

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP

“Júlio de Mesquita Filho”

Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT

Felipe Chagas Storti

ESTUDO DA ARQUITETURA MOLECULAR DE FILMES *LAYER-BY-LAYER* DE

FTALOCIANINA TETRASULFONADA DE COBRE

Presidente Prudente

Novembro de 2008

Felipe Chagas Storti

**ESTUDO DA ARQUITETURA MOLECULAR DE FILMES *LAYER-BY-LAYER* DE
FTALOCIANINA TETRASULFONADA DE COBRE**

**Dissertação apresentada como requisito à
obtenção do título de Mestre à Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” -
Programa de Pós-graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais sob a orientação do
Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino.**

Presidente Prudente

2008

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, em especial minha mãe por ter proporcionado essa oportunidade de continuar estudando, pela boa educação que me ensinaram e pelo carinho e atenção quando mais precisei.

Ao meu orientador Casé, pelo conhecimento, pela paciência, pela disponibilidade em orientar, pela dedicação e entusiasmo com a realização deste trabalho, pela grande amizade que se formou.

Aos professores do DFQB e da POSMAT que acompanharam desde o início a realização deste trabalho, em especial ao Prof. Dr. Aldo Job que realizou as medidas de AFM na University of Windsor, Canadá.

Às pesquisadoras que constituem a banca, Dra. Marystela Ferreira e a Dra. Luciana Gaffo pela disponibilidade tanto na qualificação quanto na defesa e pelas sugestões.

Aos colegas e amigos de departamento, Diogo, Pedro, Priscila, Zanfa, Cléber, Airton, Andréia, Melina, Wanessa, Rebeca, Deuber, Makoto entre outros igualmente importantes, pelos cafés, horas de conversa, discussão de resultados e churrascos.

À Juvanir e Andressa, secretárias atenciosas, por facilitarem as burocracias com tanta solicitude.

Ao meu irmão Gabriel pelo apoio e incentivo durante a realização desse trabalho.

“Aqueles que avançam sem a ambição de obter fama e batem em retirada sem tentar evitar a culpa que só se preocupam com a segurança do povo e, assim, estão em harmonia com os interesses da ordem social, constituem o tesouro da nação”.

SUN TZU

STORTI, F. C. **Estudo da arquitetura molecular de filmes *Layer-by-Layer* de ftalocianina tetrasulfonada de cobre.** 2008. 67f. Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2008.

RESUMO

Nesta dissertação é apresentado um estudo envolvendo a arquitetura molecular (crescimento controlado, morfologia e organização molecular) de filmes *Layer-by-Layer* (LbL) contendo ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc). Inicialmente foram realizados estudos sobre a cinética de crescimento desses filmes para determinação do tempo de adsorção do material no substrato. Uma vez determinado este tempo, filmes LbL foram fabricados utilizando soluções catiônica de poli(alilamina hidrocloreada – PAH) e aniônica de CuTsPc. Os filmes de PAH/CuTsPc foram produzidos de forma manual e utilizando um braço mecânico em valores de pHs 2,5; 5,5 e 8,5, sendo então caracterizados por espectroscopia eletrônica via absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia vibracional via espalhamento Raman e absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopias óptica e de força atômica (AFM). A espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foi utilizada para acompanhar o crescimento do filme LbL assim como investigar a presença de agregados. A técnica de FTIR permitiu investigar as interações entre o PAH e a CuTsPc e determinar a organização molecular comparando filmes LbL e *cast.* O acoplamento entre microscópio óptico e espectrógrafo Raman (técnica micro-Raman) possibilitou analisar a morfologia do filme LbL em escala micrométrica combinando informações ópticas e químicas. A morfologia do filme LbL em escala nanométrica foi investigada utilizando-se AFM. Foi observado que os filmes crescidos

mecanicamente são mais espessos em relação aos crescidos manualmente, além de apresentarem maior rugosidade. Ainda em termos morfológicos, os filmes crescidos mecanicamente apresentam uma maior quantidade de agregados, porém, menores em termos de “diâmetro médio”, tanto em escala nano como micrométrica. O pH foi um parâmetro determinante para a presença ou não de agregados moleculares, sendo que filmes LbL mais homogêneos morfológicamente em escala micrométrica foram obtidos em pH 8,5. Além disto, determinou-se que a CuTsPc apresenta-se de forma organizada nos filmes LbL, estando as moléculas inclinadas em relação à superfície do substrato. Por fim, foi constatado que as interações entre a CuTsPc e o PAH que determinam o crescimento dos filmes LbL são distintas daquelas encontradas para filmes *cast*. Nos filmes LbL de PAH/CuTsPc as interações eletrostáticas parecem desempenhar um papel secundário. A fabricação de filmes de CuTsPc por evaporação térmica à vácuo como uma alternativa à técnica LbL foi inviável pois não ocorreu a evaporação deste material.

Palavras-chave: arquitetura molecular, filmes LbL, CuTsPc, UV-Vis, FTIR, micro-Raman, AFM

STORTI, F. C. **Estudo da arquitetura molecular de filmes *Layer-by-Layer* de ftalocianina tetrasulfonada de cobre.** 2008. 67f. Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2008.

ABSTRACT

This dissertation presents a study involving the molecular architecture (controlled growth, morphology, and molecular organization) of layer-by-layer (LbL) films containing copper phthalocyanine tetrasulfonated (CuTsPc). Initially, the studies were performed on the kinetics of growth of these films to determine the time of adsorption of the material on the substrate. Once determined this time, LbL films were produced by using solutions of cationic poly (hydrochloric alilamina - PAH) and anionic CuTsPc. The films of PAH / CuTsPc were produced either manually or using a mechanical arm in pH values of 2.5, 5.5, and 8.5, and then characterized by electron spectroscopy via absorption in the ultraviolet-visible (UV-Vis), vibrational spectroscopy by Raman scattering and absorption in the infrared region with Fourier transform infrared (FTIR) and optical microscopy and atomic force microscopy (AFM). The absorption spectroscopy in the UV-Vis was used to follow the growth of the LbL film and to investigate the presence of aggregates. The FTIR technique allowed investigating the interactions between the PAH and CuTsPc and determining the molecular organization comparing LbL films and cast. The coupling between optical microscope and Raman spectrograph (micro-Raman technique) allowed analyzing the morphology of the LbL film at micrometric scale combining optical and chemical information. The morphology of the LbL film at nanometer scale was investigated by using AFM. It was observed that the films grown mechanically are thicker in relation to grown manually and present

greater roughness. Also in morphological terms, the films grown mechanically have an increased number of aggregates, however, smaller in terms of "average diameter", at nano and micrometric scales. It was found that the pH is a key parameter to induce the formation of molecular clusters. For instance, more homogeneous LbL films in term of morphology at micrometric scale were obtained at pH 8.5. Furthermore, it was determined that the CuTsPc are organized in the LbL films with the molecules tilted in relation to the surface of the substrate. Finally, it was found that the interactions between the CuTsPc and PAH that determine the growth of LbL films are different from those found in cast films. In PAH / CuTsPc LbL films, the electrostatic interactions seem to play a secondary role. The fabrication of CuTsPc films by thermal evaporation as an alternative to LbL technique was not feasible once it was not possible to evaporate the CuTsPc.

Key words: molecular architecture, LbL films, CuTsPc, UV-Vis, FTIR, micro-Raman, AFM.

ÍNDICE

APRESENTAÇÃO.....	14
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO.....	16
<i>1.1. Ftalocianinas.....</i>	<i>16</i>
<i>1.2. Filmes Layer-by-Layer (LbL).....</i>	<i>19</i>
<i>1.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....</i>	<i>21</i>
<i>1.4. Espalhamento Raman.....</i>	<i>24</i>
<i>1.5. Espectroscopia de absorção/emissão na região do UV-Vis.....</i>	<i>26</i>
<i>1.6. Microscopia de força atômica (AFM).....</i>	<i>27</i>
CAPÍTULO II	
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	28
<i>2.1. Tratamento do substrato.....</i>	<i>28</i>
<i>2.2. Cinética de crescimento dos filmes LbL de PAH/CuTsPc.....</i>	<i>28</i>
<i>2.3. Fabricação de filmes LbL de PAH/CuTsPc.....</i>	<i>29</i>
2.3.1. Método manual.....	29
2.3.2. Método mecânico.....	29
<i>2.4. Fabricação de filmes cast.....</i>	<i>30</i>
<i>2.5. Caracterização dos filmes LbL de PAH/CuTsPc.....</i>	<i>30</i>
CAPÍTULO III	
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
<i>3.1. Cinética de crescimento dos filmes LbL de PAH/CuTsPc.....</i>	<i>32</i>
<i>3.2. Crescimento dos filmes LbL de PAH/CuTsPc.....</i>	<i>34</i>
3.2.1. Crescimento manual versus braço mecânico.....	34

3.2.2. Efeito do pH da solução.....	38
3.3. <i>Morfologia em escala micrométrica dos filmes LbL de PAH/CuTsPc</i>	41
3.3.1 Espalhamento Raman e Raman ressonante para a CuTsPc.....	41
3.3.2. Crescimento manual <i>versus</i> braço mecânico.....	43
3.3.3. Efeito do pH da solução.....	48
3.4. <i>Organização molecular nos filmes LbL de PAH/CuTsPc</i>	54
3.5. <i>Morfologia em escala nanométrica dos filmes LbL de PAH/CuTsPc</i>	61
CAPÍTULO IV	
CONCLUSÕES.....	65
REFERÊNCIAS.....	67

Índice de Figuras

- Figura 1 – Imagem 3D da estrutura molecular da ftalocianina metálica mostrando as ligações entre os átomos: metal (vermelho), nitrogênio (azul) e carbono (verde).....17
- Figura 2 – Diagrama mostrando a origem das bandas de absorção na região do UV-Vis envolvendo as duas primeiras transições $\pi - \pi^*$ (bandas Q e B) em ftalocianinas metálicas.....18
- Figura 3 – (a) Estrutura molecular da CuTsPc; (b) estrutura monomérica do PAH.....19
- Figura 4 – Processo de fabricação de filmes LbL.....20
- Figura 5 – Modos de vibração molecular. Os sinais + e - indicam movimentos para fora e para dentro do plano do desenho, respectivamente.....22
- Figura 6 – Espectroscopia de absorção na região do IV nos modos transmissão e reflexão evidenciando a polarização do campo elétrico da radiação incidente em cada caso.....24
- Figura 7 – Diagrama de energia mostrando diferentes transições de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia.....27
- Figura 8 – Absorbância em 647 nm em função do tempo (30 a 300 s) de imersão do filme LbL de PAH/CuTsPc crescido manualmente. *Inset*: espectro de absorção na região do UV-Vis para um filme LbL de PAH/CuTsPc com 21 bicamadas crescido manualmente em pH 5,5.....32
- Figura 9 – Absorbância em 620 nm em função do tempo (30 a 300 s) de imersão do filme LbL de PAH/CuTsPc crescido utilizando o braço mecânico. *Inset*: espectro de absorção na região do UV-Vis para um filme LbL de PAH/CuTsPc com 21 bicamadas crescido mecanicamente em pH 5,5.....33
- Figura 10 – Espectros de absorção na região do UV-Vis do filme LbL com diferentes números de bicamadas de PAH/CuTsPc crescido manualmente em pH 5,5. *Inset*: valor da absorbância do filme PAH/CuTsPc em 633 nm para diferentes números de bicamadas.....35
- Figura 11 – Espectros de absorção na região do UV-Vis do filme LbL com diferentes números de bicamadas de PAH/CuTsPc fabricado utilizando o braço mecânico em pH 5,5. *Inset*: valor da absorbância do filme PAH/CuTsPc em 633 nm para diferentes números de bicamadas.....36
- Figura 12 – Valores de absorbância em 633nm em função do número de bicamadas para os filmes fabricados manual e mecanicamente em pH 5,5.....37
- Figura 13 – Espectro de absorção na região do UV-Vis para 21 bicamadas dos filmes LbL de PAH/CuTsPc crescidos manual e mecanicamente e para a solução de CuTsPc, todos em pH 5,5. *Inset*: sobreposição das bandas Q.....38
- Figura 14 – Espectros de absorção na região do UV-Vis do filme LbL com diferentes números de bicamadas de PAH/CuTsPc fabricado utilizando o braço mecânico em pH 2,5. *Inset*: valor da absorbância em 633 nm para diferentes números de bicamadas.....39

- Figura 15 – Espectros de absorção na região do UV-Vis do filme LbL com diferentes números de bicamadas de PAH/CuTsPc fabricado utilizando o braço mecânico em pH 8,5. *Inset*: valor da absorbância em 633 nm para diferentes números de bicamadas.....40
- Figura 16 – Espectros de espalhamento Raman para os lasers de 514,5, 633 e 785 nm do filme LbL de 21 bicamadas de PAH/CuTsPc fabricado sobre ouro utilizando o braço mecânico em pH 5,5. *Inset*: espectro de absorção na região do UV-Vis para o filme LbL de PAH/CuTsPc com 21 bicamadas crescido mecanicamente em pH 5,5.....42
- Figura 17 – (A) Espectro de espalhamento Raman (785 nm) do filme LbL de PAH/CuTsPc (21 bicamadas) fabricado manualmente em pH 5,5; (B) imagem óptica para o filme com a distribuição 2D da intensidade da banda 1528 cm^{-1} ao longo da área destacada; (C) distribuição em 3D da intensidade da banda 1528 cm^{-1} ao longo da área destacada em (B).....45
- Figura 18 – (A) Espectro de espalhamento Raman (785 nm) do filme LbL de PAH/CuTsPc (21 bicamadas) fabricado utilizando o braço mecânico em pH 5,5; (B) imagem óptica para o filme com a distribuição 2D da intensidade da banda 1528 cm^{-1} ao longo da área destacada; (C) distribuição em 3D da intensidade da banda 1528 cm^{-1} ao longo da área destacada em (B).....46
- Figura 19 – Mapeamento Raman (laser 633 nm) de linha (100 μm , passo 1 μm) para filmes de PAH/CuTsPc crescidos sobre quartzo: (A) manual e (B) mecanicamente, ambos em pH 5,5.....47
- Figura 20 – (A) Imagem óptica para o filme LbL (pH 2,5) com a distribuição 2D da intensidade da banda em 1528 cm^{-1} ao longo da linha destacada (imagem Raman); (B) imagem óptica em 3D da superfície do filme; (C) imagem Raman em 3D mostrando os espectros obtidos ao longo da linha destacada em (A).....49
- Figura 21 – (A) Imagem óptica para o filme LbL (pH 5,5) com a distribuição 2D da intensidade da banda em 1528 cm^{-1} ao longo da linha destacada (imagem Raman); (B) imagem óptica em 3D da superfície do filme; (C) imagem Raman em 3D mostrando os espectros obtidos ao longo da linha destacada em (A).....50
- Figura 22 – (A) Imagem óptica para o filme LbL (pH 8,5) com a distribuição 2D da intensidade da banda em 1528 cm^{-1} ao longo da linha destacada (imagem Raman); (B) imagem óptica em 3D da superfície do filme; (C) imagem Raman em 3D mostrando os espectros obtidos ao longo da linha destacada em (A).....51
- Figura 23 – Espectro de absorção na região do UV-Vis da CuTsPc em solução e de filmes LbL de PAH/CuTsPc crescidos mecanicamente para os pHs 2,5; 5,5 e 8,5. *Inset*: sobreposição dos espectros de absorção na região do UV-Vis da solução CuTsPc para os pHs 2,5; 5,5 e 8,5.....53
- Figura 24 – Espectros de absorção na região do IV no modo transmissão para CuTsPc em pastilha de KBr e filme *cast*.....56

Figura 25 – Espectros de absorção na região do IV nos modos transmissão e reflexão para filmes LbL de PAH/CuTsPc crescidos manualmente em pH 5,5 e no modo transmissão para o filme <i>cast</i> de (PAH+CuTsPc).....	57
Figura 26 – Espectros de absorção na região do IV no modo transmissão para os filmes LbL de 21 bicamadas de PAH/CuTsPc crescido manualmente em pH 5,5 e <i>cast</i> de CuTsPc, PAH e (PAH+CuTsPc).....	59
Figura 27 – Representação esquemática da distribuição dos agregados de ftalocianina a partir da interação da CuTsPc e os grupos NH ₂ do PAH para valores de pHs em 8,5 e 2,5 e as respectivas imagens ópticas da superfície dos filmes LbL.....	61
Figura 28 – Imagens de AFM (5μm x 5μm), suas respectivas imagens 3D e histogramas de altura para filmes LbL de PAH/CuTsPc em pH 5,5; (A) manualmente; (B) fabricado utilizando o braço mecânico.....	62
Figura 29 – Imagens de AFM (11μm x 11μm), suas respectivas imagens 3D e histogramas de altura para filmes LbL de PAH/CuTsPc em pH 5,5; (A) manualmente; (B) fabricado utilizando o braço mecânico.....	63

Índice de Tabelas

Tabela I: Atribuições das bandas dos espectros de espalhamento Raman para diferentes lasers dos filmes LbL de PAH/CuTsPc.....	43
Tabela II: Atribuições das principais bandas do espectro de absorção na região do IV no modo transmissão para CuTsPc em pastilha de KBr.....	55

APRESENTAÇÃO

Atualmente a pesquisa nas áreas de ciências exatas e tecnológicas vem se direcionando para a busca de novos materiais que possuam propriedades diferenciadas e melhor desempenho. Dois fatores marcantes na busca destes novos materiais têm sido a otimização de propriedades tais como elétrica, óptica e mecânica aliada às dimensões reduzidas, ou seja, busca-se melhor desempenho nas aplicações com redução de volume. Nos últimos anos nota-se na literatura científica um crescente número de trabalhos em que as propriedades ou dimensão dos produtos são medidas em escalas atômicas e/ou moleculares. Vive-se a era da nanotecnologia, na qual se pode notar que a arquitetura molecular exerce grande efeito nas propriedades finais destes novos materiais. Desta classe de novos materiais, os compostos de ftalocianinas têm atenção especial por suas propriedades características de um semicondutor, além de estabilidade térmica e química. A possibilidade das ftalocianinas formarem filmes finos também é outra característica relevante, uma vez que os materiais orgânicos utilizados como elementos transdutores em dispositivos eletrônicos são processados na forma de filmes finos, cuja arquitetura molecular depende fundamentalmente do método de fabricação destes filmes.

Neste contexto, o objetivo principal deste projeto de mestrado foi a determinação da influência de alguns parâmetros experimentais na arquitetura molecular de filmes finos de ftalocianinas tetrasulfonadas de cobre (CuTsPc) fabricados pela técnica *Layer-by-Layer* (LbL). Deste modo, entende-se por arquitetura molecular o crescimento controlado do filme em escala nanométrica, sua morfologia em escalas nano e micrométrica e a organização das moléculas no filme. Os filmes LbL foram fabricados para diferentes valores de pH das soluções e com os substratos sendo imerso/emerso das soluções tanto de forma manual como utilizando um braço mecânico. As

caracterizações destes filmes foram realizadas por meio das técnicas de espectroscopia eletrônica utilizando absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia vibracional por espalhamento micro-Raman e por absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopias óptica e de força atômica (AFM). Assim sendo, esta dissertação de mestrado está dividida da seguinte forma: o capítulo I traz uma introdução sobre ftalocianinas, a técnica LbL de fabricação de filmes finos e as técnicas de caracterização UV-Vis, FTIR, Raman e AFM; o capítulo II descreve o procedimento experimental realizado no trabalho de fabricação e caracterização dos filmes LbL de CuTsPc tendo a poli(alilamina hidrocloreada – PAH) como polieletrólito catiônico; o capítulo III apresenta os resultados e discussões e o capítulo IV as conclusões.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Ftalocianinas

As ftalocianinas compreendem uma ampla classe de compostos com propriedades interessantes. Desde sua descoberta em 1907, vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos de forma a determinar suas propriedades, atribuindo-lhes inúmeras aplicações [LEZNOFF 1989]. O interesse nestes compostos está em certas características tais como, absorção na região do visível, alta estabilidade química e térmica e propriedades como semicondutividade, fotocondutividade, atividades fotoquímica, eletrocromismo, luminescência, ótica não-linear e armazenamento ótico [NAKAMOTO 1986; KEMPA 1988; LEZNOFF 1989; DINI 2004; SAJA 2005; ZAMPA 2007; HARADA 2008; CHOI 2008]. Devido às propriedades físicas e químicas descritas anteriormente, tem crescido as pesquisas em aplicações tecnológicas das ftalocianinas envolvendo dispositivos eletrônicos como fotocopiadoras, células solares, *displays* eletrocromicos, células de combustível, terapia fotodinâmica, dispositivos emissores de luz, transistores, cristais líquidos e limitadores óticos [GREENHAM 1993; GEIGER 1993; TANG 1987; ZHANG 1993; BATTISTI 1992; CLAVIJO 1992; ZHOU 1996; RELLA 1997; PALACIN 2000; NITSCHKE 2004; MORTIMER 2006; SINGH 2006]. Particularmente relevante para aplicações é sua possibilidade de formar filmes finos, sejam Langmuir-Blodgett (LB) [PETTY 1989; GAN 1998; BURGHAND 1994; GAFFO 2002A; GAFFO 2004], LbL [COOPER 1995; ZHANG 1999; ZUCOLOTTO 2003; ZUCOLLOTTTO 2006], evaporados a vácuo [AROCA 1995; GAFFO 2002B] ou *cast* [TREACHER 1996]. As ftalocianinas apresentam ainda aplicações já bem

estabelecidas comercialmente, tais como pigmentos para a área têxtil, plásticos, couro, superfícies metálicas e tintas esferográficas.

A estrutura das ftalocianinas foi determinada em 1936 por Linstead. São macromoléculas formadas por quatro unidades isoindol ligadas por nitrogênios em posição aza. A substituição dos átomos de hidrogênio centrais por um átomo metálico leva as ftalocianinas metálicas (Figura 1). Dentre as diversas características das metaloftalocianinas pode-se destacar a alta estabilidade térmica e química, além da estrutura eletrônica altamente conjugada do ligante ftalocianina conferida pelos 18 elétrons π . Esta elevada conjugação no sistema π das ftalocianinas, aliada a semicondutividade, fotocondutividade e propriedades eletroquímicas, leva a grande potencialidade para as diversas aplicações [LEZNOFF 1989].

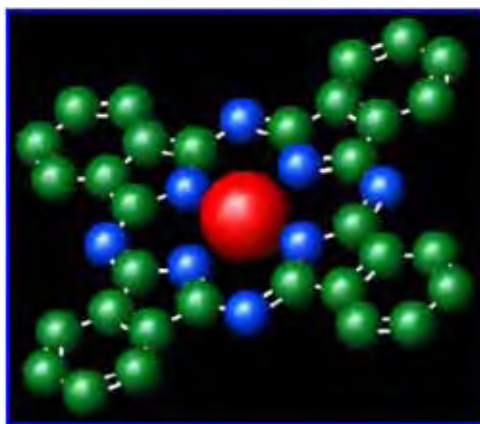


Figura 1 – Imagem 3D da estrutura molecular da ftalocianina metálica mostrando as ligações entre os átomos: metal (vermelho), nitrogênio (azul) e carbono (verde).

O espectro eletrônico das ftalocianinas metálicas na região do UV-Vis é caracterizado por duas bandas de absorção na região entre 230 e 800 nm. Estas bandas são atribuídas às transições de orbital π HOMO (mais alto orbital molecular ocupado) para o orbital π^* LUMO (mais baixo orbital molecular desocupado) do anel

conjugado do macrociclo. A primeira destas bandas é encontrada na região aproximadamente em 350 nm e é chamada de banda B ou Soret. A segunda banda é encontrada na região aproximadamente em 670 nm e é conhecida como banda Q. A banda Q envolve transições dos elétrons mais internos ao macrociclo enquanto a banda B envolve tanto os elétrons mais internos como os externos. Os desdobramentos do estado excitado singlete geram estados de menor e maior energia, correspondentes às bandas Q e B, respectivamente (Figura 2) [LEZNOFF 1989].

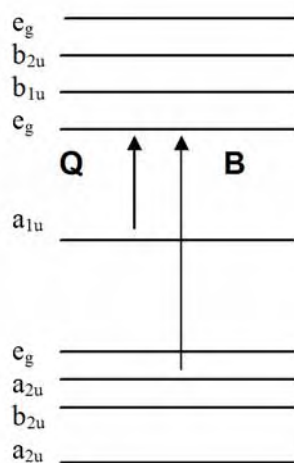


Figura 2 – Diagrama mostrando a origem das bandas de absorção na região do UV-Vis envolvendo as duas primeiras transições $\pi - \pi^*$ (bandas Q e B) em ftalocianinas metálicas.

As ftalocianinas metálicas geralmente são insolúveis em água e pouco solúveis na maioria dos solventes orgânicos, o que torna sua aplicação em dispositivos um pouco limitada. Entretanto, a incorporação de grupos substituintes pode aumentar sua solubilidade em solventes polares ou apolares, dependendo da escolha do grupo substituinte. A escolha de um grupo sulfônico como substituinte leva a uma maior

solubilidade do composto macrociclo em água, resultando em uma ftalocianina metálica tetrasulfonada [FANNING 1980; LEVER 1986; LEZNOFF 1989]. Foi utilizada neste trabalho a ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc) e a poli(alilamina hidroclorada – PAH), cujas estruturas moleculares são mostradas na Figura 3.

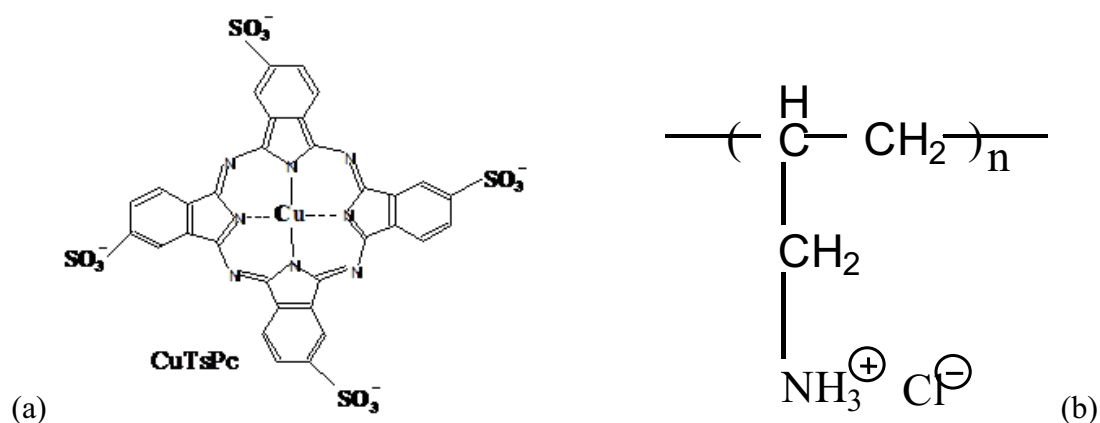


Figura 3 – (a) Estrutura molecular da CuTsPc; (b) estrutura monomérica do PAH.

1.2. Filmes Layer-by-Layer (LbL)

Inicialmente proposto por Iler em 1966 [ILER 1966], o método de preparação de filmes LbL deve-se à interações eletrostáticas com adsorção alternada de partículas coloidais com cargas opostas. Duas décadas mais tarde, Sagiv e colaboradores propuseram um sistema de multicamadas baseado em interações químicas, geralmente ligações covalentes, entre as camadas depositadas, utilizando o termo “*self-assembly*” [MAOZ 1988]. Já na década de 90, Decher e colaboradores [DECHER, 1991] basearam-se na técnica de Iler, porém empregando moléculas contendo grupos iônicos

como compostos anfífilos e polieletrólitos, sendo bem mais simples e geralmente denominada pelo termo LbL (do inglês “*Layer-by-Layer*”).

A técnica LbL consiste na imersão de um substrato sólido, geralmente tratado previamente por um determinado período de tempo numa solução aquosa contendo o material a ser depositado. A carga deste material deve ser contrária à do substrato para que ocorra adsorção por atração eletrostática. Posteriormente, o conjunto é lavado a fim de eliminar o excesso de material, seco com ar comprimido ou nitrogênio ou ventilador e então imerso numa solução contendo um outro material, agora de carga contrária à do material inicialmente depositado, formando assim os filmes ultrafinos compostos por bicamadas moleculares catiônicas e aniônicas, alternadamente adsorvidas (Figura 4) [PATERNO 2001].

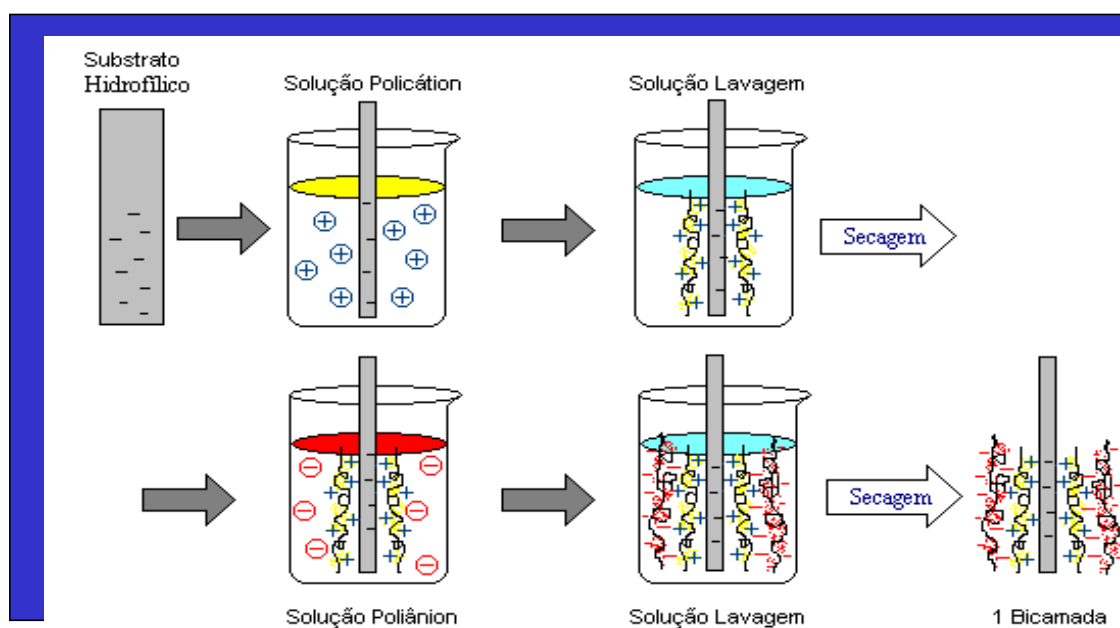


Figura 4 – Processo de fabricação de filmes LbL.

A deposição de multicamadas a partir de soluções de polication e poliânion pode ser realizada manual ou mecanicamente. Encontra-se na literatura relatos que a deposição automática permite a formação de filmes mais uniformes e livres de defeitos [CLARK, 1998]. A técnica LbL tem como vantagens a simplicidade dos materiais envolvidos para a formação de multicamadas, o substrato pode ser de qualquer geometria e o solvente comumente empregado é a água.

1.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Na espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) ocorre a absorção da radiação incidente quando a energia desta radiação corresponde à diferença de energia entre dois níveis vibracionais da molécula (interpretação quântica). Este efeito é ressonante, sendo os modos vibracionais ativados desde que haja uma variação do momento de dipolo na molécula pela radiação incidente. Considerando uma descrição clássica, a equação $\mu = \mu_0 + \left. \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \delta Q + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu}{\partial Q^2} \right)_0 \delta Q^2 + \dots$ traz as diferentes contribuições ao momento de dipolo da molécula quando irradiada pelo feixe incidente de IV. O primeiro termo (μ_0) refere-se ao momento de dipolo permanente, o segundo termo (primeira derivada em relação às coordenadas normais = μ') é o responsável pela absorção da radiação IV e o terceiro termo (segunda derivada em relação às coordenadas normais = μ'') é o responsável pela presença de frequências dobradas e combinações nos espectros de FTIR [AROCA 2006; SALA 1996]. Como a técnica de FTIR envolve as transições de energias associadas aos níveis vibracionais, ela permite identificar a presença de grupos químicos, fundamental na avaliação de materiais sintetizados, além de inferir sobre possíveis alterações químicas nos materiais devido ao

processo de fabricação do filme ou tratamentos posteriores (temperatura, solventes, radiação, etc).

Basicamente, as vibrações moleculares são classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*), conforme mostrado na Figura 5. As deformações de estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência. As deformações angulares podem ser divididas ainda em *scissoring*, *rocking*, *wagging* e *twisting* (Figura 5), cujas traduções são geralmente omitidas [ATKINS 1999; SKOOG 2002].

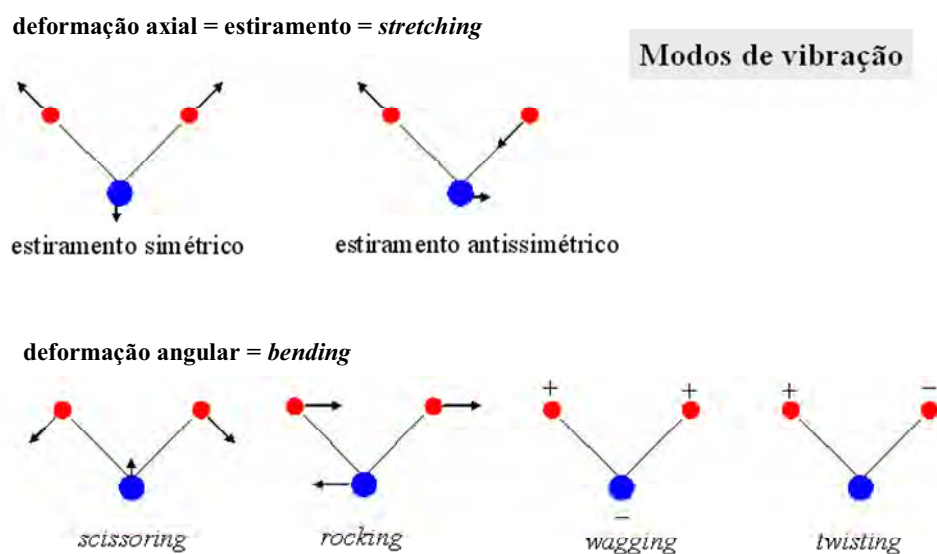


Figura 5 – Modos de vibração molecular. Os sinais + e - indicam movimentos para fora e para dentro do plano do desenho, respectivamente.

Uma potencialidade da espectroscopia de absorção na região do IV e utilizada nesta pesquisa é a aplicação das regras de seleção de superfície para obter informações sobre o arranjo estrutural das moléculas em um filme devido à possível anisotropia induzida neste durante sua fabricação [ANTUNES 2001; AROCA 1995]. Este estudo

envolve a comparação dos espectros de absorção na região do IV obtidos de 3 maneiras: material disperso em pastilhas de KBr, o qual refere-se à variação dos momentos de dipolo molecular distribuídos aleatoriamente; material na forma de filme sobre substrato transparente à radiação no IV, o qual envolve a variação dos momentos de dipolo paralelos à superfície do substrato; material na forma de filme sobre uma superfície refletora da radiação no IV, o qual refere-se à variação dos momentos de dipolo perpendiculares ao substrato. Isto pode ser mais bem compreendido considerando, de forma simplificada, a interação entre o campo elétrico da radiação incidente e os momentos de dipolo das moléculas do filme. No modo transmissão, o campo elétrico da radiação incidente é paralelo à superfície do substrato, enquanto no modo reflexão, considerando o metal utilizado (ouro ou prata) e o ângulo de incidência ($\sim 80^\circ$), o campo elétrico é perpendicular à superfície do substrato. Desta forma, considera-se que a intensidade (I) da absorção é dada pelo produto escalar $I = \vec{\mu}' \cdot \vec{E}$, sendo E o campo elétrico da radiação incidente. Desta forma, a absorção é máxima quando μ' e E são paralelos. Conseqüentemente, no modo transmissão a absorção será máxima para as vibrações moleculares cujos momentos de dipolo são paralelos à superfície do substrato, enquanto no modo reflexão a absorção será máxima para os momentos de dipolo perpendiculares à superfície do substrato. A Figura 6 ilustra tal situação.

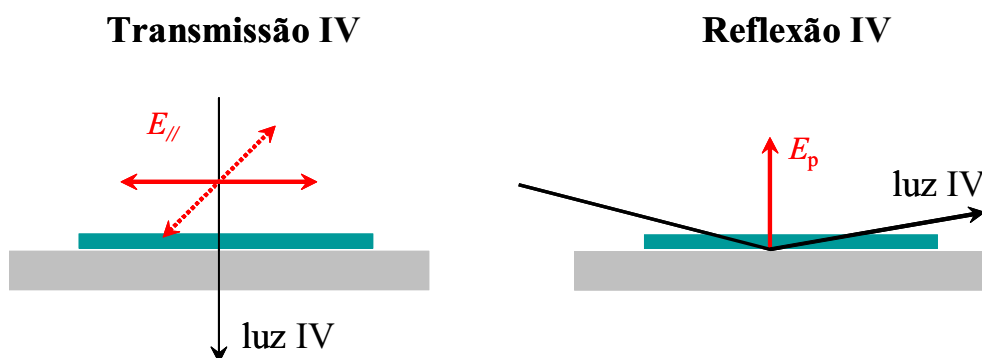


Figura 6 – Espectroscopia de absorção na região do IV nos modos transmissão e reflexão evidenciando a polarização do campo elétrico da radiação incidente em cada caso.

1.4. Espalhamento Raman

O efeito Raman refere-se ao espalhamento inelástico da luz e, assim como a espectroscopia de absorção na região do IV, relaciona-se aos modos vibracionais da molécula, porém com um mecanismo físico diferente. Dessa forma, podemos dizer que o espalhamento Raman e a espectroscopia de absorção no IV são técnicas complementares [ATKINS 1999; SKOOG 2002]. 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 IV, devendo envolver este processo uma variação da polarizabilidade induzida na molécula pela radiação incidente. Seguindo o modelo clássico, o espalhamento Raman está intimamente relacionado com o momento de dipolo (p) induzido pela radiação incidente segundo o produto escalar $p = \alpha \cdot E$, sendo E o campo elétrico da radiação incidente e α a polarizabilidade molecular (as notações vetoriais e tensoriais foram omitidas por simplificação). A polarizabilidade α é dada pela equação $\alpha = \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \delta Q + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 \delta Q^2 + \dots$, sendo que o primeiro termo (α_0) refere-se à polarizabilidade permanente, o segundo termo (primeira derivada em

relação às coordenadas normais = α') é o responsável pelo espalhamento Raman e o terceiro termo (segunda derivada em relação às coordenadas normais = α'') é o responsável pela presença de frequências dobradas e combinações nos espectros de Raman [AROCA 2006; SALA 1996].

Ainda no caso Raman, outra abordagem é que a incidência da radiação eletromagnética produz uma perturbação dependente do tempo, a qual se manifesta por um estado virtual de energia. Quando a frequência da radiação espalhada é maior que a da radiação incidente, tem-se o espalhamento Raman anti-Stokes como resultado da transição da molécula para um estado de menor energia vibracional. No caso contrário, ou seja, quando a frequência da radiação espalhada é menor que a da radiação incidente tem-se o espalhamento Raman Stokes [AROCA 2006; SALA 1996]. O espalhamento Raman Stokes é mais intenso que o Raman anti-Stokes a temperatura ambiente, pois sua probabilidade de ocorrer é maior, uma vez que ele se dá para as moléculas situadas no estado fundamental de energia vibracional. No caso Raman anti-Stokes, o espalhamento ocorre para moléculas já situadas em um estado vibracional excitado, cuja população é menor que no estado fundamental a temperatura ambiente, daí sua probabilidade de ocorrer ser menor. Quando a energia da radiação incidente coincide com uma transição eletrônica da molécula que espalha a luz tem-se o espalhamento Raman ressonante, o qual aumenta fortemente a probabilidade de uma transição que resultará em um espalhamento Raman (aumenta a seção de choque do espalhamento Raman por um fator em torno de 10^6) [AROCA 2006; SALA 1996]. A intensidade do espalhamento Raman depende da intensidade do laser (I_{laser}), da frequência do laser incidente (ν) e da polarizabilidade da molécula segundo a equação $I_{Raman} = I_{laser} \cdot \nu_{laser}^4 \cdot \alpha'^2$.

1.5. Espectroscopia de absorção/emissão na região do UV-Vis.

As espectroscopias de absorção na região do UV-Vis e fluorescência envolvem transições eletrônicas relacionadas à absorção e emissão, respectivamente, de radiação eletromagnética cuja energia está na região do visível, podendo alcançar ainda o ultravioleta próximo ou o infravermelho próximo. A frequência da radiação absorvida é uma medida da energia requerida para a transição eletrônica, enquanto a intensidade depende da probabilidade desta transição ocorrer. Desta forma, a absorção na região do UV-Vis é usada também para determinar de um modo quantitativo a concentração de substâncias em solução que absorvem radiação ou acompanhar o crescimento dos filmes finos fabricados. Geralmente, quando as moléculas absorvem radiação eletromagnética, esta radiação acaba sendo dissipada na forma de calor e a molécula volta ao estado fundamental. Porém, algumas moléculas quando absorvem energias mais intensas podem dissipar apenas parte desta energia na forma de calor e voltar ao estado fundamental emitindo fótons de energia menor que aquela da radiação absorvida. Este mecanismo de emissão de fótons tem algumas variantes e é chamado de fluorescência quando o decaimento da molécula ocorre a partir do estado excitado singlete (elétrons emparelhados) de menor energia. Neste caso, a frequência da radiação emitida independe da frequência da radiação absorvida, porém a intensidade da radiação emitida é proporcional à intensidade da radiação absorvida (número de fótons absorvidos). A fluorescência é um processo relativamente rápido, ocorrendo cerca de 10^{-6} a 10^{-9} s após a absorção [ATKINS 1999; SKOOG 2002]. Complementarmente, a Figura 7 traz um diagrama de energia simplificado de uma molécula para dois estados eletrônicos (fundamental e excitado) que resume, dentro de um modelo quântico, as respectivas transições eletrônicas via absorção na região do UV-Vis e relaxação via emissão de luz e transições vibracionais tanto via absorção na região do IV como espalhamento Raman.

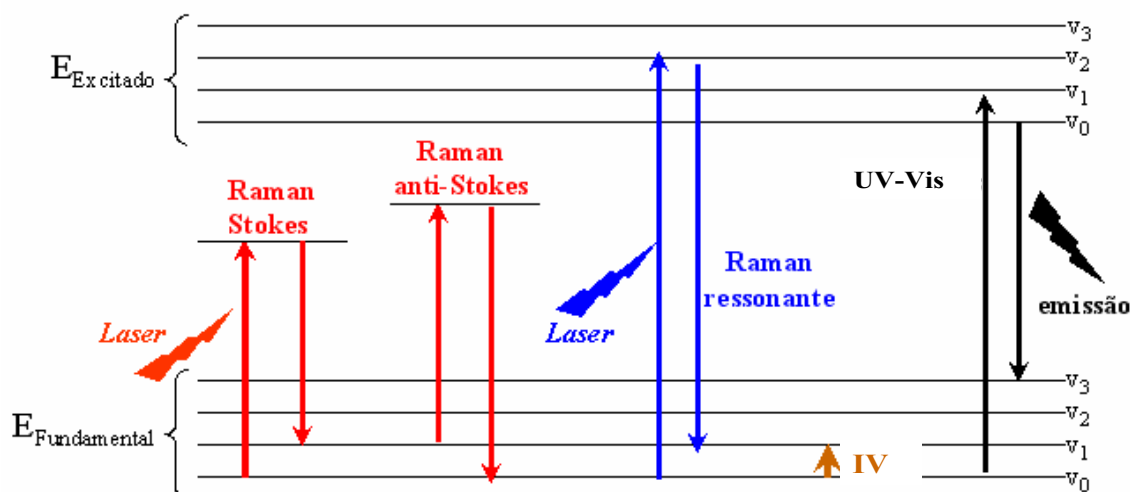


Figura 7 – Diagrama de energia mostrando diferentes transições de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia.

1.6. Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica que mede as interações entre uma ponta de contato e a superfície a ser analisada. Tais interações se dão a partir de forças de Van der Waals, forças eletrostáticas, magnéticas e de atrito, dependendo do tipo de material e da distância entre a ponta e a amostra. Na escala de frações de ângstrons prevalecem as forças eletrostáticas (coulombianas) de repulsão, enquanto que em nível de ângstrons as forças de atração de Van der Waals passam a predominar. Já na escala de 10 a 200 nm destacam-se as forças atrativas da tensão de superfície do fluido, entre 0,1 e 1,0 μm voltam a prevalecer as forças eletrostáticas, podendo ser de atração ou repulsão nestes casos e, finalmente, para distâncias da ordem de 10 μm há um amortecimento pelo filme fluido [HERMANN 1997]. A técnica de AFM fornece, entre outras informações, a topografia da superfície do filme com seus defeitos e ordenamentos moleculares, possibilitando a medida direta de suas alturas e profundidades, bem como a rugosidade do filme. As medidas de AFM são feitas localmente, varrendo áreas de centenas de ângstrons quadrados e não requer que a superfície estudada seja condutora eletricamente, ampliando ainda mais suas possíveis aplicações.

CAPÍTULO II

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Tratamento do substrato

A primeira etapa do processo de fabricação dos filmes LbL foi a preparação do substrato para que ocorra adsorção por atração eletrostática do material. O preparo da lâmina de quartzo deu-se pela lavagem com água e detergente e posterior lavagem com água ultrapura (18,2 MΩ.cm) fornecida por um sistema Milli-Q. Passou-se então para o processo de hidrofilição, fator que vai determinar se a lâmina vai adsorver primeiramente a solução de polycation ou de polianion. O processo de hidrofilição consiste em banhar a lâmina em uma solução no ultra-som. Foi preparada uma solução de 100 mL, composta por 50 mL de água ultrapura, 49 mL de etanol absoluto (P.A. - MERCK) e 1 mL de NaOH (P.A. - Synth). Os substratos foram mergulhados nesta solução e depois submetidos a agitação no ultra-som por 30 minutos e lavados com água Milli-Q. Estes substratos apresentam carga negativa na superfície devido a presença do NaOH.

2.2. Cinética de crescimento dos filmes LbL de PAH/CuTsPc

Foram fabricados filmes LbL com 21 bicamadas de PAH/CuTsPc. Para preparar as soluções utilizou-se 5 mg de PAH para 10 mL de água ultrapura e 5 mg de CuTsPc para 10 mL também de água ultrapura ambas com concentração igual a 500 μM. Para o estudo da cinética de crescimento foram fabricados filmes LbL de PAH/CuTsPc com até 3 bicamadas em 7 substratos de quartzo. Para cada substrato foi usado um determinado tempo de imersão (30 a 300 s) na solução de CuTsPc. Para as soluções de lavagem e PAH foram mantidos os tempos de 1 minuto e 3 minutos, respectivamente.

2.3. *Fabricação de filmes LbL de PAH/CuTsPc*

2.3.1. Método manual

O processo de fabricação dos filmes LbL consistiu primeiramente na imersão do substrato na solução catiônica de PAH por 3 minutos. O sistema substrato/camada é então lavado na água ultrapura durante 1 minuto e depois o substrato é imerso na solução aniônica de CuTsPc. O sistema substrato/camada é lavado novamente na água ultrapura durante 1 minuto, crescendo-se assim a primeira bicamada. Foram fabricados filmes LbL de 21 bicamadas sobre quartzo para caracterização por absorção na região do UV-Vis, micro-Raman e AFM, todos a partir de soluções com pH 5,5.

2.3.2. Método mecânico

Foram também fabricados filmes LbL de 21 bicamadas de PAH/CuTsPc utilizando o equipamento NIMA – DC Multi 8 que consiste de um braço mecânico. O processo de fabricação é o mesmo descrito anteriormente, porém com esse braço mecânico pode-se controlar a velocidade de imersão e emersão do substrato nas soluções utilizadas para o crescimento do filme. A velocidade utilizada foi de 800 mm/min para imersão e 200 mm/min para emersão do substrato nas soluções de PAH, de CuTsPc e na solução de lavagem.

Utilizando o braço mecânico foram fabricados os seguintes filmes:

- a) Filme LbL de 21 bicamadas sobre quartzo para caracterização por absorção na região do UV-Vis, micro-Raman e AFM, em valores de pHs 2,5; 5,5 e 8,5.
- b) Filme LbL de 21 bicamadas sobre seleneto de zinco (ZnSe) em pH 5,5 para caracterização por FTIR no modo transmissão.
- c) Filme LbL de 21 bicamadas sobre espelho de ouro em pH 5,5 para caracterização por micro-Raman e 42 bicamadas para FTIR no modo reflexão.

2.4. *Fabricação de filmes cast*

O método *cast* consiste em dissolver o material (CuTsPc ou PAH) em um solvente (água ultrapura) e depositar a solução sobre um substrato sólido. A evaporação do solvente pode ser acelerada via aquecimento e redução de pressão. A espessura dos filmes produzidos por este método pode ser controlada ajustando a concentração de material na solução, mas em comparação aos outros métodos como o LbL, não é considerado eficiente na produção de filmes ultrafinos. Os filmes *cast* foram fabricados para fazer medidas de FTIR e assim realizar uma comparação com as medidas de FTIR dos filmes LbL.

Foram feitos três tipos de filmes *cast*, um de PAH, outro de CuTsPc e um da mistura (PAH+CuTsPc), utilizando-se como solvente a água ultrapura. Para preparar as soluções foi utilizado 5 mg de CuTsPc para 10 mL de água ultrapura e 5 mg de PAH para 10 mL de água ultrapura ambas com concentração de 500 μ M. Com uma micropipeta depositou-se a solução sobre o substrato, o qual foi deixado em estufa a temperatura de 30°C por 4 horas acelerando assim o processo de evaporação do solvente (esse processo foi repetido 2 vezes).

2.5. *Caracterização dos filmes LbL de PAH/CuTsPc*

No monitoramento do crescimento dos filmes LbL foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis da marca Varian modelo Cary 50. As medidas foram realizadas de 200 a 800 nm de comprimento de onda com varredura de 600 nm/min no modo absorvância. A caracterização vibracional destes filmes foi complementada utilizando-se a espectroscopia FTIR. As medidas de FTIR foram realizadas em um equipamento Bruker modelo Vector 22 nos modos de transmissão (filme LbL de 21 bicamadas) e reflexão (filme LbL de 42 bicamadas) com 128 *scans* e resolução

espectral de 4 cm^{-1} , atmosfera ambiente e detector DTGS. No modo reflexão a medida foi realizada utilizando um acessório Bruker modelo A518/Q, no qual o ângulo de incidência do feixe de luz é fixo em 80° , sendo as condições da medida iguais às utilizadas no modo de transmissão. As imagens de AFM em escala nanométrica foram obtidas usando um equipamento da Digital Instrument modelo Nanoscope IV com ponta de nitrato de silício e uma constante de mola de $0,12 \text{ N/m}$, para um filme LbL de 21 bicamadas de PAH/CuTsPc fabricado sobre o vidro, o qual foi previamente aquecido por 2 horas a 600°C para minimizar a rugosidade.

O espalhamento Raman foi realizado em um espectrógrafo micro-Raman Renishaw modelo in-Via com lasers em 785, 633 e 514,5 nm, detetor CCD e redes de difração de 1200 linhas/mm para o laser 785 nm, 2400 linhas/mm para o laser 514,5 nm e 1800 linhas/mm para o laser 633 nm proporcionando uma resolução espectral da ordem de 3 a 4 cm^{-1} . A superfície dos filmes foi investigada por microscopia óptica (morfologia) e mapeamento Raman (imagem química) a partir do espectrógrafo micro-Raman, ao qual é acoplado o microscópio ótico Leica, e utilizando-se objetiva de 50x. Tal acoplamento permite a obtenção de espectros Raman com resolução espacial da ordem de $1 \mu\text{m}^2$. O mapeamento Raman é obtido plotando-se a intensidade de uma determinada banda ao longo da região em que os espectros Raman foram obtidos. Os espectros foram obtidos com diferentes números de acumulações dependendo da amostra e do laser objetivando uma melhor relação sinal/ruído. A potência do laser na amostra foi da ordem μW .

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Cinética de crescimento dos filmes LbL de PAH/CuTsPc

Inicialmente foi realizado um estudo da cinética de crescimento via espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para avaliar o tempo necessário para que ocorra uma adsorção suficiente de material no substrato. Os filmes LbL para o estudo da cinética de crescimento foram fabricados sobre quartzo utilizando dois métodos, manual e mecânico, cujos valores de absorbância para diferentes tempos de adsorção são mostrados, respectivamente, nas Figuras 8 e 9.

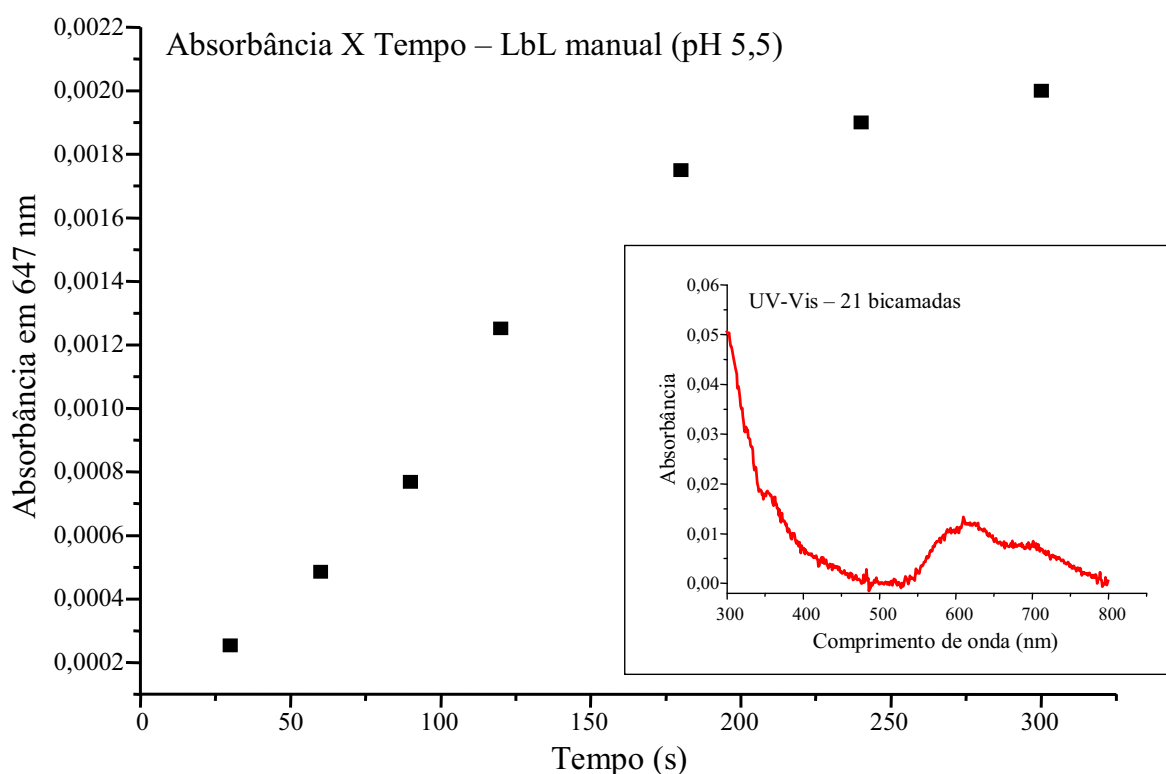


Figura 8 – Absorbância em 647 nm em função do tempo (30 a 300 s) de imersão do filme LbL de PAH/CuTsPc crescido manualmente. *Inset*: espectro de absorção na região do UV-Vis para um filme LbL de PAH/CuTsPc com 21 bicamadas crescido manualmente em pH 5,5.

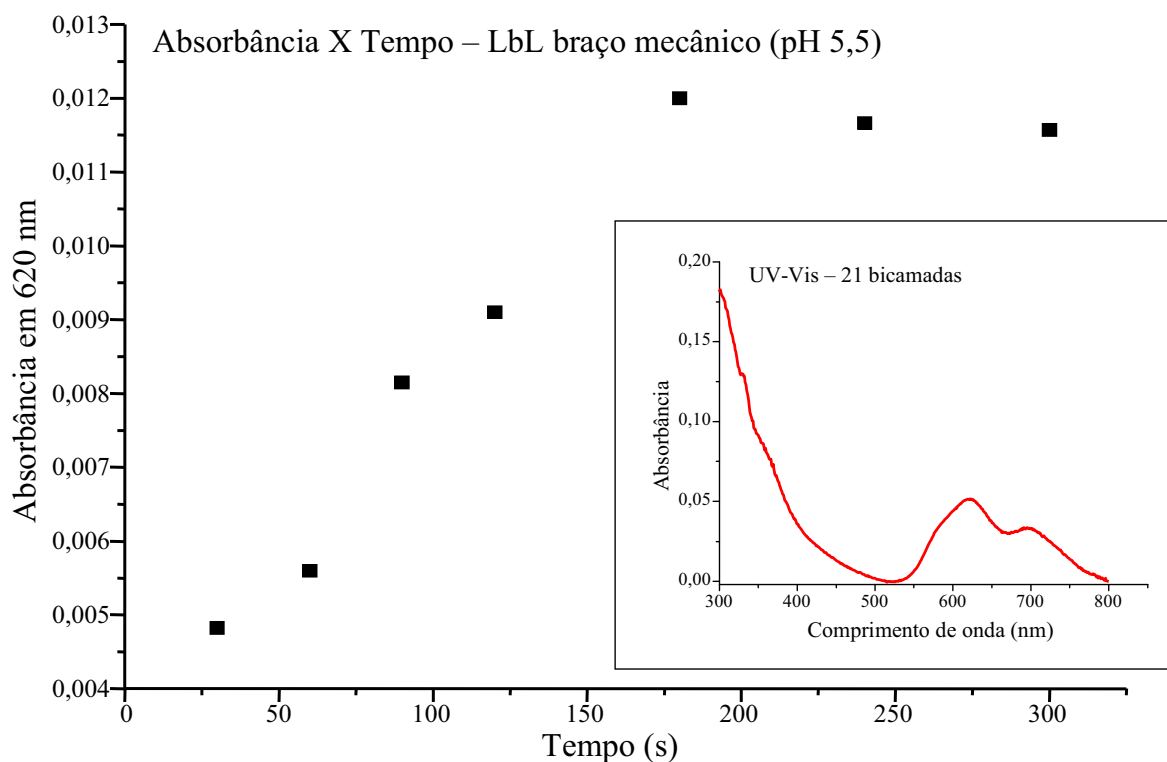


Figura 9 – Absorbância em 620 nm em função do tempo (30 a 300 s) de imersão do filme LbL de PAH/CuTsPc crescido utilizando o braço mecânico. *Inset*: espectro de absorção na região do UV-Vis para um filme LbL de PAH/CuTsPc com 21 bicamadas crescido mecanicamente em pH 5,5.

Comparando os gráficos das Figuras 8 e 9 pode ser observado que para o tempo de 180 s (3 minutos) de imersão nas soluções de PAH e CuTsPc, a absorbância tende a um patamar em torno de 0,002 para o filme crescido manualmente (Figura 8) e em torno de 0,012 para o filme crescido mecanicamente (Figura 9). Portanto, para a seqüência do trabalho, foi adotado um tempo de imersão dos substratos de 3 minutos, apesar de não se ter uma adsorção completa neste tempo. A diferença nos valores da absorbância em 3 minutos em ambos os procedimentos pode ser creditada ao tempo total que o substrato permanece na solução, ou seja, o tempo de imersão (tempo que o substrato permanece em repouso na solução) acrescido dos tempos de descida/subida quando o filme é fabricado. No caso do filme crescido mecanicamente este tempo de descida/subida é em torno de 23 s, enquanto que no caso do filme crescido manualmente tal tempo é

desprezível. Tempos de imersão entre 3 e 5 minutos têm sido adotados por outros autores na fabricação de filmes LbL de ftalocianinas tetrasulfonadas [ZUCOLOTTI 2003; ZUCOLLOTTI 2005; SANTOS 2007]. Um segundo fator a ser considerado é que na fabricação dos filmes LbL mecanicamente o filme seca naturalmente, enquanto que o filme crescido manualmente é secado utilizando um jato de ar que, apesar de regulado para um fluxo muito baixo, promove o espalhamento do material.

3.2. Crescimento dos filmes LbL de PAH/CuTsPc

3.2.1. Crescimento manual *versus* braço mecânico

A fabricação dos filmes LbL foi monitorada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis a cada duas bicamadas depositadas. Tais espectros para o filme LbL com diferentes números de bicamadas de PAH/CuTsPc crescido manualmente em pH 5,5 são mostrados na Figura 10, cuja absorção deve-se somente à CuTsPc, pois o PAH não absorve na região do visível. A absorção com máximo em 350 nm corresponde à banda Soret e as absorções com máximos em 620 e 702 nm correspondem a dímeros e monômeros, respectivamente, da banda Q, as quais são características de ftalocianinas metálicas tetrasulfonadas [LEZNOFF 1989; FERRAUDI 1993], sendo que a transição que origina tais bandas é do tipo π - π^* [LEZNOFF 1989]. Apesar de ser amplamente aceito que as moléculas de ftalocianina se empilham face a face para formar agregados na solução, há um equilíbrio entre os estados agregados dimérico e monomérico [XIANG 2002]. No caso da banda Q, os elétrons dos anéis mais internos são os responsáveis pela absorção da luz, sendo que no caso da banda B participam os elétrons dos anéis internos e externos [LEZNOFF 1989]. O *inset* da Figura 10 mostra o valor da absorbância do filme PAH/CuTsPc em 633 nm para diferentes números de bicamadas.

A linearidade encontrada indica que a cada deposição uma mesma quantidade de material foi adsorvida no substrato de quartzo.

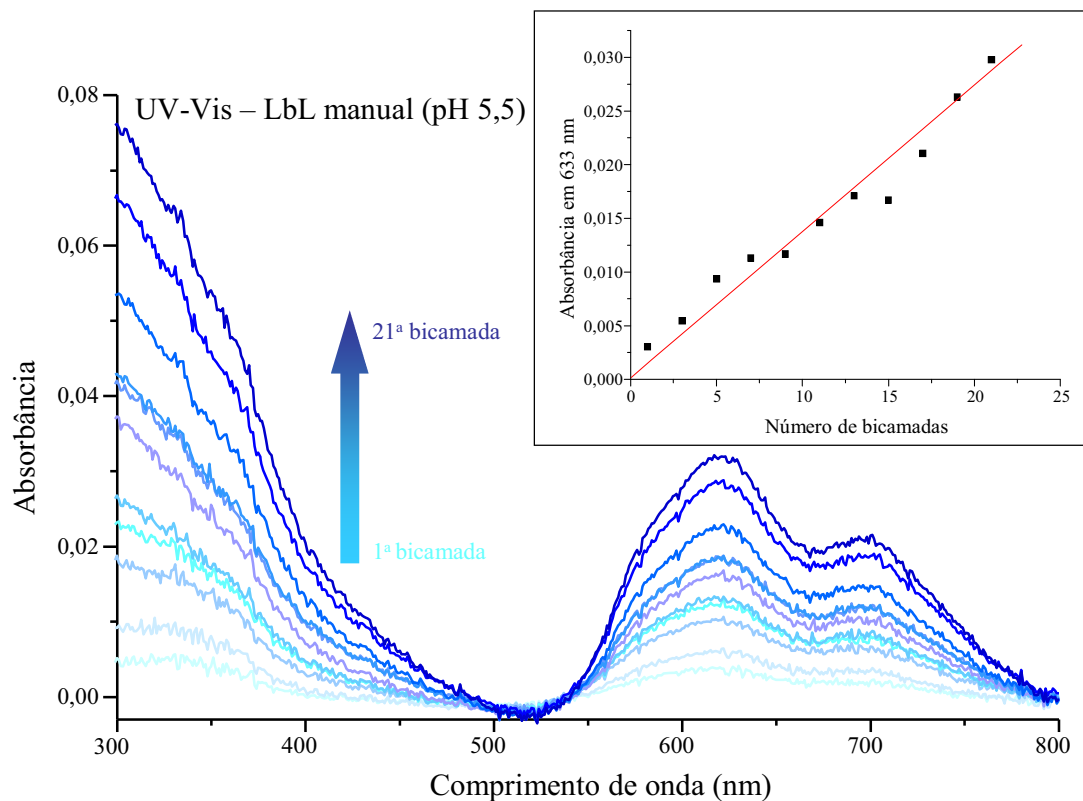


Figura 10 – Espectros de absorção na região do UV-Vis do filme LbL com diferentes números de bicamadas de PAH/CuTsPc crescido manualmente em pH 5,5. *Inset*: valor da absorbância do filme PAH/CuTsPc em 633 nm para diferentes números de bicamadas.

A Figura 11 apresenta os espectros de absorção na região do UV-Vis do filme LbL com diferentes números de bicamadas de PAH/CuTsPc crescido utilizando o braço mecânico em pH 5,5. Comparando os espectros das Figuras 10 e 11, pode-se observar que as bandas são coincidentes em termos de comprimentos de onda, como era esperado. O *inset* da Figura 11 mostra o valor máximo da absorbância em 633 nm para diferentes números de bicamadas, cuja linearidade também indica que a cada deposição uma mesma quantidade de material foi adsorvida.

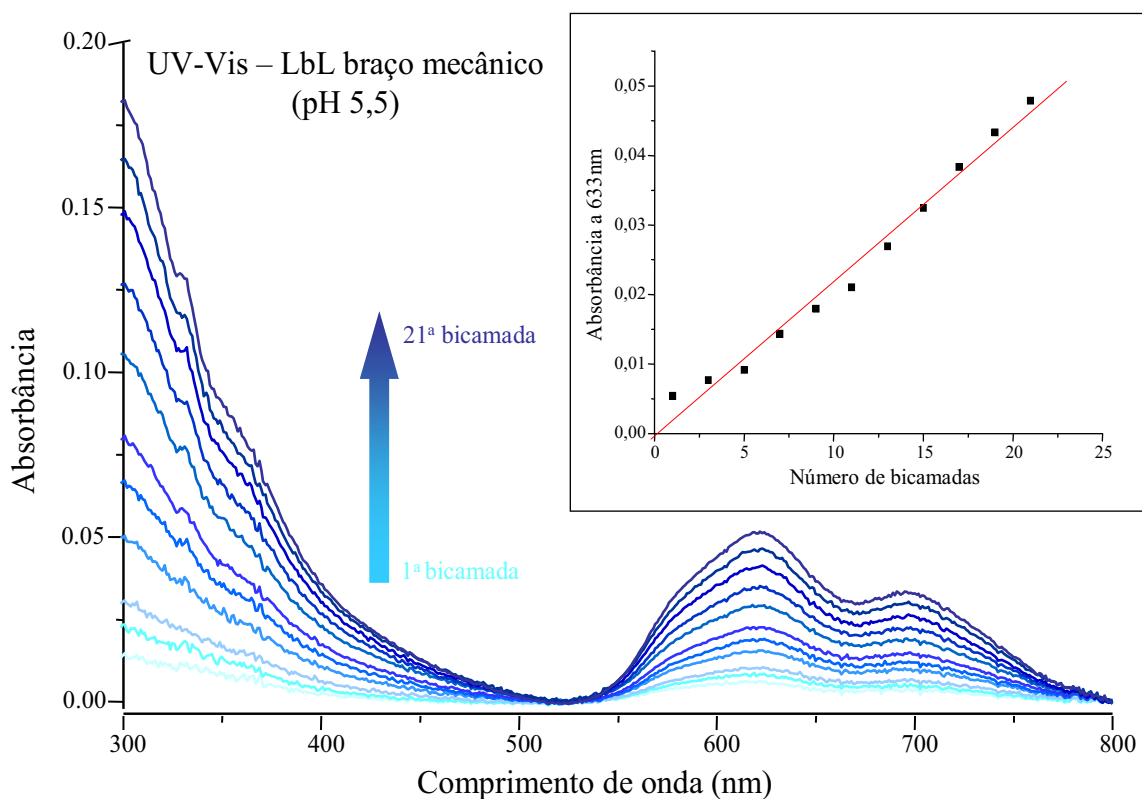


Figura 11 – Espectros de absorção na região do UV-Vis do filme LbL com diferentes números de bicamadas de PAH/CuTsPc fabricado utilizando o braço mecânico em pH 5,5. *Inset*: valor da absorbância do filme PAH/CuTsPc em 633 nm para diferentes números de bicamadas.

A Figura 12 mostra uma comparação dos valores de absorbância em 633 nm em função do número de bicamadas entre os filmes LbL fabricados manual e mecanicamente. É possível perceber que há uma maior absorbância para os filmes fabricados utilizando o braço mecânico, o que é consistente com o que fora discutido na cinética de crescimento, ou seja, o efeito do tempo extra de 23 s na descida/subida para o filme crescido mecanicamente e a utilização do jato de ar para o filme crescido manualmente.

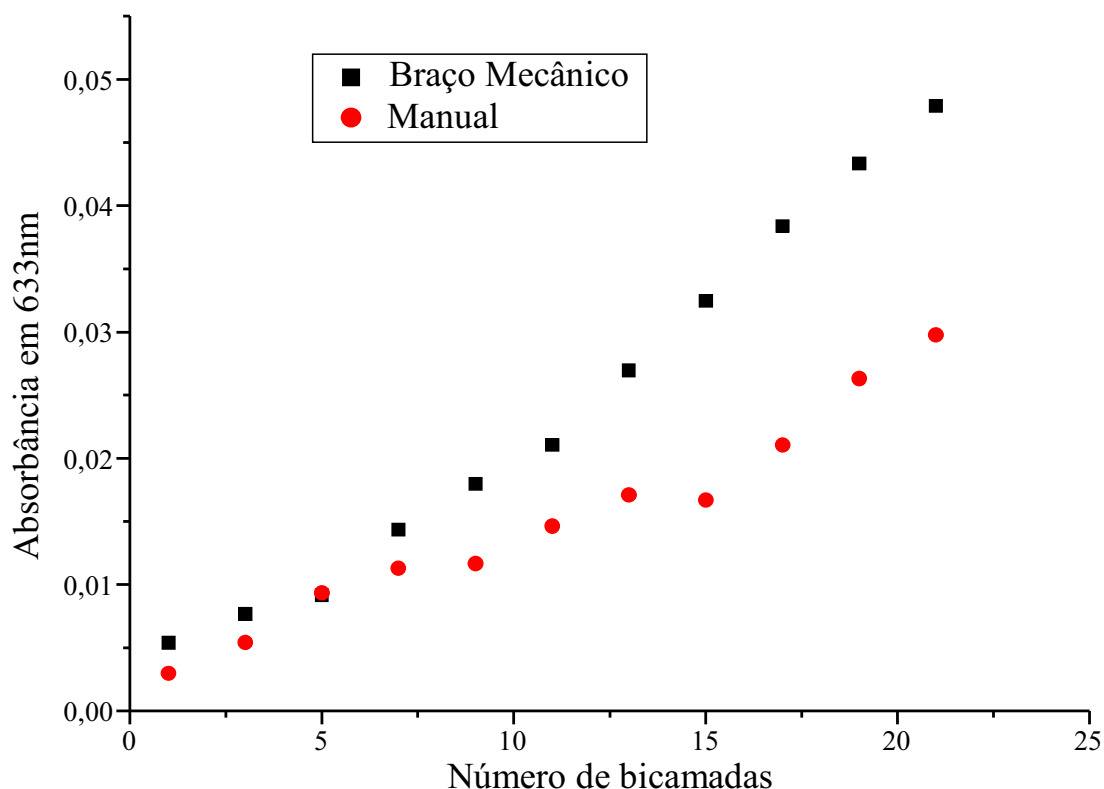


Figura 12 – Valores de absorbância em 633nm em função do número de bicamadas para os filmes fabricados manual e mecanicamente em pH 5,5.

Complementarmente, na Figura 13 é mostrado o espectro de absorção na região do UV-Vis para os filmes LbL de PAH/CuTsPc com 21 bicamadas crescidos manual e mecanicamente em pH 5,5 e para a solução de CuTsPc também em pH 5,5. Pode-se observar que tanto para a solução quanto para os filmes LbL há um domínio da concentração de dímeros (banda em 620 nm) em relação a monômeros (banda em 702 nm). Porém, a intensidade do máximo em 620 nm em relação ao máximo em 702 nm é maior no caso da solução quando comparada aos filmes LbL (*inset* da Figura 13), revelando uma maior concentração de dímeros na solução em relação ao filmes LbL. A origem de tal diferença deve estar na interação das moléculas de CuTsPc e PAH na formação dos filmes LbL, a qual será investigada com maiores detalhes via espectroscopia de absorção na região do IV.

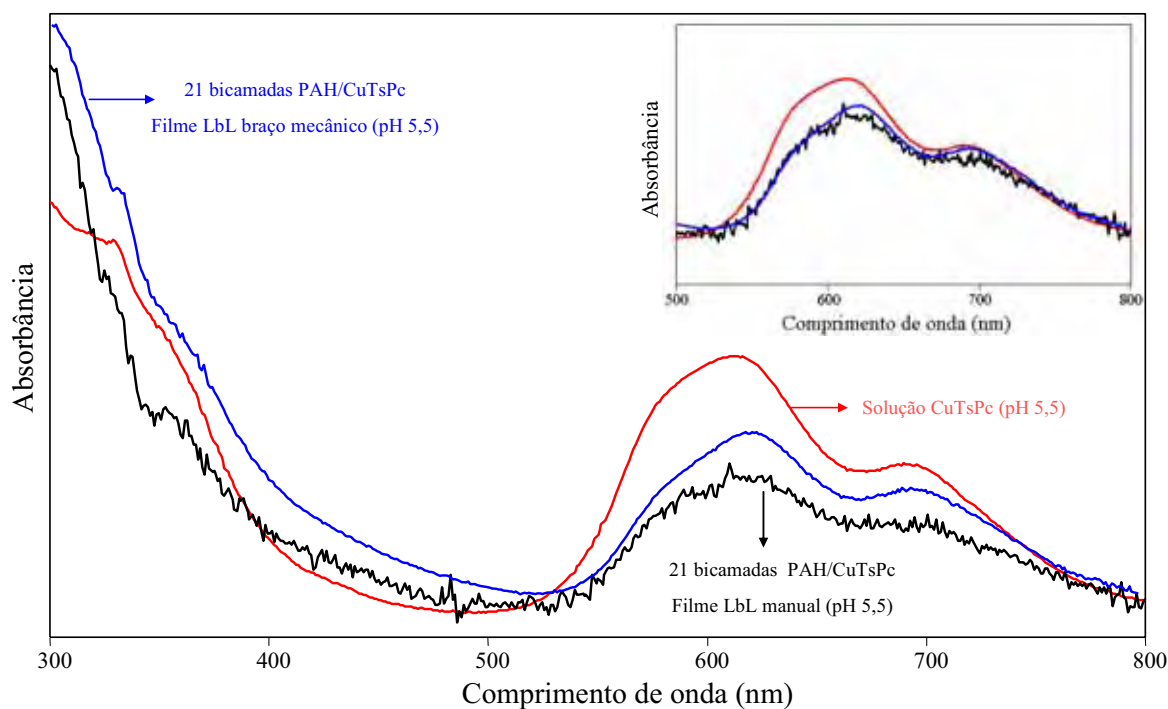


Figura 13 – Espectro de absorção na região do UV-Vis para 21 bicamadas dos filmes LbL de PAH/CuTsPc crescidos manual e mecanicamente e para a solução de CuTsPc, todos em pH 5,5. *Inset*: sobreposição das bandas Q.

3.2.2. Efeito do pH da solução

A estabilidade do sistema com o pH é um parâmetro importante a se investigar visando aplicações tecnológicas. É conhecido que um dos grandes problemas para os sistemas tradicionais de fabricação de filmes LbL é a estabilidade em diferentes suportes. Os polímeros comumente usados para montar esses sistemas são sensíveis ao pH e, geralmente esses polímeros degradam em pHs superiores a 9 [SHIRATORI 2000; PARK 2002]. Bertoncello e colaboradores relatam que o filme LbL de CuTsPc é estável entre os pHs 2 e 11, em pH 12 a absorção diminui drasticamente e em maiores valores de pHs ocorre a destruição do filme, que é observado pelo desaparecimento da coloração azul característica da CuTsPc sobre o substrato [BERTONCELLO 2008].

Neste projeto de mestrado, até este momento foram fabricados filmes LbL de PAH/CuTsPc utilizando braço mecânico e forma manual em pH 5,5. De forma

complementar, foi realizado um estudo do crescimento dos filmes LbL utilizando braço mecânico para soluções com pHs 2,5 e 8,5, pois foi verificada uma forte dependência da homogeneidade morfológica de filmes LbL de NiTsPc/PAH com o pH das soluções no trabalho de mestrado do estudante do nosso grupo de pesquisa Igor Lebedendo Kitagawa. As Figuras 14 e 15 apresentam os espectros de absorção na região do UV-Vis dos filmes LbL com diferentes números de bicamadas de PAH/CuTsPc com os pHs das soluções aquosas de CuTsPc e PAH iguais a 2,5 e 8,5.

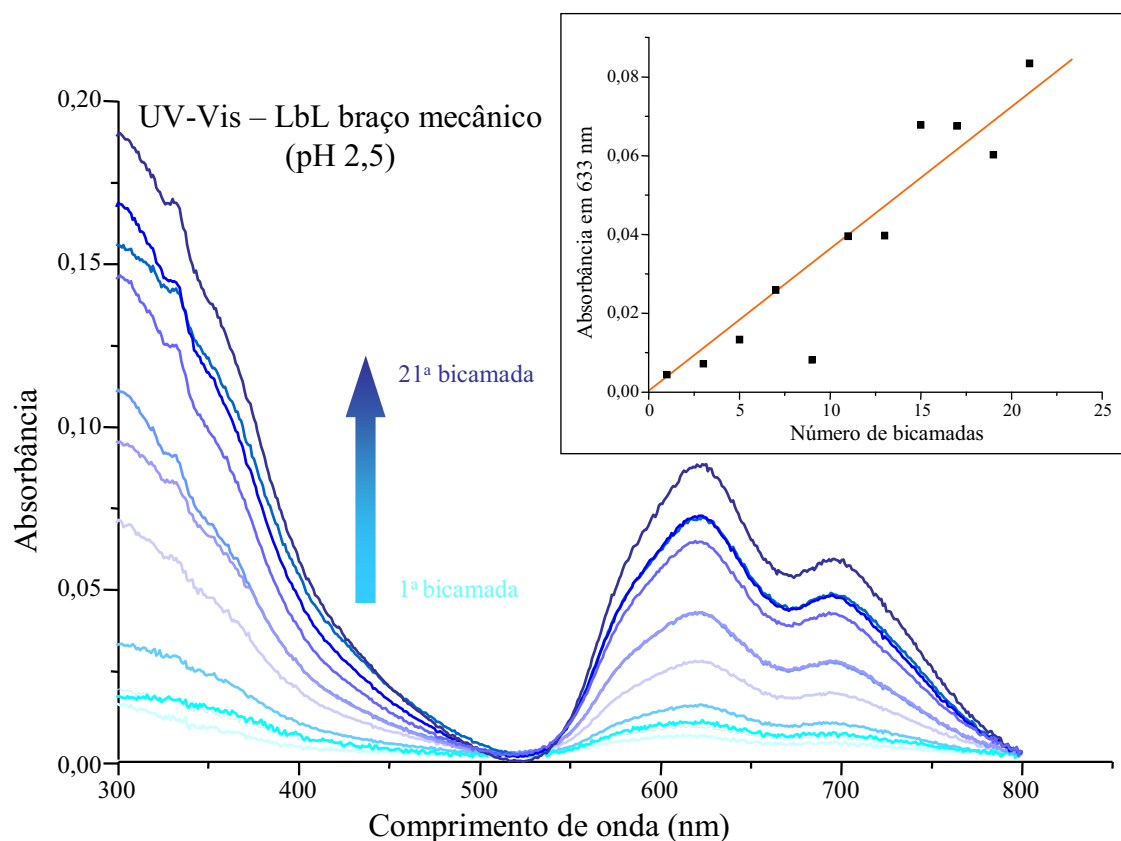


Figura 14 – Espectros de absorção na região do UV-Vis do filme LbL com diferentes números de bicamadas de PAH/CuTsPc fabricado utilizando o braço mecânico em pH 2,5. *Inset*: valor da absorbância em 633 nm para diferentes números de bicamadas.

Na Figura 14 é observado um aumento na intensidade das bandas de absorção, indicando um aumento na quantidade de material adsorvido no substrato por bicamada depositada. Porém, no *inset* da Figura 14 pode ser observado que não há linearidade

entre a absorbância em 633 nm e o número de bicamadas depositadas. Isto revela que não é adsorvida a mesma quantidade de material em cada bicamada depositada, o que é uma característica não desejável na área de fabricação de filmes finos. Por outro lado, houve um crescimento linear para o filme LbL crescido em pH 8,5 (*inset* da Figura 15), mostrando que o pH tem um papel importante no crescimento controlado destes filmes LbL de PAH/CuTsPc.

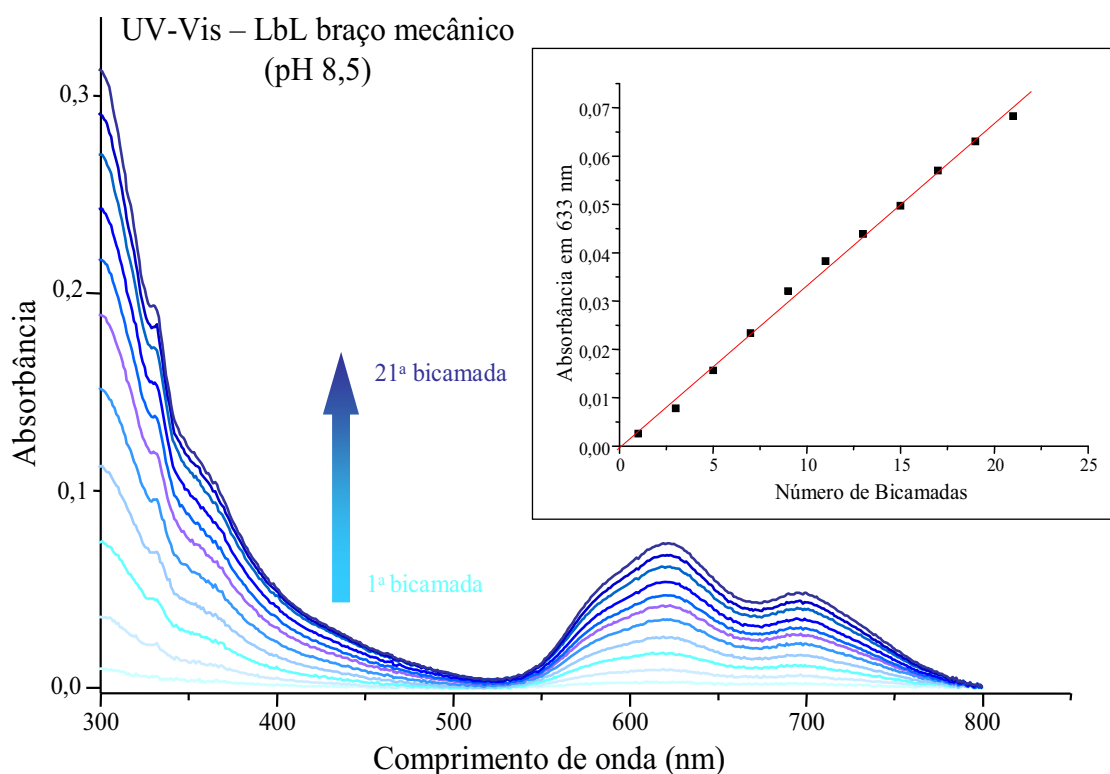


Figura 15 – Espectros de absorção na região do UV-Vis do filme LbL com diferentes números de bicamadas de PAH/CuTsPc fabricado utilizando o braço mecânico em pH 8,5. *Inset*: valor da absorbância em 633 nm para diferentes números de bicamadas.

Os valores de absorbância para os filmes LbL com 21 bicamadas crescidos em pHs 2,5; 5,5 e 8,5 são aproximadamente 0,08; 0,05 e 0,07, respectivamente, independentemente de um crescimento linear ou não. Sabendo que o PAH utilizado nesse trabalho para a fabricação dos filmes LbL tem pKa em torno de 8 a 9 [CHOI 2005] e a CuTsPc tem pKa < 1 [LEZNOFF 1989; BERTONCELLO 2008], poderia se

esperar uma absorvância decrescente para maiores valores de pH em virtude da redução de sítios ativos do PAH (grupos NH_3^+), porém, não é isto que se observa. A razão para isto está na presença de maiores agregados de CuTsPc para menores valores de pH conforme constatado via micro-Raman, o que será discutido em detalhes na seção 3.3.3. No caso de pH 2,5, como a distribuição espacial destes agregados é aleatória, dependendo da camada de CuTsPc crescida pode-se ter mais ou menos agregados ao longo do caminho óptico nas medidas de absorção na região do UV-Vis, gerando o crescimento não linear observado para este pH.

3.3. Morfologia em escala micrométrica dos filmes LbL de PAH/CuTsPc

3.3.1. Espalhamento Raman e Raman ressonante para a CuTsPc

A técnica de espectroscopia via espalhamento micro-Raman foi utilizada nesse trabalho com o objetivo de obter informações quanto a homogeneidade dos filmes LbL de PAH/CuTsPc em nível microscópico crescidos mecânica e manualmente em pH 5,5 e crescidos mecanicamente para diferentes pHs. Na técnica de micro-Raman, além da imagem óptica, o microscópio foca o laser em uma área de cerca de $1 \mu\text{m}^2$, proporcionando assim a obtenção de espectros dentro deste nível de resolução espacial, o que permite a construção dos chamados mapeamentos químicos.

Inicialmente foram realizadas medidas de espectroscopia micro-Raman para filmes LbL utilizando os lasers, 785, 633 e 514,5 nm para se estabelecer a relação de ressonância entre o laser incidente e a absorção eletrônica da CuTsPc. Na Figura 16 são apresentados os espectros Raman dos filmes LbL de PAH/CuTsPc com 21 bicamadas para os lasers de 514,5; 633 e 785 nm, cujas atribuições das bandas são dadas na Tabela I. Estes filmes foram fabricados mecanicamente em pH 5,5 em um substrato de vidro

recoberto com uma fina camada de ouro (espelho) para obter espectros Raman com uma melhor relação sinal/ruído.

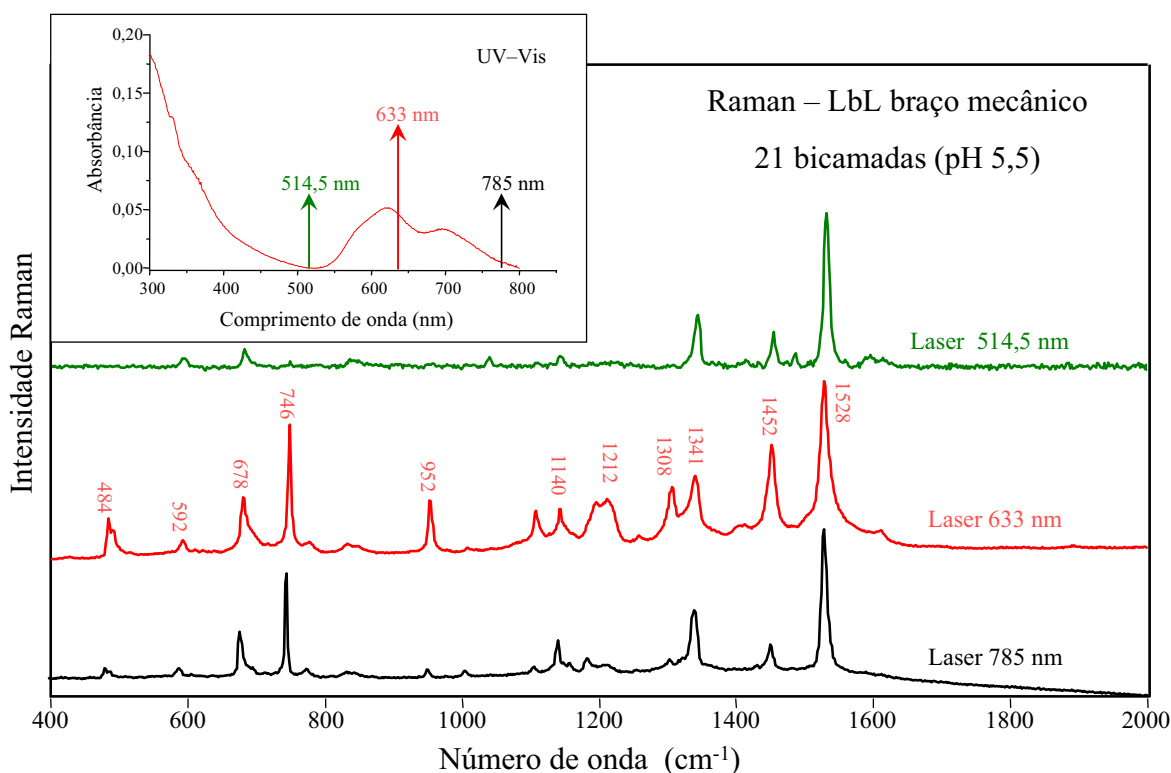


Figura 16 – Espectros de espalhamento Raman para os lasers de 514,5; 633 e 785 nm do filme LbL de 21 bicamadas de PAH/CuTsPc fabricado sobre ouro utilizando o braço mecânico em pH 5,5. *Inset*: espectro de absorção na região do UV-Vis para o filme LbL de PAH/CuTsPc com 21 bicamadas crescido mecanicamente em pH 5,5.

Observando os espectros Raman da Figura 16 é possível observar que não houve alteração na posição das bandas para os diferentes lasers, porém foram encontradas diferenças em relação às intensidades relativas. Isto se deve ao fato de que para o laser 633 nm está se fazendo Raman ressonante, uma vez que este laser está no intervalo de absorção eletrônica do material (*inset* da Figura 16), o que aumenta a seção de choque para o espalhamento inelástico da luz [LASERNA 1996]. Já no caso do laser em 514,5 nm, o qual não é absorvido pelos filmes de PAH/CuTsPc, tem-se o espalhamento Raman convencional e para o laser em 785 nm, o qual está no final da banda de absorção eletrônica do filme, tem-se o chamado espalhamento Raman pré-ressonante.

Porém, no caso do espalhamento Raman ressonante (ou pré-ressonante), as bandas Raman que têm suas intensidades aumentadas referem-se aos modos vibracionais entre os átomos que compõem os grupos responsáveis pela absorção eletrônica da CuTsPc, ou seja, tal intensificação é seletiva [LASERNA 1996].

Tabela I: atribuições das bandas dos espectros de espalhamento Raman para diferentes lasers dos filmes LbL de PAH/CuTsPc.

Laser (633nm) (cm⁻¹)	Laser (785nm) (cm⁻¹)	Laser (514,5nm) (cm⁻¹)	Atribuições
484	484		(deformação anel pirrol) ^{1,4,5} ; (deformação anel) ³
592	592		(vibração macrociclo) ² ; (benzeno radial) ^{3,4}
678	678	678	(respiração macrociclo) ^{1,3,4,5} ; (vibração macrociclo) ²
746	746		(vibração macrociclo) ² ; (estiramento anel) ³ ; (anel Pc) ⁴ ; (C – H wag) ⁵
952			(respiração benzeno) ² ; (estiramento isoindol) ⁵
1140	1140		(pirrol) ^{1,4,5} ; (estiramento pirrol) ³
1212			(deformação angular C – H) ^{1,3,4,5} ; (estiramento SO ₃ ⁻) ²
1308			(deformação angular C – H) ^{1,3,4,5}
1341	1341	1341	(estiramento isoindol) ³ ; (estiramento pirrol) ^{4,5}
1452	1452	1452	(estiramento isoindol) ^{1,2,3,4,5}
1528	1528	1528	(C = N estiramento pirrol) ^{1,2,5} ; (estiramento isoindol) ⁴

[GAFFO 2002A]¹; [ZUCOLOTTO 2003]²; [SAJA 2003]³;
[GAFFO 2002B]⁴; [GAFFO 2004]⁵

3.3.2. Crescimento manual *versus* braço mecânico

A morfologia do filme LbL crescido manual e mecanicamente sobre diferentes substratos (Figuras 17 e 18 no ouro e Figuras 19 no quartzo) foi investigada. Na Figura 17(A) está o espectro Raman (785 nm) do filme LbL de 21 bicamadas de PAH/CuTsPc

fabricado manualmente sobre um substrato de ouro em pH 5,5. Na Figura 17(B) é apresentada a imagem óptica do filme obtida com objetiva de 50X à qual é sobreposta a distribuição em duas dimensões da intensidade da banda de 1528 cm^{-1} com linha de base, ou seja, a área da banda em 1528 cm^{-1} , a partir da obtenção de espectros Raman a cada $2\text{ }\mu\text{m}$. A distribuição em três dimensões da intensidade da banda 1528 cm^{-1} ao longo da área destacada em 17(B) é mostrado na Figura 17(C). Esta distribuição foi obtida ao longo de uma área de $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$, sendo a cor branca indicativa de maiores intensidades. Foi encontrada uma variação de 14% entre a maior intensidade da banda (pontos brancos) e a menor intensidade (pontos pretos). A Figura 18 apresenta os mesmos resultados apresentados na Figura 17, porém para o filme LbL de 21 bicamadas crescido mecanicamente sobre ouro em pH 5,5. Neste caso, a variação entre a maior e a menor intensidade da banda (pontos brancos e pretos, respectivamente) foi de 55%. Isto mostra que, apesar da imagem óptica sugerir que ambos os filmes não sejam homogêneos, o filme crescido mecanicamente é ainda menos homogêneo.

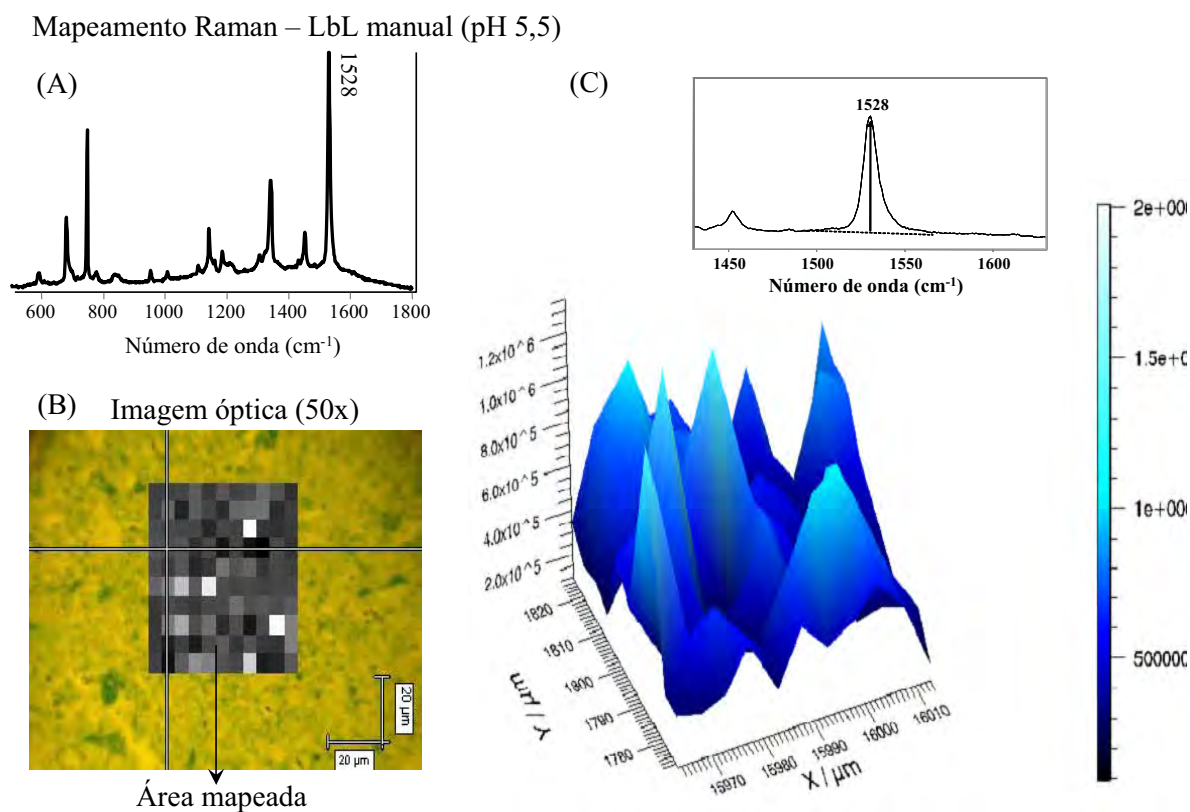


Figura 17 – (A) Espectro de espalhamento Raman (785 nm) do filme LbL de PAH/CuTsPc (21 bicamadas) fabricado manualmente em pH 5,5; (B) imagem óptica para o filme com a distribuição 2D da intensidade da banda 1528 cm^{-1} ao longo da área destacada; (C) distribuição em 3D da intensidade da banda 1528 cm^{-1} ao longo da área destacada em (B).

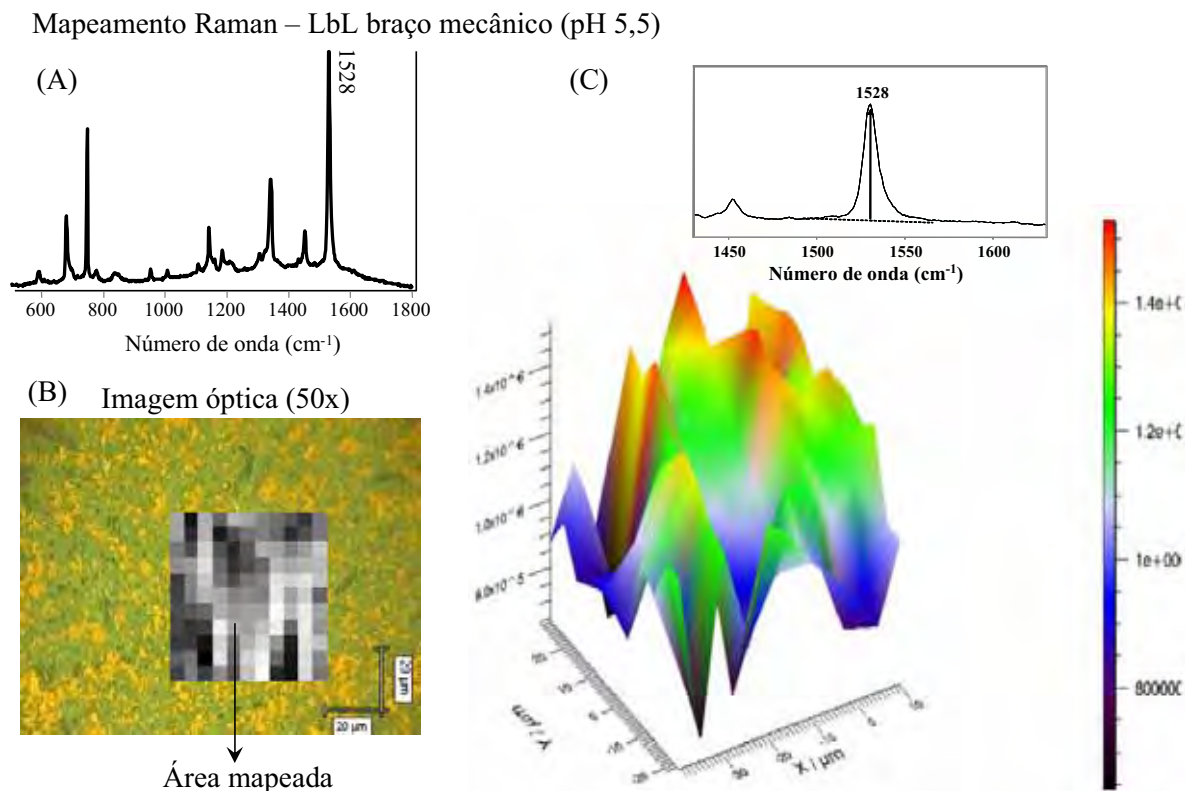


Figura 18 – (A) Espectro de espalhamento Raman (785 nm) do filme LbL de PAH/CuTsPc (21 bicamadas) fabricado utilizando o braço mecânico em pH 5,5; (B) imagem óptica para o filme com a distribuição 2D da intensidade da banda 1528 cm^{-1} ao longo da área destacada; (C) distribuição em 3D da intensidade da banda 1528 cm^{-1} ao longo da área destacada em (B).

A Figura 19 mostra a imagem óptica e o mapeamento Raman de linha (100 μm , passo 1 μm) com laser em 633 nm para filmes de PAH/CuTsPc crescidos sobre quartzo, manual (19(A)) e mecanicamente (19(B)), e em pH 5,5. Neste caso, diferentemente do que foi observado para os filmes crescidos sobre ouro, observa-se que os filmes crescidos sobre quartzo apresentam-se mais homogêneos. Tal dependência era de se esperar, uma vez que as interações entre o filme e o substrato são determinantes, principalmente, para a adsorção das primeiras camadas, daí o processo de hidrofilição realizado para os diferentes substratos utilizados neste trabalho, como quartzo, ouro e prata, descrito no capítulo II seção 2.1. Porém, como mostra a variação da intensidade do sinal Raman ao longo de diferentes pontos dos filmes sobre quartzo, ainda há uma

não homogeneidade na distribuição da CuTsPc, seja para o filme LbL crescido manual ou mecanicamente. Os filmes crescidos manualmente apresentam agregados maiores em termos de “diâmetro médio”, porém em menor quantidade que para os filmes crescidos mecanicamente. As linhas mapeadas e sobrepostas às imagens ópticas na Figura 19 referem-se às intensidades da banda em 1528 cm^{-1} com linha de base (área da banda em 1528 cm^{-1}) e a diferença entre os pontos mais e menos intensos estão em torno de 25 % para o filme crescido manual e 12 % para o filme crescido mecanicamente. Esta diferença é consistente com os agregados nos filmes crescidos manualmente serem maiores em diâmetro e estarem distribuídos de forma menos uniforme que nos filmes crescidos mecanicamente

Mapeamento Raman de linha – LbL (A) manual (B) braço mecânico (pH 5,5)

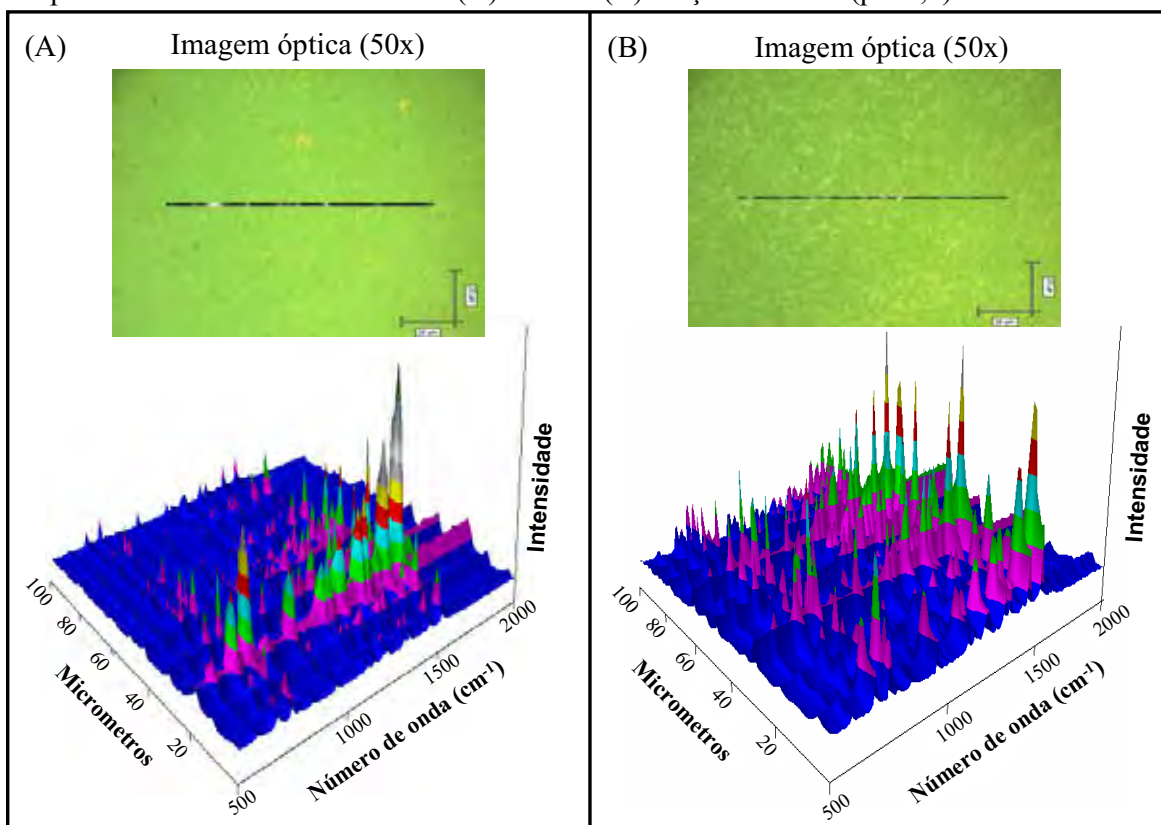


Figura 19 – Mapeamento Raman (laser 633 nm) de linha ($100\ \mu\text{m}$, passo $1\ \mu\text{m}$) para filmes de PAH/CuTsPc crescidos sobre quartzo: (A) manual e (B) mecanicamente, ambos em pH 5,5.

3.3.3. Efeito do pH da solução

Utilizando os filmes LbL de 21 bicamadas de PAH/CuTsPc fabricados utilizando o braço mecânico sobre o substrato de quartzo em diferentes pHs, foi realizado o mapeamento Raman de linha. Na Figura 20(A) é mostrada a imagem óptica obtida com objetiva de 50X do filme LbL de pH 2,5 à qual é superposta a distribuição da intensidade da banda de 1528 cm^{-1} com linha de base (área da banda em 1528 cm^{-1}) obtida a partir de espectros Raman coletados a cada $1\text{ }\mu\text{m}$ ao longo de uma linha de $100\text{ }\mu\text{m}$ onde os pontos mais claros indicam maiores intensidades. Os 101 espectros obtidos ao longo da linha em destaque na Figura 20(A) são mostrados na Figura 20(C). A Figura 20(B) mostra em três dimensões a superfície do filme da região que está em destaque na imagem óptica da Figura 20(A). As Figuras 21 e 22 apresentam os mesmos resultados apresentados na Figura 20, porém para o filme LbL de 21 bicamadas crescidos mecanicamente sobre quartzo nos pHs 5,5 e 8,5, respectivamente.

Mapeamento Raman de linha – LbL braço mecânico (pH 2,5)

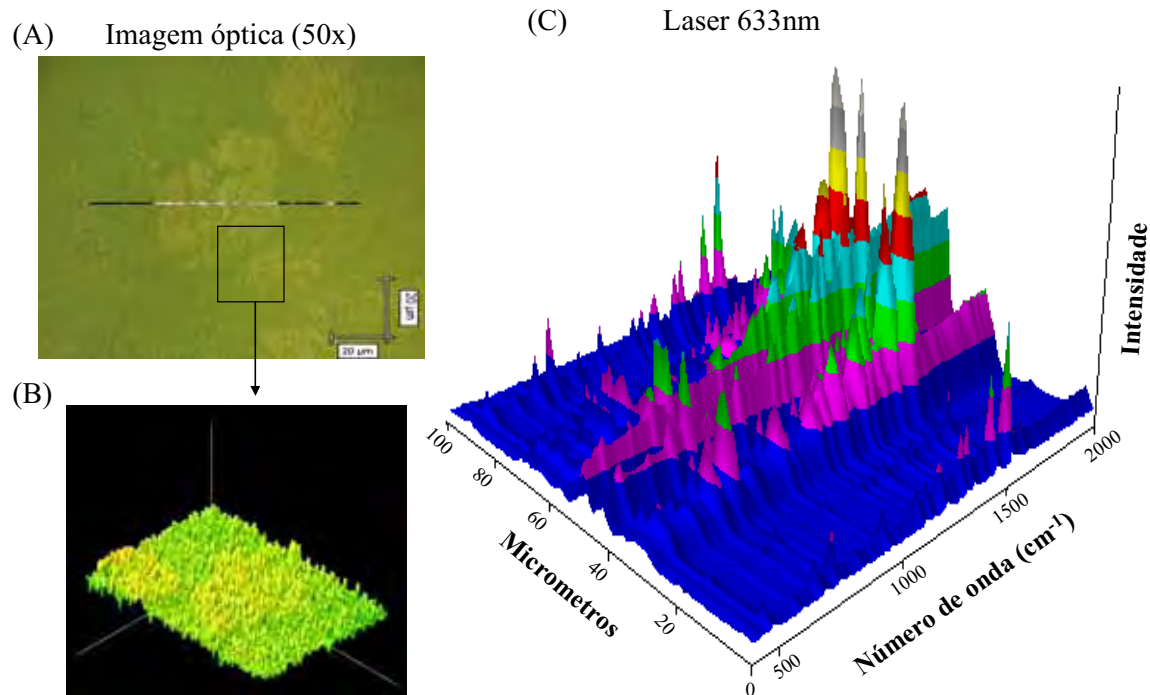


Figura 20 – (A) Imagem óptica para o filme LbL (pH 2,5) com a distribuição 2D da intensidade da banda em 1528 cm^{-1} ao longo da linha destacada (imagem Raman); (B) imagem óptica em 3D da superfície do filme; (C) imagem Raman em 3D mostrando os espectros obtidos ao longo da linha destacada em (A).

Mapeamento Raman de linha – LbL braço mecânico (pH 5,5)

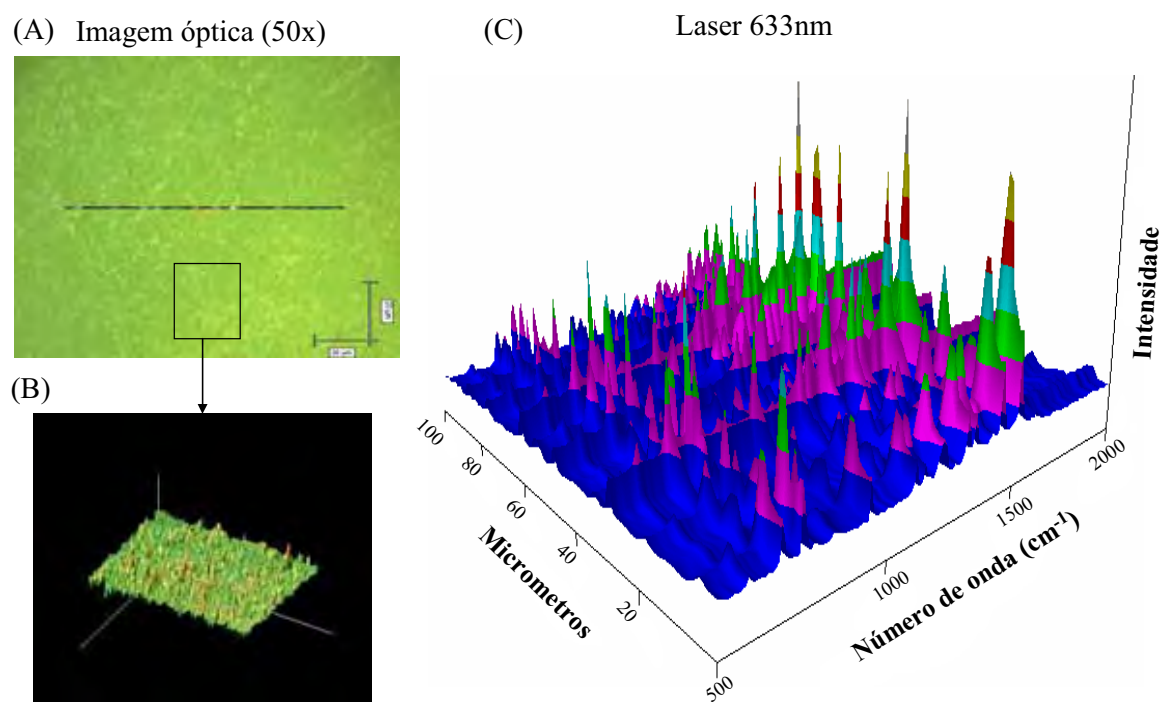


Figura 21 – (A) Imagem óptica para o filme LbL (pH 5,5) com a distribuição 2D da intensidade da banda em 1528 cm^{-1} ao longo da linha destacada (imagem Raman); (B) imagem óptica em 3D da superfície do filme; (C) imagem Raman em 3D mostrando os espectros obtidos ao longo da linha destacada em (A).

Mapeamento Raman de linha – LbL braço mecânico (pH 8,5)

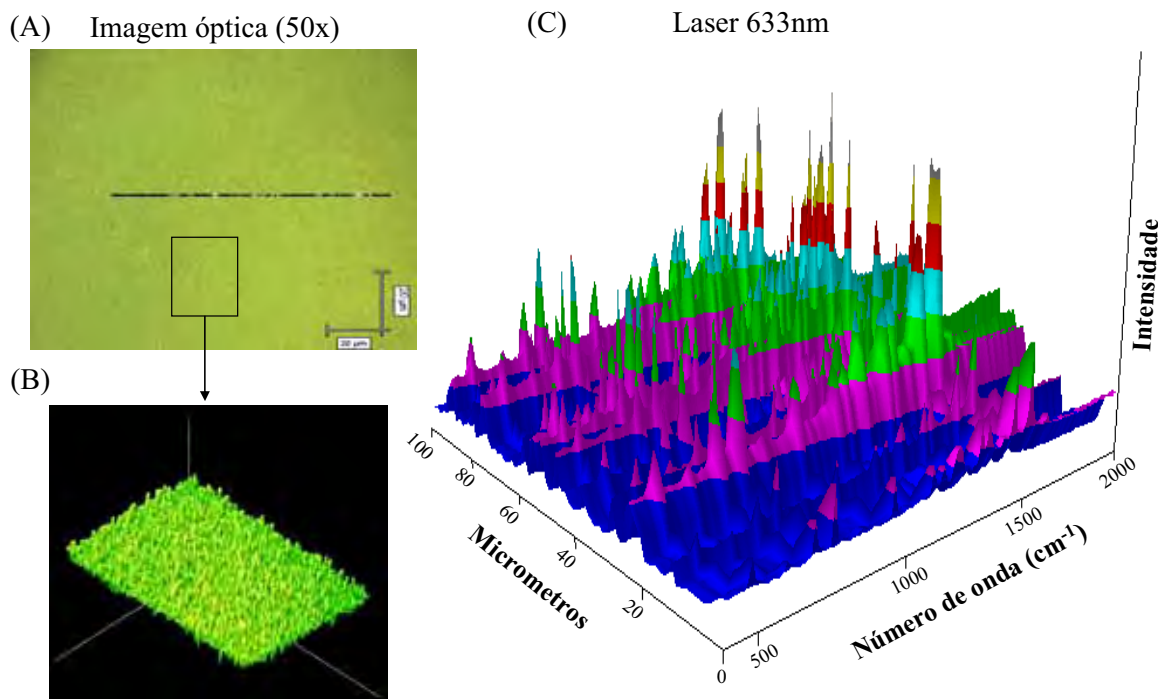


Figura 22 – (A) Imagem óptica para o filme LbL (pH 8,5) com a distribuição 2D da intensidade da banda em 1528 cm^{-1} ao longo da linha destacada (imagem Raman); (B) imagem óptica em 3D da superfície do filme; (C) imagem Raman em 3D mostrando os espectros obtidos ao longo da linha destacada em (A).

As imagens ópticas das Figuras 20 a 22 mostram que os filmes tornam-se mais homogênea com o aumento do pH. Agregados maiores de CuTsPc são observados em pH 2,5, os quais diminuem em pH 5,5 e praticamente inexistem em pH 8,5. A constatação de que são agregados de CuTsPc é obtida por espalhamento micro-Raman. Tal comportamento poderia ser atribuído à presença de agregados maiores de CuTsPc nas soluções de pH mais baixo e a conseqüente transferência destes agregados para os filmes LbL. Porém, nenhuma diferença é observada nos espectros de absorção na região do UV-Vis da CuTsPc em solução (*inset* da Figura 23) de pHs 2,5; 5,5 e 8,5. Em relação ao equilíbrio dímeros/monômeros para os diferentes pHs, tanto as soluções quanto os filmes LbL apresentaram um domínio de dímeros em relação a monômeros, sendo tal domínio mais acentuado no caso das soluções (Figura 23) a exemplo do que já

foi discutido na seção 3.2.1 para pH 5,5. Por outro lado, como o pKa do PAH é em torno de 8,0 a 9,0 [CHOI 2005] pode-se especular que o PAH desempenhe um papel preponderante na presença ou não de agregados de CuTsPc nos filmes LbL. Em pH 2,5 o PAH estará bastante protonado e, portanto, com as cadeias menos enoveladas que em pH 8,5 por conta da repulsão eletrostática entre os grupos NH_3^+ e, conseqüentemente, disponibilizando mais sítios ativos para a interação com a CuTsPc. Logo, poderia se esperar que filmes mais homogêneos fossem obtidos em pHs mais baixos com as moléculas de CuTsPc mais uniformemente distribuídas sobre a camada de PAH. Porém, o contrário foi observado para os filmes de PAH/CuTsPc. Uma explicação para isto pode estar no fato de que as interações eletrostáticas não desempenham para este sistema o papel preponderante imaginado inicialmente.

Neste sentido, medidas de FTIR, a serem discutidas em detalhes na seção 3.4, revelaram diferenças significativas entre o filme LbL e o filme *cast* obtido a partir da mistura em solução aquosa do PAH e da CuTsPc. Além disso, filmes LbL de quitosana/carboximetil celulose mostraram um crescimento ótimo em condições de pH que não privilegiam os estados mais carregados de ambos os materiais [CARVALHO 2008], o que em tese deveria favorecer o crescimento se este fosse governado por interações eletrostáticas. No recente trabalho publicado por Bertoncello e colaboradores [BERTONCELLO 2008], os autores discutem a fabricação de filmes LbL alternando CuTsPc em diferentes pHs: pH2/pH10, pH3/pH9 e pH4/pH8. A estabilidade da CuTsPc em pHs entre 2 e 11 é demonstrada, assim como a presença de agregados na solução, a transferência destes agregados para os filmes LbL e que a solução de lavagem em água ultrapura ou em solução básica não altera o mecanismo de automontagem. Porém, o resultado mais interessante é a demonstração de que as interações π - π é que governam o

crescimento do filme LbL de CuTsPc/CuTsPc, cabendo às interações eletrostáticas (repulsão entre os grupos SO_3^- neste caso) um papel secundário.

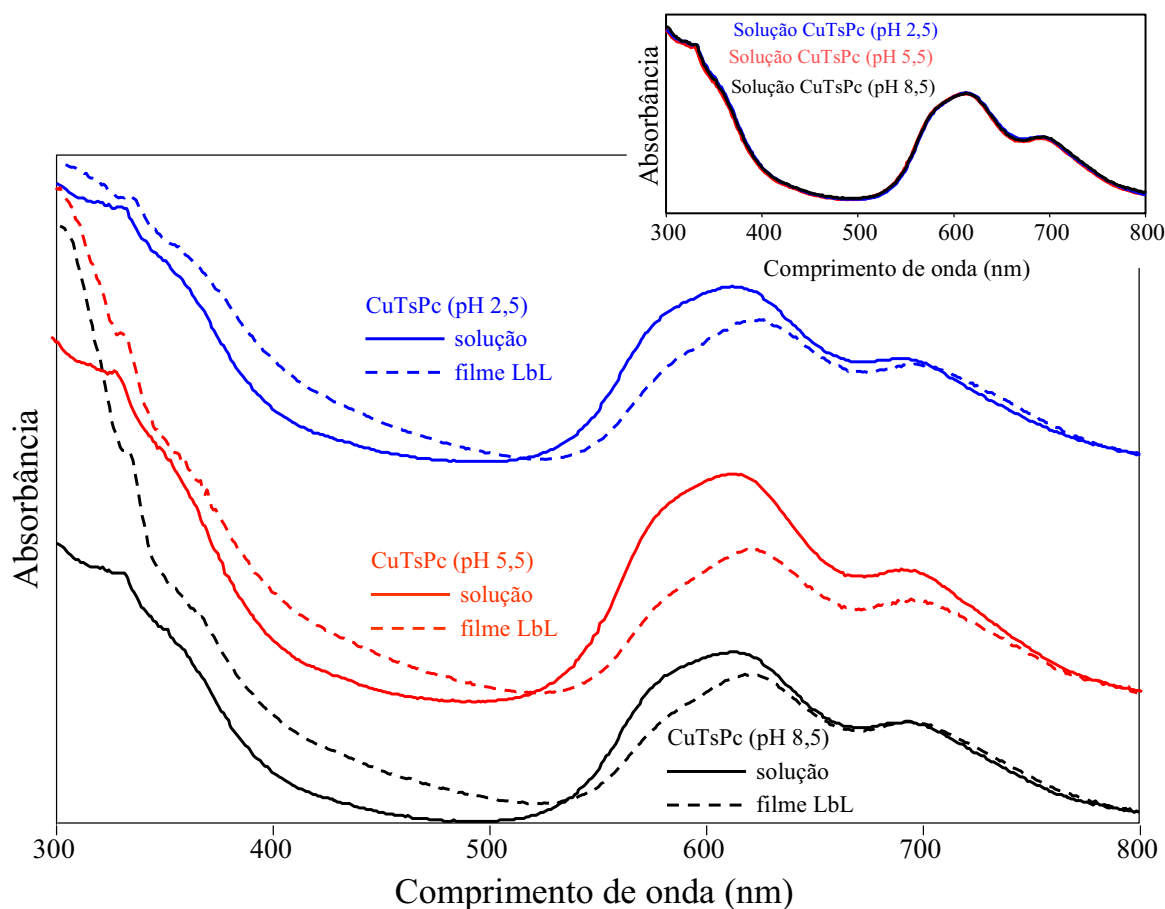


Figura 23 – Espectro de absorção na região do UV-Vis da CuTsPc em solução e de filmes LbL de PAH/CuTsPc crescidos mecanicamente para os pHs 2,5; 5,5 e 8,5. *Inset*: sobreposição dos espectros de absorção na região do UV-Vis da solução CuTsPc para os pHs 2,5; 5,5 e 8,5.

Apesar de toda a discussão anterior baseada na microscopia óptica relacionando a morfologia dos filmes e os valores de pH das soluções, as imagens Raman (mapeamentos de linha) das Figuras 20 a 22 parecem indicar que a distribuição de material ao longo do volume do filme LbL não segue o padrão observado para a superfície nas imagens ópticas. O termo volume é utilizado no caso dos resultados de Raman pois o laser é capaz de atravessar todo o filme LbL, apesar do foco estar na superfície. No caso das imagens Raman, a distribuição de intensidade das bandas é não

homogênea independentemente do pH. Esta aparente contradição pode ser esclarecida observando de forma mais detalhada a variação de intensidade dos espectros Raman ao longo das linhas de 100 μm para cada um dos filmes LbL obtidos nos diferentes pHs (Figuras 20(C), 21(C) e 22(C)). Para maiores valores de pH observa-se uma maior quantidade de picos intensos ao longo dos 100 μm , revelando a presença de agregados de CuTsPc cada vez menores, o que é consistente com os resultados de microscopia óptica. No caso do pH 2,5 os picos intensos se concentram em determinadas regiões da linha, seguindo os agregados observados na imagem óptica (Figura 20).

3.4. Organização molecular nos filmes LbL de PAH/CuTsPc

O estudo dos filmes utilizando espectroscopia de absorção na região do IV foi realizado para se investigar as interações entre os materiais que compõem os filmes LbL e determinar-se a organização molecular no filme, se houver. Para realizar as medidas de absorção na região do IV foram fabricados inicialmente filmes *cast* sobre o substrato de ZnSe e também foram preparadas pastilhas de KBr com a CuTsPc. Na Figura 24 são apresentados os espectros de absorção na região do IV no modo transmissão para a CuTsPc em pastilha de KBr e na forma de filme *cast*. A Tabela II apresenta as principais bandas de absorção IV para a CuTsPc em pastilha de KBr.

Tabela II: atribuições das principais bandas do espectro de absorção na região do IV no modo transmissão para CuTsPc em pastilha de KBr.

Pastilha KBr CuTsPc (cm ⁻¹)	Atribuições
1505	(estiramento CNC) ^{1,2,7} ; (estiramento C=C) ⁷ ; (deformação benzeno) ^{6,7}
1460	(estiramento C - N) ¹ ; (deformação benzeno) ^{6,7}
1420	(deformação no plano C - H) ^{1,7} ; (estiramento C - N) ^{2,7} ; (estiramento isoindol) ⁶
1380	(estiramento C - N) ^{2,7}
1331	(estiramento C - C) ^{1,7} ; (estiramento C - N) ^{2,7} ; (estiramento pirrol) ^{4,5,6}
1285	(estiramento SO ₃ ⁻) ² ; (deformação benzeno) ^{6,7} ; (deformação angular no plano C - H) ^{4,5}
1190	(estiramento SO ₃ ⁻) ³
1164	(deformação angular no plano C - H) ^{1,4,5,6,7}
1119	(estiramento SO ₃ ⁻) ^{3,7} ; (deformação angular no plano C - H) ^{1,2,4,5,6,7}
1090	(deformação angular no plano C - H) ^{1,6,7}
1033	(estiramento SO ₃ ⁻) ²
866	(deformação angular fora do plano C - H) ^{2,7}
826	(deformação angular fora do plano C - H) ^{2,7}
768	(respiração anel) ³ ; (respiração benzeno) ^{4,7} ; (C - H wagging) ^{5,6}
753	δ _{as} (C N C) ¹ ; (anel Pc) ⁴ ; (deformação benzeno) ^{6,7} ; (deformação angular fora do plano C - H) ^{2,7}
722	(C - H wagging) ^{2,4,5,6,7}
683	(deformação angular fora do plano C - H) ^{2,7}
570	(deformação angular fora do plano C - H) ^{2,7}

[DAOCONG 2005]¹; [BERTONCELLO 2008]²; [ZUCOLOTTO 2003]³;
[GAFFO 2002B]⁴; [GAFFO 2004]⁵; [AROCA 1995]⁶, [LIN-VIEN 1991]⁷

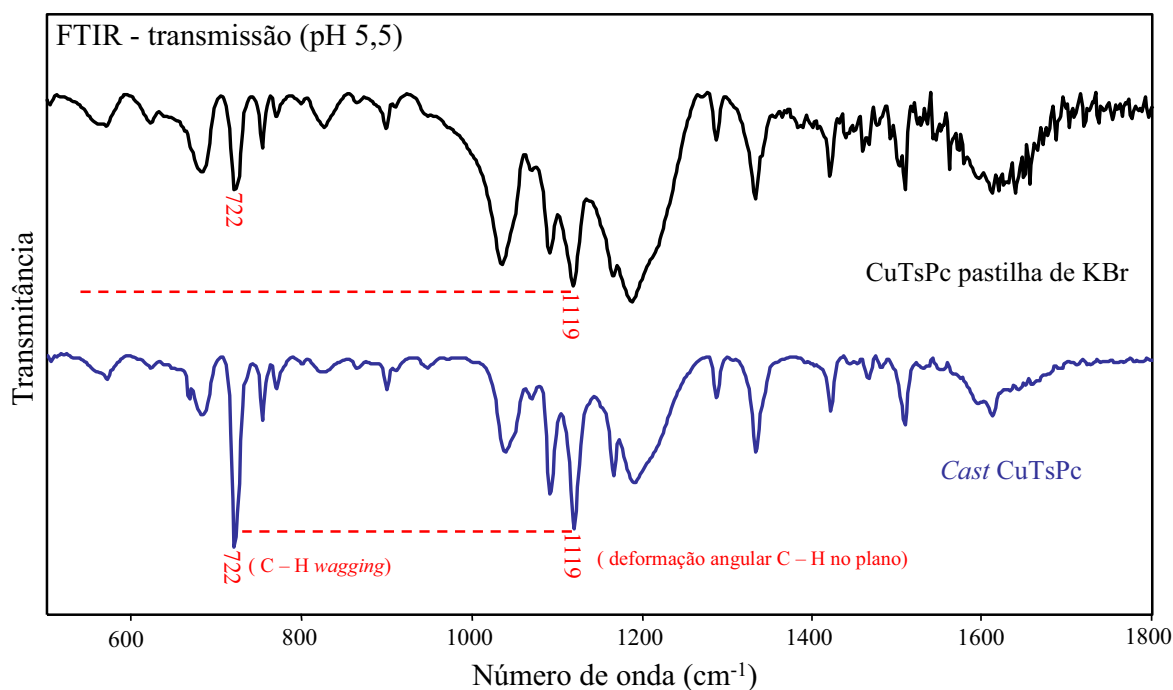


Figura 24 – Espectros de absorção na região do IV no modo transmissão para CuTsPc em pastilha de KBr e filme *cast*.

A Figura 24 mostra que, apesar da análise da CuTsPc em sistemas distintos, ou seja, em pastilha de KBr e em filme *cast*, não há deslocamentos em número de onda para as bandas no espectro de absorção na região do IV para ambos, porém, há uma mudança bastante significativa na intensidade relativa das bandas (perfil do espectro). A intensidade relativa se refere à intensidade de uma determinada banda em relação à outra banda presente no mesmo espectro (geralmente em relação à banda mais intensa). Tal comparação não precisa ser quantificada a partir de uma escala absoluta de valores, mas sim em termos percentuais tomando-se como 100% a banda mais intensa do espectro em análise. A diferença nos espectros da Figura 24 pode estar relacionada à diferença de organização molecular assumida pela CuTsPc no filme *cast* e na pastilha (organização aleatória), conforme discutido em detalhe mais a frente.

Foram também fabricados filmes LbL de 21 bicamadas de PAH/CuTsPc sobre ZnSe para medidas de absorção na região do IV no modo transmissão e de 42 bicamadas sobre substrato de vidro recoberto com ouro (espelho) para medidas no

modo reflexão, cujos espectros são dados na Figura 25. Estes filmes foram produzidos manualmente e em pH 5,5. A Figura 25 apresenta também o espectro do filme *cast* (PAH+CuTsPc), o qual é fabricado a partir da solução aquosa contendo a mistura dos dois materiais.

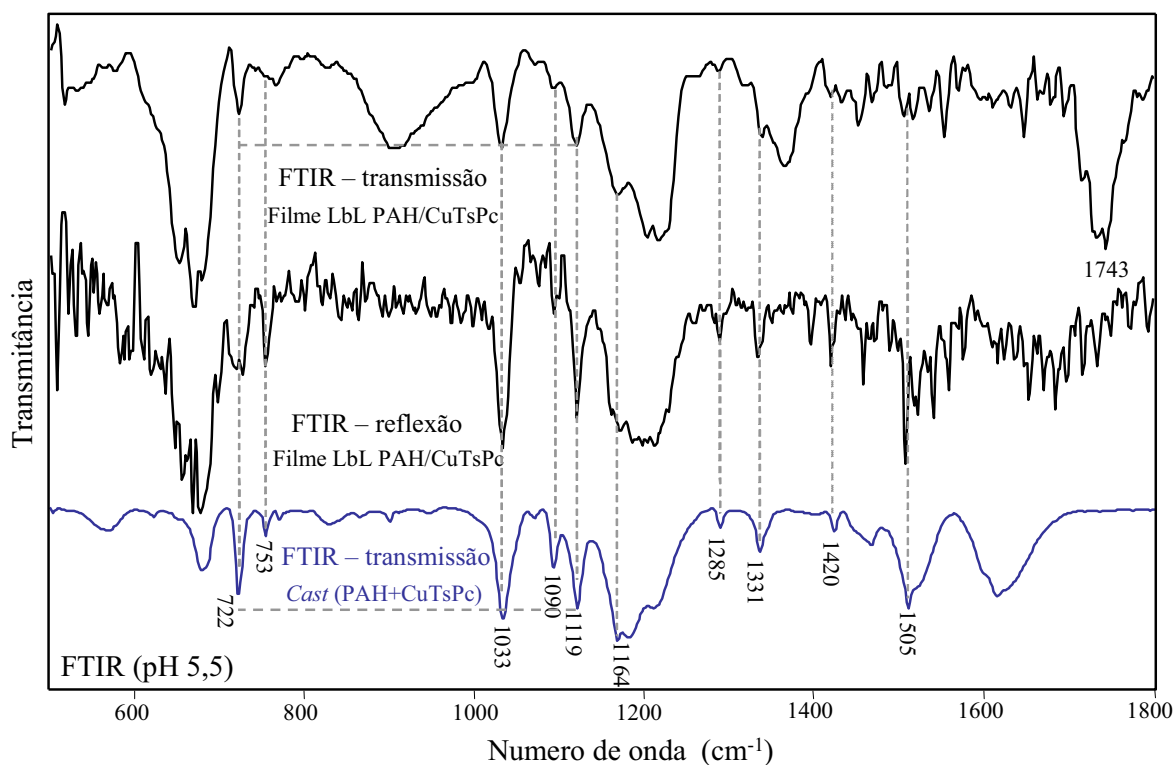


Figura 25 – Espectros de absorção na região do IV nos modos transmissão e reflexão para filmes LbL de PAH/CuTsPc crescidos manualmente em pH 5,5 e no modo transmissão para o filme *cast* de (PAH+CuTsPc).

Em relação à Figura 25, duas observações são feitas: i) comparando-se os espectros dos filmes LbL, observa-se uma variação na intensidade relativa das bandas, ou seja, no perfil dos espectros nos modos transmissão e reflexão; ii) comparando-se os espectros dos filmes LbL e *cast* no modo transmissão, observa-se que ambos são bastante distintos, não apenas em termos de intensidade relativa das bandas como também na própria existência de bandas para um espectro, mas não para o outro. As diferenças observadas em (i) sugerem que o filme LbL apresenta organização molecular. No caso de filmes LbL CuTsPc/CuTsPc [BERTONCELLO, 2008] a

organização molecular do filme foi determinada via espectroscopia de absorção no IV no modo transmissão comparando-se espectros de filmes LbL e pastilha de KBr e aplicando-se as regras de seleção de superfície (capítulo I, seção 1.3.) à variação da intensidade relativa das bandas em 726 e 1120 cm^{-1} , atribuídas à deformação angular C-H fora do plano (C – H wagging) e no plano, respectivamente. Isto permitiu concluir que as moléculas de CuTsPc estão posicionadas com os anéis macrocíclicos preferencialmente perpendiculares à superfície do substrato, uma vez que a intensidade relativa das bandas em 726 e 1120 cm^{-1} se equivalem para a CuTsPc em pastilha de KBr enquanto no filme LbL a banda em 726 cm^{-1} prevalece em relação à banda em 1120 cm^{-1} . No caso dos filmes LbL de PAH/CuTsPc, a diferença na intensidade relativa das bandas em 722 (C – H wagging) e 1119 cm^{-1} (deformação angular C – H no plano) não se altera significativamente comparando-se os espectros nos modos transmissão e reflexão (linhas tracejadas na horizontal – Figura 25). Isto sugere que a CuTsPc possa estar posicionada preferencialmente nos filmes LbL com o anel macrocíclico a 45° em relação ao substrato. Tal organização já parece estar presente também no próprio filme *cast* de CuTsPc conforme indica a equivalência entre as bandas em 722 e 1119 cm^{-1} no espectro de transmissão da Figura 24 (linhas tracejadas na horizontal), equivalência esta que não se observa para o espectro de transmissão da CuTsPc em pastilha de KBr (Figura 24).

Em relação às diferenças destacadas em (ii), estas são mais bem evidenciadas na Figura 26, a qual mostra os espectros de absorção na região do IV no modo transmissão para os filmes LbL de 21 bicamadas de PAH/CuTsPc e *cast* de PAH, CuTsPc e (PAH+CuTsPc). Nesta Figura 26, as bandas cuja intensidade relativa varia de forma bastante significativa de um espectro para outro, são destacadas com linha tracejada. Tais diferenças revelam que, apesar de se tratar dos mesmos materiais (PAH e CuTsPc),

interações que ocorrem durante a formação dos filmes LbL não ocorrem quando tais materiais estão presentes na mesma solução aquosa e vice-versa.

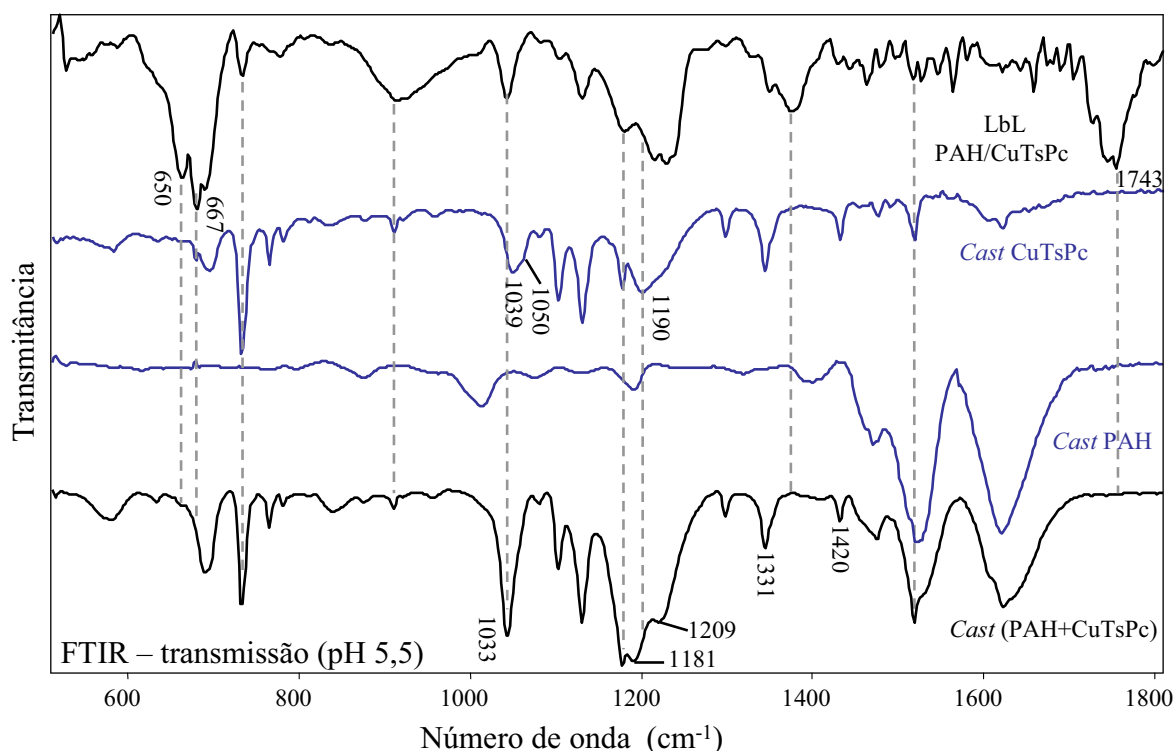


Figura 26 – Espectros de absorção na região do IV no modo transmissão para os filmes LbL de 21 bicamadas de PAH/CuTsPc crescido manualmente em pH 5,5 e *cast* de CuTsPc, PAH e (PAH+CuTsPc).

Pode-se observar que as bandas presentes no espectro do filme *cast* (PAH+CuTsPc) parecem ser uma composição das bandas presentes nos espectros dos filmes *cast* de PAH e CuTsPc, revelando uma interação apenas moderada entre as moléculas de CuTsPc e PAH neste filme. Podem ser observadas mudanças nas bandas do filme *cast* da CuTsPc em 1190 e 1039 cm^{-1} , esta última com um ombro em 1050 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento do grupo SO_3^- , em relação ao filme *cast* (PAH+CuTsPc). A banda em 1190 cm^{-1} apresenta um *splitting* para 1181 e 1209 cm^{-1} no filme *cast* (PAH+CuTsPc) enquanto as bandas em 1039 e 1050 cm^{-1} deslocam-se para 1033 cm^{-1} . Estas bandas presentes no espectro do filme *cast* (PAH+CuTsPc), além de deslocadas em número de ondas, sofrem um aumento na intensidade relativa. Tais alterações são

atribuídas às interações eletrostáticas entre os grupos SO_3^- da CuTsPc e NH_3^+ do PAH. Comportamento semelhante foi observado em [ZUCOLOTTO 2005] para filmes de PAH e FeTsPc.

No caso dos filmes LbL de PAH/CuTsPc, deslocamentos em número de ondas também foram observados para as banda referentes ao grupo SO_3^- . Porém, para os filmes LbL destaca-se o domínio da banda em 1743 cm^{-1} , atribuída ao estiramento axial do metal e para as bandas em 650 e 667 cm^{-1} atribuídas às vibrações do anel macrociclo. Tais mudanças, a exemplo do que fora proposto em [ZUCOLOTTO 2005], podem estar relacionadas a interações não usuais entre o metal central da ftalocianina e grupos NH_2 do PAH. Mudanças no estiramento dos grupos pirrol em 1331 cm^{-1} e isoindol em 1420 cm^{-1} sugerem perturbações na nuvem eletrônica em torno do centro metálico, o que corrobora com a interação $\text{Cu}\cdots\text{NH}_2$ sugerida acima.

Esta interação envolvendo o centro metálico da CuTsPc e os grupos NH_2 do PAH pode estar na origem da formação dos agregados observados via microscopia óptica para os diferentes pHs nos filmes LbL. No caso do pH 8,5, o PAH está parcialmente protonado, uma vez que seu pK_a é cerca de [CHOI 2005], disponibilizando uma quantidade muito maior de sítios ativos para a interação $\text{Cu}\cdots\text{NH}_2$ quando comparado com o pH 2,5. Isto possibilita uma distribuição homogênea dos agregados de CuTsPc ao longo da superfície do PAH. No caso do pH 2,5, os agregados de CuTsPc irão se concentrar nos poucos sítios ativos (grupos NH_2) disponíveis no PAH, gerando os agregados “gigantes” observados nas imagens ópticas em escala micrométrica. A Figura 27 ilustra tal situação.

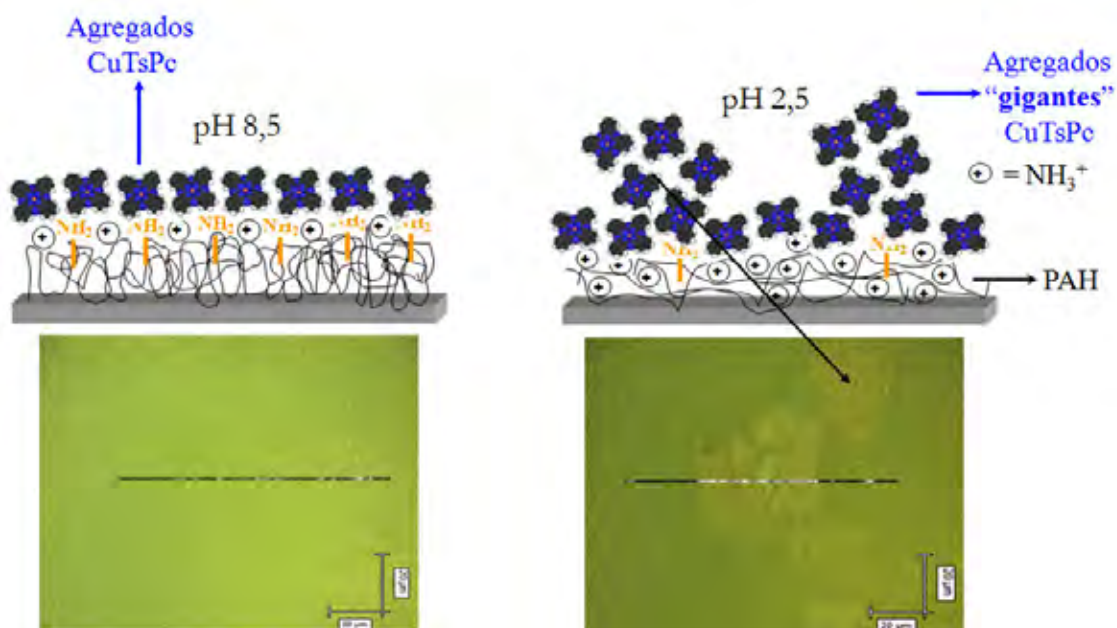


Figura 27 – Representação esquemática da distribuição dos agregados de ftalocianina a partir da interação da CuTsPc e os grupos NH_2 do PAH para valores de pHs em 8,5 e 2,5 e as respectivas imagens ópticas da superfície dos filmes LbL.

3.5. Morfologia em escala nanométrica dos filmes LbL de PAH/CuTsPc

A técnica de AFM foi utilizada nesse trabalho com a finalidade de obter informações em escala nanométrica sobre a topografia dos filmes LbL fabricados manualmente e utilizando o braço mecânico, ambos com 21 bicamadas de PAH/CuTsPc e pH 5,5. Na Figura 28 são apresentadas as imagens topográficas de AFM de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ e a respectiva imagem 3D da superfície do filme fabricado manualmente (A) e fabricado utilizando o braço mecânico (B). Na Figura 29 são mostradas as imagens de AFM para os mesmos filmes, porém de $11\ \mu\text{m} \times 11\ \mu\text{m}$.

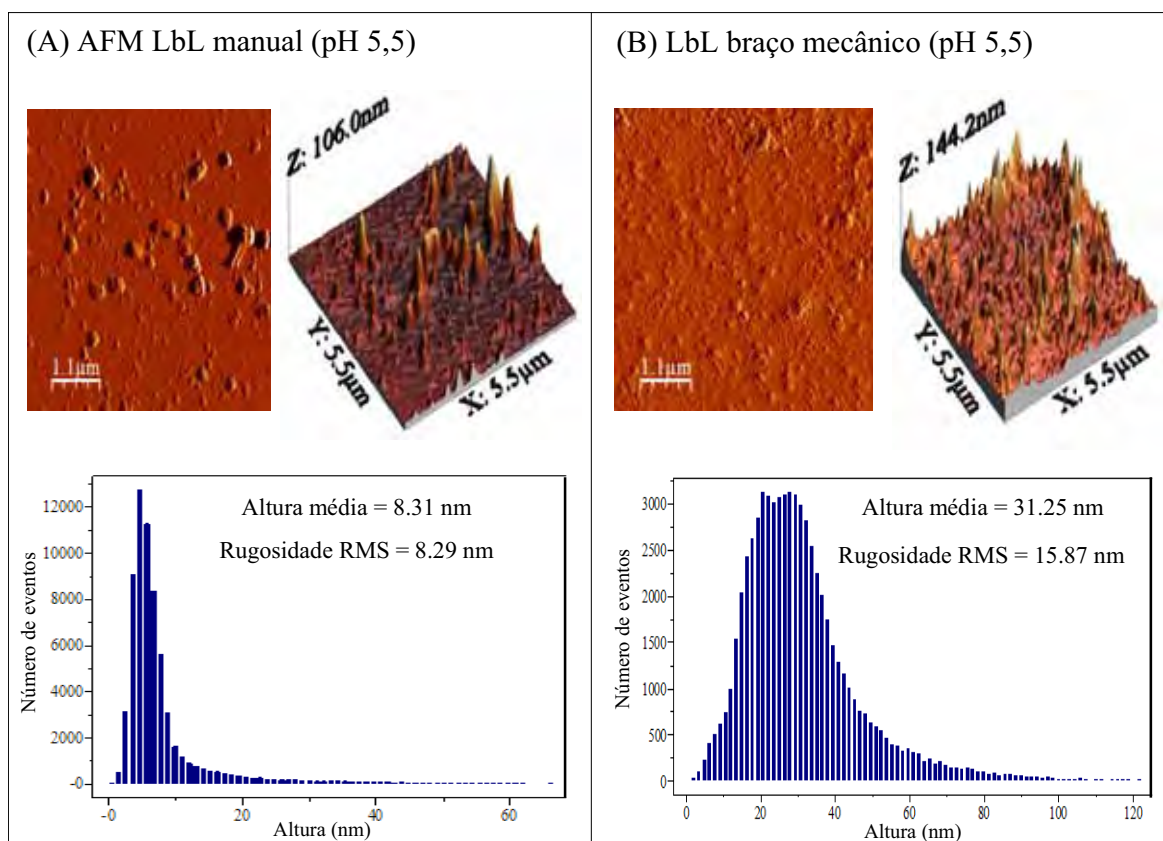


Figura 28 – Imagens de AFM ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$), suas respectivas imagens 3D e histogramas de altura para filmes LbL de PAH/CuTsPc em pH 5,5; (A) manualmente; (B) fabricado utilizando o braço mecânico.

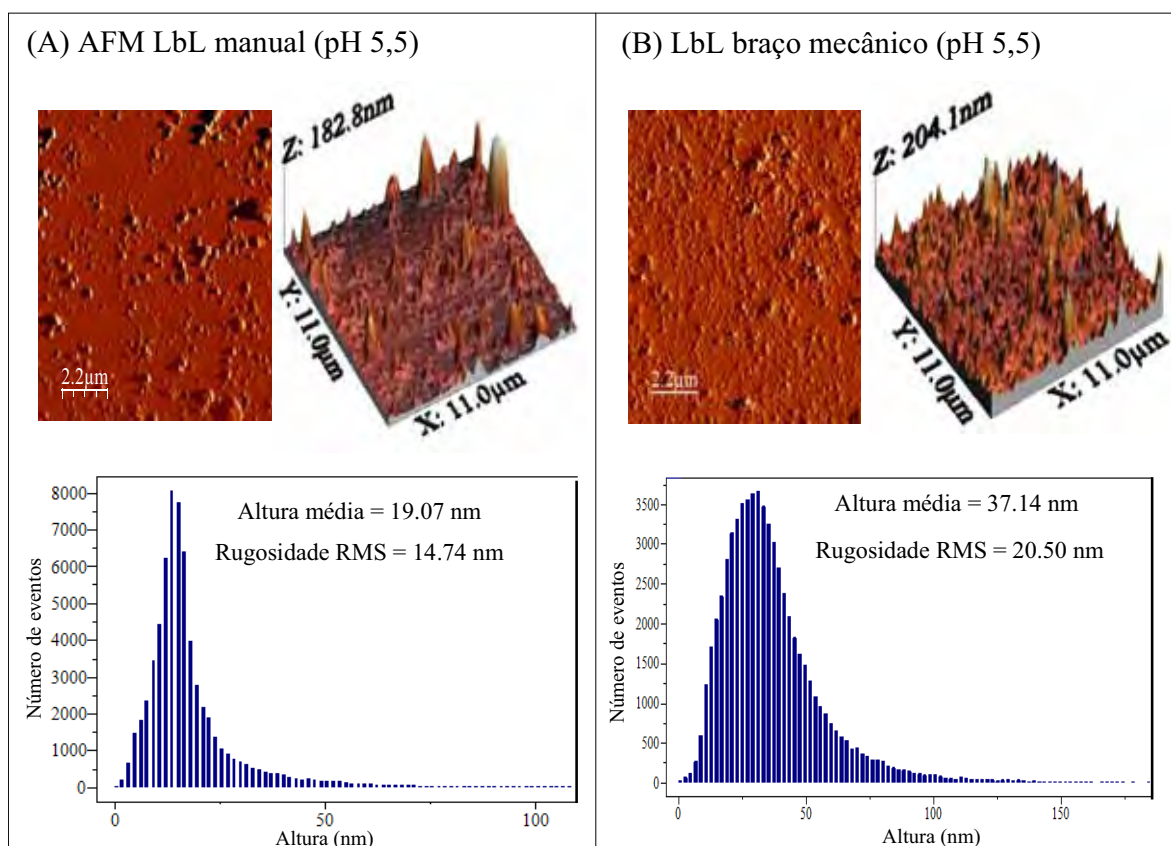


Figura 29 – Imagens de AFM ($11\mu\text{m} \times 11\mu\text{m}$), suas respectivas imagens 3D e histogramas de altura para filmes LbL de PAH/CuTsPc em pH 5,5; (A) manualmente; (B) fabricado utilizando o braço mecânico.

Os resultados de AFM apresentados nas Figuras 28 e 29 foram caracterizados através da rugosidade RMS e altura média (histograma). A rugosidade RMS é dada pelo

desvio padrão a partir da equação $R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (Z_n - \bar{Z})^2}{N-1}}$, onde \bar{Z} é a média dos

valores de altura Z dentro da área determinada, Z_n é a altura do n -ésimo pixel e N é o número de pixels considerados dentro da área determinada, enquanto a altura média é simplesmente a média aritmética dos valores de altura medidos. Comparando as imagens das Figuras 28 e 29 é possível observar que tanto o filme fabricado manual como mecanicamente não são morfologicamente homogêneos em escala nanométrica. Ambos apresentam agregados moleculares de diversos “diâmetros médios” na superfície dos filmes. O filme LbL fabricado manualmente possui agregados maiores

em termos de “diâmetro médio”, porém em menor quantidade com menor distribuição de altura. Além disso, tais filmes possuem menor altura média e menor rugosidade RMS em relação ao filme LbL fabricado mecanicamente. Os valores de altura média e rugosidade RMS se alteram para diferentes áreas, porém o padrão descrito anteriormente se mantém. A presença de agregados maiores em “diâmetro médio” e em menor quantidade em escala nanométrica para os filmes LbL crescidos manualmente é consistente com o observado em escala microscópica via micro-Raman. Os menores valores de rugosidade e altura média para os filmes crescidos manualmente podem estar mais relacionados com o processo de secagem deste filme (fluxo de ar) do que com o fato de ter sido fabricado manualmente.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

A cinética de crescimento para os filmes LbL de PAH/CuTsPc foi realizada utilizando-se a técnica de absorção na região do UV-Vis e revelou que 3 minutos é um tempo adequado para a adsorção de CuTsPc sobre substratos de quartzo hidrofílicos já contendo uma primeira camada de PAH. Este valor foi obtido tanto para o filme crescido manual como mecanicamente, ambos em pH 5,5. O crescimento dos filmes também foi monitorado utilizando-se a técnica de absorção na região do UV-Vis e pode-se observar um crescimento linear da absorbância em função do número de bicamadas depositadas tanto para os filmes fabricados manual como mecanicamente em pH 5,5. Tal linearidade mostra que a mesma quantidade de material é adsorvida sobre o substrato por bicamada depositada, porém, no caso dos filmes crescidos mecanicamente esta quantidade é maior, levando a filmes mais espessos para um mesmo número de bicamadas quando comparados aos filmes crescidos manualmente. Isto se dá porque o tempo de imersão e retirada do substrato na solução é maior para o filme crescido mecanicamente. A análise morfológica em escala nanométrica revelou que os filmes crescidos mecanicamente são mais rugosos que os crescidos manualmente, além de apresentarem uma maior quantidade de agregados, porém, menores em termos de “diâmetro médio”, tanto em escala nano como micrométrica.

O crescimento de filmes LbL mecanicamente para pHs das soluções de PAH e CuTsPc em 2,5; 5,5 e 8,5 foi monitorado via espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Os resultados revelaram que os filmes em pH 2,5 não possuem uma relação linear entre a absorbância e o número de bicamadas. A análise morfológica destes filmes em escala micrométrica via espalhamento micro-Raman mostrou ainda que o filme apresenta maiores agregados moleculares de CuTsPc para menores valores de pH.

Tal efeito justifica a não linearidade observada para o crescimento do filme em pH 2,5, pois diferentes agregados podem ser depositados a cada bicamada, fazendo variar a absorvância de forma não linear. Já os valores de absorvância para um mesmo número de bicamadas variaram de forma aleatória dependendo do pH em que o filme foi crescido. Este comportamento também se deve à presença de maiores agregados para os filmes crescidos em menores pHs.

A utilização da técnica de absorção na região do IV nos modos transmissão e reflexão associada às regras de seleção de superfície permitiram investigar a orientação das moléculas de CuTsPc nos filmes LbL crescidos manualmente em pH 5,5. Foi encontrada uma anisotropia em relação a tal orientação, para a qual o plano do anel macrociclo das moléculas da CuTsPc está inclinado cerca de 45° em relação à superfície do substrato. Além disto, comparando filmes LbL de PAH/CuTsPc e filmes *cast* (PAH+CuTsPc), pode-se inferir que as interações eletrostáticas entre os grupos SO_3^- da CuTsPc e NH_3^+ da PAH são preponderantes no filme *cast* (PAH+CuTsPc), porém desempenham um papel secundário para o crescimento dos filmes LbL de PAH/CuTsPs. Neste último caso, interações entre os grupos NH_2 do PAH e o metal da CuTsPc parecem ser preponderantes.

Referências

- ANTUNES P.A; CONSTANTINO C.J.L, DUFF J; AROCA R; *Applied Spectroscopy* 55 (2001) 1341.
- ANDERSON T.L; KOMPLIN G.C; PIETRO W.J; *J. Phys. Chem* 97 (1993) 6577.
- AROCA R.F; THEDCHANAMOORTHY A; *Chemistry of Materials* 7 (1995) 69.
- AROCA R; “*Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*”, John Wiley & Sons, Toronto, 2006.
- ATKINS P.W; “*Físico-Química*”, LTC, Rio de Janeiro, 1999.
- BATTISTI D; AROCA R; *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 1201.
- BERTONCELLO P; PERUFFO M; *Physicochem. Eng. Aspects* 321 (2008) 106.
- BURGHARD M; FISCHER C.N; SCHMELZER M; ROTH S; HAISCH P; HANACK M; *Synthetic Metals* 67 (1994) 193.
- CLARK L; HAMMOND P.T; *Advanced Materials* (1998) 1515.
- CARVALHO A. J. F; *Sensor made with LbL Films of Chitosan/Carboxymethylcellulose for Detecting Metal Ions*. In: VII Encontro SBPMat, 2008, Guarujá.
- CHOI J; RUBNER M. F; *Macromolecules* 38 (2005) 116.
- CLAVIJO R.E; BATTISTI D; AROCA R; KOVACS G.J; JENNINGS C.A; *Langmuir* 8 (1992) 113.
- CHOI S; HONG S.H; CHO S.H; PARK S; PARK S.M; KIM O; *Advanced Materials* 20 (2008) 1766.
- COOPER T.M; CAMPBELL A.L; CRANE R.L; *Langmuir* 11 (1995) 2713.
- DAOCONG LI; ZHENGHE PENG; LIZHI DENG; YUFANG SHEN; YUNHONG ZHOU; *Vibrational Spectroscopy* 39 (2005) 191.
- DECHER G; *Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites*. *Science* 277 (1997) 1232.
- DINI D; HANACK M; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 8 (2004) 915.
- FANNING J. C; PARK G. B; JAMES C.G; *J. Inorg. Nucl. Chem.*42 (1980) 343.
- GAN L; LIANG B; LU Z; *Supramolecular Science* 5 (1998) 583.
- GAFFO L; CONSTANTINO C.J.L; MOREIRA W.C; AROCA R.F; OLIVEIRA JR. O.N; *Langmuir* 18 (2002) 3561(A).

GAFFO L; CONSTANTINO C.J.L; MOREIRA W.C; AROCA R.F; OLIVEIRA JR. O.N; *Journal of Raman Spectroscopy* 33 (2002) 833(B).

GAFFO L; CONSTANTINO C.J.L; MOREIRA W.C; AROCA R.F; OLIVEIRA JR. O.N; *Spectrochimica Acta* 60 (2004) 321.

GAFFO L; CONSTANTINO C.J.L; MOREIRA W.C; AROCA R.F; OLIVEIRA JR. O.N; *Spectrochimica Acta Part A* 60 (2004) 321.

GREENHAM N.C; MORATTI S.C; BRADLEY D.D; FRIEND R.H; HOLMES A.B; *Nature* 365 (1993) 628.

GEIGER F; STOLDT M; SCHWEIZER H; BÄUERLE P; UMBACH E; *Advanced Materials* 5 (1993) 922.

HARADA K; RIEDE M; LEO K; HILD O.R; ELLIOTT C.M; *Physical Review B* 78 (2008).

HERMANN P.S.P; DA SILVA M.A.P; BERNARDES F^O, R; JOB A.E; COLNAGO L.A; FROMMER J.E; MATTOSO L.H.C; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 4 (1997) 27.

ILER R; *Journal of colloid and interface science* 21 (1966) 569.

KASUGA K; TSUTSUI M; *Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines*, (1980) 67.

KEMPA A; DOBROWOLSKI J; CAN J; *Chem.* 66 (1988) 2553.

LEVER A.B.P; *Pure & Appl. Chem.* 58 (1986) 1467.

LEZNOFF C. C; LEVER A. B. P; *VCH Publishers* (1989).

LASERNA J. J; *Modern techniques in Raman Spectroscopy*, Toronto, John Way & Sons, (1996).

LIN-VIEN D; COLTHUP N. B; FATELEY W. G; GRASSELLI J. G; *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Toronto (1991).

MAOZ R; NETZER L; GUN, J; SAGIV J; *J. Chim. Phys* 83 (1988) 1059.

MORTIMER R.J; DYER A.L; REYNOLDS J.R; *Display* 27 (2006) 2.

MENZEL E. R; RIECKOFF K. E; VOIGT E. M; *Chem. Phys. Letters* (1972) 604.

MCKEOWN N. B; *Phthalocyanine Materials. Synthesis, Structure and Function*. Cambridge University Press, Cambridge, (1998).

NITSCHKE C; O'FLAHERTY S.M; KROLL M; BLAU W.J; *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 1287.

NAKAMOTO K; *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, (1986).

NYOKONG T; ISAGO H; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 8 (2004) 1083.

PATERNO G.L; MATTOSO C. H. L; OLIVEIRA N. O; *Química Nova* 24 (2001) 228.

PETTY M; LOVETT D.R; O'CONNOR J.M; SILVER J; *Thin Solid Films* 179 (1989) 387.

PALACIN S; *Advances in Colloid and Interface Science*, 87 (2000) 165.

PARK S. Y; RUBNER M. F; MAYES A. M; *Langmuir* 18 (2002) 9600.

RELLA R; SERRA A; SICILIANO P; TEPORE A; VALLI L; ZOCCO A; *Supramolecular Science* 4 (1997) 461.

SMITH W. E; ROSPENDOWSKI B. N; in LEZNOFF C. C; *VCH Publishers* (1993) 167.

SANTOS A.C; ZUCOLOTTO V; CONSTANTINO C.J.L; CUNHA N. H; DOS SANTOS J. R; EIRAS C; *Journal of solid state electrochemistry* 11 (2007) 1505.

SAJA J.A; RODRIGUEZ-MENDEZ M.L; *Advances in Colloid and Interface Science* 116 (2005) 1.

SAJA J.A; RODRIGUEZ-MENDEZ M.L; *Langmuir* 19 (2003) 3747.

SHIRATORI S. S; RUBNER M. F; *Macromolecules* 33 (2000) 4213.

SINGH T.B; SARICIFTCI N.S; *Annual Review of Materials Research* 36 (2006) 199.

SKOOG D.A; HOLLER F.J; NIEMAN T.A. "Princípios de Análise Instrumental"; Bookman, Toronto, 5ª edição (2002).

SALA O; "Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho", Editora da Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 1ª edição (1996).

TREACHER K.E; CLARKSON G.J; ALIADIB Z; MCKEOWN N.B; *Chemical Communications* 1 (1996) 73.

TANG C.W; VANSLYKE S; *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987)913.

XIANG H. Q; TANAKA K; TAKAHARA A; KAJIYAMA T; *Langmuir* 18 (2002) 2223.

ZAMPA M.F; DE BRITO A.C.F; KITAGAWA I.L; CONSTANTINO C.J.L; OLIVEIRA JR O.N; DA CUNHA H.N; ZUCOLOTTO V; DOS SANTOS JR J.R; EIRAS C; *Biomacromolecules* 8 (2007) 3408.

ZHANG X; SHEN J; *Advanced Materials* 11 (1999) 1139.

ZHANG C; BRAUN D; HEEGER A.J; *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 5177.

ZHOU R; JOSSE F; GOPEL W; OZTURK Z.Z; BEKAROGLU O; *Applied Organometallic Chemistry* 10 (1996) 557.

ZUCOLOTTO V; FERREIRA M; CORDEIRO M. R; CONSTANTINO C. J. L; MOREIRA W. C; OSVALDO. N. OLIVEIRA Jr; *Sensors and Actuators B: Chemical* 113 (2005) 809.

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*, 107 (2003) 3733.

ZUCOLOTTO V; FERREIRA M; CORDEIRO M.R; CONSTANTINO C.J.L; MOREIRA W.C; OLIVEIRA JR. O.N; *Sensors and Actuators B*, 113 (2006) 809.