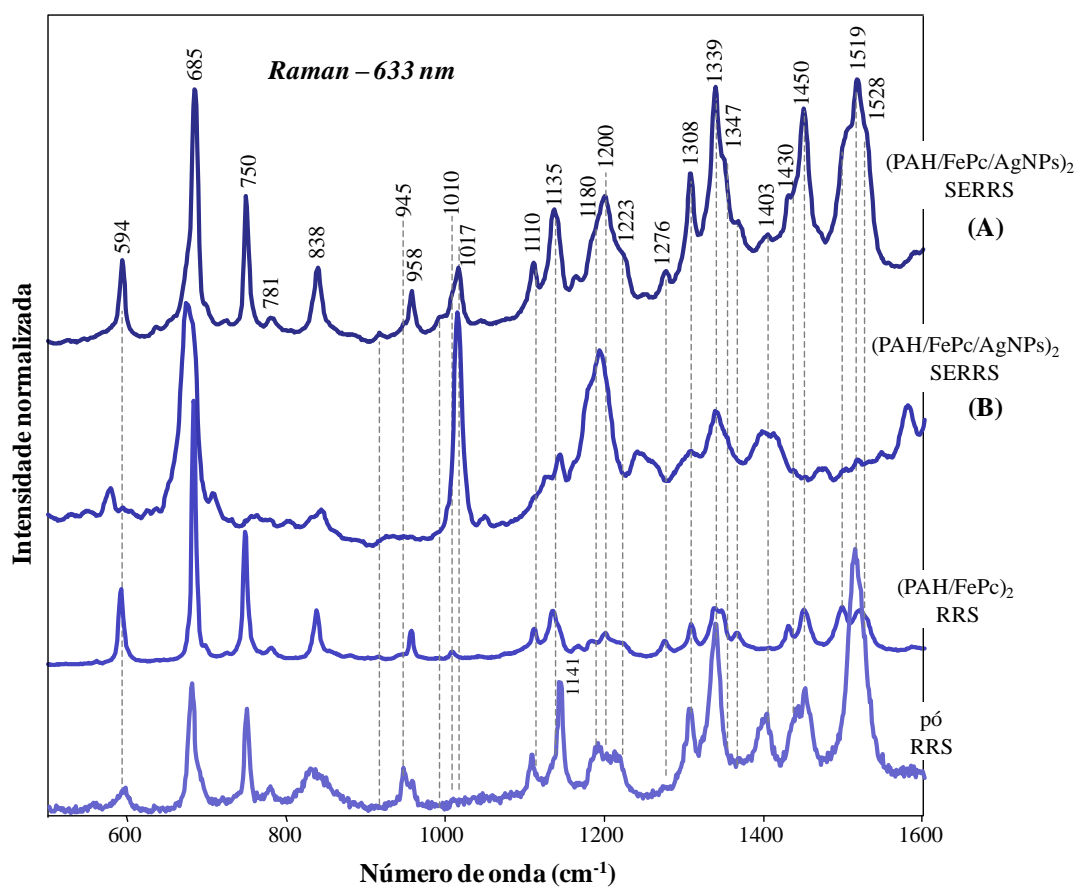


Figura 40: espectros Raman obtidos utilizando a linha de laser em 633 nm para o pó FePc (RRS) e filmes LbL contendo duas bicamadas de PAH/FePc (RRS) e duas tricamadas de PAH/FePc/AgNP (SERRS). (A) e (B) referem-se a espectros SERRS obtidos em diferentes regiões dos filmes LbL.

Tabela II: Principais bandas RRS e SERRS e suas atribuições para o FePc na forma de pó e filmes LbL de PAH/FePc e PAH/FePc/AgNPs.

Pó	PAH/FePc	PAH/FePc/AgNP	Atribuição
594	594	594	respiração anel, estiramento N-Fe, respiração benzeno
680	685	685	vibração do macrociclo, estiramento C-N-C N-Fe, respiração pirrol, deformação benzeno
750	750	750	vibração do macrociclo, C-H deformação angular fora do plano
781	781	781	estiramento N-Fe isoindol
838	838	838	estiramento N-Fe pirrol, respiração benzeno, C-N-C deformação angular no plano
945			N-Fe C-N-C deformação angular no plano, deformação isoindol
958	958	958	respiração benzeno, C-H deformação angular fora do plano
1010	1010	1010	C-H deformação angular no plano, respiração benzeno
1017	1017	1017	N-Fe deformação angular no plano, estiramento anel, deformação benzeno
1110	1110	1110	C-H deformação angular no plano, estiramento N-Fe isoindol
1135-1141	1135-1141	1135-1141	C-H deformação angular no plano
1180	1180	1180	C-H deformação angular no plano, estiramento N-Fe pirrol
1200-1223	1200-1223	1200-1223	C-H N-Fe deformação angular no plano, estiramento C-N-C
1276	1276	1276	C-H deformação angular no plano
1308	1308	1308	estiramento N-Fe isoindol, C-H deformação angular no plano
1339	1339	1339	estiramento pirrol, estiramento N-Fe isoindol, C-H C-N-C deformação angular no plano
1403		1403	estiramento isoindol, estiramento C-N-C, respiração pirrol, C-H deformação angular no plano
1430	1430	1430	estiramento isoindol, C-H deformação angular no plano, estiramento C-C
1450	1450	1450	estiramento isoindol, estiramento anel, pirrol N-Fe C-H deformação angular no plano
1519	1519	1519	estiramento C=C, C=N pirrol, estiramento C-N-C, respiração pirrol, C-H deformação angular no plano
1528	1528	1528	estiramento C-N-C, respiração pirrol, C-H deformação angular no plano

A interação entre PAH e FePc é observada nos espectros Raman mostrados na Figura 40 obtidos com a linha de laser em 633 nm para o pó FePc (RRS) e filmes LbL contendo 2 bicamadas de PAH/FePc (RRS). Os espectros RRS para o pó e para o filme LbL PAH/FePc apresentam diferenças em termos de intensidade relativa de certas bandas. Além disso, algumas bandas que estão presentes em um espectro estão ausentes no outro e vice-versa. De acordo com a Tabela II, várias dessas bandas que apresentam diferenças estão diretamente relacionados às mudanças no entorno eletrônico do Fe coordenado com o anel macrocíclico através dos átomos de nitrogênio. Este é o caso, por exemplo, das bandas em 945, 1017, 1180, 1339, 1403, 1519 e 1528 cm^{-1} . Essas alterações são evidências de que a interação química envolvendo PAH e FePc é estabelecida, o que permite o crescimento dos filmes LbL. Essas alterações mostram ainda que essa interação deve ocorrer especificamente entre NH_2 e Fe. Vale ressaltar ainda que as diferenças entre os espectros RRS de PAH/FePc e do pó de FePc são muito maiores do que os relatados para os filmes LbL de PAH/FeTsPc crescidos em meio aquoso.¹⁵ Isso está de acordo com a forte interação entre PAH e FePc para formar filmes LbL quando se utiliza meio não aquoso. Poderia se especular que essas diferenças nos espectros RRS seriam devido a possíveis diferenças na organização molecular da FePc. No entanto, esta possibilidade pode ser descartada já que os espectros Raman obtidos para FePc na forma de pó ou na forma de filmes finos fabricadas através de distintas técnicas, tais como LB e PVD apresentam um perfil semelhante. Isso acontece porque o pó geralmente tem uma organização molecular aleatória, enquanto as moléculas de FePc são bem organizadas em filmes LB e PVD, embora com diferentes tipos de arranjo para cada filme.⁸⁷

No caso do SERRS, como pode-se observar ainda na Figura 40, dependendo do local do filme onde o espectro é obtido, várias diferenças podem ser encontradas. No entanto, todos eles, de um modo geral, podem ser separados em duas classes de espectros SERRS. Na Figura 40 é mostrado um espectro para cada uma dessas classes para o filme LbL contendo 2

tricamadas de PAH/FePc/AgNP. Estes diferentes espectros não são encontradas no caso de RRS em diferentes pontos do filme LbL contendo 2 bicamadas de PAH/FePc. Portanto, as diferenças apresentadas pelos espectros SERRS ponto a ponto no filme LbL devem depender da espécie química dominante (agregados de FePc ou moléculas ligadas FePc-PAH ou uma combinação de ambos) que está mais próxima das AgNPs atingidas pelo laser incidente.

Um dos espectros SERRS (A) obtido para o filme LbL em tricamada, por exemplo, apresenta um perfil muito semelhante ao espectro RRS do pó da FePc. Esta semelhança se deve ao fato das AgNPs serem adsorvidas preferencialmente sobre a camada contendo agregados de FePc. Desde que o efeito SERRS é altamente dependente de distância,¹¹² o espectro SERRS preserva as características dos modos de vibração das moléculas de FePc que estão localizadas no topo dos agregados (o sinal SERRS diminui para distâncias de angstroms entre as moléculas-alvo e as AgNPs). Isto também confirma que a interação entre AgNPs e FePc em termos de formação de um complexo é muito fraca, o que é consistente com os dados de UV-Vis na Figura 39, e com a ausência de interação significativa entre AgNPs e FePc em filmes LB ou filmes *dip-coating*.¹⁸⁵

O espectro SERRS (B) na Figura 40, por outro lado, apresenta um perfil distinto em relação ao pó da FePc o que sugere que este tipo de espectro é obtido de regiões onde as moléculas ligadas FePc-PAH podem ser a espécie química dominante mais próxima das AgNPs atingidas pelo laser incidente. As AgNPs também podem adsorver à superfície do PAH que não está recoberto por FePc. No entanto, nenhum espectro é obtido neste caso, porque o PAH não apresenta sinal SERS detectável. Com AgNPs adsorvidas fisicamente principalmente sobre a camada de FePc, deve-se esperar sinais SERS (laser 514,5 nm) e SERRS (laser 633 nm) devido à amplificação do campo eletromagnético na superfícies das AgNPs.^{112,33,109} A Figura 41 mostra os espectros espalhamento Raman e SERS para os filmes

PAH/FePc e PAH/FePc/AgNPs respectivamente, em escala para comparação da intensidade amplificada.

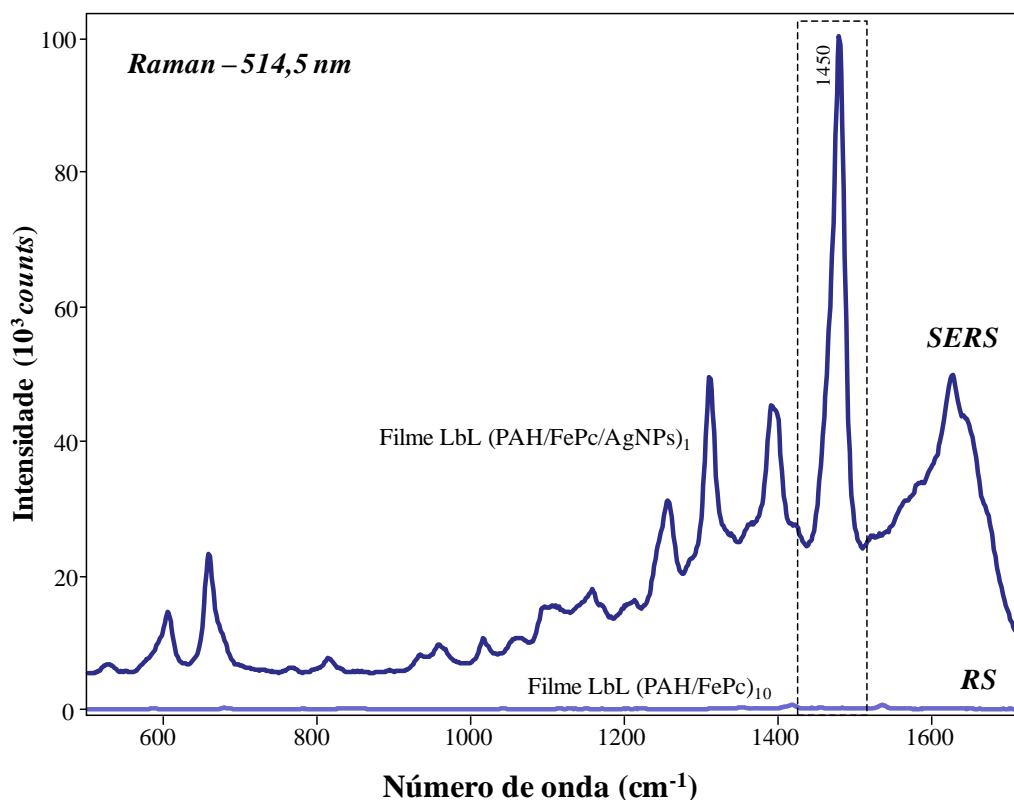


Figura 41: espectros Raman obtidos com a linha de laser 514,5 nm para os filmes LbL com 10 bicamadas de PAH/FePc (espalhamento Raman) e 1 tricamada de PAH/FePc/AgNPs (SERS).

A Figura 41 mostra que o espectro SERS de uma tricamada de PAH/FePc/AgNP é muito mais intenso do que o espectro Raman para 10 bicamadas do filme LbL PAH/FePc, com a linha de laser 514,5 nm, nas mesmas condições experimentais. Como discutido anteriormente para os espectros SERRS, os espectros SERS também apresentam diferenças quando obtidos em diferentes pontos no filme LbL. De qualquer forma, quando os espectros SERS e espalhamento Raman obtidos com as mesmas condições experimentais são plotados na mesma escala de intensidade, a tendência é mostrada na Figura 41, onde o espalhamento Raman é basicamente uma linha horizontal. Este resultado leva a uma estimativa para o fator de amplificação envolvido neste processo. Uma maneira de fazer isso é considerar a relação

de intensidade entre duas bandas que pertencem aos espectros SERS e espalhamento Raman. Por exemplo, a intensidade da banda SERS mais forte em 1450 cm^{-1} é de aproximadamente 77.000 *counts* enquanto que no espalhamento Raman a banda a 1450 cm^{-1} é um ombro cuja intensidade é de aproximadamente 70 *counts* (a intensidade é considerada como a altura do topo até a base da banda). Considerando a relação de intensidade SERS/ espalhamento Raman para esta banda, ou seja, $\left(\frac{77.000}{70} \cong 1.100 \cong 10^3\right)$ e que o filme LbL contendo 10 bicamada deve ter 10 vezes mais FePc do que o filme LbL com uma tricamada, o fator de amplificação é estimado em aproximadamente 10^4 .

A mesma estimativa pode ser feita para o sinal SERRS em relação ao sinal RRS. Considerando a mesma banda em 1450 cm^{-1} para os espectros SERRS e RRS na Figura 40, a relação de intensidade SERRS/RRS é dada por $\left(\frac{62.300}{4.500} \cong 14\right)$. Além disso, o espectro RRS foi obtido com uma potência de laser 10 vezes maior do que o espectro SERRS. Portanto, neste caso, o fator de amplificação é estimado em cerca de 140 ($\sim 10^2$). O fator de amplificação maior encontrado para sinal SERS em relação ao SERRS está de acordo com o modelo para o efeito, considerando o mecanismo eletromagnético.¹¹³ Como mencionado anteriormente, esta é apenas uma estimativa grosseira, especialmente se considerar que nesses filmes LbL tanto os espectros SERS como SERRS têm perfis diferentes de local para local. De qualquer forma, os fatores de amplificação aqui relatados são bastante razoáveis considerando aqueles que têm sido relatados para MPcs usando o mesmo procedimento para o cálculo. Por exemplo, foram encontrados fatores de amplificação de cerca de 10^4 para SERRS obtidos para filmes PVD de PdPc₂,¹⁷ de aproximadamente 300 para SERRS obtidos para filmes LB de YbPc₂²⁰ e cerca de 50 por SERRS obtidas para filmes LB de RhPc. O SERS não foi estimado para os filmes de RhPc e YbPc₂ porque o espalhamento Raman para os filmes

LB sobre vidro não pode ser detectado, mesmo com longos tempos de obtenção e várias acumulações.

Uma questão que poderia ser levantada é se o PAH está de fato presente nos filmes LbL de PAH/FePc, uma vez que filmes de FePc/FePc podem crescer através de interações do tipo π - π do macrociclo.²⁰¹ Portanto, duas evidências indiretas da presença do PAH nos filmes LbL de PAH/FePc são apresentados na Figura 42, que mostra estudos de espectroscopia Raman (a) e de eletroquímica via voltametria cíclica (b) e (c).

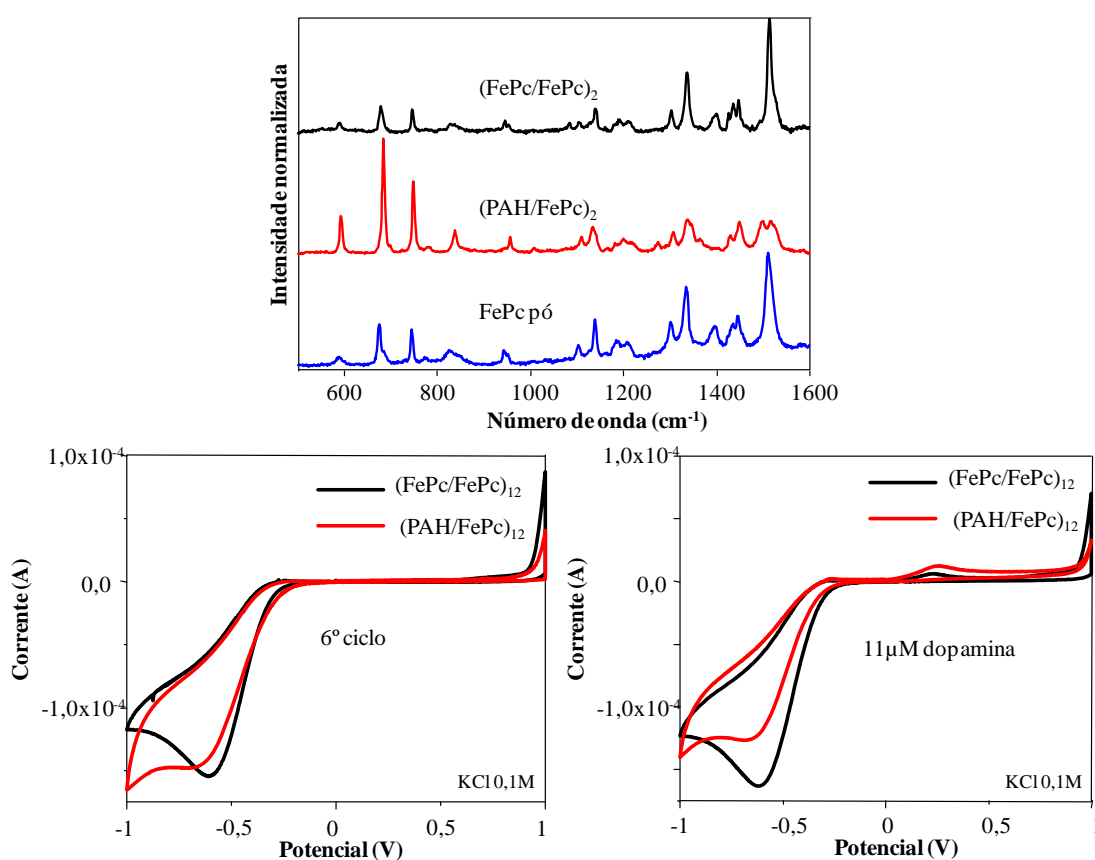


Figura 42: (a) espectros Raman para o pó de FePc e para duas bicamadas dos filmes LbL de FePc/FePc e PAH/FePc usando o laser em 633 nm, (b) voltametria cíclica em KCl 0,1 mol/L dos filmes LbL FePc/FePc e PAH/FePc contendo 12 bicamadas e (c) voltametria cíclica dos filmes citados em (b) em KCl 0,1 mol/L mais 11µM de dopamina.

Os resultados apresentados na Figura 42 devem ser ressaltados em dois aspectos principais: i) o espectro Raman de um filme LbL FePc/FePc, que foi crescido por passos de

imersão e secagem, é muito semelhante ao pó de FePc e diferente do filme LbL PAH/FePc; ii) os sinais de voltametria cíclica observados para PAH/FePc e FePc/FePc tanto em KCl como em dopamina são diferentes para ambos os filmes LbL. Além disso, o filme LbL de PAH/FePc apresentou sinal mais intenso na detecção de dopamina nas mesmas condições experimentais. As diferenças acima mencionadas, tanto para voltametria cíclica quanto para Raman comparando FePc/FePc e PAH/FePc devem ser, sem dúvida, relacionadas com a presença de PAH no filme LbL.

4.3.3 Morfologia - micro-Raman e MEV-FEG

A morfologia dos filmes LbL foi investigada em escala micrométrica através das técnicas de micro-Raman e MEV-FEG. A Figura 43 (a) apresenta as imagens ópticas para um filme LbL contendo 30 bicamadas de PAH/FePc obtida com uma câmera digital (macro escala) e para um filme LbL contendo 10 bicamadas com um microscópio óptico (micro escala - 50X de aumento). A imagem óptica na Figura 43 (b) foi obtida com uma lente objetiva de 50X levando a um aumento total de 500X para um filme LbL contendo 10 bicamadas de PAH/FePc. A Figura 43 (c) apresenta um mapeamento de linha Raman obtido com a linha de laser em 514,5 nm (espalhamento Raman), que consiste em 51 espectros obtidos ponto por ponto ao longo de uma linha de 100 μm com passo de 2 μm . A Figura 43 (d) mostra dois espectros RRS retirados do mapeamento de linha. A Figura 43 (e) mostra uma imagem de MEV-FEG obtida com aumento de 5.000X e a Figura 43 (f) mostra um esquema representando o mecanismo proposto para o crescimento do filme.

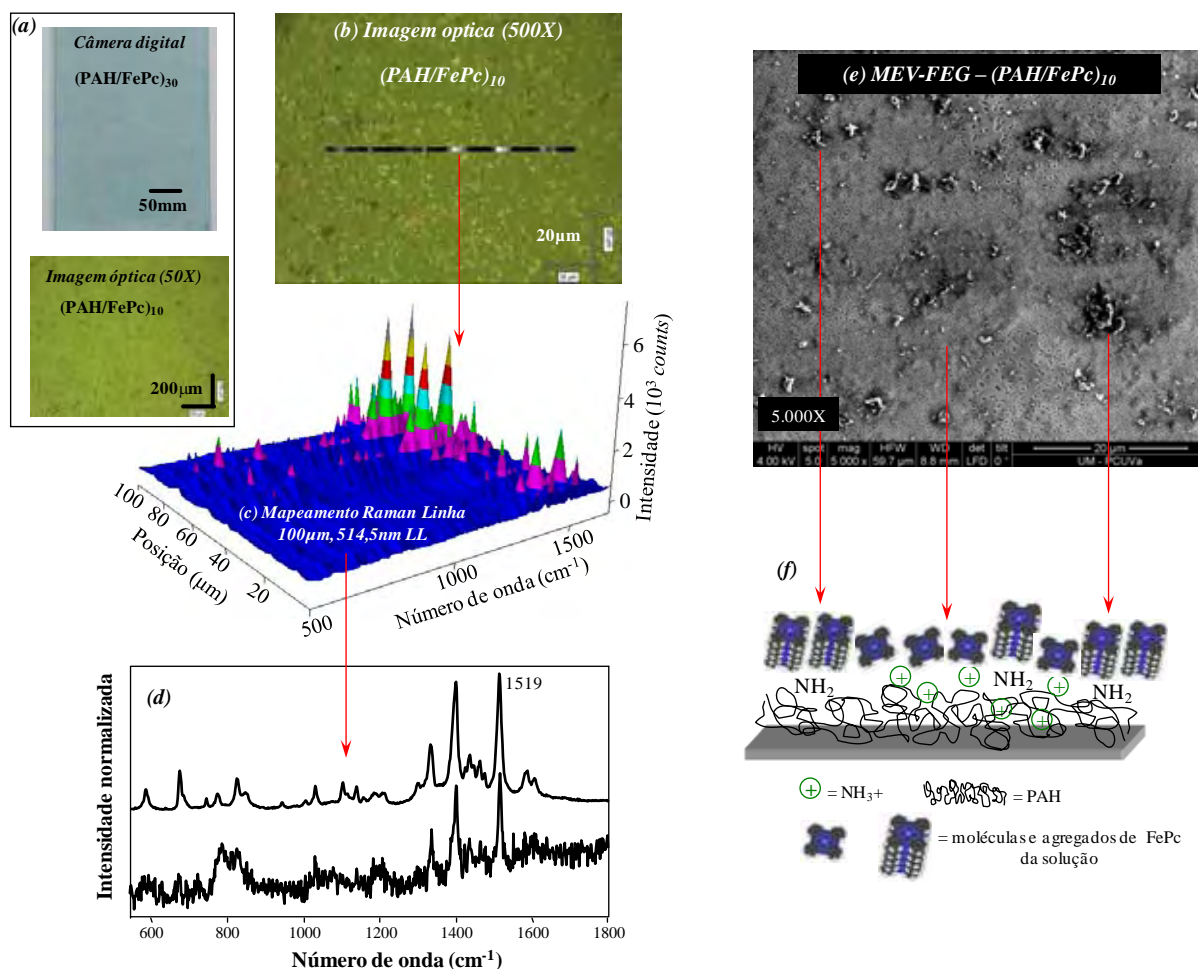


Figura 43: (a) imagem óptica obtida usando uma câmera digital para o filme LbL contendo 30 bicamadas de PAH/FePc (superior) e usando um microscópio óptico (aumento 50X) para o filme LbL contendo 10 bicamadas de PAH/FePc (inferior). Filme LbL contendo 10 bicamadas de PAH/FePc: (b) imagem óptica obtida utilizando um microscópio óptico (aumento de 500X), (c) mapeamento Raman em linha construído coletando espectros com laser de 514,5 nm ao longo de uma linha de 100 μm com passo de 2 μm exibido em 3D, (d) espectros Raman obtidos a partir do mapeamento de linha mostrado na Figura 43 (c); (e) imagem de MEV-FEG registrada com ampliação de 5000X, (f) esquema que representa a distribuição dos agregados de FePc no filme LbL - os agregados de FePc presentes na solução de clorofórmio são adsorvidos nas camadas de PAH pela interação com os grupos NH₂.

A imagem obtida com a câmera digital na Figura 43 (a) mostra um filme visualmente uniforme e a imagem de microscopia óptica com ampliação de 50X revela agregados em escala micrométrica. A imagem óptica na Figura 43 (b) foi obtida com uma lente objetiva de 50X para um filme LbL contendo 10 bicamadas de PAH/FePc. A imagem apresenta o mesmo

padrão de agregados mostrado na imagem óptica na Figura 43 (a). Estes agregados são formados por moléculas FePc, o que está em acordo com os resultados obtidos com espectroscopia Raman. Por exemplo, a Figura 43 (c) apresenta um mapeamento de linha Raman obtido com laser em 514,5 nm (espalhamento Raman). A mudança na intensidade do sinal ao longo da linha segue a distribuição espacial dos agregados cujos espectros, que são mostrados na Figura 43 (d), são característicos da FePc em filmes LbL (ambos os espectros foram escolhidos entre os 51 obtidos no mapeamento). Sobreposta à imagem óptica na Figura 43 (b) está a linha mapeada cujos pontos brilhante representam os sinais mais intensos da banda Raman em 1519 cm^{-1} . A Figura 43 (e) mostra uma imagem de MEV-FEG, revelando detalhes dos agregados moleculares que tem tamanhos distintos dentro de micrômetros. Resultados semelhantes foram encontrados por Bertocello e coautores²⁰¹ via MEV-FEG em filmes LbL contendo bicamadas de ftalocianina tetrassulfonada de Cu (CuTsPc) estruturados como CuTsPc/CuTsPc. A Figura 43 (f) traz um esquema mostrando tanto a morfologia como as interações químicas entre PAH-FePc quando formando os filmes LbL. Uma vez que o pKa da PAH está em torno de 8,3, ambos os grupos NH_2 e NH_3^+ são encontrados no pH próximo de 7,0 da água ultrapura (com predominância dos grupos NH_3^+) que foi usado no nosso caso para crescer os filmes LbL. Considerando este fato e a capacidade de auto-agregação das ftalocianinas, o mecanismo descrito aqui propõe que a FePc já agregada em solução de clorofórmio interage preferencialmente com os sítios da PAH contendo grupos NH_2 , levando à formação de agregados ainda maiores na camada acima do PAH. Essencial para a validação do mecanismo proposto é a interação FePc-PAH, que já foi inferida aqui em concordância com a absorção no UV-Vis e espalhamento Raman dos filmes LbL, e ainda a presença de agregados de FePc na solução de clorofórmio confirmado pela absorção no UV-Vis.

Sobre eventuais efeitos devido à incorporação de AgNPs, em termos de agregados de FePc a morfologia dos filmes LbL contendo tricamadas de PAH/FePc/AgNP é semelhante à

dos filmes LbL de PAH/FePc. Isso era esperado, uma vez que a interação entre FePc e AgNPs se dá principalmente por adsorção física. Portanto, a principal diferença é a presença de AgNPs como mostrado nas imagens de MEV-FEG nas Figura 44 (a) e (b) obtidas com ampliações de 5000 e 50.000X, respectivamente, que são mostradas abaixo.

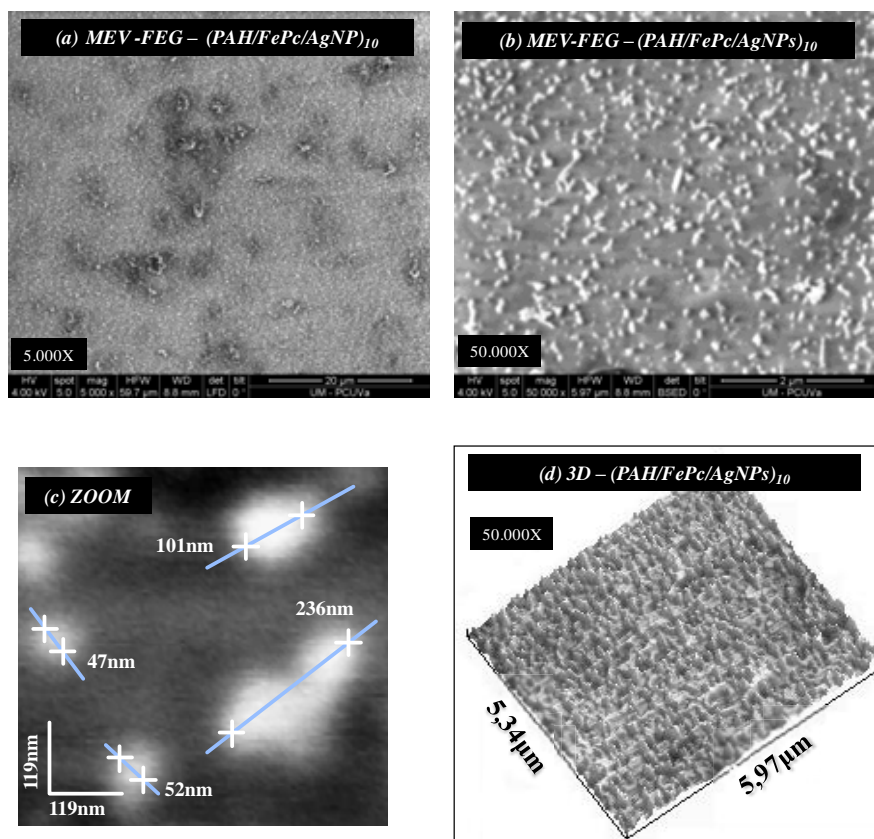


Figura 44: imagens de MEV-FEG obtidas para filmes LbL contendo 10 tricamadas de PAH/FePc/AgNPs com ampliações de (a) 5.000X (escala = 20 μm) e (b) 50.000X (escala = 2 μm). (c) Zoom da imagem de MEV-FEG mostrada em (b), (d) tridimensional da imagem de MEV-FEG mostrada em (b).

Como pode ser visto na Figura 44, as AgNPs são adsorvidas na camada de FePc tanto como partículas isoladas como na forma de agregados, o que é consistente com os resultados de absorção no UV-Vis discutidos na Figura 39. Verifica-se que as AgNPs isoladas têm preferencialmente forma esférica com diâmetro médio de aproximadamente 100 nm (Figura 44 (c)). Além disso, as AgNPs podem variar em tamanho de 40 nm (isolada), até ≈ 300 nm (agregado). A Figura 44 (c) mostra um zoom da imagem apresentada na Figura 44 (b), onde

AgNPs isoladas e na forma de agregados são vistas em detalhes. A Figura 44 (d) é uma visão tridimensional da imagem de MEV-FEG mostrada na Figura 44 (b), revelando a rugosidade da superfície do filme LbL contendo AgNPs.

4.3.4 Organização molecular - FTIR

As moléculas de ftalocianina são conhecidas por possuir organização molecular quando na forma de filmes finos.^{5,15,87,193} Em um trabalho recente a organização molecular da FePc em filmes PVD e LB e ainda FeTsPc em filmes LbL (meio aquoso) foi determinada.⁸⁷ Aqui, a investigação da organização molecular da FePc no filme LbL (em meio não aquoso) foi realizada através de espectroscopia FTIR. A Figura 45 mostra os espectros de FTIR para a FePc em pastilha de KBr adotado como padrão para um sistema desorganizado e para o filme LbL de PAH/FePc com 12 bicamadas depositadas sobre ZnSe, ambos obtidos no modo de transmissão.

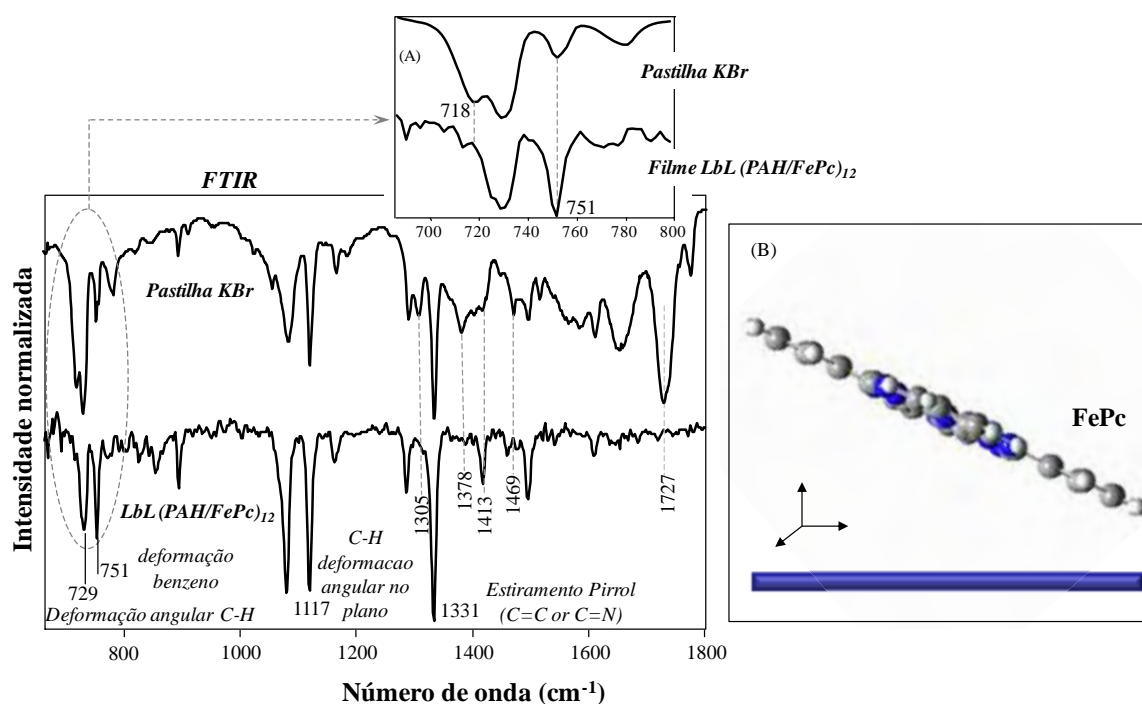


Figura 45: espectros de FTIR no modo de transmissão para a FePc em pastilha de KBr e filme LbL PAH/FePc contendo 12 bicamadas. Detalhes: (A) zoom na região de baixa frequência (B) organização molecular preferencial das moléculas de FePc no filme LbL de PAH/FePc.

A organização molecular é determinada combinando os dados FTIR e as regras de seleção de superfície, como abordado em seções anteriores. Primeiramente comparando os espectros de FTIR para a pastilha de KBr e para o filme LbL na Figura 45, pode-se observar várias diferenças em intensidades relativa. Isso, como abordamos anteriormente, está relacionado à anisotropia na organização molecular. Pode-se ainda destacar as bandas consideradas chaves que foram as bandas em 729 cm^{-1} atribuída a deformação angular C-H (fora do plano), 751 cm^{-1} atribuída à deformação do benzeno (no plano) e 1117 e 1331 cm^{-1} , que são atribuídos, respectivamente, deformação angular C-H (no plano) e estiramento C=C ou C=N (pirrol), que também está no plano do macrociclo da FePc.^{15, 17, 186, 193}

O espectro de FTIR do filme LbL é dominado pelos modos normais de vibração da FePc cujo momento de dipolo está no plano do macrociclo da FePc. Portanto, a FePc está preferencialmente orientada com o plano do macrociclo paralelo ao substrato. Isso é confirmado pela grande semelhança entre os espectros FTIR dos filmes LbL e LB.⁸⁷, que será discutido na próxima seção. Em filmes LbL de PAH/FeTsPc preparada em meio aquoso, distintas organizações molecular foram encontradas, dependendo do pH das soluções aquosas. As moléculas de FeTsPc adquiriram uma orientação preferencial com o macrociclo paralelo ao substrato nos filmes fabricados em pH $8,0^{15}$ enquanto que em filmes fabricados utilizando soluções com pH em $5,5$ estavam orientadas aleatoriamente.⁸⁷

Uma vez que o pH das soluções utilizadas para fabricar os filmes LbL governam as interações eletrostática, espera-se que a organização molecular do filme difere substancialmente com uma mudança no pH. No entanto, no caso do filme LbL de PAH/FePc (elaborado em meio não aquoso), a interação entre o Fe e o par de elétrons do NH_2 da PAH pode desempenhar o papel principal na organização molecular FePc. Esta hipótese é apoiada por dois fatos: i) no caso da FePc em meio não aquoso as interações eletrostáticas podem ser descartadas e ii) a orientação molecular final coincide com a encontrada para o filme LbL de

PAH/FeTsPc preparados em pH 8,0, onde interações importantes entre Fe-NH₂ foram encontradas.¹⁵ Finalmente, os resultados de FTIR confirmam a interação entre Fe e o grupo NH₂. No que diz respeito à interação Fe-NH₂, os espectros de FTIR na Figura 45 são consistentes com a discussão feita anteriormente baseada nos resultados de SERRS e RRS (Figura 40). Por exemplo, nos filmes LbL de PAH/FePc as bandas FTIR relacionadas com as vibrações do Fe central são suprimidas ou modificadas. As diferenças são encontradas na intensidade relativa das bandas comparando os espectros de pó da FePc e do filme LbL PAH/FePc na Figura 45 para as seguintes bandas relacionadas com o entorno do Fe: 718 cm⁻¹ (deformação isoindol, estiramento N-Fe), 751 cm⁻¹ (deformação benzeno, deformação isoindol, estiramento N-Fe), 1305 cm⁻¹ (estiramento N-Fe CN pirrol, CN CH deformação angular no plano), 1378 cm⁻¹ (CH pirrol deformação angular no plano, estiramento CC-C N_m), e 1.413 cm⁻¹ (CH pirrol deformação angular no plano, estiramento CC C N_m), onde N_m é o N do macrociclo não coordenado ao Fe.^{193,186}

4.4 Filmes de LB

4.4.1 Filmes de Langmuir

O primeiro estudo a ser realizado ao trabalhar com filmes LB é verificar a formação e comportamento dos filmes de Langmuir através das isotermas de pressão de superfície vs área molecular média (Π -A). A Figura 46 apresenta as isotermas Π -A dos filmes de Langmuir obtidos a 23°C usando água ultrapura como subfase.

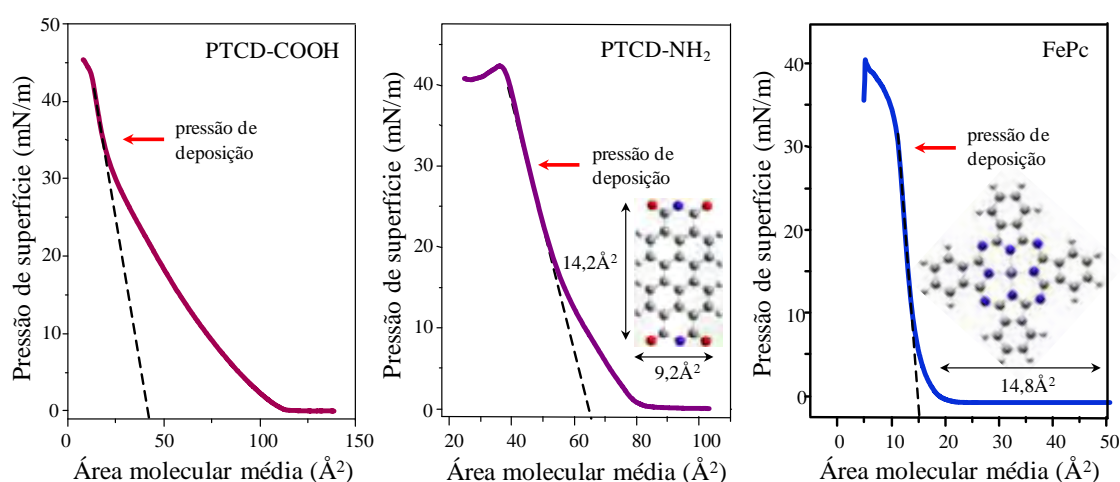


Figura 46: isotermas Π -A para filmes de Langmuir (a) PTCD-COOH, (b) PTCD-NH₂ e (c) FePc a 23 C com água ultrapura como subfase.

Os valores de área média ocupada por molécula podem ser obtidos por extrapolação da fase condensada da isoterma Π -A para o eixo x ($\Pi = 0$), como indicado na Figura 46 pelas linhas tracejadas. Esses valores de área extrapolada são usualmente utilizados para explorar a orientação das moléculas na fase condensada nos filmes de Langmuir.^{204,205} No caso específico do PTCD-COOH esta análise não pôde ser realizada, uma vez que a solução foi filtrada em razão da não solubilidade do material, e desta forma a concentração exata da solução não é conhecida. Para dar seqüência a análise de orientação das moléculas, devemos primeiramente observar as dimensões dos macrociclos das moléculas utilizadas, mostradas nos detalhes da Figura 46 (a) e (c).

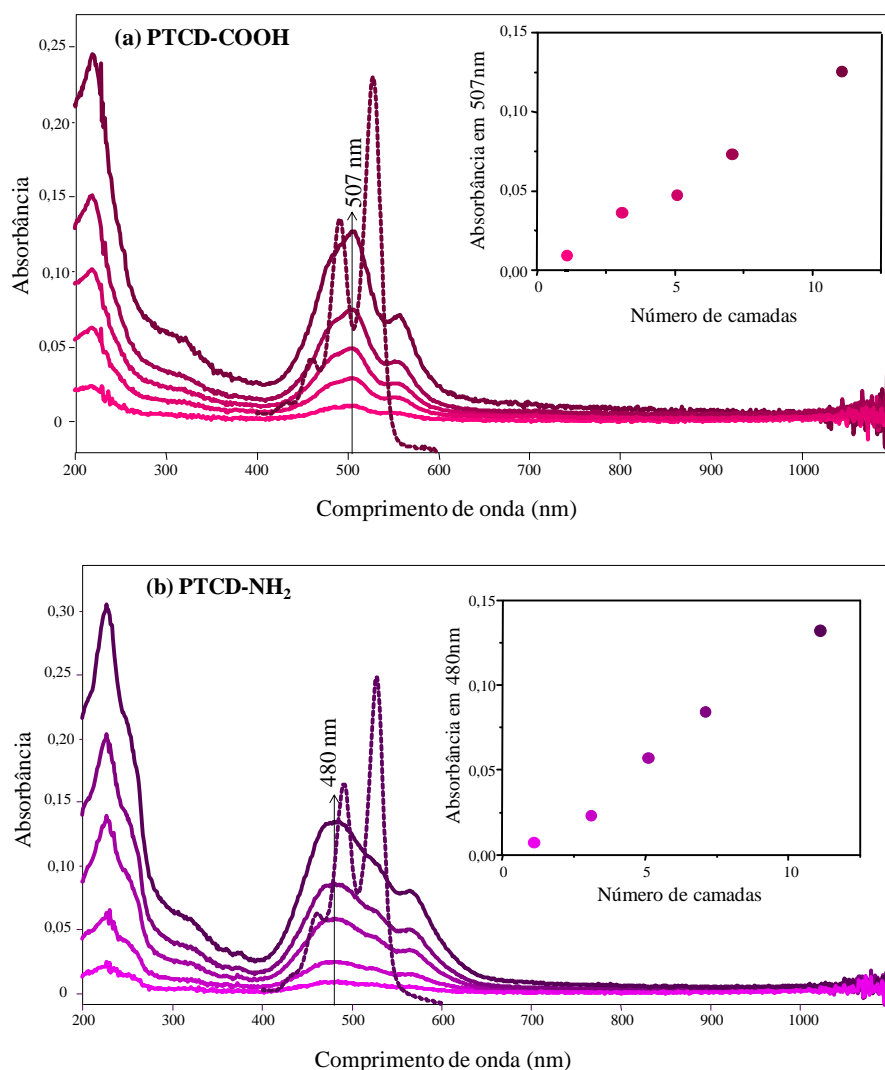
A área molecular do macrociclo PTCD é de aproximadamente 131 \AA^2 ,²⁰⁴ e o valor encontrado experimentalmente para o PTCD-NH₂ (Figura 38 (b)) foi de 65 \AA^2 . Dessa forma, pode-se inferir através da comparação entre estes valores de área que as moléculas não devem estar com o macrociclo paralelo à superfície da água. O valor obtido experimentalmente está em boa concordância com a literatura, onde valores de área para derivados de perileno foram encontrados entre 68 e 43 \AA^2 .²⁰⁴ Alguns estudos da literatura mostram que os grupos substituintes laterais têm uma grande influência na área molecular ocupada em filmes de Langmuir, assim como a temperatura da subfase.²⁰⁴ Neste contexto, e considerando o valor de área molecular média encontrada aqui, é esperado que as moléculas de PTCD-NH₂ estejam preferencialmente orientadas inclinadas sobre a superfície da água e apoiadas sobre seu eixo maior ou menor.

A área ocupada por molécula em filmes de Langmuir, na fase condensada, das moléculas de ftalocianinas é conhecida por ser dependente do metal do macrociclo da ftalocianina, do solvente e da concentração da solução. Por essa razão a determinação do arranjo molecular destas moléculas se torna mais difícil. Por exemplo, para mono ftalocianinas (único macrociclo), áreas extrapoladas de $42,8$ e 56 \AA^2 foram encontradas para a CuPc,^{19,206} enquanto que para a MgPc e a PbPc os valores encontrados foram 40 e 20 \AA^2 , respectivamente.²⁰⁷ Para a FePc, uma orientação preferencial com o macrociclo paralelo à subfase deve levar a uma área extrapolada de 160 - 220 \AA^2 (segundo valores encontrados na bibliografia), o que corresponde à seção transversal do macrociclo.^{99, 208, 209} Portanto, a área de 16 \AA^2 medida na Figura 46 (c) indica que as moléculas de FePc poderiam adotar uma orientação quase perpendicular, inclinada formando 85° com a superfície da subfase ($\theta = 85^\circ$). Isso pode ser inferido se tomarmos a área extrapolada como a projeção ($A_{\text{MMA}} = A \cos\theta$), onde θ é o ângulo entre a superfície e o plano que contém os anéis da FePc. Outra possibilidade é o empilhamento de moléculas de FePc, onde por exemplo, para um agregado com 10 moléculas

em uma orientação do macrociclo paralela à superfície levaria também a uma área extrapolada de cerca de 16 \AA^2 .

4.4.2 Crescimento dos filmes LB – UV-Vis

O passo seguinte aos estudos de filmes de Langmuir é a transferência destes filmes para substratos sólidos, dando origem aos filmes LB. O monitoramento do crescimento dos filmes é uma importante ferramenta para avaliar o controle da fabricação e a homogeneidade da deposição, fatores que irão influenciar a reprodutibilidade dos filmes. A Figura 47 mostra os espectros de absorção no UV-Vis até 10 camadas para os filmes LB para os três materiais estudados, depositadas em placas de quartzo e também os espectros das soluções, respectivamente, para (a) PTCO-COOH, (b) PTCO-NH₂ e (c) FePc.



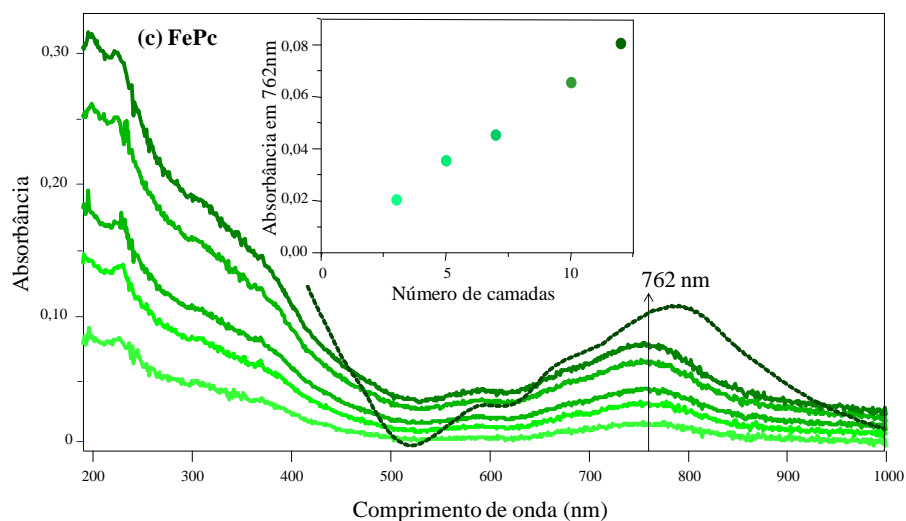


Figura 47: espectros de absorção no UV-Vis para os filmes LB de (a) PTCD-COOH, (b) PTCD-NH₂ e (c) FePc de 1 até 10 camadas depositadas em substrato de quartzo. As linhas tracejadas correspondem aos espectros de absorção no UV-Vis das respectivas soluções.

A dependência linear dos valores de absorbância em 507 nm, 480 nm e 762 nm nos detalhes das Figura 47 (a), (b) e (c), respectivamente, indica que os filmes LB dos materiais estudados crescem de forma homogênea em termos de quantidade de material depositado por camada, o mesmo comportamento observado para os filmes PVD e LbL nos capítulos anteriores.

Além disso, pode-se notar nas Figura 47 (a) e (b) relativas aos PTCD-COOH e PTCD-NH₂, respectivamente, o mesmo efeito de alargamento das bandas de absorção em relação à solução observado para os filmes PVD, assim como algumas diferenças entre os espectros dos dois PTCDs estudados na forma de filmes LB. O PTCD-COOH apresenta duas principais bandas de absorção em 507 e 557 nm e ainda um ombro em 478 nm, enquanto que o PTCD-NH₂ apresenta as bandas em 480, 527 e 566 nm. Comparando os espectros de ambos os materiais na forma de filmes LB e PVD (seções anteriores) pode-se notar diferenças claras tanto em relação ao perfil dos espectros como na posição das bandas. Estas diferenças provavelmente têm origem nas diferentes organizações moleculares obtidas através do

diferente processamento, o que dá origem a diferentes empacotamentos e, como consequência, aos diferentes agregados J e H. Com isso pode-se inferir que a organização molecular para ambos os perilenos é distinta tanto nos filmes LB como nos filmes PVD.

Ainda na Figura 47 (c) pode ser observado que a FePc exhibe as bandas características B e Q em comprimentos de onda inferior e superior, respectivamente, atribuídos as transições π - π^* .⁵ Os espectros de FePc em solução e na forma de filme LB são muito semelhantes em termos de posição e largura de bandas, indicando o mesmo nível de agregação molecular nestes sistemas, o que está de acordo com a literatura.⁸⁷ Comparando estes resultados com aqueles obtidos para os filmes PVD e LbL, pode-se notar uma grande semelhança entre os espectros LbL e LB, no caso da FePc, sendo que todos os materiais apresentam diferenças comparando filmes PVD e LB. Isso indica que a orientação das moléculas é diferente nos filmes PVD e LB, e que no caso da FePc uma orientação similar pode ser obtida para os filmes LbL e LB.

4.4.3 Fluorescência, SEF, RRS e SERRS

A Figura 48 mostra os espectros de fluorescência e SEF obtidos utilizando excitação em 633 nm do pó, filme LB com 11 camadas e monocamada LB, sobre vidro e sobre AgNPs, para os materiais (a) PTCd-COOH e (b) PTCd-NH₂ e ainda os espectros RRS e SERRS para a FePc (c).

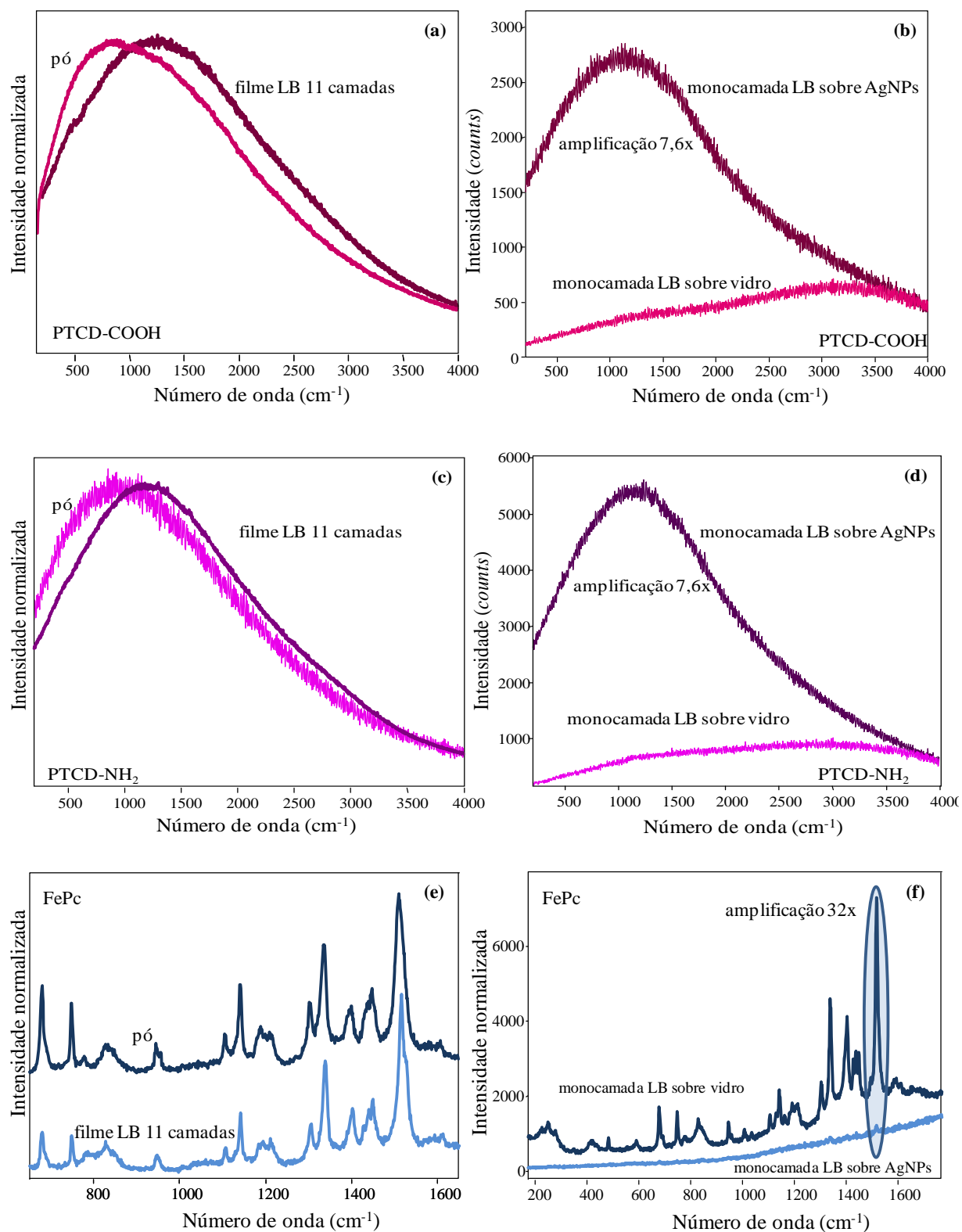


Figura 48: espectros de fluorescência obtidos do pó e filme LB contendo 11 camadas sobre quartzo (a) e (c); e da monocamada LB sobre vidro e AgNPs (b) e (d) para PTCD-COOH e PTCD-NH₂. Espectros RRS do pó e filme LB contendo 11 camadas (e) e da monocamada LB sobre vidro e sobre AgNPs (f) para a FePc. Excitação em 633 nm.

Pode ser visto na Figura 48, que para ambos os materiais (PTCDs) o máximo de emissão do filme LB aparece deslocado para menor energia em relação ao máximo do pó (668 nm - pó e 687 nm - 11 camadas LB PTCD-COOH, e 675 nm - pó e 685 nm - 11 camadas LB PTCD-NH₂). No trabalho de Antunes e coautores¹⁸⁸ este deslocamento também foi observado, tanto em solução quando a concentração foi aumentada, sendo este efeito atribuído ao aumento da agregação, como também no caso de filmes finos, sendo o efeito relacionado com o empacotamento do filme.¹⁸⁸ Como abordado anteriormente, a deposição de moléculas sobre filmes de AgNPs pode resultar em um efeito amplificador em análises de Raman (SERS) e de fluorescência (SEF). Nas Figura 48 (b) e (d) pode-se observar que as monocamadas LB depositadas sobre AgNPs resultaram em SEF. O fator de amplificação calculado para ambos os materiais foi da ordem de 8 vezes, o que está de acordo com valores encontrados na literatura.^{180,210} Vale ressaltar que os valores de amplificação encontrados para fluorescência são muito menores do que os usualmente encontrados para SERS. Isso porque a eficiência da transição eletrônica já é muitas vezes maior do que a eficiência do espalhamento Raman, como discutido na seção 3.1.5 do capítulo III.

Ainda pode-se inferir, baseando-se nas análises de SEF, que ambas as moléculas de PTCD-COOH e PTCD-NH₂ estão orientadas sobre o substrato de forma a manter o macrociclo inclinado sem contato com o substrato. Isso pode ser concluído, uma vez que houve SEF, ou seja, não foi observado o efeito de supressão da fluorescência quando os filmes LB foram depositados sobre AgNPs. Para a FePc, pode ser visto na Figura 48 (e), que o mesmo perfil do espectro do pó é mantido no filme LB. Além disso, na Figura 48 (f) pode ser vista a amplificação da intensidade das bandas com o efeito SERRS. A amplificação calculada em relação à intensidade da banda em 1597 cm⁻¹ foi de 32 vezes.

4.4.4 Organização molecular – FTIR

A Figura 49 mostra os espectros de FTIR no modo transmissão dos filmes LB com 20 camadas depositadas em ZnSe e dos filmes PVD (a) PTCO-COOH, (b) PTCO-NH₂ e (c) FePc. Os espectros dos filmes PVD foram incluídos para facilitar a discussão por comparação, uma vez que os espectros no modo reflexão dos filmes LB não obtiveram resolução sinal/ruído suficiente.

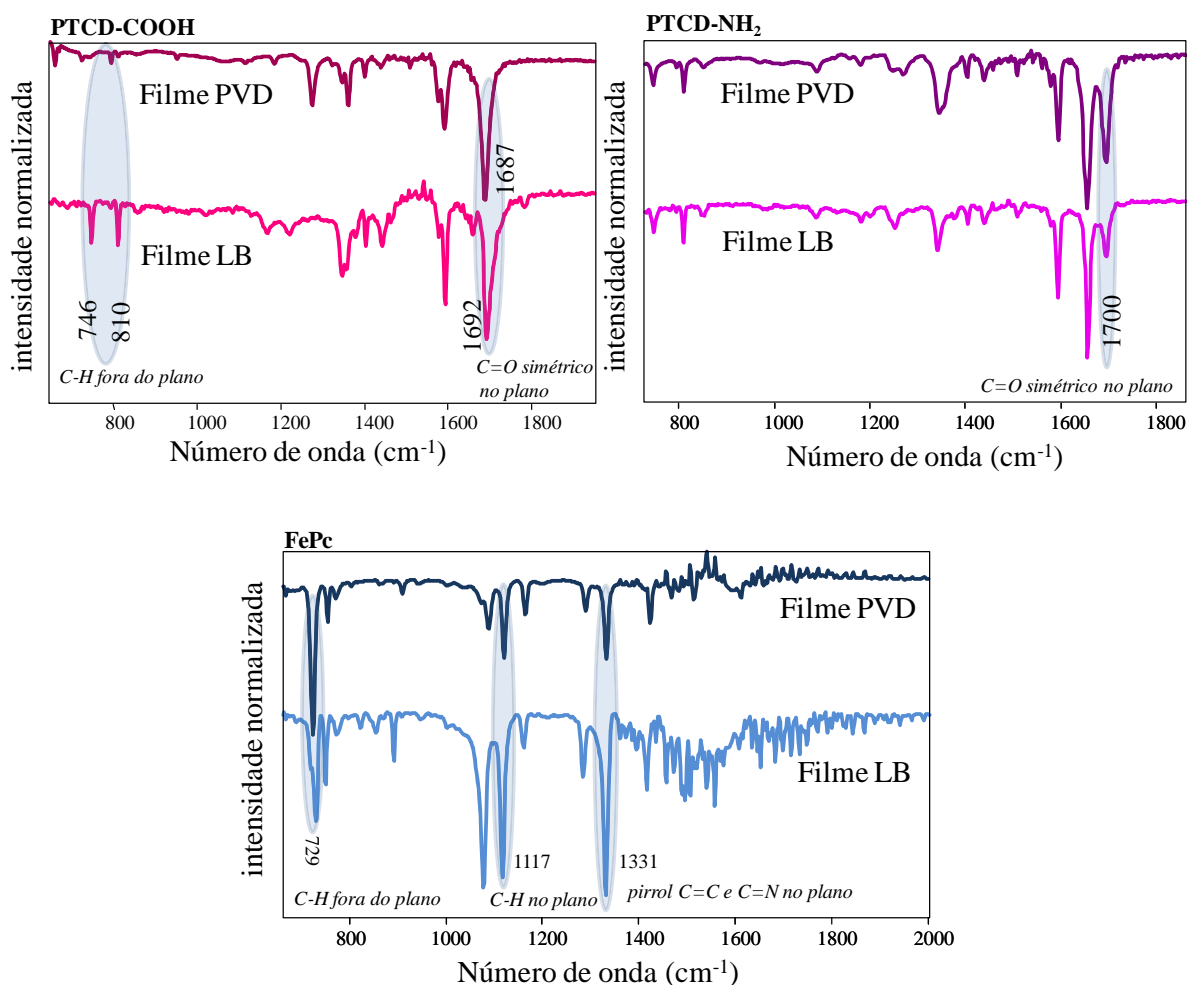


Figura 49: espectros FTIR dos filmes LB contendo 20 camadas e filmes PVD, depositados em ZnSe para (a) PTCO-COOH, (b) PTCO-NH₂ e (c) FePc.

Um perfil similar é encontrado comparando ambos os espectros de transmissão dos três materiais na forma de filme PVD ou LB na Figura 49. Porém, mudanças nas intensidades relativas de algumas bandas (marcadas em azul) no caso dos três materiais analisados são

encontradas. Isso indica que a orientação preferencial das moléculas no substrato foi modificada utilizando as diferentes técnicas de fabricação de filmes finos para os três materiais, o que está de acordo com os resultados de UV-Vis.

No caso do PTCD-COOH, por exemplo, as bandas em 746 e 810 cm^{-1} que não aparecem no espectro do filme PVD aparecem com intensidade média no espectro do filme LB. Como descrito anteriormente, estas bandas são atribuídas à deformação angular dos C-H do macrociclo do perileno e têm momento de dipolo perpendicular ao plano da molécula (macrociclo). Desta forma, as moléculas de PTCD-COOH que estavam orientadas paralelamente ao substrato no filme PVD, estão inclinadas no filme LB. Esta inclinação poderia ser em relação ao eixo maior ou eixo menor do macrociclo. A banda em 1692 cm^{-1} pode determinar esta posição. A intensidade desta banda diminui em relação às demais bandas e como o momento de dipolo desta vibração (C=O simétrico) está paralelo ao eixo maior do macrociclo, então a inclinação deve ser sobre o eixo menor do macrociclo, como mostrado na Figura 50 (a).

Fazendo esta mesma análise para o filme LB de PTCD-NH₂, pode-se notar que a banda em 1700 cm^{-1} teve a sua intensidade relativa bastante diminuída em relação ao espectro do filme PVD. Como esta vibração (C=O simétrico) tem o momento de dipolo paralelo ao eixo maior do macrociclo, pode-se concluir que no filme LB a inclinação das moléculas de PTCD-NH₂ é maior do que 45° em relação ao substrato, que foi determinada para os filmes PVD, ficando agora entre 45 e 90°, como mostra a Figura 50 (b).

No caso do filme de FePc, considerando a diminuição da intensidade relativa da banda em 729 cm^{-1} comparada à intensidade relativa no filme PVD, e ainda que este modo de vibração é perpendicular ao plano de macrociclo da FePc, pode-se inferir que as moléculas estão orientadas sobre o substrato com um ângulo entre 0 e 45°, como mostra a Figura 50 (c). A intensidade relativa das bandas em 1117 e 1331 cm^{-1} , cujas bandas são modos de vibração

no plano do macrociclo da FePc, corroboram a orientação determinada. Estas diferenças encontradas na orientação molecular dos materiais, PTCD-COOH, PTCD-NH₂ e FePc nos filmes PVD e LB deve ser a razão para a mudança nas bandas de absorção nos espectros de UV-Vis, como discutido anteriormente.

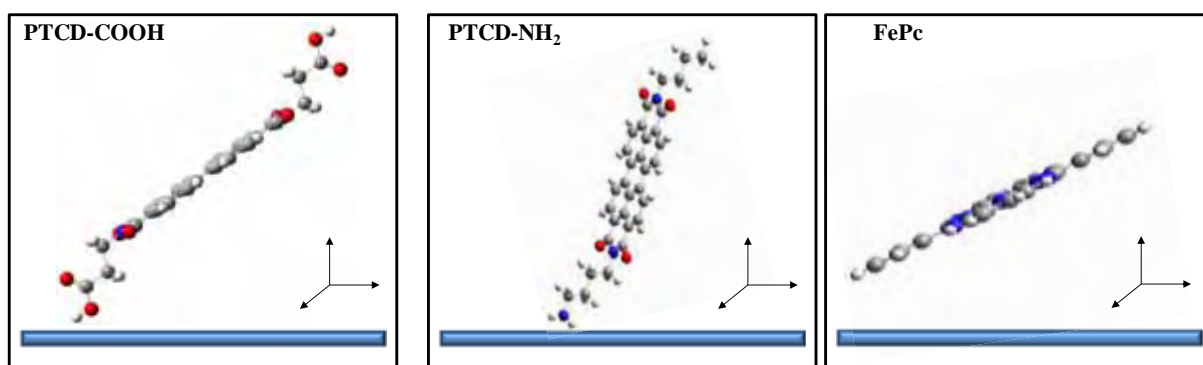


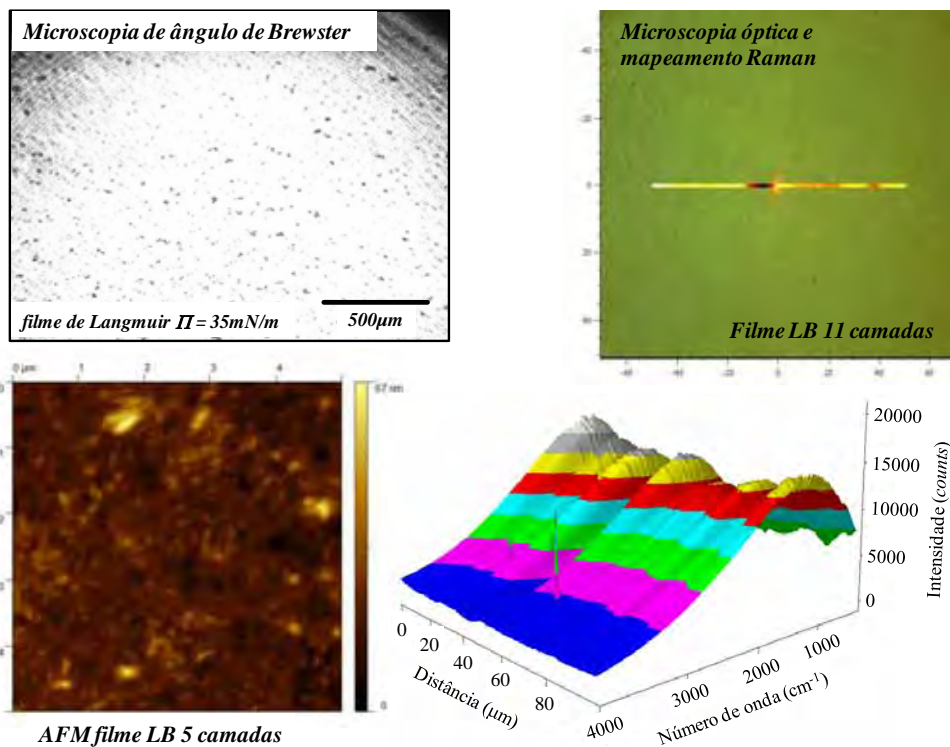
Figura 50: ilustração da orientação molecular preferencial encontrada através de medidas de FTIR para as moléculas de (a) PTCD-COOH, (b) PTCD-NH₂ e (c) FePc, nos filmes LB.

4.4.5 Morfologia – micro-BAM, mapeamento Raman e AFM

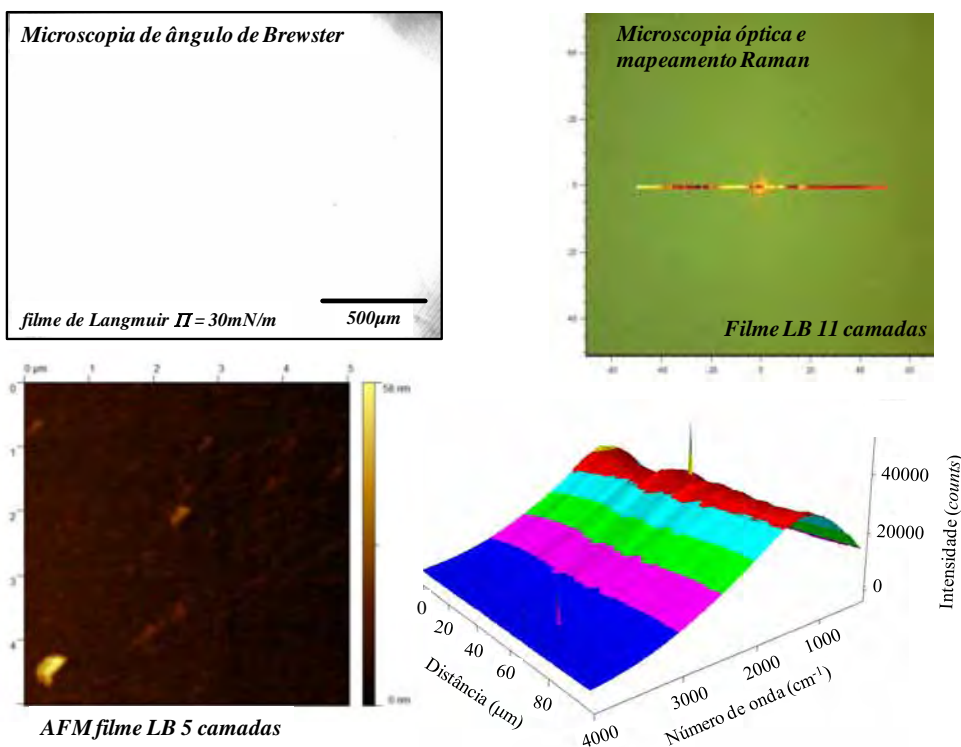
Na Figura 51 são mostradas as imagens obtidas para (a) PTCD-COOH, (b) PTCD-NH₂ e (c) FePc na forma de filme de Langmuir (na pressão de deposição) nas imagens de micro-BAM, 5 camadas LB sobre IDE nas imagens de AFM e 11 camadas LB sobre quartzo na imagem óptica com mapeamento Raman superposto. Algumas diferenças na morfologia podem ser observadas já nos filmes de Langmuir. Nas imagens de micro-BAM, obtidas na pressão de deposição para cada material, o filme de PTCD-NH₂, Figura 51 (b), é o mais homogêneo, seguido do PTCD-COOH, Figura 51 (a), que apresenta maior rugosidade e finalmente a FePc, Figura 51 (c), que apresenta grande número de agregados. Quando analisamos as imagens ópticas e o mapeamento Raman pode-se notar que este mesmo padrão é mantido após a deposição dos filmes de Langmuir em substratos sólidos, dando origem aos filmes LB. Isso pode ser visto tanto nas imagens ópticas mais homogêneas, como também na menor variação na intensidade do sinal Raman (fluorescência no caso dos PTCDs). Em escala

nanométrica os valores de rugosidade encontrados através das medidas de AFM revelam a mesma tendência, sendo os valores de 4,10 nm para PTCd-NH₂, 6,64 nm para PTCd-COOH, e 10,27 nm para a FePc.

(a) PTCd-COOH



(b) PTCd-NH₂



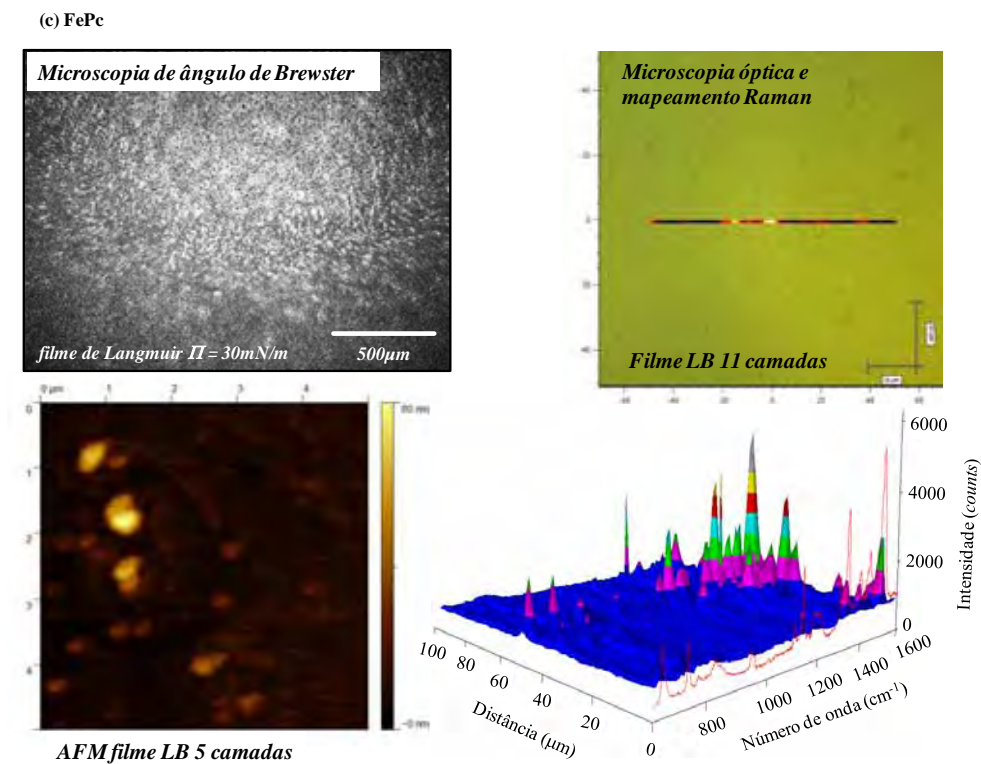


Figura 51: imagens de micro-BAM, microscopia óptica contendo a linha mapeada (100 μm), mapeamento micro-Raman de linha em 3D e AFM para os filmes de Langmuir e LB contendo 11 e 5 camadas respectivamente de (a) PTCD-COOH, (b) PTCD-NH₂ e (c) FePc.

Capítulo V - Sensores

Capítulo V - Sensores

5.1 Sensores de dopamina via espectroscopia de impedância

5.1.1 Filmes PVD

Na Figura 52 são mostradas as curvas obtidas via espectroscopia de impedância em termos do diagrama de Nyquist para os filmes PVD e co-PVD de diferentes materiais. A Figura 52 (a) mostra as respostas para todos os IDEs antes da deposição dos filmes; e a Figura 52 (b) para o IDE não recoberto e os IDEs recobertos com os filmes PVD com espessura de 10 nm (FePc, PTCD-COOH, PTCD-NH₂) e co-PVD com espessura de 6 nm (co-FePc, co-PTCD-COOH, co-PTCD-NH₂) medidos em água ultrapura.

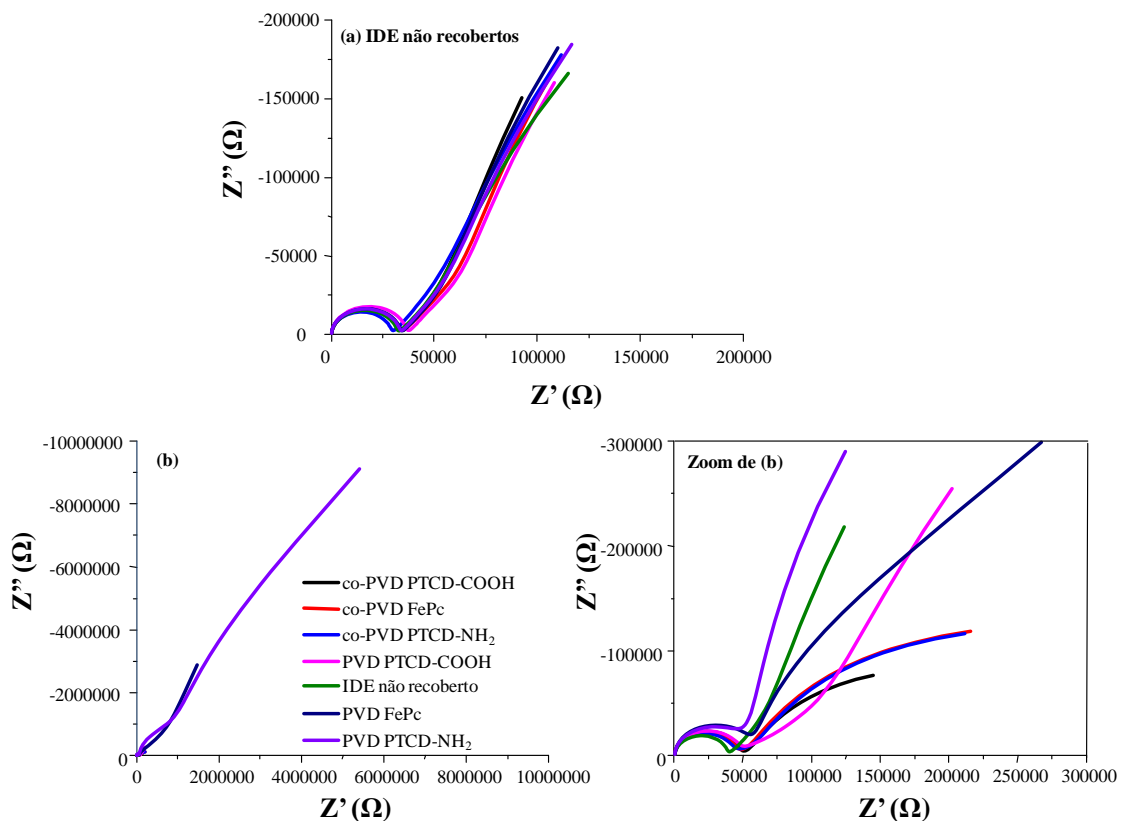


Figura 52: resposta elétrica (a) dos IDEs não recobertos e (b) de um IDE não recoberto e dos IDEs recobertos com filmes, imersos em água ultrapura

Pode-se ver na Figura 52 (a) que os IDEs sem recobrimento apresentam praticamente o mesmo comportamento nas frequências analisadas. Esse resultado mostra que inicialmente os IDEs são praticamente idênticos, o que era esperado, uma vez que todos os eletrodos possuem a mesma geometria. O semicírculo observado nestes diagramas de Nyquist para os IDEs não recobertos imersos em água ultrapura está relacionado à resistência R_d e a capacitância C_d da dupla camada. Após a deposição dos filmes PVD e co-PVD pode-se ver que, para todos os filmes, a presença destes altera a resposta dos IDEs não recobertos.

As alterações são observadas principalmente nas regiões de médias e altas frequências e ainda pode ser visto que a resposta dos IDEs tem maior alteração quando do uso de determinados filmes (Figura 52 (b) e zoom). Esse resultado está de acordo com o previsto pelo modelo de Taylor, que para as análises de capacitância aponta que as regiões de médias e baixas frequências estão relacionadas com a presença dos filmes sobre os IDEs e com a dupla camada, respectivamente. Pode-se observar também que as maiores alterações são observadas para os filmes PVD de PTCd-NH₂ e FePc (Figura 52 (b)), o que pode estar relacionado com as propriedades elétricas destes materiais e/ou do filme fino, principalmente com parâmetros como condutividade e porosidade.

Além disso, similarmente aos IDEs sem recobrimento, pode-se observar a formação de um semicírculo em altas frequências em todas as unidades sensoriais. A formação deste semicírculo no diagrama complexo de impedância está relacionada com processos no eletrodo que apresentam comportamentos capacitivo e resistivo, assim como o transporte de íons através do filme. Frequentemente em espectroscopia de impedância eletroquímica esse caráter resistivo em específico (resistência associada à formação do semicírculo) está relacionado com a resistência da solução onde o eletrodo está imerso, especificamente de natureza iônica, e o comportamento capacitivo relacionado com a formação de dupla camada elétrica formada sobre a superfície do eletrodo.¹⁶³

Porém, como citado acima, no caso dos IDEs sem recobrimento a resistência associada à formação deste semicírculo é a resistência da dupla camada, oriunda da camada orientada de moléculas de água na superfície do eletrodo metálico formada pela interação entre o eletrodo carregado e os dipolos da água, de acordo com o modelo de Bockris-Devanathan-Muller.²¹¹ Resumidamente, a principal característica deste modelo é que, por causa de uma forte interação entre o eletrodo carregado e os dipolos de água, existe uma camada fortemente orientada de moléculas de água ligadas ao eletrodo. Nessa camada também pode haver alguns íons adsorvidos especificamente que são possivelmente parcialmente solvatados. O lugar geométrico dos centros destes íons é definido como plano interior de Helmholtz (IHP). Adjacente a esta camada é a camada de íons solvatados, que é o lugar geométrico dos centros dos íons hidratados, ou seja, o plano exterior de Helmholtz (OHP). Em seguida é encontrada a camada difusa, que é formada predominantemente por eletrólitos diluídos. A Figura 53 ilustra o modelo de dupla camada de Bockris-Devanathan-Muller.²¹¹

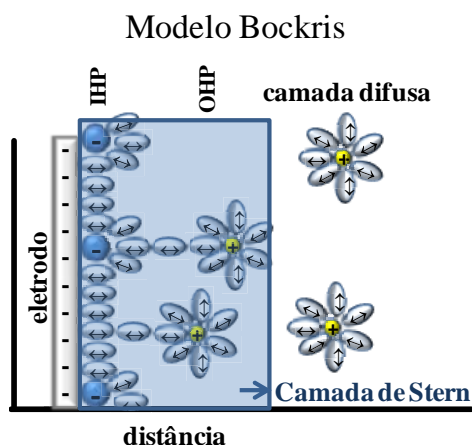


Figura 53: ilustração do modelo de dupla camada proposto por Bockris-Devanathan-Muller.

No caso dos IDEs modificados com os filmes finos PVD pode-se observar que o semicírculo é modificado em maior ou menor intensidade, dependendo das características elétricas do material depositado. Desta forma, o semicírculo agora não é mais estritamente relacionado com R_d , mas pode, também, ser composto por resistência de transferência de

carga R_t , e resistência do filme R_b , que tem origem nas interações entre eletrodo/filme/água. Essas combinações de resistências podem resultar no semicírculo modificado observado.

Macdonald¹⁶³ aborda sistemas de impedância com transferência de carga eletrônica e também sistemas mistos eletrônico-iônico (ou seja, eletroquímicos ou não). No nosso caso, a análise físico-química destes processos é um pouco mais complexa, uma vez que temos a presença de filmes de semicondutores em meio aquoso, ou seja, íons não estão presentes no nosso sistema, e desta forma a condução é predominantemente eletrônica.

Após verificar a modificação dos IDEs pela deposição dos filmes, foram iniciadas as medidas elétricas de detecção de dopamina. As concentrações de dopamina utilizadas foram 1×10^{-7} , 5×10^{-7} e 1×10^{-6} mol/L. A Figura 54 mostra os resultados obtidos para as medidas nas três concentrações de dopamina para todas as unidades sensoriais, a constar: IDE não recoberto, filme PVD 10 nm de FePc, filme PVD 10 nm de PTCD-COOH, filme PVD 10 nm de PTCD-NH₂, filme co-PVD 6 nm de FePc, filme co-PVD 6 nm de PTCD-COOH, filme co-PVD 6 nm de PTCD-NH₂.

Na Figura 54, algumas importantes informações podem ser obtidas comparando os padrões de detecção para as diferentes unidades sensoriais. A primeira informação é que apesar do comportamento similar observado para as unidades sensoriais sem recobrimento e co-PVDs em água, ao serem colocadas em contato com a solução contendo dopamina, o comportamento na detecção foi diferente. Dessa forma, pode-se concluir que cada unidade sensorial responde de uma forma às concentrações de dopamina. Ainda pode-se concluir que todas as unidades sensoriais foram capazes de diferenciar as concentrações estudadas, sendo que a maior diferença nos diagramas de Nyquist variando a concentração é observada nas regiões de altas frequências.

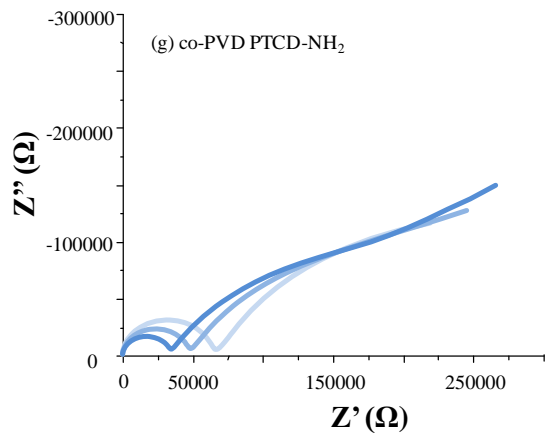
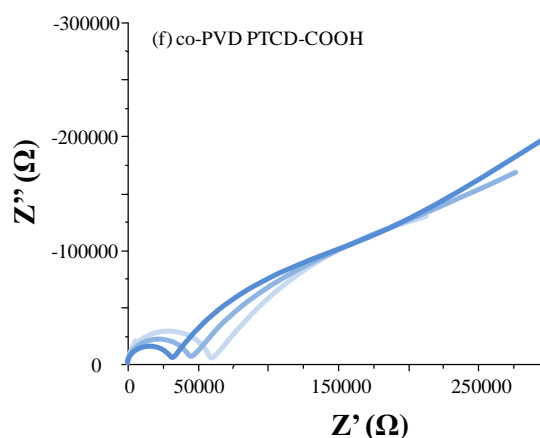
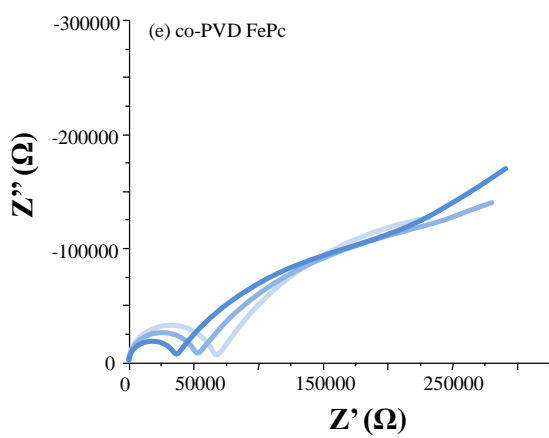
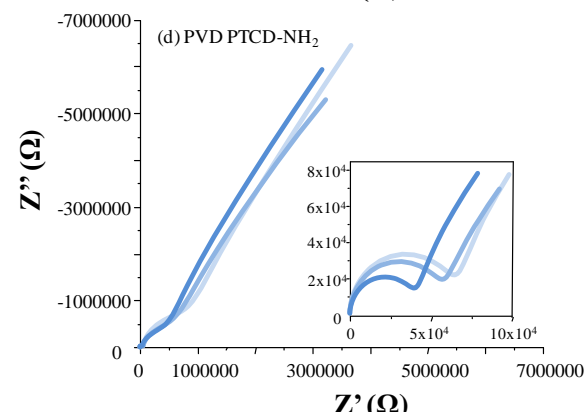
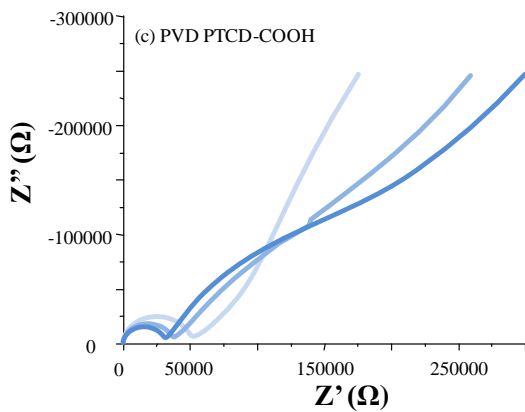
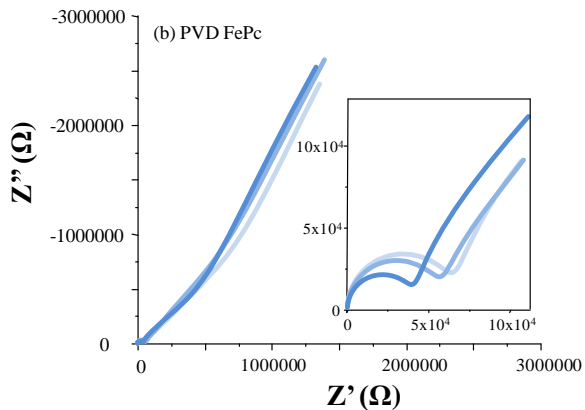
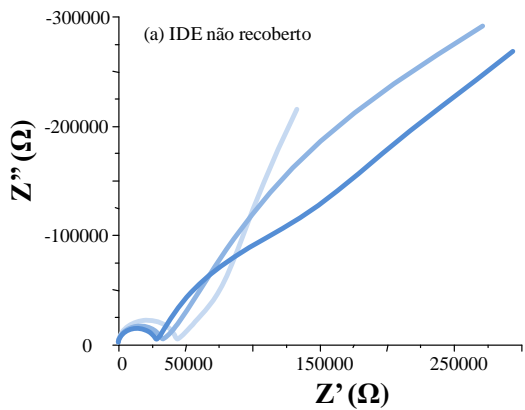
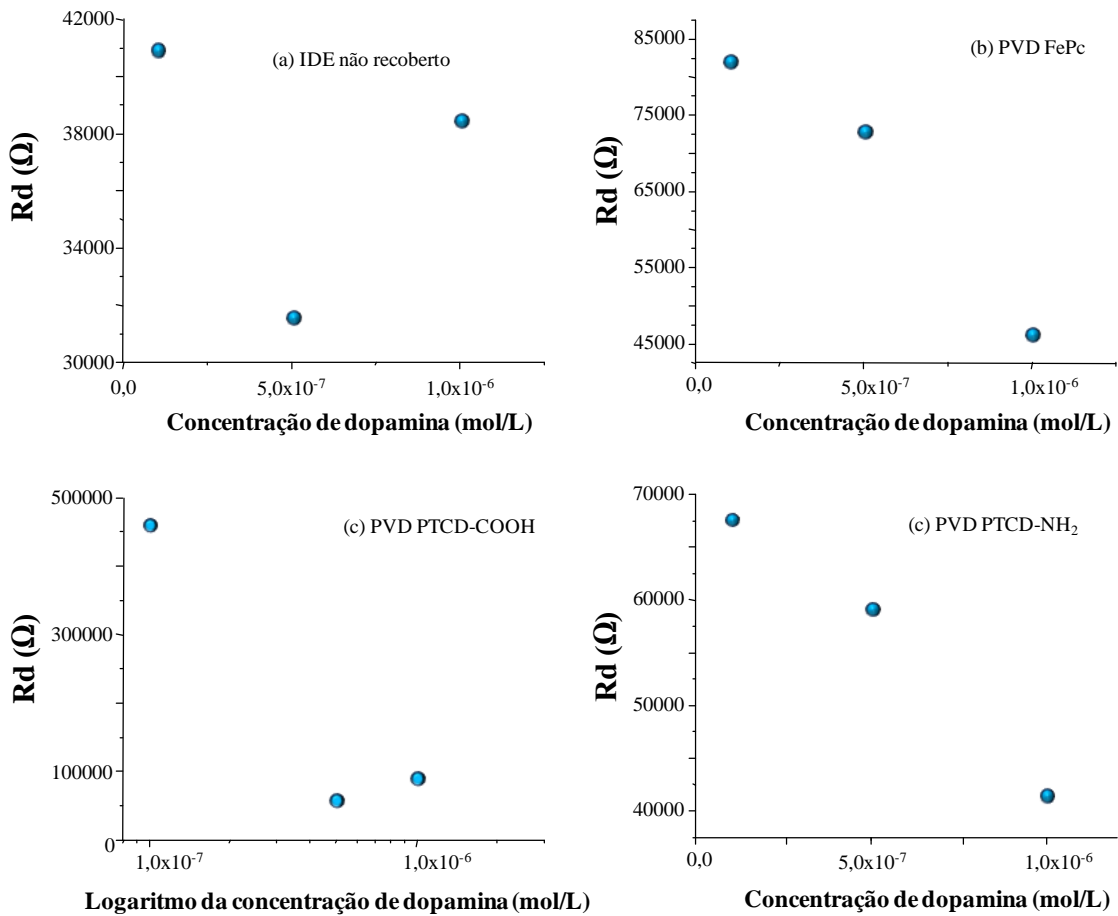


Figura 54: respostas elétricas em água ultrapura e em soluções de dopamina com concentrações de 1×10^{-7} , 5×10^{-7} e 1×10^{-6} mol/L para todas as unidades sensoriais, a constar: (a) IDE não recoberto, (b) filme PVD 10 nm de FePc, (c) filme PVD 10 nm de PTCD-COOH, (d) filme PVD 10 nm de PTCD-NH₂, (e) filme co-PVD 6 nm de FePc, (f) filme co-PVD 6 nm de PTCD-COOH, e (g) filme co-PVD 6 nm de PTCD-NH₂.

Com o intuito de checar qual das unidades sensoriais apresenta melhor detecção de dopamina ajustes teóricos utilizando o modelo de Taylor¹⁶⁸, apresentado na seção 2.2, foram realizados. Foi observado que algumas adaptações no modelo de Taylor eram necessárias para resultar em um bom ajuste (ou seja, valores compatíveis para cada componente e com erro abaixo de 30%, χ^2 abaixo de 0,005 e 0,05%), segundo a unidade sensorial estudada. Isso porque o modelo de Taylor foi inicialmente desenvolvido para análises de sistemas onde o filme fino apresentava baixa condutividade e a solução analisada era iônica.

Vale ressaltar que o modelo desenvolvido por Taylor tem como base o modelo apresentado por Macdonald no trabalho citado na referencia [212]. Com o resultado dos ajustes teóricos foi possível comparar alguns parâmetros obtidos e assim produzir algumas curvas em função da concentração. Porém, medidas realizadas em água ultrapura não foram incluídas nos estudos em função da concentração porque não existia relação entre a água e as concentrações de dopamina. Esse diferente comportamento dos sensores nas soluções aquosas na presença e ausência de dopamina deve estar relacionado com a natureza da solução analisada. No caso da água ultrapura não existem íon ou moléculas presentes e, portanto a resposta elétrica obtida está somente relacionada com o eletrodo/filme/água. Quando a unidade sensorial composta por eletrodo/filme é imerso em uma solução contendo íons ou moléculas a resposta elétrica depende também de fatores como: característica da solução analisada (presença de íons ou moléculas), possíveis interações entre o analito e o filme, a intensidade desta interação (forte, fraca), adsorção de moléculas do analito no filme.²¹³

A Figura 55 mostra as curvas do parâmetro R_d (resistência associada à dupla-camada), obtidos através dos ajustes teóricos, em função da concentração de dopamina para todas as unidades sensoriais, a constar: IDE não recoberto, filme PVD 10 nm de FePc, filme PVD 10 nm de PTCD-COOH, filme PVD 10 nm de PTCD-NH₂, filme co-PVD 6 nm de FePc, filme co-PVD 6 nm de PTCD-COOH, filme co-PVD 6 nm de PTCD-NH₂.



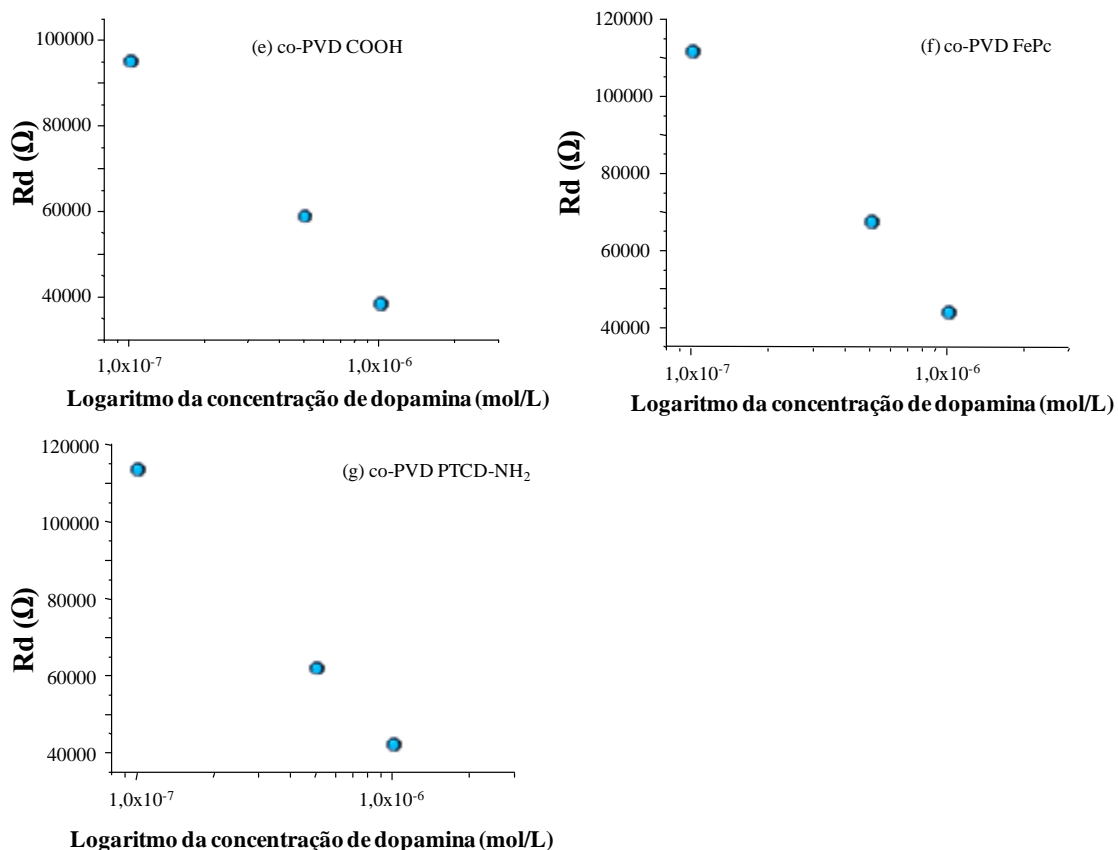


Figura 55: curvas de R_d em função da concentração de dopamina para todas as unidades sensoriais, a constar: (a) IDE não recoberto, (b) filme PVD 10 nm de FePc, (c) filme PVD 10 nm de PTCD-COOH, (d) filme PVD 10 nm de PTCD-NH₂, (e) filme co-PVD 6 nm de FePc, (f) filme co-PVD 6 nm de PTCD-COOH, e (g) filme co-PVD 6 nm de PTCD-NH₂.

A partir das curvas na Figura 55 pode-se concluir que as unidades sensoriais IDE não recoberto e PVD PTCD-COOH, apesar de apresentarem sensibilidade à presença de dopamina, não apresentam um comportamento padrão em função da concentração utilizando os parâmetros obtidos com os ajustes teóricos. Além disso, pode-se ressaltar que para as demais unidades sensoriais diferentes comportamentos foram observados apesar de um padrão ter sido observado.

As unidades sensoriais recobertas pelos filmes co-PVD puderam ter os valores de R_d linearizados frente ao logaritmo da concentração analisada, enquanto que as unidades recobertas pelos filmes PVD tiveram os valores de R_d linearizados com a concentração.

Este comportamento pode estar relacionado com o material que compõe as unidades sensoriais e com interação deste com o analito. Por exemplo, uma melhor interação entre os materiais nas unidades sensoriais contendo Ag e a dopamina neste caso, pode ocasionar um bloqueio da superfície da unidade sensorial de forma mais eficiente (ou mais rápida), o que pode proporcionar um comportamento logarítmico.

A melhor interação entre as unidades sensoriais contendo Ag e a dopamina pode ser comprovada analisando o ΔR_d (a diferença entre os valores de R_d para a menor concentração (C1) e maior concentração (C3) de dopamina) para todas as unidades sensoriais que apresentaram padrão linear (logarítmico ou não). Os valores encontrados foram: 71565, 67697, 56780, 35839 e 26161 Ω para respectivamente co-PVD PTCD-NH₂, co-PVD PTCD-COOH, co-PVD FePc, PVD FePc e PVD PTCD-NH₂. As unidades que contém Ag apresentaram os melhores resultados seguidas da unidade PVD FePc. Isso indica que a interação entre os grupos amina (NH₃⁺, neste caso) ou hidroxila e nanopartículas de Ag é a principal causa da detecção de dopamina. Por exemplo, no trabalho de Gao e coautores,²¹⁴ a incorporação de nanopartículas de Ag em eletrodos modificados de polianilina aumentou a atividade eletrocatalítica para a oxidação da dopamina quando comparado com o eletrodo modificado de polianilina pura.

5.2 Filmes LbL

Na Figura 56 são mostradas as curvas de espectroscopia de impedância no diagrama de Nyquist (a) e (c) e as curvas de R_t em função da concentração (b) e (d) para IDE não recoberto e o filme 5 bicamadas LbL FePc, respectivamente. As medidas foram realizadas em soluções aquosas de dopamina nas concentrações de 1×10^{-9} , 1×10^{-8} , 1×10^{-7} , 5×10^{-7} e 1×10^{-6} mol/L.

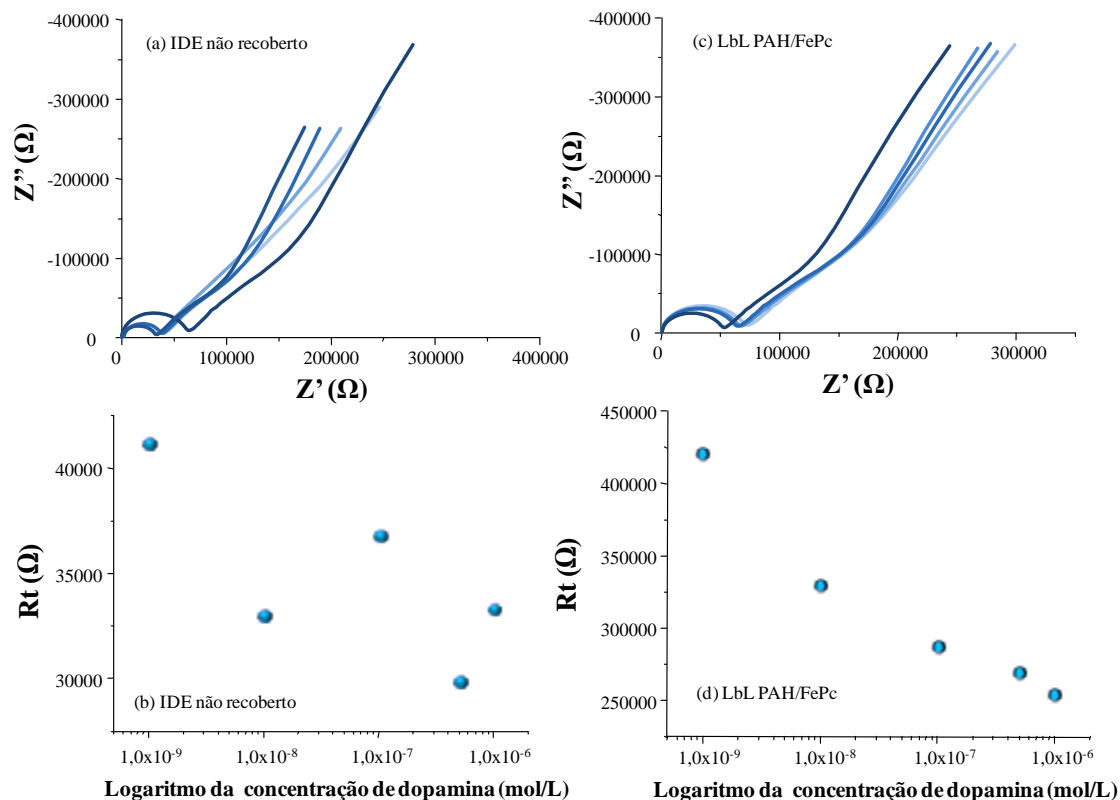


Figura 56: respostas elétricas em soluções de dopamina com concentrações de 1×10^{-9} , 1×10^{-8} , 1×10^{-7} , 5×10^{-7} e 1×10^{-6} mol/L para as unidades sensoriais (a) IDE não recoberto e (c) 5 bicamadas LbL PAH/FePc. As figuras (b) e (d) mostram as curvas de R_t em função da concentração de dopamina para as unidades sensoriais IDE não recoberto e LbL PAH/FePc, respectivamente.

Analogamente ao observado nos resultados para os filmes PVD, a presença do filme LbL de FePc também alterou a resposta do IDE não recoberto, como pode ser visto na Figura 56. Porém, a modificação observada é menos evidente comparada àquela observada quando a FePc foi depositada pelo método PVD. Essa alteração provavelmente está associada às diferentes organizações moleculares adquiridas pela FePc quando processada pelas diferentes técnicas, como discutido nas seções 4.1.3, 4.3.4 e 4.4.4.

Os ajustes teóricos utilizando o modelo de Taylor foram também realizados para os espectros de impedância obtidos para a unidade sensorial formada com o filme LbL imersa nas soluções com diferentes concentrações de dopamina. Uma análise dos parâmetros obtidos com os ajustes permitiu construir as curvas de R_t em função da concentração mostradas na

Figura 56. É curioso o fato de que para os filmes PVD o parâmetro que variou linearmente com a concentração foi R_d e para o filme LbL foi o parâmetro R_t . Essa mudança deve estar associada com as alterações nas propriedades dos filmes, uma vez que os filmes PVD apresentam um alto grau de empacotamento, o que poderia dificultar processos de difusão e trocas de carga no volume. Os diferentes empacotamentos são evidenciados pelas mudanças no UV-Vis e ainda pelas diferentes orientações moleculares.

Na Figura 56 (b) e (d) pode-se ver as curvas de R_t em função da concentração. Novamente o IDE não recoberto não apresentou comportamento linear para a faixa de concentrações analisadas. A FePc apresentou comportamento linear, porém comparando o valor de ΔR_t para as concentrações de 10^{-6} a 10^{-7} mol/L, o valor encontrado foi de 32660 Ω , um pouco menor que o valor encontrado para a unidade PVD FePc. Isso é um indicativo de que as propriedades do filme interferem no desempenho do sensor. Na seção seguinte, comparações no desempenho das unidades formadas com a deposição de filmes PVD, LbL e LB serão realizadas e algumas conclusões serão apontadas.

7.3 Filmes LB

Na Figura 57 são mostradas as curvas obtidas via espectroscopia de impedância para os filmes LB e analisadas em termos do diagrama de Nyquist (a) IDE não recoberto, (b) LB FePc, (c) LB PTCD-COOH e (d) LB PTCD-NH₂ medidos em soluções aquosas de dopamina nas concentrações de 1×10^{-9} , 3×10^{-9} , 6×10^{-9} , 1×10^{-8} , 3×10^{-8} , 6×10^{-8} , 1×10^{-7} , 5×10^{-7} e 1×10^{-6} mol/L.

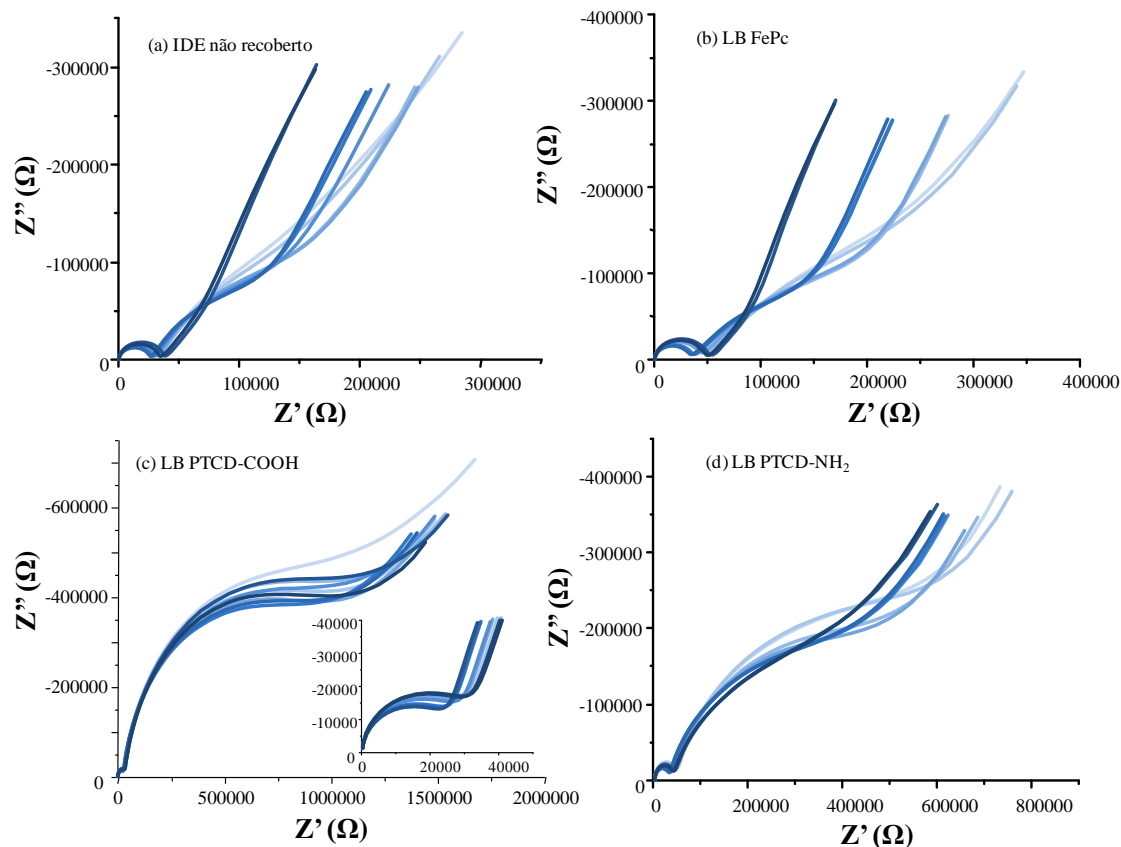


Figura 57: respostas elétricas em soluções de dopamina com concentrações de 1×10^{-9} , 3×10^{-9} , 6×10^{-9} , 1×10^{-8} , 3×10^{-8} , 6×10^{-8} , 1×10^{-7} , 5×10^{-7} e 1×10^{-6} mol/L para todas as unidades sensoriais, a constar: (a) IDE não recoberto, (b) filme 5 camadas LB de FePc, (c) filme 5 camadas LB de PTCD-COOH e (d) filme 5 camadas LB de PTCD-NH₂.

Comparando o comportamento elétrico apresentado pelas unidades sensoriais na Figura 57, nota-se que as maiores modificações foram apresentadas pelas unidades sensoriais recobertas com os filmes LB de ambos PTCDs, diferentemente do observado para os filmes PVD, onde as unidades que continham FePc e PTCD-NH₂ foram as que apresentaram maior mudança no diagrama de Nyquist. As diferenças observadas para o mesmo material na forma de filme PVD e LB estão relacionadas com a organização molecular destes materiais quando processados de diferentes formas. Por exemplo, como discutido nas análises de FTIR, a FePc apresenta uma orientação quase paralela sobre o substrato (entre 0 e 45°) quando em filme LB

e uma orientação preferencial perpendicular ao substrato (entre 45 e 90°) quando em filme PVD.

No caso do PTCD-COOH as moléculas estão preferencialmente paralelas ao substrato quando em filmes PVD e inclinadas com um ângulo aproximado entre 0 e 45° quando em filmes LB. Para o PTCD-NH₂, as moléculas estão orientadas em um ângulo aproximado de 45° com o substrato quando em filmes PVD e um pouco mais inclinadas (>45°) quando em filmes LB. Um ponto importante é que a condutividade dos materiais que possuem anisotropia na orientação molecular é bastante afetada. Por exemplo, no trabalho de Dey e Pal²¹⁵ foram estudados filmes LbL de NiTsPc crescidos sob um campo magnético, o que induziu uma orientação molecular preferencial da NiTsPc nos filmes e essa mudança na orientação foi responsável por alterações observadas nos valores de condutividade e de constante dielétrica dos filmes. Segundo os resultados de Dey e Pal²¹⁵, os filmes onde as moléculas ficaram imobilizadas com orientação do macrociclo paralelo ao substrato tiveram menores valores de constante dielétrica e maior condutividade. Vale ressaltar que no caso de Dey e Pal,²¹⁵ as medidas elétricas foram feitas em dispositivos sanduíche ITO-Al. Esse efeito é explicado pelos autores provavelmente devido ao empacotamento bastante próximo das moléculas umas às outras, sendo o processo de condução molécula para molécula melhorado. Os autores ainda apontam que quando as moléculas estão orientadas perpendiculares à superfície do substrato e com o macrociclo em uma direção particular, a condução por *hopping* ainda prevalece em comparação com filmes nos quais as moléculas não possuem qualquer organização ou orientação específica.²¹⁵

A Figura 58 mostra as curvas do parâmetro R_t , obtidos através dos ajustes teóricos, em função da concentração de dopamina para todas as unidades sensoriais, a constar: IDE não recoberto, e IDEs recobertos com filme LB contendo 5 camadas de FePc, PTCD-COOH e PTCD-NH₂.

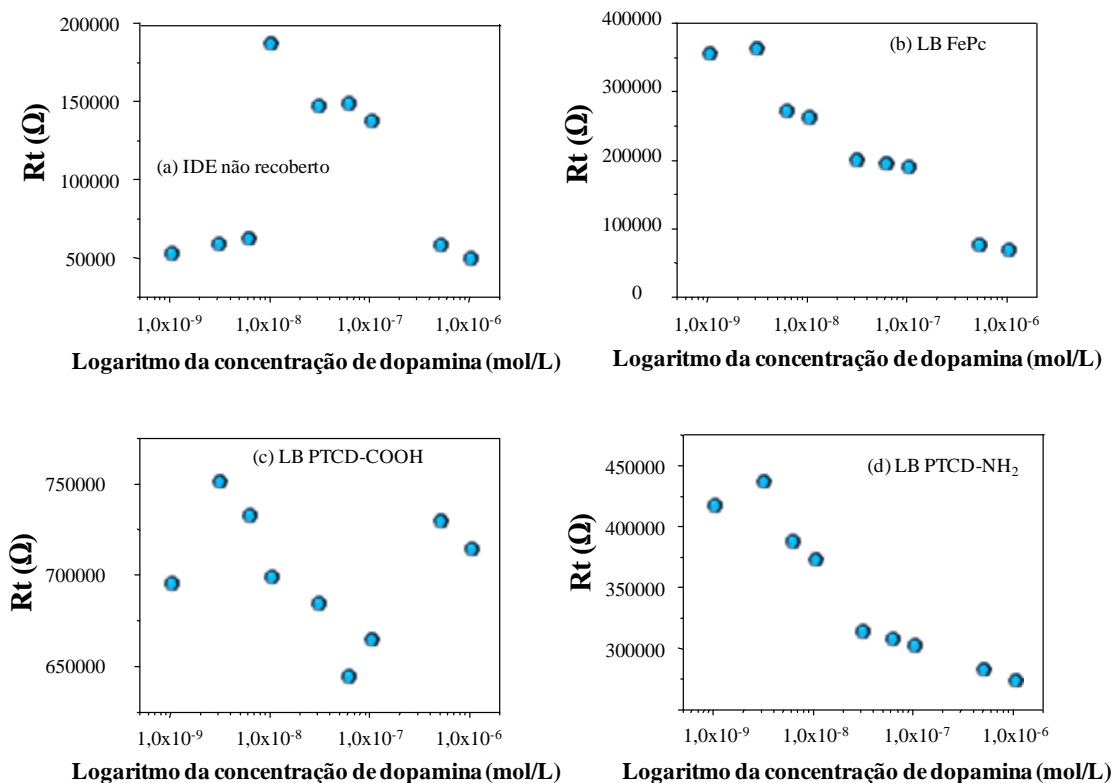


Figura 58: curvas de R_t em função da concentração de dopamina para todas as unidades sensoriais, a constar: a) IDE não recoberto, (b) filme 5 camadas LB de FePc, (c) filme 5 camadas LB de PTCD-COOH e (d) filme 5 camadas LB de PTCD-NH₂.

A partir das curvas na Figura 58 pode-se concluir novamente que as unidades sensoriais IDE não recoberto e LB PTCD-COOH, apesar apresentarem sensibilidade à presença de dopamina, não apresentam um padrão de detecção em função da concentração de dopamina utilizando os parâmetros obtidos com os ajustes teóricos. As unidades sensoriais LB FePc e LB PTCD-NH₂ apresentaram um comportamento aproximadamente linear em função das concentrações de dopamina.

Utilizando novamente os valores de ΔR_t para as 3 últimas concentrações (1×10^{-7} , 5×10^{-7} e 1×10^{-6} mol/L) pode-se concluir que a unidade LB FePc é mais sensível à presença de dopamina comparada à unidade LB PTCD-NH₂, com valores de ΔR_t respectivamente de 185387 e 28580 Ω . Comparando estes valores com os obtidos anteriormente para os filmes PVD pode-se concluir que a unidade LB FePc é a mais sensível para a detecção de dopamina.

É importante mencionar que a FePc e dopamina possuem uma interação química forte, onde o Fe da FePc parece ser coordenado com os grupos OH da dopamina. Essa interação pode ser responsável pelo melhor desempenho desta unidade sensorial na detecção da dopamina, principalmente se atentamos para o fato de que considerando a orientação molecular da FePc nos filmes PVD e LB, o metal Fe só estaria disponível para esta interação quando em filmes LB, ou seja, com as moléculas preferencialmente paralelas ao substrato.

5.2 Espectroscopia SERS

As análises de SERS foram realizadas de acordo com duas principais propostas: i) estudar o efeito SERS do analito dopamina e ii) estudar a interação entre o analito e a FePc, material que se mostrou mais sensível na detecção de dopamina nas análises de sensor via espectroscopia de impedância.

5.2.1 SERS – detecção de dopamina

Em um primeiro momento os espectros de espalhamento Raman da dopamina em forma de pó e solução aquosa foram obtidos, como mostrado na Figura 59.

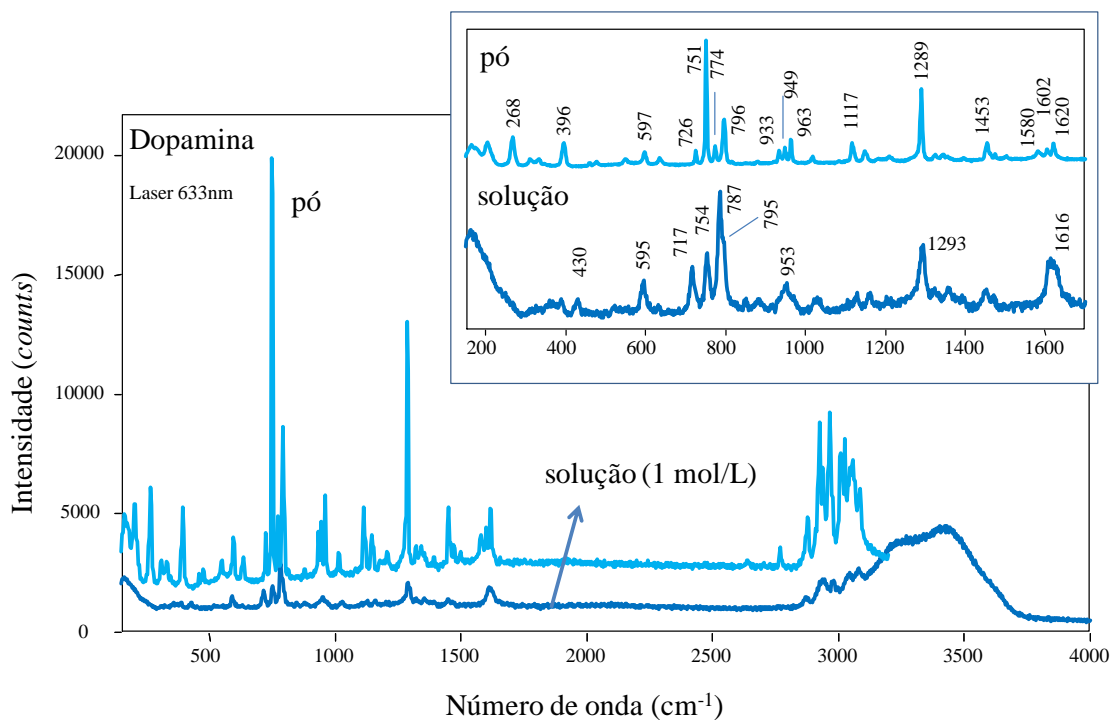


Figura 59: espectros de espalhamento Raman da dopamina na forma de pó e em solução aquosa 1 mol/L.

Pode ser observado na Figura 59 que o perfil do espectro de espalhamento Raman da dopamina na forma de pó apresenta algumas diferenças em relação ao espectro em solução aquosa, principalmente na intensidade relativa de algumas bandas. Essas diferenças são atribuídas as diferentes estruturações da molécula, no pó e na solução aquosa, uma vez que o pó tem uma estrutura cristalina rígida, enquanto que na solução a estrutura tem mobilidade. Além disso, na solução aquosa o espectro é influenciado pela interação da dopamina com as moléculas de água. Esses fatores resultam nas diferenças observadas nas intensidades relativas e na largura das bandas nos espectros da Figura 59. As atribuições das principais bandas podem ser encontradas na Tabela III, baseadas na referência 216.

Tabela III: Principais bandas de espalhamento Raman e SERS e suas atribuições para a dopamina na forma de pó e solução aquosa e coloidal. (δ = deformação angular)

RS Dopamina (pó)	RS Dopamina (solução aquosa)	SERS Dopamina (solução coloidal de Ag)	(%) Atribuição
268			(65) torção C-N cadeia lateral, (18) δ C~C-C, (8) δ C~C-O
396		422	(41) δ C~C~C anel, (20) O-anel fora do plano, (7) δ C~C~C anel, (7) C-C estiramento,
	430	*441	(40) anel-O fora do plano, (9) deformação N-C-C, (7) torção C~C anel, (5) δ C~C~C anel
597	595		(45) torção C-O, (11) δ C~C~C anel, (10) δ C~C-O
726	717	731	(16) δ C~C~C anel, (22) CH ₂ <i>rocking</i> , (18) estiramento C-C, (10) deformação C-C-C
751	754	760	(30) estiramento C~C anel, (18) CH ₂ <i>scissoring</i> , (22) δ C~C~C anel, (15) estiramento C-O
774	787		(42) CH ₂ <i>twisting</i> , (11) δ C~C~C anel, (8) estiramento C-O, (7) CH ₂ <i>rocking</i> , (6) estiramento C-N, (6) anel-H fora do plano
796	795		(76) anel-H fora do plano, (49) torção C~C anel
		809	(35) estiramento C-C, (33) estiramento C-N, (20) NH ₂ <i>wagging</i>
933	953	*917	(49) NH ₂ <i>wagging</i> , (18) CH ₂ <i>twisting</i> , (10) estiramento C-C, (9) estiramento C-N, (6) δ NH ₂ antissimétrico
949			(22) NH ₂ <i>wagging</i> , (14) CH ₂ <i>rocking</i> , (9) estiramento C-O, (18) estiramento C~C, (7) deformação C-C-C
963			(27) CH ₂ <i>rocking</i> , (15) δ NH ₂ antissimétrico, (9) estiramento C~C anel, (6) estiramento C-O, (5) deformação C-C-C
1117	1130		(30) δ C~C~C anel, (17) δ C-O-H, (21) estiramento C~C anel, (11) δ C~C-H, (9) estiramento C-O, (6) δ C~C-O
		*1176	(35) estiramento C~C anel, (19) δ C-O-H, (28) δ C~C-H, (8) estiramento C-O, (6) CH ₂ <i>wagging</i>
1289	1293	1295	(42) estiramento C-O, (25) estiramento C~C anel, (11) δ C~C~C anel, (11) δ C-O-H,
		*1369 - 1387	(20) δ NH ₂ antissimétrico, (12) CH ₂ <i>twisting</i> , (9) CH ₂ <i>rocking</i> ,
1453	1453		(34) CH ₂ <i>scissoring</i> , (13) δ C-O-H, (22) estiramento C~C anel
1581			(68) estiramento C~C anel, (15) δ C~C~C anel, (8) δ C~C-O, (7) estiramento C-O
1602			(97) δ NH ₂ simétrico
1620	1618	*1621	(58) estiramento C~C anel, (12) δ C~C-H, (8) δ C-O-H

Para as análises de SERS foram preparadas dispersões coloidais de dopamina com três diferentes concentrações: 10^{-5} , 10^{-6} e 10^{-7} mol/L, sendo a concentração do coloide mantida a mesma de como sintetizada. Para estas análises foram utilizados coloides de AgNPs reduzidos com cloridrato de hidroxilamina.¹⁷⁰ Os primeiros espectros foram tomados após 0,5 h da preparação das soluções e foi observado que os espectros obtidos não eram reprodutíveis. Dessa forma foram aguardadas 3 h para a interação entre a dopamina e o coloide de AgNPs para após isso iniciar as análises de SERS. Dessa forma, foram então iniciados os estudos de SERS utilizando AgNPs. Os espectros obtidos utilizando os coloides de AgNPs após 3 h de interação são mostrados na Figura 60.

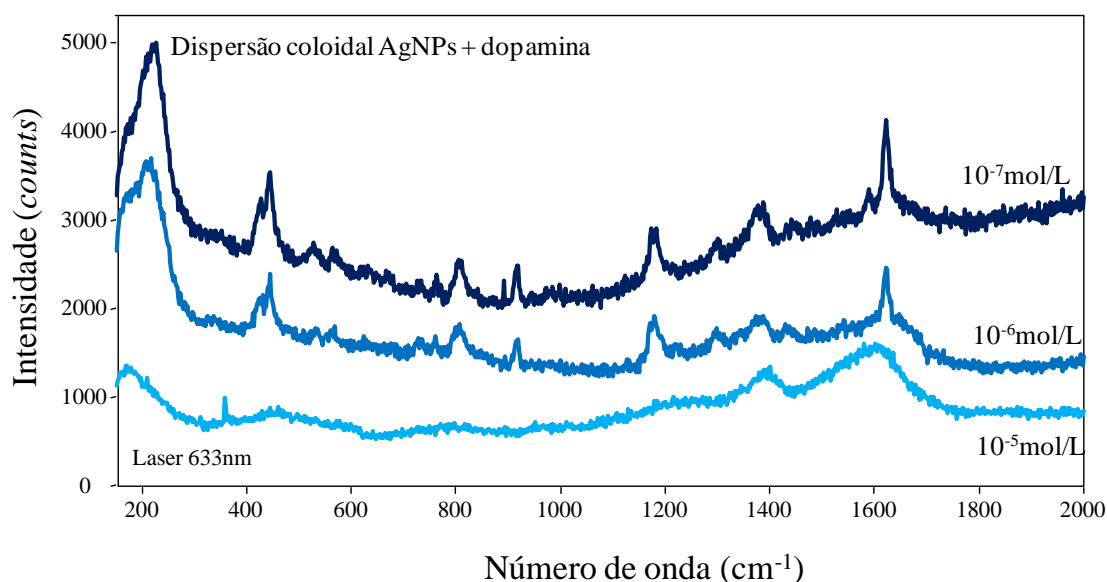


Figura 60: espectros SERS em coloide de AgNPs da dopamina com concentrações de 1×10^{-7} , 1×10^{-6} e 1×10^{-5} mol/L.

Pode ser visto na Figura 60, que no caso da maior concentração de dopamina (10^{-5} mol/L) em AgNPs, um efeito de alargamento das bandas em $1400-1600 \text{ cm}^{-1}$ é encontrado. Esse efeito poderia ter diferentes origens, como por exemplo o aumento na agregação das AgNPs ou ainda a polimerização da dopamina. O segundo efeito citado parece ser bastante plausível, uma vez que como reportado por Lee e coautores,²¹⁷ a dopamina apresenta um efeito de autopolimerização em meios levemente alcalinos, porém também em

outras condições de pH com menor intensidade. No trabalho de Lee e coautores²¹⁷ os autores apresentam resultados de polimerização da dopamina sobre superfícies de diferentes objetos e materiais, inclusive metais nobres. Dessa forma, no nosso caso, é possível que as AgNPs estejam atuando como esse objeto. É importante ressaltar que o mecanismo de polimerização exato não é conhecido, mas deve envolver a oxidação do catecol à quinona e seguido pela polimerização de maneira similar à formação de melanina.²¹⁷

Ainda na Figura 60 pode-se ver que para as concentrações mais baixas de dopamina (10^{-6} e 10^{-7} mol/L) em AgNPs o efeito SERS pode ser observado e foi reprodutível. Considerando o espectro obtido para concentração de dopamina de 10^{-7} mol/L pode-se inferir que concentrações mais baixas podem ser detectadas utilizando SERS. Isso está de acordo com o trabalho de Kneipp et al.,²¹⁸ onde concentrações de até 10^{-9} mol/L de dopamina foram detectadas utilizando SERS. Para obter mais informações do espectro SERS, pode-se comparar este espectro ao espectro de espalhamento Raman da solução de dopamina, como mostra a Figura 61.

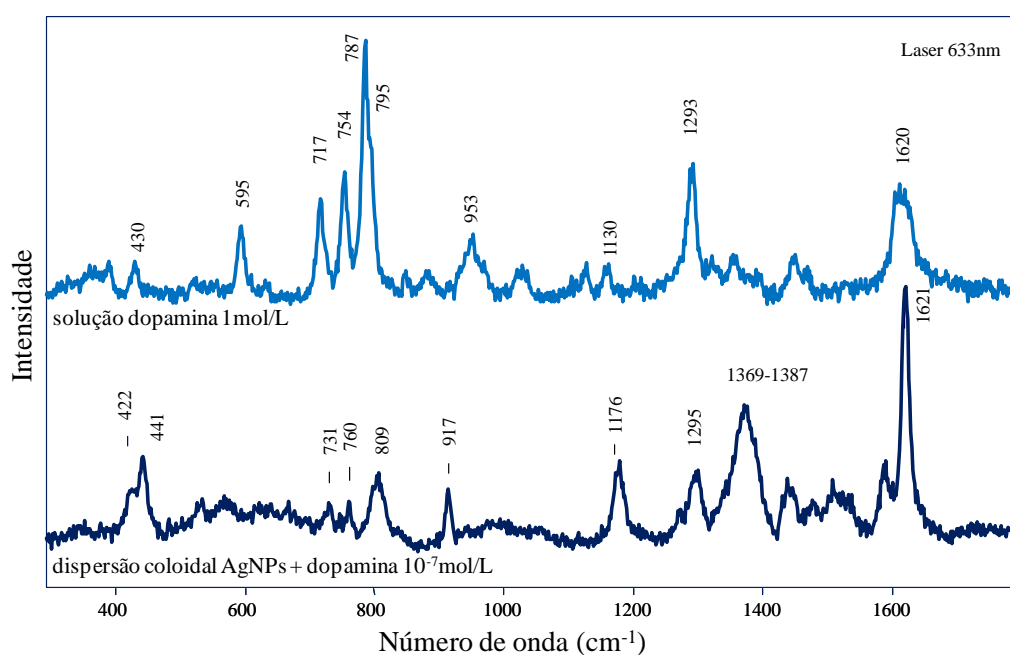


Figura 61: espectros de espalhamento Raman e SERS das soluções da dopamina em água ultrapura (1 mol/L) e em coloides de AgNPs (1×10^{-7} mol/L).

Comparando os espectros na Figura 61 (valores de frequência na Tabela III), pode-se notar que as diferenças entre eles são basicamente em relação a pequenos deslocamentos na frequência das bandas, assim como na intensidade relativa dessas bandas. Baseados na reprodutibilidade do perfil espectral em quanto a intensidade e frequência, pode ser sugerido que as moléculas de dopamina se orientam sobre a superfície das AgNPs com uma conformação preferencial. Analisando as bandas que mais se intensificam no espectro SERS, marcadas com (*) na tabela III, listamos a principal em 1621 cm^{-1} e mais as bandas em $1369\text{-}1387$, 1176 e 441 cm^{-1} . Segundo as atribuições mostradas na Tabela III, todas essas bandas têm contribuições de vibrações dos grupos hidroxila e amina da dopamina. Dessa forma, pode-se inferir que as moléculas de dopamina têm afinidade pelas nanopartículas de Ag e se orientam na superfície de forma de esses grupos estejam próximos da superfície.

Para apoiar os resultados da proximidade dos grupos OH e amino foi realizado cálculos teóricos empregando mecânica molecular (MM). Esse método é utilizado para calcular a conformação eletrônica de energia mínima para a molécula isolada e, em seguida, interagindo com a superfície de Ag. Isso fornece informações sobre a orientação preferencial e distância entre o analito e o substrato. O processo envolve a otimização da geometria da dopamina isolada e colocação de uma molécula longe da superfície de Ag em diferentes posições iniciais que depois tendem a uma conformação mais estável, verificando se para todos os casos este sistema converge para a mesma conformação molecular. O resultado encontrado para a dopamina é mostrado Figura 62.

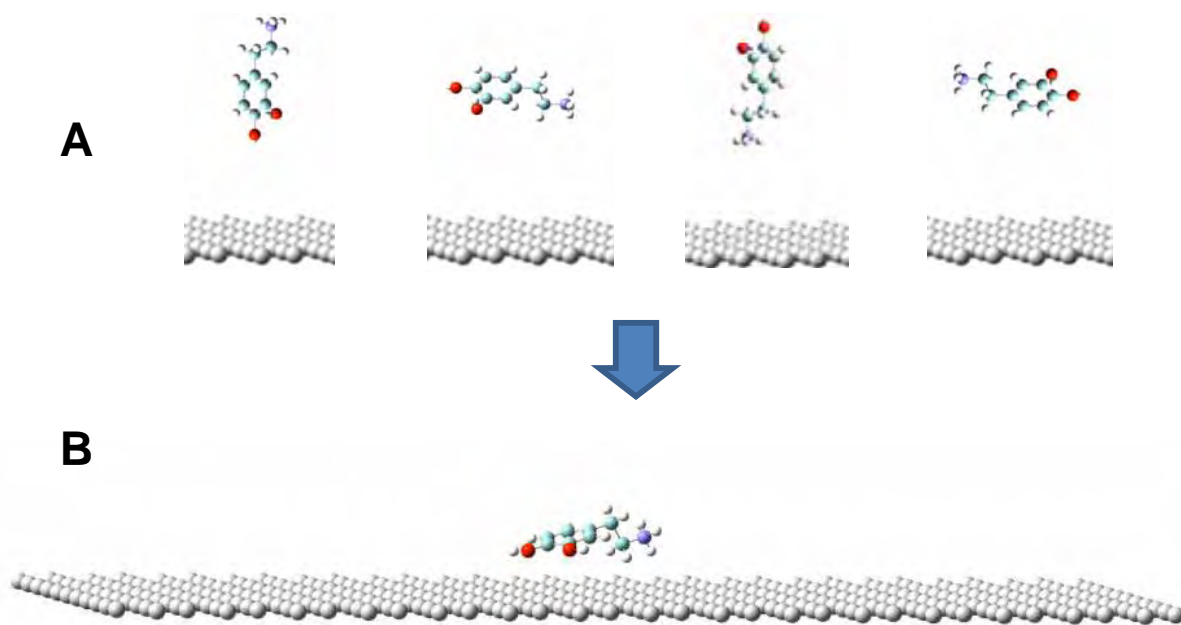


Figura 62: conformação mais estável da molécula de dopamina sobre a superfície de Ag, obtida por cálculos de mecânica molecular. Os átomos de C, H, O e N são representados pelas cores azul celeste, branco, vermelho e azul.

A mecânica molecular foi utilizada para otimizar a geometria da dopamina protonada (DAP, pK_a 9,05), sendo que a espécie DAP predomina no trabalho experimental ($pH < 7,5$). Foram empregadas as condições de campo de força OPLS (Potencial Aperfeiçoado para simulação líquido) uma vez que esta apresentou boa reprodutibilidade em moléculas biológicas de interesse, tais como aminoácidos e peptídeos.²¹⁹ A orientação molecular de DAP sobre uma superfície fixa de Ag foi simulada como segue: diferentes orientações de partida foram utilizadas para o sistema DAP- superfície de Ag, mantendo-se fixa a geometria da superfície de Ag, sendo que desta forma, a estrutura da molécula de DAP evolui livremente para atingir uma conformação de energia mínima. A representação molecular gráfica da DAP sobre o cluster de Ag é apresentada na Figura 62 com diferentes orientações de partida e a conformação de geometria mais provável sobre a superfície de Ag. Como pode ser visto, os resultados de mecânica molecular apoiam o resultado inicial. As moléculas de dopamina estão orientadas sobre a superfície das nanopartículas de forma que o anel benzênico está inclinado

e as extremidades, ou seja, os grupos hidroxila e amino preferencialmente orientados em direção a nanopartícula. Todos os cálculos foram realizados utilizando o pacote de programas HyperChem em colaboração com o Dr. Álvaro E. Aliaga.²²⁰

5.2.2 SERS – interação dopamina e FePc

Nos resultados das análises de sensor via impedância, discutidas na seção 5.1, pode-se observar que a FePc apresenta a melhor detecção frente à dopamina comparado aos PTCs. Com isso foi proposto que a melhor interação entre essas moléculas seria a origem de tal comportamento. Para confirmar essa hipótese, análises de SERS da interface filme/solução foram propostas. Uma forma simples de fazer isso seria analisar tal interface antes e após a detecção de dopamina via impedância, porém a grande diferença entre as seções de choque das moléculas para Raman (10^{-31} cm²/molécula para dopamina e 10^{-26} cm²/molécula para FePc que está em ressonância com o laser 633nm) impedem essa análise. Dessa forma, a solução encontrada foi estudar o espectro SERS de monocamadas LB com o analito na subfase.

Um primeiro estudo da interação entre a FePc e a dopamina foi então realizado na cuba de Langmuir, utilizando soluções de dopamina como subfase em três concentrações, 1×10^{-4} , 5×10^{-4} e 1×10^{-3} mol/L, como mostrado na Figura 63.

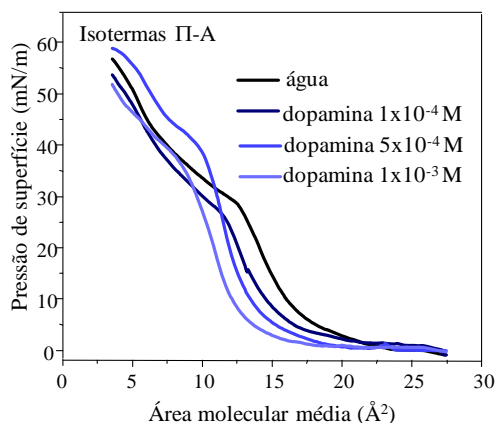


Figura 63: isoterma Π -A dos filmes de Langmuir de FePc sobre subfase de água ultrapura e de soluções de dopamina com concentrações de 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} mol/L.

A Figura 63 mostra um padrão de deslocamento da isoterma Π -A para menores áreas quando a concentração de dopamina na subfase é aumentada. Isso mostra que os materiais interagem entre si, e que esta interação causa um aumento no empacotamento do filme, por isso a área molecular média diminui. Dessa forma, monocamadas LB da FePc e da FePc com 1×10^{-3} mol/L de dopamina na subfase foram transferidas para substratos de AgNPs fabricadas pela técnica PVD e os espectros SERS obtidos. Os resultados são mostrados na Figura 64.

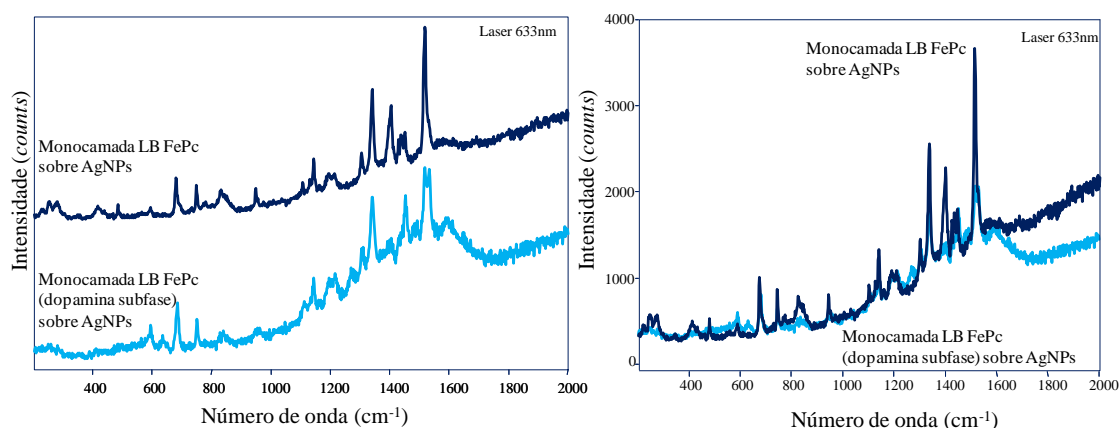


Figura 64: espectro SERRS da monocamada LB de FePc com e sem dopamina na subfase. À esquerda, espectros com escalas individuais e normalizadas e à direita na mesma escala.

A Figura 64 mostra os espectros SERS obtidos para a monocamada LB de FePc na ausência e presença de dopamina na subfase. Pode ser visto que a principal mudança nos espectros SERS está relacionada com a banda em 1519 cm^{-1} , que tem intensidade relativa dominante no espectro da monocamada LB FePc e é bastante diminuída na presença de dopamina. Esse efeito de diminuição da intensidade relativa também é observado para a banda em 1403 cm^{-1} . Como a atribuição destas bandas está relacionada com vibrações do entorno do Fe, pode-se concluir que a interação entre FePc e a dopamina se dá principalmente pelo metal. Isso está de acordo com o trabalho de Oni e Nyokong,²²¹ onde os autores estudaram a interação entre a dopamina e a ftalocianina tetrassulfonada de Fe II e observaram

a redução do Fe ($\text{Fe II} \rightarrow \text{Fe I}$). A interação entre a dopamina e o Fe poderia dar-se principalmente pelos grupos hidroxila, já que este poderia coordenar o Fe.

Capítulo VI – Conclusões/Conclusions

Capítulo VI – Conclusões/Conclusions

6.1 Conclusões

6.1.1 Filmes PVD de PTCDs e ftalocianina

Os filmes evaporados de ambos os PTCD-COOH e PTCD-NH₂ e da FePc foram fabricados e caracterizados com sucesso. Os filmes apresentaram crescimento linear no UV-Vis e morfologia homogênea em escala micrométrica (micro-Raman). As imagens de MEV-FEG revelaram a presença de alguns agregados nanométricos. No caso dos PTCDs, espectros RRS e de fluorescência foram obtidos além de espectros SERS e SERRS e ambos apresentaram indícios de organização molecular. A organização molecular para ambos os PTCDs nos filmes PVD foi determinada via FTIR, sendo que as moléculas de PTCD-COOH estão orientadas com o macrociclo paralelo a superfície do substrato e as moléculas de PTCD-NH₂ estão com o macrociclo inclinado em relação ao substrato com um ângulo próximo de 45°. No caso da FePc, espectros RRS e SERRS foram obtidos e uma amplificação de 10² foi estimada. A organização molecular das moléculas de FePc no filme PVD foi determinada através de FTIR, e uma orientação do macrociclo inclinado com ângulos entre 45 e 90° em relação ao substrato foi encontrada.

6.1.2 Nanoestruturas de metal–semicondutor orgânico para SERS

A fabricação de nanoestruturas de metal-semicondutor orgânico na forma de filmes co-PVD foi descrita. Análises de UV-Vis e Raman comprovaram a presença de ambos os materiais, orgânico e metal nas nanoestruturas. Essas nanoestruturas de AgNPs com os materiais orgânicos, PTCDs e FePc, tiveram sua morfologia caracterizada em escala micrométrica e nanométrica. Superfícies homogêneas foram encontradas para todos os filmes em ambas as escalas analisadas. As AgNPs puderam ser visualizadas através das imagens de

MEV-FEG e uma distribuição homogênea foi encontrada. As análises de SERRS mostraram uma grande amplificação, chegando em 10^4 para a FePc, 10^3 para o PTCD-COOH e 10^2 para o PTCD-NH₂. A intensidade do sinal SERRS se mostrou altamente reprodutível ao longo dos filmes co-PVD.

6.1.3 FePc em meio não aquoso formando filmes LbL: mecanismo de crescimento e arquitetura molecular

Filmes LbL de FePc em clorofórmio crescidos com o polieletrólito PAH em água na forma de bicamadas e com adição de AgNPs na forma de tricamadas foram obtidos e caracterizados. Os crescimentos dos filmes foram acompanhados com por UV-Vis e um crescimento linear foi observado em ambos os casos, bicamadas e tricamadas com AgNPs, tanto para a FePc como para as AgNPs. Os espectros de espalhamento Raman, RRS, SERS e SERRS foram obtidos e amplificações de 10^4 para SERS e 10^2 para SERRS foram estimadas. Além disso, através das análises de Raman pode ser confirmado que o mecanismo de crescimento dos filmes se dá através de interações específicas entre os grupos NH₂ do PAH e o Fe central da FePc. Análises morfológicas em escala macro, micro e nanométrica foram realizadas. Em escala macrométrica (imagem câmera digital) os filmes apresentam superfície uniforme, porém em escalas micro e nanométrica uma superfície com presença de agregados foi observada. A organização molecular do filme PAH/FePc foi determinada, e uma orientação do macrociclo paralelo ao substrato (deitado) foi encontrada.

6.1.4 Filmes de Langmuir e LB de PTCDs e ftalocianina

Filmes de Langmuir foram obtidos para os três materiais, PTCD-COOH, PTCD-NH₂ e FePc. As análises das isotermas Π -A mostrou áreas extrapoladas compatíveis com monocamadas organizadas na interface ar-água. As imagens de micro-BAM obtidas para os

filmes de Langmuir na pressão de deposição (35 mN/m para o PTCD-COOH e 30 mN/M para o PTCD-NH₂ e FePc) mostraram um filme bastante homogêneo para o PTCD-NH₂ e com alguma rugosidade no caso do PTCD-COOH e FePc, sendo a rugosidade maior para a FePc. As análises de UV-Vis mostraram um crescimento linear dos filmes para os três materiais, e também que a agregação nos filmes LB difere daquelas observadas nos filmes PVD e LbL, o que indica uma diferente organização molecular preferencial. As análises de FTIR para a organização molecular confirmaram que as moléculas nos filmes LB se organizam de maneira distinta daquelas nos filmes PVD. Nos filmes LB a FePc está orientada com o macrociclo paralelo à superfície, enquanto que ambos os PTCDs estão inclinados, o PTCD-COOH com um ângulo entre 0 e 45° e o PTCD-NH₂ com ângulo > 45°. As análises morfológicas em micro e nano escalas dos filmes LB confirmaram a tendência mostrada pelas imagens de micro-BAM dos filmes de Langmuir, sendo que o PTCD-NH₂ foi o filme LB com superfície mais homogênea seguido pelo PTCD-COOH e FePc. As análises de fluorescência e SEF dos PTCDs confirmaram a organização molecular e uma amplificação de 8x foi obtida. As análises de RRS e SERRS para o filme LB de FePc mostraram uma amplificação do sinal de 32x.

6.1.5 Sensores de dopamina via espectroscopia de impedância

Os filmes nanoestruturados, PVD, co-PVD, LbL e LB, foram aplicados como elementos transdutores de sinal em sensores de dopamina via espectroscopia de impedância. No caso dos filmes PVD e co-PVD, a concentração mais baixa analisada aqui, de 1×10^{-7} mol/L, pode ser detectada pelas unidades sensoriais. Além disso, todas as unidades sensoriais foram hábeis para distinguir satisfatoriamente tanto as diferentes concentrações de dopamina uma da outra (1×10^{-7} , 5×10^{-7} , 1×10^{-6} mol/L) como a menor concentração medida da água ultrapura. Porém,

curvas com tendência linear em função da concentração não puderam ser obtidas para as unidades sensoriais IDE não recoberto e PTCD-COOH.

No caso do filme LbL PAH/FePc as concentrações de dopamina de 1×10^{-9} , 1×10^{-8} , 1×10^{-7} , 5×10^{-7} e 1×10^{-6} mol/L foram detectadas e distinguidas umas das outras. Uma curva com tendência linear em função da concentração foi obtida para a unidade sensorial formada pelo filme LbL, ao contrário da unidade IDE não recoberto, que não apresentou tendência linear. As unidades sensoriais formadas por filmes LB foram testadas na detecção de dopamina nas concentrações de 1×10^{-9} , 3×10^{-9} , 6×10^{-9} , 1×10^{-8} , 3×10^{-8} , 6×10^{-8} , 1×10^{-7} , 5×10^{-7} e 1×10^{-6} mol/L. Todas as unidades sensoriais foram hábeis para detectar e distinguir as concentrações, porém somente as unidades formadas pelos filmes LB de FePc e PTCD-NH₂ apresentaram tendência linear em função da concentração.

Fazendo uma comparação no desempenho de todas as unidades sensoriais (formadas por filmes PVD, LbL ou LB) que apresentaram tendência linear na detecção de dopamina, pode-se observar que as unidades contendo FePc foram mais sensíveis do que as unidades contendo os PTCDs. Além disso, a unidade sensorial formada pelo filme LB de FePc apresentou o melhor desempenho. Considerando a orientação molecular preferencial das moléculas de FePc nos filmes LB (macrociclo aproximadamente paralelo ao substrato) pode-se sugerir que a interação entre dopamina e FePc se dá principalmente pelo metal Fe.

Vale ressaltar que os níveis normais de dopamina encontrados na urina (coletada 24h) fica entre 65 a 400 mg/24h, o equivalente a concentrações de aproximadamente 0,3 – 3,3 mmol/L. Dessa forma, os sensores aqui estudados são hábeis para detectar alterações nos níveis de dopamina em urina com grande sensibilidade.

6.1.6 Sensor de dopamina via SERS

A técnica de SERS foi utilizada para detectar baixas concentrações de dopamina em água. As concentrações de 1×10^{-7} , 1×10^{-6} e 1×10^{-5} mol/L foram estudadas. Para a maior concentração de dopamina (1×10^{-5}) os espectros SERS obtidos não apresentaram picos bem definidos, o que pode estar relacionado à agregação das AgNPs ou ainda reações de polimerização da dopamina. As concentrações de 1×10^{-7} e 1×10^{-6} puderam ser detectadas e uma análise do perfil espectral obtido sugere que as moléculas de dopamina estejam preferencialmente orientadas na superfície das AgNPs com os grupos hidroxila e amino próximos da superfície. Resultados de análises teóricas de mecânica molecular corroboraram os dados experimentais.

A técnica de SERS foi também aplicada no estudo da interação entre dopamina e FePc. Para isso, primeiramente fez-se um estudo através de isothermas de Langmuir na presença e ausência de dopamina, com as quais se pode confirmar a presença de interação entre os materiais. Então, monocamadas LB de FePc na presença e ausência de dopamina foram depositadas sobre substratos de AgNPs e os espectros tomados. Comparando os espectros pode-se notar algumas diferenças, principalmente nas bandas atribuídas aos modos de vibração do anel porfirínico, o que confirmam uma interação predominante com o metal da FePc.

6.2 Conclusions

6.2.1 PVD films of PTCDs and phthalocyanine

PVD films for both PTCD-COOH and PTCD-NH₂ and FePc were obtained and characterized successfully. The films showed linear growth in UV-Vis and homogeneous morphology in micrometer scale (micro-Raman). The FEG-SEM images showed the presence of some aggregates nanosized. For PTCDs, RRS and fluorescence spectra were obtained

besides the SERS and SERRS spectra and both showed evidence of molecular organization. The molecular organization for both PTCDs PVD films was determined via FTIR, and the molecules are oriented, in the case of PTCO-COOH, with the macrocycle parallel with the substrate surface and the molecules of PTCO-NH₂ are inclined with an angle close to 45° of the macrocycle relative to the substrate. In the case of FePc, RRS and SERRS spectra were obtained and a magnification of 10² was estimated. The molecular organization of the FePc molecules in the PVD film was determined by FTIR, and an orientation of the macrocycle inclined at angles between 45 and 90° relative to the substrate was found.

6.2.2 Metal-organic semiconductor nanostructures for SERS

The fabrication of metal-organic semiconductor nanostructured films in the form of co-PVD is described. UV-Vis analysis and Raman spectroscopy confirmed the presence of both materials, organic and metal in nanostructures. These nanostructures with AgNPs and organic materials, PTCOs and FePc, had its morphology characterized at micrometer and nanometer scale. Homogeneous surfaces were found for all films in both scales analyzed. The AgNPs could be visualized through the FEG-SEM images and a homogeneous distribution was found. The analysis showed a large amplification SERRS signal, reaching 10⁴ to FePc, 10³ to PTCO-COOH and 10² to PTCO-NH₂. The SERRS signal intensity was highly reproducible along the co-PVD films.

6.2.3 FePc in a non-aqueous media forming LbL film: growth mechanism and molecular architecture

LbL films of FePc in chloroform with PAH polyelectrolyte in water in the form of bilayers and addition of AgNPs in the form of trilayer were obtained and characterized. The films growth were monitored with UV-Vis and a linear increase was observed in both cases,

with bilayer and trilayer for both materials, FePc and AgNPs. Raman scattering spectra, RRS, SERS and SERRS were obtained and amplifications from 10^4 to 10^2 for SERS and SERRS were estimated. Raman analyses confirmed that the mechanism of films growth occurs through specific interactions between the NH_2 groups of PAH and Fe central atom of FePc. Morphological analysis at macro, micro and nanoscale were performed. At macroscales (digital camera image) the films have uniform surface, but at micro and nanometer scales surfaces with presence of aggregates was observed. The molecular organization of the PAH/FePc film was determined, and an orientation with the macrocycle parallel to the substrate (lying) was found.

6.2.4 Langmuir and LB films of PTCDs and phthalocyanine

Langmuir films were obtained for the three materials, PTCD-COOH, PTCD-NH₂ and FePc. Analyses of Π -A isotherms showed extrapolated areas compatible with organized monolayers on air-water interface. The micro-BAM images obtained for the Langmuir films at deposition pressure (35 mN/m to PTCD-COOH and 30 mN/M to PTCD-NH₂ and FePc) showed a very homogeneous film formed by PTCD-NH₂ and films with some roughness in the case of PTCD-COOH and FePc. The roughness was bigger for FePc. The UV-Vis analyzes showed a linear growth of the LB films for the three materials, and showed also that the aggregation in LB films differ from those observed for LbL and PVD films, which indicates a different molecular organization. The FTIR analysis were performed to determine the molecular organization and the results confirmed that the molecules in the LB films are organized differently from those in the PVD films. In LB films, FePc molecules are oriented with the macrocycle parallel with the surface, while both PTCDs are with the molecules inclined, the PTCD-COOH with an angle between 0 and 45° and PTCD-NH₂ with an angle >45 °. The morphological analysis at micro and nano scales of the LB films confirmed the

trend shown by the micro-BAM images of the Langmuir films, and the PTCD-NH₂ was the LB film with more homogeneous surface followed by PTCD-COOH and FePc. The fluorescence analysis and SEF of PTCDs confirmed the molecular organization and a magnification of 8x was obtained. The analysis of RRs and SERRS for LB film of FePc showed a signal amplification of 32x.

6.2.5 Dopamine sensor via impedance spectroscopy

The nanostructured films, PVD, co-PVD, LbL and LB were applied as signal transducer elements in dopamine sensors via impedance spectroscopy. In the case of PVD and co-PVD films, the lowest concentration studied here, 1×10^{-7} mol/L, could be detected by the sensor units. Moreover, all the sensing units were able to distinguish satisfactorily both different concentrations of dopamine one another (1×10^{-7} , 5×10^{-7} , 1×10^{-6} mol/L) measured as the lowest concentration of ultrapure water. However, linear trend curves with the concentration could not be obtained for the sensor units IDE uncoated and PTCD-COOH.

In case of PAH/FePc LbL film, dopamine concentrations of 1×10^{-9} , 1×10^{-8} , 1×10^{-7} , 5×10^{-7} and 1×10^{-6} mol/L were detected and distinguished from each other. A curve with linear trend with the concentration was obtained to the sensing unit formed by the LbL film, unlike the uncoated IDE, which was not linearly. The sensing units formed by LB films were tested for the detection of dopamine at concentrations of 1×10^{-9} , 3×10^{-9} , 6×10^{-9} , 1×10^{-8} , 3×10^{-8} , 6×10^{-8} , 1×10^{-7} , 5×10^{-7} and 1×10^{-6} mol/L. All sensing units were able to detect and distinguish the concentrations, but only the units formed by the LB films of FePc and PTCD-NH₂ showed a linear trend as a function of concentration.

Making a comparison in the performance for all the sensing units (formed by PVD, LbL or LB films) which show a linear behavior in the detection of dopamine, it can be seen that units containing FePc were more sensitive than the units containing the PTCDs. Moreover,

the sensing unit formed by the FePc in LB film showed the best performance. Considering the preferential molecular orientation of the molecules of FePc in the LB films (macrocycle approximately parallel to the substrate) it may suggest that the interaction between dopamine and FePc occurs mainly by Fe metal.

It is noteworthy that normal dopamine levels found in urine (collected 24h) lies between 65-400 mg/24h, corresponding to concentrations of ca. 0.3 to 3.3 mmol/L. Thus, the sensors studied here are able to detect changes in dopamine levels in urine with high sensitivity.

6.2.6 Dopamine sensors by SERS

SERS technique was used to detect low concentrations of dopamine in water. The concentrations of 1×10^{-7} , 1×10^{-6} and 1×10^{-5} mol/L were investigated. For the higher concentration of dopamine (1×10^{-5}) SERS spectra obtained showed not well defined peaks which may be related to AgNPs aggregation or polymerization reactions of dopamine. The concentrations of 1×10^{-7} and 1×10^{-6} could be detected, and an analysis of the obtained spectral profile suggests that dopamine molecules are preferentially oriented on the AgNPs surface with both hydroxyl and amino groups near the surface. Theoretical results of molecular mechanics analysis corroborate the experimental data.

SERS technique was also applied in the study of the interaction between dopamine and FePc. First, a study with Langmuir isotherms was made in the presence and absence of dopamine, which confirmed the interaction between the materials. Then LB monolayers of FePc in presence and absence of dopamine were deposited onto AgNPs substrates and the SERRS spectra were taken. Comparing the spectra some differences could be noticed, especially in the bands assigned to the vibration modes of the porphyrin ring, which corroborate a predominant interaction of dopamine with the central metal of FePc.

Referências

- (1) Birtwhistle J.; Baldwin D. *British Journal of Nursing* **1998**, 7, 838.
- (2) Braun, A.; Tcherniac, J. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1907**, 40, 2709.
- (3) Linstead, R.P. *Journal of the Chemical Society* **1934**, 1016.
- (4) Dent, C.E.; Linstead R.P.; Lowe A.R. *Journal of the Chemical Society* **1934**, 1033.
- (5) Leznoff, C.C. Lever, A.B.P. “*Phthalocyanines Properties and Applications*”, VCH Publishers (**1989**).
- (6) Rodriguez-Mendez, M.L.; Parra, V.; Apetrei, C.; Villanueva, S.; Gay, M.; Prieto, N.; Martinez, J.; de Saja, J.A. *Microchimica Acta* **2008**, 163, 23.
- (7) Cai, X.; Zhang, Y.X.; Qi, D.D.; Jiang, J.Z. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113, 2500.
- (8) Santos, L.F.; Faria, R.M.; Del Cano, T.; de Saja, J.A.; Constantino, C.J.L.; Amorim, C.A.; Mergulhao, S. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2008**, 41, article number: 125107.
- (9) Ke, M.R.; Huang, J.D.; Weng, S.M. *J. of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2009**, 201, 23.
- (10) Mortimer, R.J.; Dyer, A.L.; Reynolds, J.R. *Displays* **2006**, 27, 2.
- (11) Peltekis, N.; Holland, B.N.; Krishnamurthy, S.; McGovern, I.T.; Poolton, N.R.J.; Patel, S.; McGuinness, C. *Journal Of The American Chemical Society* **2008**, 130; 13008.
- (12) De Boni, L.; Piovesan, E.; Gaffo, L.; Mendonca, C.R. *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112, 6803.
- (13) Choi, T.; Milster, T.D. *Optical Engineering* **2006**, 45, article number: 064302.
- (14) Benten, H.; Kudo, N.; Ohkita, H.; Ito, S. *Thin Solid Films* **2009**, 517; 2016.
- (15) Zucolotto, V.; Ferreira, M.; Cordeiro, M.R.; Constantino, C.J.L.; Balogh, D.T.; Zanatta, A.R.; Moreira, W.C.; Oliveira Jr., O.N. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 3733.
- (16) Chiu, K.C.; Juey, L.T.; Su, C.F.; Tang, S.J.; Jong, M.N.; Wang, S.S.; Wang, J.S.; Yang, C.S.; Chou, W.C. *Journal of Crystal Growth* **2008**, 310, 1734.
- (17) Gaffo, L.; Constantino, C.J.L.; Moreira, W.C.; Aroca, R.F.; Oliveira Jr., O.N. *Journal of Raman Spectroscopy* **2002**, 33, 833.
- (18) Karan, S.; Mallik, B. *Nanotechnology* **2008**, 19, article number: 495202.
- (19) Wei, Z.M.; Xu, W., Hu, W.P., Zhu, D.B. *Langmuir* **2009**, 25, 3349.
- (20) Gaffo, L.; Constantino, C.J.L.; Moreira, W.C.; Aroca, R.F.; Oliveira Jr., O.N. *Langmuir* **2002**, 18, 3561.
- (21) Boeckler, C.; Feldhoff, A.; Oekermann, T. *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, 3864.
- (22) Kaunisto, K.; Vahasalo, H.; Chukharev, V.; Tkachenko, N.V.; Vivo, P.; Niemi, M.; Tolkki, A.; Efimov, A.; Lemmetyinen, H. *Thin Solid Films* **2009**, 517, 2988.
- (23) Mo, X.; Chen, H.Z.; Wang, Y.; Shi, M.M.; Wang, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 7659.
- (24) Cheng, Y.H.; Lin, K.Y.; Lee, M.C.M. *Thin Solid Films* **2009**, 517, 2959.
- (25) Ye, R.B.; Baba, M.; Suzuki, K.; Mori, K. *Thin Solid Films* **2009**, 517, 3001.
- (26) Atilla, D.; Kilinc, N.; Yuksel, F.; Gurek, A.G.; Ozturk, Z.Z.; Ahsen, V. *Synthetic Metals* **2009**, 159, 13.
- (27) Feng, Y.J.; Alonso-Vante, N. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **2008**, 245, 1792.
- (28) Bohrer, F.I.; Colesniuc, C.N.; Park, J.; Ruidiaz, M.E.; Schuller, I.K.; Kummel, A.C.; Trogler, W.C. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 478.
- (29) De Saja, J.A.; Rodriguez-Mendez, M.L. *Advances in Colloid and Interface Science* **2005**, 116, 1.
- (30) Horowitz, G.; Kouki, F.; Spearman, P.; Fichou, D.; Nogue, C.; Pan, X.; Garnier, F. *Advanced Materials* **1996**, 8, 242.
- (31) Duff, J.; Hor, A.M.; Melnyk, A.R.; Teney, D. *SPIE Hard Copy and Printing Materials, Media and Process* **1990**, 184, 1253.
- (32) Forrest, S.R. *Chemical Reviews* **1997**, 97, 1793.
- (33) Constantino, C.J.L.; Aroca, R.F. *Journal of Raman Spectroscopy* **2000**, 31, 887.
- (34) Del Cano, T.; De Saja, J.A.; Aroca, R.F. *Chemical Physics Letters* **2003**, 377, 347.

- (35) De Boni, L.; Constantino, C.J.L.; Misoguti, L.; Aroca, R.F.; Zilio, S.C.; Mendonca, C.R. *Chemical Physics Letters* **2003**, 371, 744.
- (36) Oliveira, S.L.; Corrêa, D.S.; Misoguti, L.; Constantino, C.J.L.; Aroca, R.F.; Zilio, S.C.; Mendonça, C.R. *Advanced Materials* **2005**, 17, 1890.
- (37) Constantino, C.J.L.; Lemma, T.; Antunes, P.A.; Aroca, R. *Analytical Chemistry* **2001**, 73, 3674.
- (38) Tolaieb, B.; Constantino, C.J.L.; Aroca R.F. *Analyst* **2004**, 129, 337.
- (39) Constantino, C.J.L.; Antunes, P.A.; Venancio, V.; Consolin, N.; Fonseca, F.J.; Mattoso, L.H.C.; Aroca, R.F.; Oliveira Jr., O.N.; Riul Jr., A. *Sens. Lett.* **2004**, 2, 95.
- (40) Antunes, P.A.; Santana, C.M.; Aroca, R.F.; Oliveira Jr, O.N.; Constantino, C.J.L.; Riul Jr, A. *Synthetic Metals* **2005**, 148, 21.
- (41) da Silva, B.A.; Antunes, P.A.; Pasquini, D.; Curvelo, A.A.S.; Aroca, R.F.; Riul Jr., A.; Constantino, C.J.L. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2007**, 7, 510.
- (42) Ferreira, M.; Constantino, C.J.L.; Olivati, C.A.; Balogh, D.T.; Aroca, R.F.; Faria, R.M.; Oliveira, O.N. *Polymer* **2005**, 46, 5140.
- (43) Che, Y.; Yang, X.M.; Zang, V. *Chemical Communications* **2008**, 12, 1413.
- (44) Nishimura, Y.; Takemura, T.; Arai, S. *Arkivoc* **2007**, 259.
- (45) Mattox, D. M. “*Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*”, Elsevier, Oxford, **2010**.
- (46) Nalwa, H.S. “*Handbook of thin film materials: Deposition and processing of thin films*”, Volume 5, Academic Press, **2002**.
- (47) Petty, M.C. “*Langmuir-Blodgett Films – an Introduction*”, Cambridge University Press, Cambridge, **1996**.
- (48) Kumar, C.S.S.R. “*Nanostructured Thin Films and Surfaces*”, Wiley-VCH, Germany, **2010**
- (49) Ariga, K.; Hill, J.P.; Ji, Q. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9, 2319.
- (50) Faraday, M. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, 147, 145.
- (51) Hamburger, L.; Reinders, W. *KNAW, Proceedings*, 20 II, **1918**, 1135.
- (52) L. Hamburger, L.; Reinders, W. *KNAW, Proceedings*, 19 II, **1917**, 958.
- (53) Karasek, F.W.; Decius, J.C. *Journal of the Chemical Society*, **1952**, 74, 4716.
- (54) Uyeda, N.; Ashida, M.; Suito, E. *Journal of Applied Physics* **1965**, 36, 1453.
- (55) Baker, M. A. *Thin Solid Films* **1971**, 8, RI3.
- (56) Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, V.; Deloffre, F.; Servet, B.; Ries, S.; Alnot, P. *Journal Of The American Chemical Society* **1993**, 115, 8716.
- (57) Klauk, H.; Gundlach, D.J.; Nichols, J.A.; Jackson, T.N., *IEEE Transactions on Electron Devices*, **1999**, 46, 1258.
- (58) Volpati, D.; Machado, A.D.; Olivati, C.A.; Alves, N.; Curvelo, A.A.S.; Pasquini, D.; Constantino, C.J.L. *Biomacromolecules* **2011**, 12, 3223.
- (59) Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **1986**, 48, 183.
- (60) webofscience acessado em 28 de novembro de 2011.
- (61) Aroca, R.; Del Caño, T.; De Saja, J.A. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 38.
- (62) Alessio, P.; de Saja Saez, J. A.; Aroca, R.F.; Constantino, C.J.L. *Applied Spectroscopy* **2011**, 65, 152.
- (63) Zanfolim, A. A. *Fabricação e Caracterização Estrutural de Filmes Evaporados de Ftalocianinas*. **2009**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) FCT-UNESP.
- (64) Iler, R. K. *Journal of Colloid and Interface Science* **1966**, 21, 569.
- (65) Netzer, L.; Sagiv, J. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, 674.
- (66) Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J. *Thin Solid Films* **1992**, 210/211, 831.
- (67) Ferreira, M.; Cheung, J. H.; Rubner, M. F. *Thin Solid Films* **1994**, 244, 806.
- (68) Cheung, J. H.; Fou, A. F.; Rubner, M. F. *Thin Solid Films* **1994**, 244, 985.
- (69) Paterno, L.G.; Soler, M.A.G.; Fonseca, F.J.; Sinnecker, J.P.; Sinnecker, E.H.C.P.; Lima, E.C.D.; Novak, M.A.; Morais, P.C. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 5087.

-
- (70) Aoki, P.H.B.; Volpati, D.; Riul Jr., A.; Caetano, W.; Constantino, C.J.L. *Langmuir* **2009**, 25, 2331.
- (71) Moraes, M.L.; Baptista, M.S.; Itri, R.; Zucolotto, V.; Oliveira Jr., O.N. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **2008**, 28, 467.
- (72) Siqueira, J.R.; Abouzar, M.H.; Backer, M.; Zucolotto, V.; Poghossian, A.; Oliveira Jr., O.N.; Schoning, M.J. *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science* **2009**, 206, 462.
- (73) Kozlovskaya, V.; Kharlampieva, E.; Jones, K.; Lin, Z.; Tsukruk, V.V. *Langmuir* **2010**, 26, 7138.
- (74) Zhuk, A.; Pavlakhina, S.; Sukhishvili, S.A. *Langmuir* **2009**, 25, 14025.
- (75) Michel, M.; Taylor, A.; Sekol, R.; Podsiadlo, P.; Ho, P.; Kotov, N.; Thompson, L. *Advanced Materials* **2007**, 19, 3859.
- (76) Kato, S.; Pac, C. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 19932.
- (77) Mwaura, J. K.; Pinto, M.R.; Witker, D.; Ananthakrishnan, N.; Schanze, K.S.; Reynolds, J.R. *Langmuir* **2005**, 21, 10119.
- (78) Santos, A.C.; Zucolotto, V.; Constantino, C.J.L.; Cunha, H.N.; dos Santos, J.R.; Eiras, C. *Journal Of Solid State Electrochemistry* **2010**, 11, 1505.
- (79) Ammam, M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Fransaer, J. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, 142, 347.
- (80) Alessio, P.; Rodríguez-Méndez, M.L.; De Saja Saez, J.A.; Constantino, C.J.L. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, 3972.
- (81) Zucolotto, V.; Pinto, A.P.A.; Tumolo, T.; Moraes, M.L.; Baptista, M.S.; Riul Jr, A.; Araujo, A.P.U.; Oliveira Jr., O.N. *Biosensors and Bioelectronics* **2006**, 21, 1320.
- (82) Guo, M.; Chen, J.; Li, J.; Nie, L.; Yao, S. *Electroanalysis* **2004**, 16, 1992.
- (83) Komathi, S.; Gopalan, A.I.; Lee, K.P. *Biosensors and Bioelectronics* **2009**, 24, 3131.
- (84) Lakard, B.; Magnin, D.; Deschaume, O.; Vanlancker, G.; Glinel, K.; Demoustier-Champagne, S.; Nysten, B.; Jonas, A.M.; Bertrand, P.; Yunus, S. *Biosensors and Bioelectronics* **2011**, 26, 4139.
- (85) Perinoto, A.C.; Maki, R.M.; Colhone, M.C.; Santos, F.R.; Migliaccio, V.; Daghestanli, K.R.P.; Stabeli R.; Ciancaglini, P.; Paulovich, F.; Oliveira, M.C.F.; Oliveira JR, O.N.; Zucolotto, V. *Analytical Chemistry* **2010**, 82, 9763.
- (86) He, C.Y.; Duan, W.B.; Shi, G.; Wu, Y.Q.; Ouyang, Q.Y.; Song, Y.L. *Applied Surface Science* **2009**, 255; 4696-4701.
- (87) Volpati, D.; Alessio, P.; Zanfolim, A.A.; Storti, F.C.; Job, A.E.; Ferreira, M.; Riul Jr., A.; Oliveira Jr., O.N.; Constantino, C.J.L. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 15275.
- (88) Alencar, W.S.; Crespilho, F.N.; Santos, M.R.M.C.; Zucolotto, V.; Oliveira Jr., O.N.; Silva, W.C. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 12817.
- (89) Siqueira, J.R.; Crespilho, F.N.; Zucolotto, V.; Oliveira Jr., O.N. *Electrochemistry Communications* **2007**, 9, 2676.
- (90) Jin, Y.N.; Xu L.; Zhu L.D.; An W.J.; Gao G.G.; *Thin Solid Films* **2007**, 515, 5490.
- (91) Doherty, W.J.; Friedlein, R.; Salaneck, W.R. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 2724.
- (92) He, C. .; Wu, Y. Q.; Shi, G.; Jiang, L., Duan, W.; Song, Y.; Chang, Q. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2007**, 11, 496.
- (93) Yang, Y.; Xu, L.; Xu, B.; Du, X.; Guo, W. *Materials Letter* **2009**, 63, 608.
- (94) Pockels, A., *Nature* **1891**, 43, 437.
- 95) Langmuir, I. *Journal Of The American Chemical Society* **1917**, 39, 1848.
- (96) Blodgett, K. *Journal of the American Chemical Society* **1934**, 56, 495.
- (97) Blodgett, K. *Journal of American Chemistry Society* **1935**, 57, 1007
- (98) Bauman, D.; Hertmanowski, R.; Stefańska, K.; Stolarski, R. *Dyes and Pigments* **2011**, 91, 474.
- (99) Gaffo, L.; Constantino, C.J.L.; Moreira, W.C.; Aroca, R.F.; Oliveira Jr, O.N. *Spectrochimica Acta, Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2004**, 60, 321
- (100) Alessio, P.; Ferreira, D.M.; Job, A.E.; Aroca, R.F.; Riul Jr., A.; Constantino, C.J.L.; González, E:R:P. *Langmuir* **2008**, 24, 4729.

-
- (101) Montanha, E.A.; Caseli, L.; Kaczmarek, O.; Liebscher, J.; Huster, D.; Oliveira Jr., O.N. *Biophysical Chemistry* **2011**, 153, 154.
- (102) Parvin, S.; Matsui, J.; Sato, E.; Miyashita, T. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 313, 128.
- (103) Bhattacharjee, D.; Hussain, S.A.; Chakraborty, S.; Schoonheydt, R.A. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2010**, 77, 232.
- (104) Ceridório, L.F.; Balogh, D.T.; Caseli, L.; Cardoso, M.R.; Vitala, T.; Mendonça, C.R.; Oliveira Jr., O.N. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 346, 87.
- (105) Ariga, K.; Hill, J.P.; Lee, M.V.; Vinu, A.; Charvet, R.; Acharya, S. *Science and Technology of Advanced Materials* **2008**, 014109.
- (106) Ariga, K.; Hill, J.P.; Ji, Q.M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9, 2319.
- (107) Mitzi, D.B. *Chemical Materials* **2001**, 13, 3283.
- (108) Kniprath, R.; McLeskey, J.T.; Rabe, J.P.; Kirstein, S. *Journal of Applied. Physics* **2009**, 105, 124313.
- (109) Kovacs, G.J.; Loutfy, R.O.; Vincett, P.S.; Jennings, C.; Aroca, R. *Langmuir* **1986**, 2, 689.
- (110) Mendonça, C.R.; Dhanabalan, A.; Balogh, D.T.; Misoguti, L.; dos Santos Jr., D.S.; Pereira-da-Silva, M.A.; Giacometti, J.A.; Zilio, S.C.; Oliveira Jr., O.N. *Macromolecules* **1999**, 32, 1493.
- (111) Olivati, C.A.; Ferreira, M.; Carvalho, A.J.F.; Balogh, D.T.; Oliveira Jr., O.N.; Seggern, H.; Faria, R.M. *Chemical Physics Letters* **2005**, 408, 31.
- (112) Moskovits, M. *Reviews of Modern Physics* **1985**, 57, 783.
- (113) Aroca, R. "Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy"; John Wiley & Sons, Toronto, **2006**.
- (114) Kneipp, K.; Moskovitz, M.; Kneipp, H. *Surface-enhanced Raman Scattering: Physics and Applications*; Springer-Verlag: Duesseldorf, **2006**.
- (115) Fleischmann, M.; Hendra, P.J.; McQuilan, A.J. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1973**, 3, 80.
- (116) Fleischmann, M.; Hendra, P.J.; McQuillan, A. J. *Chemical Physics Letters* **1974**, 26, 163.
- (117) Jeanmaire, D.L.; Van Duyne, R.P. *Electroanalytical Chemistry* **1977**, 84, 1.
- (118) Albrecht, M.G., Creighton, J.A. *Journal of the Chemical Society* **1977**, 99, 5215.
- (119) Van Duyne, R.P. "Chemical and Biochemical Applications of Lasers"; New York; C.B. Moore (Ed.); **1979**.
- (120) Chang, R.K.; Furtak, T.E. (Eds), "Surface-enhanced Raman Scattering"; New York; Plenum Press; **1982**.
- (121) Vo-Dinh, T. *Trends in Analytical Chemistry* **1998**, 17, 557.
- (122) Otto, A. *Journal of Raman Spectroscopy* **1991**, 22, 743.
- (123) Otto, A. *Surface Science* **1980**, 57, 309.
- (124) Alessio, P.; Constantino, C.J.L.; Aroca, R.F.; Oliveira Jr., O.N. *Journal of the Chilean Chemical Society* **2010**, 55, 469.
- (125) Nie, S.; Emory, S.R. *Science* **1997**, 275, 1102.
- (126) Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R.R.; Feld, M.S. *Physical Review Letters* **1997**, 78, 1667.
- (127) Kneipp, K.; Kneipp, H.; Manoharan, R.; Hanlon, E.B.; Itzkan, I.; Dasari, R.R.; Feld, M.S. *Applied Spectroscopy* **1998**, 52, 1493.
- (128) Michaels, A.M.; Normal, M.; Brus, L.E. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 9932.
- (129) Corni, S.; Tomasi, J. *Journal of Chemical Physics* **2002**, 116, 1156.
- (130) Kudelski, A.; Pettinger, B. *Chemical Physics Letters* **2004**, 383, 76.
- (131) Etchegoin, P.; Cohen, L.F.; Hartigan, H.; Brown, R.J.C.; Milton, M.J.T.; Gallop, J.C. *Chemical Physics Letters* **2004**, 383, 577.
- (132) Shin, K.S. *Journal of Raman Spectroscopy* **2008**, 39, 468.
- (133) Kneipp, K.; Wang, Y., Kneipp, H.; Perelman, L.T.; Itzkan, I. *Physical Review Letters* **1997**, 78, 1667.
- (134) Aroca, R.F.; Constantino, C.J.L. *Langmuir* **2000**, 16, 5425.

-
- (135) Lee, S. J.; Morrill, A. R.; Moskovits, M. *Journal of the American Chemical Society*. **2006**, *128*, 2200.
- (136) Wang, Y.L.; Chen, H.J.; Wang, E.K. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 105604.
- (137) Aroca, R.F.; Goulet, P.J.G.; dos Santos Jr., D.S.; Alvarez-Puebla, R.A.; Oliveira Jr., O.N. *Analytical Chemistry* **2005**, *77*, 378.
- (138) Yliniemi, K.; Vahvaselka, M.; Ingelgem, Y.V.; Baert, K.; Wilson, B.P.; Terry, H.; Kontturi, K. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 199.
- (139) Yang, M.X.; Chen, T.; Lau, W.S.; Wang, Y.; Tang, Q.H.; Yang, Y.H.; Chen, H.Y. *Small* **2009**, *5*, 198.
- (140) Ko H.; Tsukruk V.V. *Small* **2008**, *4*, 1980.
- (141) Ko, H.; Singamaneni, S.; Tsukruk, V.V. *Small* **2008**, *4*, 1576.
- (142) H.T. Nagle, S.S. Schiffman, R. Gutierrez-Osuna, *IEEE Spectrum* **1998**, *35*, 22.
- (143) Toko, K. *Measurement Science and Technology* **1998**, *9*, 1919.
- (144) Otto, M.; Thomas, J.D.R. *Analytical Chemistry* **1985**, *57*, 2647.
- (145) Riul Jr., A.; dos Santos Jr., D.S.; Wohnrath, K.; di Tommazo, R.; Carvalho, A.A.C.P.L.F.; Fonseca, F.J.; Oliveira Jr., O.N.; Taylor, D.M.; Mattoso, L.H.C. *Langmuir* **2002**, *18*, 239
- (146) Riul, Jr., A.; Soto, A.M.G.; Mello, S.V.; Bone, S.; Taylor, D.M.; Mattoso, L.H.C. *Synthetic. Metals* **2003**, *132*, 109.
- (147) Riul Jr., A.; Malmegrim, R.R.; Fonseca, F.J.; Mattoso, L.H.C. *Artificial Organs* **2003**, *27*, 469.
- (148) Riul Jr., A.; Malmegrim, R.R.; Fonseca, F.J.; Mattoso, L.H.C. *Biosensors and Bioelectronics* **2003**, *18*, 1365.
- (149) Borato, C.E.; Riul Jr., A.; Ferreira, M.; Oliveira Jr., O.N.; Mattoso, L.H.C. *Instrumentation Science & Technology* **2004**, *32*, 21.
- (150) Ferreira, M.; Constantino, C.J.L.; Riul Jr., A.; Wohnrath, K.; Aroca, R.F.; Giacometti, J.A.; Oliveira Jr., O.N.; Mattoso, L.H.C. *Polymer* **2003**, *44*, 4205.
- (151) Riul Jr., A.; De Sousa, H.C.; Malmegrim, R.R.; Dos Santos Jr., D.S.; Carvalho, A.C.P.L.F.; Fonseca, F.J.; Oliveira Jr., O.N.; Mattoso, L.H.C. *Sensors and Actuators B* **2004**, *98*, 77.
- (152) Dos Santos Jr., D.S.; Riul Jr., A.; Malmegrim, R.R.; Fonseca, F.J.; Oliveira Jr., O.N.; Mattoso, L.H.C. *Macromolecular Bioscience* **2003**, *3*, 591.
- (153) Ferreira, M.; Riul Jr., A.; Wohnrath, K.; Fonseca, F.J.; Oliveira Jr., O.N.; Mattoso, L.H.C. *Analytical Chemistry* **2003**, *75*, 953.
- (154) Aoki, P.H.B.; Caetano, W.; Volpati, D.; Riul Jr., A.; Constantino, C.J.L. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2008**, *8*, 1.
- (155) Zucolotto, V.; Daghasanli, K.R.P.; Hayasaka, C.O.; Riul Jr., A.; Ciancaglini, P.; Oliveira Jr., O.N. *Analytical Chemistry* **2007**, *79*, 2163.
- (156) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. “*Principles of Instrumental Analysis*”, Brooks Cole, Toronto, **2006**.
- (157) Aroca, R., “*Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*”, Wiley, **2006**.
- (158) McCreery, R. L., “*Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*”, John Wiley & Sons, Toronto, **2005**.
- (159) Ru, E.C.L.; Etchegoin, P.G. “*Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: And Related Plasmonic Effects*”, Elsevier, Oxford, **2008**.
- (160) Alessio, P.; Constantino, C.J.L.; Aroca, R.F.; Oliveira JR, O.N., *Journal of the Chilean Chemical Society* **2010**, *55*, 469.
- (161) Corio, Paola “*A contribuição do mecanismo de transferência de carga para o efeito SERS em interfaces eletroquímicas*”, **1998**, IQUSP, Doutor em ciências área Físico-Química.
- (162) Geddes, C.D.; Lakowicz, J. *Journal of Fluorescence* **2002**, *12*, 121.
- (163) Barsoukov, E.; Macdonald, J.R., “*Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*”; John Wiley & Sons, New Jersey, **2005**.
- (164) Chinaglia, D.L.; Gozzi, G.; Alfaro, R.A.M.; Hessel, R., *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2008**, *30*, 4504.1.
- (165) Carvalho, L.A.; Andrade, A.R.; Bueno, P. R., *Química Nova* **2006**, *29*, 796.

-
- (166) Randles, J.E.B. *Discussions of the Faraday Society* **1947**, 1, 11.
- (167) Suni, I.I. *Trends in Analytical Chemistry* **2008**, 27, 604.
- (168) Taylor, D.M.; MacDonald, A.G. *J. Phys. D. Applied Physics* **1987**, 20, 1277.
- (169) Lee, P.C.; Meisel, D. *Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86, 3391-3395.
- (170) Leopold, N. e Lendl, B. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 5723.
- (171) Volpati, D.; Job, A.E.; Aroca, R.F.; Constantino, C.J.L. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 3894.
- (172) Mercadante, R.; Trsic, M.; Duff, J.; Aroca, R. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1997**, 394, 215.
- (173) Ramamurthy, V. "Photochemistry in Organized and Constrained Media" VCH Publishers: New York, **1991**; Capítulo 15.
- (174) Battisti, D.; Aroca, R. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 1201.
- (175) Johnson, E.; Aroca, R. *Langmuir* **1995**, 11, 1693.
- (176) Lemma, T.; Aroca, R.F. *Journal of Raman Spectroscopy* **2002**, 33, 197.
- (177) Ferraro, J.R.; Nakamoto, K. "Introductory Raman spectroscopy", Academic press, San Diego, **2003**.
- (178) Rodriguez-Llorente, S.; Aroca, R.; Duff, J.; *Journal of Materials Chemistry* **1998**, 8, 2175.
- (179) Schlettwein, D.; Back, A.; Scilling, B.; Fritz, T.; Armstrong, N.R. *Chemistry of Materials* **1998**, 10, 601.
- (180) Antunes, P.A.; Constantino, C.J.L.; Aroca, R.F. *Langmuir* **2001**, 17, 2958.
- (181) Zanolim, A. A.; Volpati, D.; Olivati, C. A.; Job, A. E.; Constantino, C.J.L. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 12290.
- (182) Ballirano, P.; Caminiti, R.; Ercolani, C.; Maras, A.; Orru, M. A., *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 12798.
- (183) Miller, C.W.; Sharoni, A.; Liu, G.; Colesniuc, V.; Fruhberger, V.; Schuller, I.K. *Physical Review B* **2005**, 72, 104113.
- (184) Tunhoo, B.; Nukeaw, J. *Materials Research Innovations* **2009**, 13, 145.
- (185) Corio, P.; Rubim, J. C.; Aroca, R. *Langmuir* **1998**, 14, 4162.
- (186) Liu, Z.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Jiang, J. *Spectrochim. Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, 67, 1232.
- (187) Debe, M. K.; *Prog. Surface Science* **1987**, 24, 1.
- (188) Antunes, P.A.; Constantino, C.J.L.; Aroca, R.; Duff, J. *Applied Spectroscopy* **2001**, 55, 1341.
- (189) Kam, A.; Aroca, R.; Duff, J.; Tripp, C.P. *Chemistry of Materials* **1998**, 10, 172.
- (190) Decius, J. C.; Hexter, R. M.; "Molecular Vibrations in Crystals", McGraw-Hill: New York, **1977**.
- (191). Greenler, R. G.; *Journal of Chemical Physics* **1966**, 44, 310.
- (192) Born, M.; Wolf, E.; "Principles of Optics", Pergamon Press: Oxford, **1975**.
- (193) Aroca R. ;Thedchanamoorthy, A. *Chemistry of Materials* **1995**, 7, 69.
- (194) Rubim, J.C.; Aroca, R.F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10, 5412.
- (195) Sumimoto, M.; Kawashima, Y.; Hori, K.; Fujimoto, H.; *Dalton Transactions* **2009**, 29, 5737.
- (196) Adachi, M.; Murata, Y.; Nakamura, S. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 14240.
- (197) Le Ru, E.C.; Blackie, E.; Meyer, M.; Etchegoin, P. G. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 13794.
- (198) Goulet, P.J.G.; dos Santos, D.S.; Alvarez-Puebla, R.A.; Oliveira Jr., O.N.; Aroca, R.F. *Langmuir* **2005**, 21, 5576.
- (199) Aoki, P.H.B.; Alessio, P.; De Saja, J.A.; Constantino, C.J.L. *Journal of Raman Spectroscopy* **2010**, 41, 40.
- (200) Camp, P.J.; Jones, A.C.; Neely, R.K.; Speirs, N.M. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, 106, 10725.
- (201) Bertoncello, P.; Peruffo, M. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 321, 106.
- (202) Fuqua, P.D.; Dunn, B. Zink J.I. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1998**, 11, 241.
- (203) Vlaskin, V.I.; Dimitriev, O.P.; Kazantseva, Z.I.; Nabok, A.V. *Thin Solid Films* **1996**, 286, 40.

-
- (204) Constantino, C. J. L.; Antunes, P. A.; Oliveira, C. B.; Trsic, M.; Caracelli, I.; Aroca, R. F., *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy* **2004**, 49, 64.
- (205) Alessio, P.; Pavinatto, F.J.; Oliveira Jr, O.N.; De Saja Saez, J.A.; Constantino, C.J.L.; Rodriguez-Mendez, M.L. *Analyst* **2010**, 135, 2591.
- (206) Ogawa, K.; Yonehara, H.; Pac, C. *Langmuir*, **1994**, 10, 2068.
- (207) Boguta, A.; Wrobel, D.; Bartczak, A.; Swietlik, R.; Stachowiak, Z.; Ion, R. M. *Materials Science and Engineering B* **2004**, 113, 99.
- (208) Clavijo, R.E.; Battisti, D.; Aroca, R.; Kovacs, G. J.; Jennings, C.A. *Langmuir* **1992**, 8, 113.
- (209) Maitrot, M.; Guillaud, G.; Boudjema, B.; Andre, J. J.; Strzelecka, H.; Simon, J.; Even, R. *Chemical Physics Letters* **1987**, 133, 59.
- (210) Constantino, C.J.L.; Duff, J.; Aroca, R. *Spectrochimica Acta Part A* **2001**, 57, 1249.
- (211) Srinivasan, S., “*Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*”. Springer, New York, **2006**.
- (212) Macdonald, J.R. *Journal of Chemical Physics* **1973**, 58, 4982.
- (213) Zucolotto, V.; Daghestanli, K.R.P.; Hayasaka, C.O.; Riul Jr., A.; Ciancaglini, P.; Oliveira Jr., O.N. *Analytical Chemistry* **2010**, 82, 989.
- (214) Gao, Y.; Shan, D.; Cao, F.; Gong, J.; Li, X.; Ma, H.-Y.; Su, Z.-M.; Qu, L.-Y. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 15175.
- (215) Dey, S.; Pal, A.J. *Langmuir* **2011**, 27, 8687.
- (216) Park, S.-K.; Lee, N.-S.; Lee, S.-H. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2000**, 21, 959.
- (217) Lee, H.; Dellatore, S.M.; Miller, W.M.; Messersmith, P.B. *Science* **2007**, 318, 426.
- (218) Kneipp, K.; Wang, Y.; Dasari, R.R.; Feld, M.S. *Spectrochimica Acta* **1995**, 51A, 481.
- (219) Aliaga, A.E. *Espectroscopia Raman Amplificada por Superficie Metalica de Biomoleculas: Estudio de la Secuencia MRKDV Modelo de Peptido Amino Terminal de Hemocianinas de Moluscos*. **2011**. Tese (Doutorado em Química) Facultad de Ciencias – Universidad de Chile.
- (220) HyperChem; Molecular Modeling System; Hypercube Inc., Florida, USA, 2002.
- (221) Oni, J. Nyokong; T. *Polyhedron* **2000**, 19, 1355.