

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

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

POSMAT



Vitória Barossi

**Preparação, Nanoestruturação e Caracterização de Filmes Finos de
Derivados de Perileno em Substratos de Papel**

Presidente Prudente/SP

2026

Vitória Barossi

Preparação, Nanoestruturação e Caracterização de Filmes Finos de Derivados de Perileno em Substratos de Papel

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 orientação da Prof^a. Dr^a. Priscila Aléssio Constantino.

Orientador (a): Prof^a. Dr^a. Priscila Aléssio Constantino

Presidente Prudente

2026

B266p Barossi, Vitória

Preparação, nanoestruturação e caracterização de filmes finos de derivados de perileno em substratos de papel / Vitória Barossi. --Presidente Prudente, 2026

79 p. : fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),

1. Derivados de perileno. 2. Filmes finos. 3. Arranjo supramolecular. 4. Substratos de papel. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE VITÓRIA BAROSSO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CÂMPUS DE PRESIDENTE PRUDENTE.

Aos 15 de maio de 2026, às 9h, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de VITÓRIA BAROSSO, intitulada "Preparação, Nanoestruturação e Caracterização de Filmes Finos de Derivados de Perileno em Substratos de Papel". A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. PRISCILA ALESSIO CONSTANTINO (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / UNESP / Câmpus de Presidente Prudente - FCT, Prof. Dr. JOSÉ DIEGO FERNANDES DIAS (Participação Virtual) do(a) Engenharia Eletrônica / Bangor College China (BCC), Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan, China. Bangor University (UK), Profa. Dra. CIBELY DA SILVA MARTIN SONVESSO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Química / UNESP / Câmpus de Ilha Solteira - FEIS, Após a exposição pela mestrandia e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

 gov.br Documento assinado digitalmente
PRISCILA ALESSIO CONSTANTINO
Data: 20/05/2026 14:46:12-0300
Verifique em <https://validar.jb.gov.br>

Profa. Dra. PRISCILA ALESSIO CONSTANTINO

Agradecimentos

À Priscila, que a 5 anos escolhi e me escolheu de volta para trilhar esse caminho. Por me orientar com tanto carinho, leveza e incontáveis risadas, sem deixar de me puxar de volta a realidade quando necessário. Por acreditar em mim quando eu mesma já não acreditava e enfrentar comigo, as glórias e desafios desse mestrado.

Ao laboratório NanoAmbio, minha casa fora de casa, meus colegas de trabalho que se tornaram família, criando laços que espero levar para muito além das paredes finas do U. Um agradecimento especial a aqueles que me conheceram mais de perto, Mzão, Marcelo, LF, Henry, Inho e Celis, por todas as risadas e ensinamentos. À Milene, que começou essa batalha junto comigo e à Maria, que na última hora me deu a força e bom humor necessários para conseguir chegar ao fim. Ao meu trio, Tate e Isa, cuja amizade me ilumina e se estende para além da faculdade.

Aos Antifísicos, Isa, Vitor, Pedro e Cris, o maior presente que a física me deu, sem vocês eu não teria chegado nem ao fim do primeiro ano. Uma amizade que começou nas incontáveis listas de cálculo e chamadas online, e que agora levarei para sempre no coração. Aos meus amigos de adolescência, Vitor, Pereira e Bitto, que carrego no peito a quase uma década e que tornam a vida muito melhor de ser vivida. Em particular ao Jô, cuja presença permeia esse caminho desde as recuperações na escola, meu melhor amigo, que além das longas conversas de alma, me ajudou quando entrar para física parecia um sonho impossível de alcançar.

À toda minha família, por sempre me apoiarem, mesmo quando não entendiam completamente o que eu fazia. Por me incentivarem até mesmo quando a presença se fez escassa, com horas no laboratório, viagens à congresso, dias na frente do computador, mas em vez de cobrança, mudavam até os próprios aniversários para se encaixarem nos meus prazos. E principalmente, à minha mãe, que sempre foi inspiração como profissional e mulher, ao meu pai por toda paciência e presença prática e minha irmã por ser minha melhor amiga desde que nasceu. Obrigada por não medirem esforços pela minha educação e meu futuro, dedico este trabalho a vocês e a tudo que abdicaram por mim.

Ao CNPq

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brasil. Processo nº 2018/22214-6, 2021/14235-6 and 2023/12756-4. As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do(s) autor(es) e não necessariamente refletem a visão da FAPESP

“O trabalho de um cientista, cadete, é determinado por dois fatores. Os interesses dele e os interesses da época dele. Compreende? ”

— Anthony Doerr, *Toda Luz que Não Podemos Ver*.

“Quando percebi que a única coisa que levamos é aquilo que vivemos, comecei a viver aquilo que quero levar”

— Gabriel García Márques.

“E a vida, como metáfora de um rio, tudo traz, tudo leva, tudo lava. ”

— Carla Madeira, *Tudo é Rio*.

Resumo

Filmes finos de materiais orgânicos são comumente utilizados na composição de sensores, células solares, dispositivos ópticos e eletrônicos, devido às suas propriedades ópticas e elétricas. Por serem filmes na escala nanométrica, seu arranjo supramolecular é determinante para a melhoria de suas propriedades, variando conforme a espessura, a agregação, a organização molecular e a morfologia. Uma classe de materiais amplamente utilizada é a dos derivados de perileno, por serem semicondutores que apresentam alta coloração, boa estabilidade térmica e química e forte absorção e emissão de luz. Nessa dissertação, foram fabricados filmes finos de dois derivados de perileno, o PTCD-SH (Propilimida-tioetil imido perileno) e PTCD-2COOH (Bis(10-carboxidecil)imido perileno), em duas técnicas: deposição física a vapor (PVD) e deposição por Langmuir-Schaefer (LS). Este trabalho teve como objetivo principal estudar a organização supramolecular dos filmes finos desses dois derivados de perileno, além de investigar a possível utilização de substratos biodegradáveis por meio da deposição sobre diferentes tipos de papel. Os resultados obtidos indicam que, em ambas as técnicas, os perilenos utilizados apresentaram boa deposição e foi possível observar a formação de agregados J e H em ambos os perilenos, sendo maior a quantidade de agregados J nos filmes do que nas soluções. Por meio do FTIR (Absorção no infravermelho com transformada de Fourier) foi determinado que, nesses dois materiais, os substituintes nas posições “peri” não tiveram efeito significativo sobre o arranjo molecular dos filmes, sendo determinante apenas a técnica de deposição. Por meio dos espectros de absorção e emissão, observou-se que os materiais apresentam melhor empacotamento em menores espessuras, sendo os filmes por LS os mais empacotados. Entretanto, a emissão nos substratos de papel indica uma mudança na arquitetura molecular dos filmes, com espectro característico de mais agregados H, além de perda considerável de compactação e de organização dos filmes, sendo melhor nos filmes LS do que nos PVD. Os voltamogramas cíclicos e a impedância eletroquímica indicam que espessuras maiores aumentam a resistência de transferência de carga (R_{ct}), sugerindo que um filme mais empacotado pode dificultar a transferência de carga. Dessa forma, este trabalho concluiu que a técnica de fabricação dos filmes finos é de extrema importância para as propriedades finais desses filmes e que o uso de substratos de papel pode ser uma alternativa viável após a otimização.

Palavras-chave: derivados de perileno, filmes finos, arranjo supramolecular, PVD, LS, propriedades ópticas, papel.

Abstract

Thin films of organic materials are commonly used in the composition of sensors, solar cells, optical and electronic devices, due to their optical and electrical properties. For films on the nanometer scale, their supramolecular arrangement is crucial for improving their properties, varying according to thickness, aggregation, molecular organization, and morphology. One class of materials widely used is that of hazardous derivatives, as they are semiconductors that exhibit high coloration, good thermal and chemical stability, and strong light absorption and emission. In this dissertation, thin films of two perylene compounds, PTCD-SH (Propylimide-thioethyl imido perylene) and PTCD-2COOH (Bis(10-carboxydecyl)imido perylene), were fabricated using two techniques: physical vapor deposition (PVD) and Langmuir-Schaefer (LS) deposition. This work aimed to study the supramolecular organization of thin films of these two hazardous derivatives, as well as to investigate the possible use of biodegradable substrates through deposition on different types of paper. The results obtained indicate that, in both techniques, the hazards used showed good deposition, and it was possible to observe the formation of J and H aggregates in both hazards, with a greater quantity of J aggregates in the films than in the solutions. Through FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), it was determined that, in these two materials, the substituents in the "peri" positions did not have a significant effect on the molecular arrangement of the films, with only the deposition technique being determinant. Through compression and transmission spectra, we verified that the materials presented are better packed in smaller thicknesses, with the LS films being the most packed. However, the transfer of our paper substrates indicates a change in the molecular architecture of the films, with a specific spectrum of more H aggregates, in addition to a specific loss of compaction and organization of the films, being better in the LS films than in the PVD films. Cyclic voltammograms and electrochemical impedance show that greater thicknesses increase the charge transfer resistance (R_{ct}), indicating that a more packed film may hinder charge transfer. Thus, this work concluded that the thin film fabrication technique is extremely important for the final properties of these films and that the use of paper substrates can be a viable alternative after optimization.

Keywords: hazard results, thin films, supramolecular arrangement, PVD, LS, optical properties, paper.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	8
1.1 – Derivados de perileno	8
1.2 - Filmes PVD	10
1.3 - Filmes LS	11
Capítulo 2 - Objetivos gerais e específicos	17
Capítulo 3 - Metodologia	18
3.1 – Materiais	18
3.2 – Soluções	18
3.3 – Fabricação dos filmes PVD	18
3.4 – Fabricação dos filmes LS	19
3.5 – Fabricação dos eletrodos	20
3.6 – Caracterização dos filmes	21
3.5.1 Espectroscopia de absorção no UV-Vis	21
3.5.2 - Absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	21
3.5.3 - Mapeamento micro-Raman e AFM	22
3.5.4 – Voltametria cíclica e Espectroscopia de Impedância eletroquímica	22
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	24
4.1 – Filmes evaporados	24
4.1.1 - Crescimento dos filmes PVD – UV-Vis	24
4.1.2 Organização molecular – FTIR	29
4.1.3 – Emissão	34
4.1.4 – Morfologia	36
4.2 Filmes de Langmuir-Schaefer	38
4.2.1 – Isotermas	38
4.2.2 – Crescimento dos filmes LS – UV-Vis	40
4.2.3 – Fluorescência	44
4.2.4 – Organização Molecular – FTIR	45
4.2.5 - Morfologia	48
4.3 – Organização no papel	49
4.3.1 – PVD em papel	50
4.3.2 – LS em papel	54
4.3.3 – Voltametria cíclica e impedância eletroquímica em papel	57
5 – Conclusões	68
Referências	70

Capítulo 1 – Introdução

1.1 – Derivados de perileno

O perileno, um hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) composto por cinco anéis principais, foi inicialmente sintetizado em 1910 por Scholl, Seer e Weitzenbock¹, sendo utilizado como corante e pigmento devido à sua vasta gama de cores vibrantes. A cor dos perilenos provém da parte da molécula chamada cromóforo, que é o grupo de moléculas “portador da cor” na região visível, definido na espectroscopia como a parte da molécula que pode apresentar certas propriedades após ser excitada. Para o caso dos perilenos, além de absorver a luz, os perilenos também reemitem essa energia absorvida (luz fluorescente), sendo denominados fluoróforos, uma classe especial de cromóforos, sendo o di-anidrido de perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico (PTCDA) uma das categorias mais notáveis². A Figura 1 exibe a estrutura molecular do perileno, sem substituintes, e a do PTCDA.

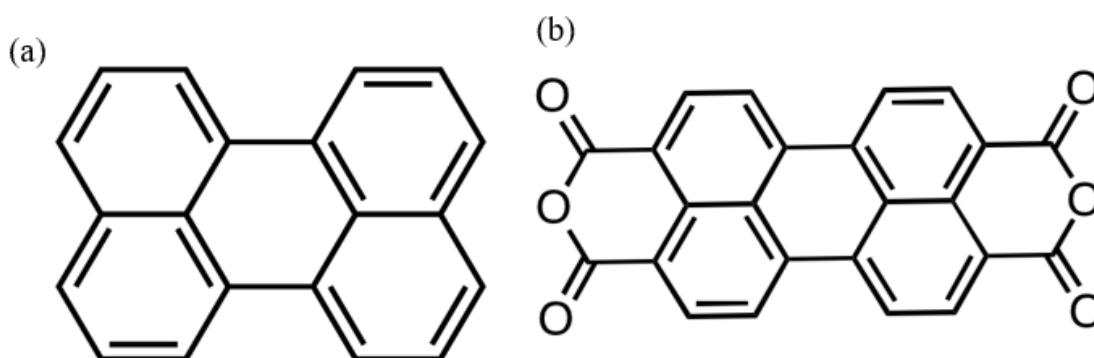


Figura 1: (a) estrutura molecular do perileno sem substituintes e (b) estrutura molecular do PTCDA.

Apesar de ser majoritariamente sintetizado em laboratório, em 1967 foi também encontrado em sedimentos marinhos por Orr e Grady³ e em lagos de água doce por Hodson et al. em 1968⁴. Desde então passou a ser amplamente relatado em sedimentos

aquáticos^{5,3,6}, solos⁷ e madeira degradada por fungos⁸. Estudos indicam que o perileno pode se formar naturalmente em sedimentos acumulados no fundo de rios, lagos, estuários e ambientes marinhos, após o depósito de matéria orgânica, principalmente de origem continental. Esse processo ocorre ao longo do tempo, com a participação de microrganismos, especialmente em ambientes com pouco ou nenhum oxigênio^{9,10}. Os derivados de perileno são amplamente utilizados e estudados devido às suas diversas propriedades ópticas e eletrônicas, possuindo alta coloração, boa estabilidade térmica e química¹¹, absorção na região do visível e fluorescência, além de propriedades semicondutoras do tipo n ou tipo p¹². Uma característica dos perilenos é que essas propriedades podem ser alteradas ou melhoradas através de modificações na sua estrutura molecular^{13,14,15}, possuindo diferentes desempenhos a depender dos grupos laterais ligados ao cromóforo^{13,16}.

Nos anos 1950, os derivados de perileno eram principalmente utilizados como corantes industriais, muito comuns no setor automotivo¹⁷. Entretanto, devido a sua tendência de se organizarem quando em filmes finos, seu uso vem sendo cada vez mais associado aos materiais eletrônicos, sendo muito utilizados em sensores^{18, 19, 20, 21}, até mesmo de metais pesados (Cu^{2+} , Pd^{2+} , Hg^{2+}) e compostos tóxicos como nitrilas, homólogos de benzeno e ânions inorgânicos (F^- , ClO_4^- , PO_4^-)²². Também são utilizados em aplicações de células solares^{23,24}, dispositivos OLEDs²⁵ e transistores²⁶. Existem diversas técnicas para a fabricação de filmes finos, dentre elas estão Deposição Física a Vapor (PVD)¹⁸, Langmuir-Schaefer (LS)²⁷ e Langmuir-Blodgett²⁸ (LB)¹⁸, spin-coating²⁹, dip-coating³⁰ e Layer-by-Layer (LbL)^{31,32}. A escolha da técnica a ser utilizada na fabricação do filme depende de características do material, como sua solubilidade e estabilidade térmica, e interfere diretamente nas propriedades ópticas e elétricas dos filmes³³. Dessa forma, para o presente trabalho, foram estudadas duas técnicas diferentes (PVD e LS),

escolhidas por serem duas técnicas com alto controle da organização supramolecular, possuem alta e fácil aplicabilidade.

1.2 - Filmes PVD

A técnica PVD é uma das mais comuns na fabricação de filmes finos, sendo amplamente empregada na deposição da camada ativa de dispositivos eletrônicos orgânicos, inclusive para materiais altamente insolúveis em solventes orgânicos³⁴. O primeiro registro de deposição física a vapor foi feito em 1857 por Michael Faraday, que utilizou a técnica para fabricar filmes finos de ouro (Au) a fim de estudar a teoria ondulatória da luz³⁵. Entretanto, a técnica só passou a ser usada em materiais orgânicos após 1934, quando Linstead sintetizou outro corante amplamente estudado, as ftalocianinas³⁶. Neste artigo, Linstead descreve que as ftalocianinas são estáveis a altas temperaturas, queimando lentamente e evoluindo para um vapor verde. Contudo, foi somente alguns anos depois, em 1952, que Karasek e Delsius se referiram ao resultado da sublimação do pó de ftalocianina, obtido por Linstead, como um “filme”³⁷. E foi somente em 1966 que CF Powell, JH Oxley e JM Blocher Jr., em seu livro “*Vapor Deposition*”, cunharam o termo “Deposição Física a Vapor” para esse tipo de filme³⁸. Desde então, a técnica de PVD para filmes finos passou a ser usada em diversos trabalhos, principalmente em dispositivos ópticos e elétricos, como transistores³⁹, baterias de lítio⁴⁰ e diversos tipos de sensores⁴¹.

A técnica consiste na sublimação do material desejado por meio do aquecimento de um cadinho de tântalo (Ta). Na forma de moléculas ou átomos, o vapor é transportado através do vácuo em baixa pressão (10^{-5} a 10^{-10} Torr) até o substrato posicionado acima, sendo então condensado. A temperatura a que o material é submetido depende da corrente elétrica aplicada à barquinha, que, por sua vez, depende da temperatura necessária para evaporar o material escolhido. Portanto, é importante que o material apresente boa

estabilidade térmica, para que não sofra degradação durante o processo de fabricação dos filmes. Nessa técnica, a deposição é determinada pela fonte, pelas condições da superfície do substrato, pela reatividade do material de chegada e pela entrada de energia⁴². As propriedades e o desempenho dos filmes podem ser afetados por alguns fatores, como i) superfície do substrato, desde a limpeza e a rugosidade; ii) ângulo de incidência do fluxo de vapor e taxa de deposição; iii) temperatura do substrato; iv) processos pós-deposição, como tratamentos químicos⁴³ e térmicos⁴². A Figura 2(a) apresenta uma imagem de uma câmera digital da evaporadora utilizada na fabricação dos filmes e a Figura 2(b) apresenta um esquema do processo de evaporação.

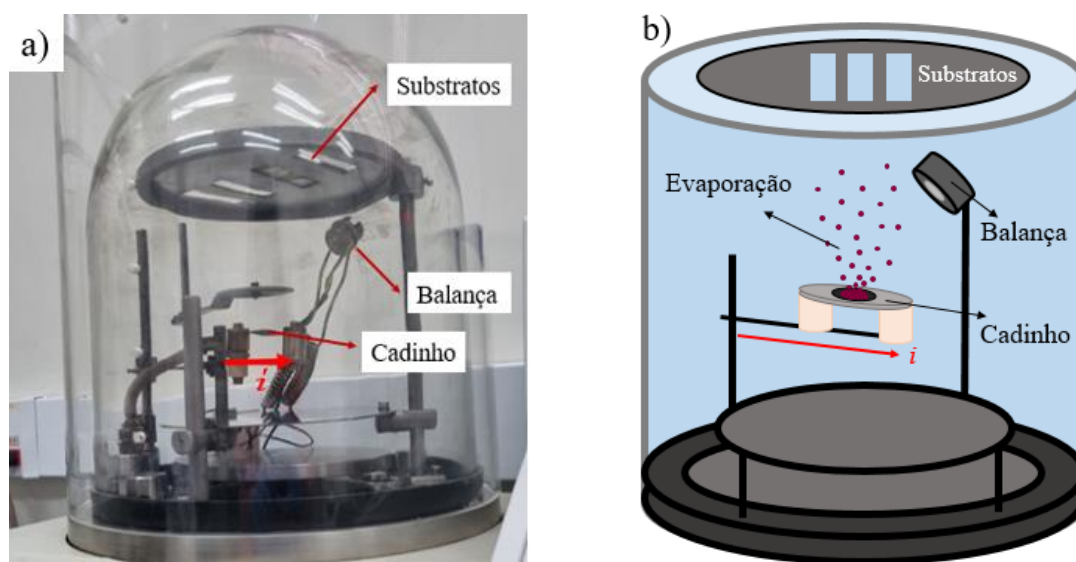


Figura 2: (a) imagem de uma câmera digital da evaporadora utilizada na formação dos filmes; (b) esquema do processo de evaporação.

1.3 - Filmes LS

A outra técnica a ser utilizada é a LS, que consiste no espalhamento de um material insolúvel em água sobre uma superfície ar-água, formando uma película (um filme) que altera a tensão superficial da água. O primeiro relato deste fenômeno foi em 1773, quando Benjamin Franklin observou que o óleo espalhado em um lago formava uma

monocamada sobre a água. Já no século XIX, Agnes Pockels, na pia de sua cozinha, descobriu que era possível controlar a área dessa película, introduzindo assim as barreiras, Pockels também descobriu que a tensão superficial é alterada com a contaminação da água⁴⁴. É somente em 1917, que Irving Langmuir estuda as forças que atuam sobre sólidos e líquidos e a formação de filmes de óleo sobre a água, abordando a orientação das moléculas de óleo, além de fazer estudos de tensão superficial mudando diversos parâmetros como temperatura, pH e sais⁴⁵. Langmuir foi então agraciado com o Prêmio Nobel de Química em 1932 por esses estudos, o que levou a técnica a receber seu nome. Em 1934 e 1935 sua assistente, Katharine Blodgett, desenvolve um método para transferir verticalmente as monocamadas formadas na interface da cuba de Langmuir para superfícies sólidas, criando assim os filmes Langmuir-Blodgett (LB)^{46,47}. Após alguns anos, Langmuir e Schaefer relataram outra técnica de deposição de filmes, dessa vez, horizontalmente, dando origem ao filme Langmuir-Schaefer (LS)⁴⁸. A técnica LS é amplamente utilizada para depositar filmes finos uniformes e altamente organizados sobre substratos sólidos⁴⁹. Os filmes LS podem ser utilizados em diferentes tipos de dispositivos ópticos e eletrônicos, como modificadores de superfície para eletrodos aplicados à eletroquímica⁵⁰, nanocompósitos para nanogeradores piezoelétricos⁴⁹, células combustíveis e membranas fotossensíveis⁵¹.

A técnica consiste basicamente no espalhamento de uma solução de um material preferencialmente anfífilico e imiscível em água sobre a subfase de água ultrapura (18,2 MΩ cm) em uma cuba de Langmuir, cuidando para que a tensão superficial da água (71,5 ± 0,5 mN.m⁻¹) não aumente. A pressão superficial é determinada por meio de um sensor de Wilhelm. Após a evaporação do solvente, as barreiras começam a comprimir o filme a uma taxa constante de 10 mm.min⁻¹ até o colapso para as isotermas completas, ou até a pressão superficial adequada para a deposição dos filmes. Com a pressão fixa e

estabilizada pelas barreiras, os filmes são transferidos manualmente, na horizontal, para o substrato de interesse. Cada transferência corresponde a uma camada monomolecular que pode ser depositada sobre um substrato sólido, formando filmes de múltiplas camadas, dependendo das características do material⁵². A Figura 3 (a) apresenta uma foto de uma câmera digital da cuba de Langmuir utilizada neste trabalho, e a (b) ilustra a transferência da monocamada da cuba para o substrato, pela técnica LS.

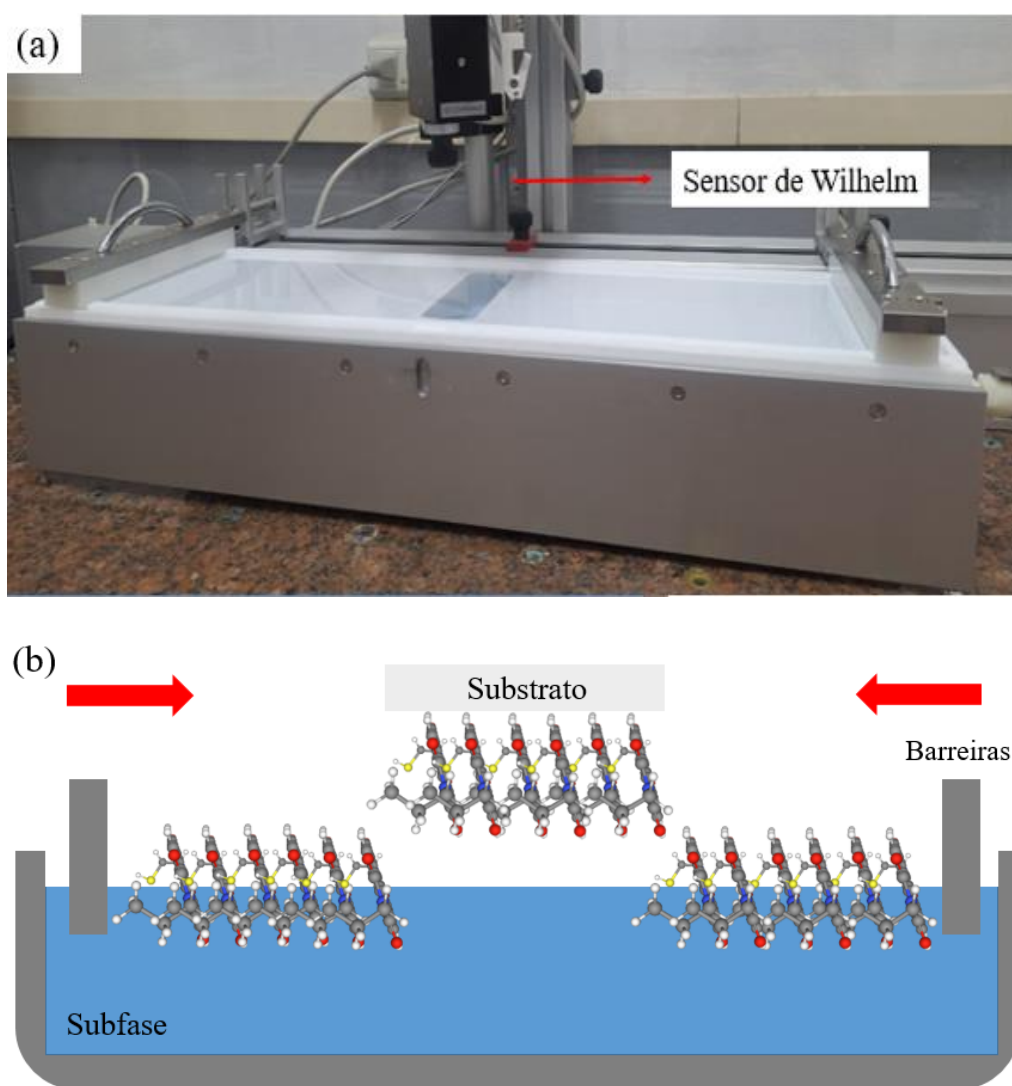


Figura 3: (a) fotografia de uma câmera digital da evaporadora utilizada na formação dos filmes; (b) esquema do processo de deposição pela técnica LS.

A caracterização dos filmes de Langmuir é feita por meio das isotermas π -A, que relacionam a pressão de superfície à área molecular média. A pressão de superfície é dada pela variação na tensão superficial da água causada pela presença do material depositado e é representada pela equação⁵²:

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

Em que γ_0 é a tensão superficial da água ultrapura ($71,5 \pm 0,5 \text{ mN.m}^{-1}$) e γ a tensão superficial da água ultrapura com o material.

No processo de compressão da monocamada, os filmes de Langmuir passam por diferentes fases devido à redução da área disponível. Esse processo é análogo ao de compressão de gases, que possuem as fases gasosa, líquida e sólida. De forma semelhante, quando as barreiras estão abertas, a área molecular é grande e as moléculas se encontram dispersas por toda a cuba, interagindo pouco entre si; esse estado é denominado fase gasosa. Quando as barreiras começam a comprimir o filme, a área diminui e as moléculas se aproximam e interagem entre si, causando um leve aumento da pressão superficial; essa fase é denominada fase líquida ou líquido-condensado. Conforme as barreiras continuam a se fechar, as moléculas passam a interagir entre si e a apresentar maior ordenamento, sendo esta denominada fase sólida ou condensada. É possível, por meio das isotermas, calcular a área limite ocupada por molécula; para isso, traça-se uma linha da fase sólida até o eixo $x = 0$, chamada de área extrapolada. As fases exibidas nos filmes de Langmuir são ilustradas na Figura 4.

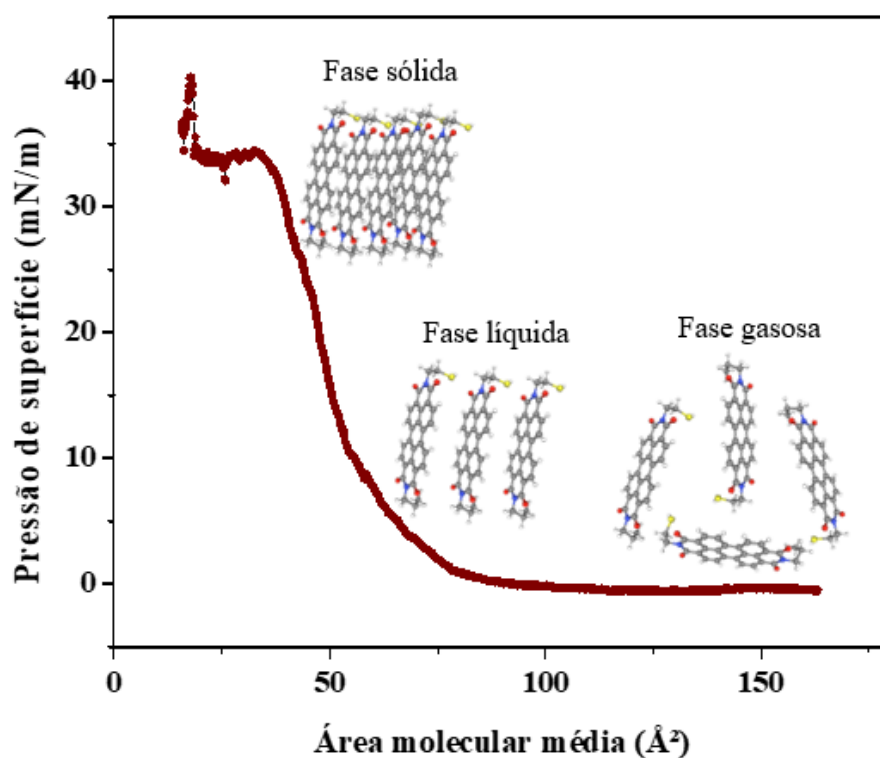


Figura 4: isoterma ilustrando as três fases de compressão de um filme de Langmuir.

1.4 – Substratos de papel

Nos últimos anos, tem-se observado um crescente interesse por eletrônicos mais ecológicos, biodegradáveis e econômicos⁵³. Diversos materiais naturais têm sido investigados, como celulose⁵⁴, amido⁵³, folha de seringueira⁵⁵, madeira⁵⁶ e papel⁵⁷. Esses materiais despertam interesse devido ao seu baixo custo, abundância, biocompatibilidade e por serem materiais biodegradáveis ou facilmente reciclados⁵³. Dentre eles, o papel é um ótimo candidato em dispositivos eletrônicos em razão da sua ampla fabricação, reciclabilidade, baixo custo, versatilidade, além de possuir uma grande variedade de tipos de papel disponíveis, possuindo diferentes propriedades mecânicas como flexibilidade⁵⁸ e porosidade⁵⁹.

Diversos dispositivos baseados em papel já foram relatados na literatura. Choudhury et al. desenvolveram uma bateria de íons de zinco impressa em substrato de

papel sulfite⁵⁷. Liu et al. apresentaram um dispositivo de armazenamento de energia solar fotovoltaico (SPEDS), incorporando um diodo transmissor de luz e um nanogerador de tilápide (TENG), impressos em serigrafia sobre substrato de papel⁶⁰. Monroe et al. fabricaram o primeiro dispositivo piezoelétrico bem-sucedido impresso totalmente à base de KNbO_3 em substrato de papel biodegradável⁶¹. Em um estudo publicado por Fu et al. foram desenvolvidos capacitores planares baseados em substrato de papel revestidos com nanopartículas de grafeno (GO) e dióxido de manganês (MnO_2)⁶². Foram descritos também diversos tipos de sensores utilizando papel como base, como fotodetectores⁶³, potenciométricos⁶⁴, substrato SERS flexível⁶⁵, ⁶⁶, dispositivos microfluídicos⁶⁷, biossensores⁶⁸ e sensores colorimétricos⁶⁹.

Encontra-se na literatura alguns trabalhos que estudam filmes finos depositados em substratos de papel, sendo em sua maioria filmes de materiais inorgânicos, como o caso do Boyi Wang et al. que depositou filmes finos de paládio (Pd) por PVD em substratos de grafite sobre papel (GOP) para estabilizar o sinal de detecção de sensores de hidrogênio⁷⁰. Bhoomi S. Shah et al, depositaram filmes finos de CuFeS_2 por método de impressão manual em um substrato flexível de papel rugoso para camada absorvente em um fotodetector⁷¹. Xabier García-Casas et al, apresentaram um processo para fabricação de nanogeradores piezoelétricos de filmes finos de ZnO depositados em papel por deposição química de vapor assistida por plasma (PRCVD). No que se refere aos materiais orgânicos, os estudos são mais limitados. Miguel A. Domínguez et al, utilizou filmes finos de ftalocianina de cobre (CuPc) para reduzir a capilaridade do papel⁷². Sara Luiza Gusso et al, depositaram PDIC10 (*N*, *N'*-di(decil)-3,4,9,10-perilenobis(dicarboximida)) por gotejamento em substrato de papel para a fabricação de um bafômetro descartável⁷³. Entretanto, não foram encontrados trabalhos que investiguem de forma sistemática o arranjo supramolecular em filmes finos quando

depositados em substratos de papel, em contraste com a vasta literatura em substratos convencionais, como o vidro. Dessa forma, essa dissertação busca contribuir para o preenchimento dessa lacuna, investigando a influência dos substratos no arranjo supramolecular em filmes finos de derivados de perileno depositados em duas técnicas de deposição.

Capítulo 2 - Objetivos gerais e específicos

Esta dissertação teve como objetivo geral investigar o arranjo supramolecular em filmes finos nanoestruturados de derivados de perileno, obtidos por diferentes técnicas de fabricação, bem como a influência dos substratos de papel nesses arranjos. Dentre os objetivos específicos estão:

- Fabricar e caracterizar filmes finos nanoestruturados de dois derivados de perileno, PTCD-SH e PTCD-2COOH, utilizando as técnicas de evaporação (PVD) e Langmuir-Schaefer (LS);
- Investigar a nanoestruturação desses filmes em diferentes substratos, como vidro, seleneto de zinco (ZnSe), silício (Si), ouro (Au) e diferentes tipos de papel.

Capítulo 3 - Metodologia

3.1 – Materiais

As amostras de PTCD-SH (Propilimida-tioetil imido perileno, $C_{29}H_{20}O_4N_2S$, MM = 492,549 g/mol) e PTCD-2COOH (Bis(10-carboxidecil)imido perileno, $C_{42}H_{42}O_8N_2$, MM = 702,804 g/mol) (Figura 5) foram sintetizadas pelo Dr. J. Duff, do *Xerox Resource Centre*, no Canadá, e fornecidas pelo professor Dr. Ricardo F. Aroca, da Universidade de Windsor, no Canadá. Foram usados o ácido trifluoracético (TFA, $C_2HF_3O_2$, MM = 114,02 g/mol, grau espectrométrico) e o clorofórmio ($CHCl_3$, MM = 119,38 g/mol, grau HPLC), adquiridos da Sigma-Aldrich, para posterior preparo das soluções.

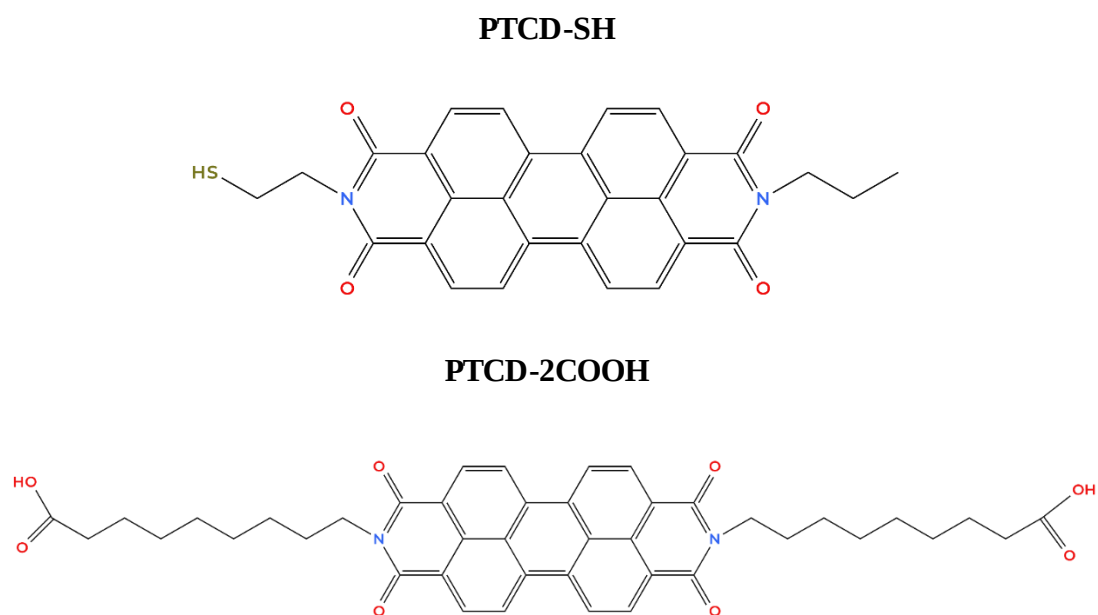


Figura 5: estrutura molecular dos perilenos PTCD-SH e PTCD-2COOH.

3.2 – Fabricação dos filmes PVD

Os filmes PVD foram preparados utilizando uma evaporadora Boc Edwards, modelo 306. Basicamente, a técnica consiste em colocar o pó do material escolhido em um cadinho de tântalo (Ta), sob vácuo de 10^{-5} Torr, no qual se aplica uma corrente

elétrica, aquecendo o cadinho e evaporando o material, que será depositado nos substratos posicionados acima (Figura 2). A espessura dos filmes é monitorada por meio de uma balança de cristal de quartzo, com a densidade ajustada a 1 g/cm^3 . Dessa forma, a cada deposição foram pesados cerca de 5 mg de material, e lentamente foi aplicada uma corrente elétrica até aproximadamente 1,8 A para ambos os perilenos. Quando os materiais começam a evaporar a uma taxa constante de $0,1 - 0,6 \text{ nm/s}$, o *shutter*, posicionado entre o cadinho e o substrato, é retirado e a deposição do filme no substrato começa. A espessura do filme depende da sua finalidade e da caracterização a ser realizada. Para acompanhar o crescimento dos filmes por absorção no UV-Vis de ambos os PTCDs, foram depositados em vidro filmes com espessuras de 15, 50, 100 e 150 nm. As medidas de Raman e microscopia de força atômica (AFM) também foram realizadas para os filmes depositados em vidro de 15 a 150 nm. Para as análises de organização molecular por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), foram depositados filmes de 150 nm sobre seleneto de zinco (ZnSe) e sobre espelho de ouro (Au), para medidas nos modos de transmissão e de reflexão, respectivamente.

3.3 – Fabricação dos filmes LS

Para a fabricação dos filmes Langmuir, foram preparadas soluções estoque de PTCD-SH e PTCD-2COOH, com concentração de $0,1 \text{ mg/mL}$, foram preparadas em 10% de TFA e 90% de clorofórmio. Os filmes de Langmuir-Schaefer (LS) de PTCD-SH e PTCD-2COOH foram fabricados utilizando uma cuba de Langmuir KSV-NIMA, modelo KN2002 medium, área de 24000 mm^2 ($75 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$) e volume da subfase de 1200 mL. A técnica consiste na confecção de camadas monomoleculares a partir do espalhamento de uma quantidade determinada do material escolhido na interface ar-água, com subfase de água ultrapura ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, com tensão superficial de $71,5 \pm 0,5 \text{ mN m}^{-1}$), cuidando para que a tensão superficial não aumente. Após a evaporação do solvente,

as barreiras móveis são fechadas, comprimindo o filme a uma velocidade de 10 mm min^{-1} até atingir a pressão escolhida. Após a estabilização das barreiras, os filmes são transferidos horizontalmente para a superfície do substrato, mantendo-se a pressão constante, como ilustrado na Figura 3. Dessa forma, foram espalhados $400 \mu\text{L}$ de ambas as soluções e, após 15 min, as barreiras começaram a comprimir o filme. A partir das isotermas de cada material, realizadas em triplicata, foi escolhida a pressão fixa de 17 mN/m para o PTCD-SH e de 15 mN/m para o PTCD-2COOH, por estarem na fase condensada do filme. A quantidade de camadas a serem depositadas depende da finalidade e da caracterização a ser realizada. Para a análise do crescimento por absorção no UV-Vis, foram obtidos espectros da segunda à décima camada em vidro, que também foi usado na espectroscopia Raman e AFM. Para a investigação da organização molecular por FTIR, foram depositadas 30 camadas em bolacha de silício (Si) e em espelho de ouro (Au), para medidas nos modos de transmissão e de reflexão, respectivamente.

3.4 – Fabricação dos eletrodos

Para estudar a possibilidade de usar o papel como substrato para dispositivos, foram fabricados eletrodos a partir de uma pasta condutora composta por grafite e cola de silicone. A massa foi pesada na proporção 70:30 (grafite: silicone) após diversos estudos de proporção. Para que fosse possível a mistura das duas partes, foram adicionados 3 mL de uma mistura de solvente composta por partes iguais de acetona e álcool etílico. A mistura foi então agitada no agitador com uma barra magnética de 30 a 40 minutos até a obtenção de uma pasta homogênea.

Com a pasta pronta, os eletrodos foram fabricados por meio da técnica de *silk-screen* (serigrafia), utilizando moldes de papel kraft com geometria retangular de $2 \times 0,5 \text{ cm}$. A pasta condutora foi aplicada no papel desejado com uma lâmina de vidro, conferindo uma superfície lisa e uniforme em todo o eletrodo. Após a remoção dos

moldes, os eletrodos foram mantidos em repouso para a secagem dos solventes por 24 h. Após o tempo de secagem, o contato elétrico foi realizado por meio da fixação de uma fita de cobre em uma das extremidades do eletrodo e de uma trilha condutora na interface entre o grafite e a fita de cobre, feita com uma tinta condutora de prata para garantir a condutividade. Por fim, após a secagem da tinta de prata (24 h), a área geométrica do eletrodo (0,5 x 0,5 cm) foi delimitada com cera de vela derretida, garantindo que a solução eletrolítica não alcançasse o contato do eletrodo por capilaridade. Foram fabricados eletrodos nos três papéis aqui estudados: kraft (300 g/m²), fotográfico (Couchê, 170 g/m²) e filtro (Whatman, nº 1).

3.5 – Caracterização dos filmes

3.5.1 Espectroscopia de absorção no UV-Vis

O crescimento dos filmes foi monitorado por meio da técnica de absorção no UV-Vis. Foi utilizado um espectrofotômetro Varian modelo Cary 60, entre 340 e 1100 nm, com varredura de 600 nm/min. Para os filmes de PVD, foram obtidos espectros de absorção com espessuras de 15, 50, 100 e 150 nm para ambos os perilenos. Já para os filmes LS, os espectros foram obtidos a cada 2 camadas depositadas.

3.5.2 - Absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A organização molecular dos filmes foi investigada através da técnica de FTIR; foi utilizado um espectrômetro Bruker modelo Tensor 27 que opera de 600 a 4000 cm⁻¹, com resolução espectral de 4 cm⁻¹ e com 256 varreduras (*scans*). As medidas para os pós foram realizadas por meio de pastilhas de brometo de potássio (KBr), na proporção de 200 mg de KBr para 1 mg de cada perileno. As pastilhas são obtidas por meio de um pastilhador, que utiliza uma prensa hidráulica, aplicando uma pressão de 2 toneladas por 2 min. Para as análises dos filmes PVD, foram depositados filmes de 150 nm de espessura de cada perileno em substratos de seleneto de zinco (ZnSe), para análise no modo de

transmissão, e em espelhos de ouro (Au), para análise no modo de reflexão. Já para os filmes LS, foram depositadas 30 camadas em bolacha de silício (Si) e em espelho de Au, para as análises nos modos de transmissão e de reflexão, respectivamente.

3.5.3 - Mapeamento micro-Raman e AFM

Os espectros Raman foram obtidos com um espectrógrafo micro-Raman Renishaw modelo inVia, acoplado a um microscópio Leica, com linha de laser em 514,5 nm, grade de 1800 linhas/mm, exposição de 10 segundos, uma lente objetiva de 50x e detector CCD. Tais medidas foram realizadas nos pós, nos filmes LS em 10 camadas, nos filmes PVD em 15, 50, 100 e 150 nm, em substratos de vidro. Além disso, para a análise nanométrica da morfologia dos filmes, foi empregada a técnica de microscopia de força atômica (AFM), por meio de um microscópio AFM Digital Instruments Nanosurf, modelo EasyScan 2, com constante de mola de 0,12 N/m.

3.5.4 – Voltametria cíclica e Espectroscopia de Impedância eletroquímica

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato μ -Autolab tipo III com sistema FRA 2 (Metrohm) controlado pelo software Nova 2.1. Foi utilizada uma célula de três eletrodos convencionais, com um eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl saturado, um contra-eletrodo de placa de platina de área de 1 cm² e o eletrodo de trabalho composto pelo eletrodo fabricado em diferentes tipos de papel, com área de 0,5 cm². As análises de VC e EIS foram realizadas em solução de sonda eletroquímica de ferri/ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) 5,0 mmol/L contendo KCl 0,1 mol/L como eletrólito suporte). Os eletrodos foram fabricados conforme descrito na Seção 3.5 e modificados com filmes PVD e LS. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em três ciclos em uma faixa de potencial de 1,0 a -0,6 V a uma taxa de varredura de 100 mV/s, iniciando em 0,0 V. As

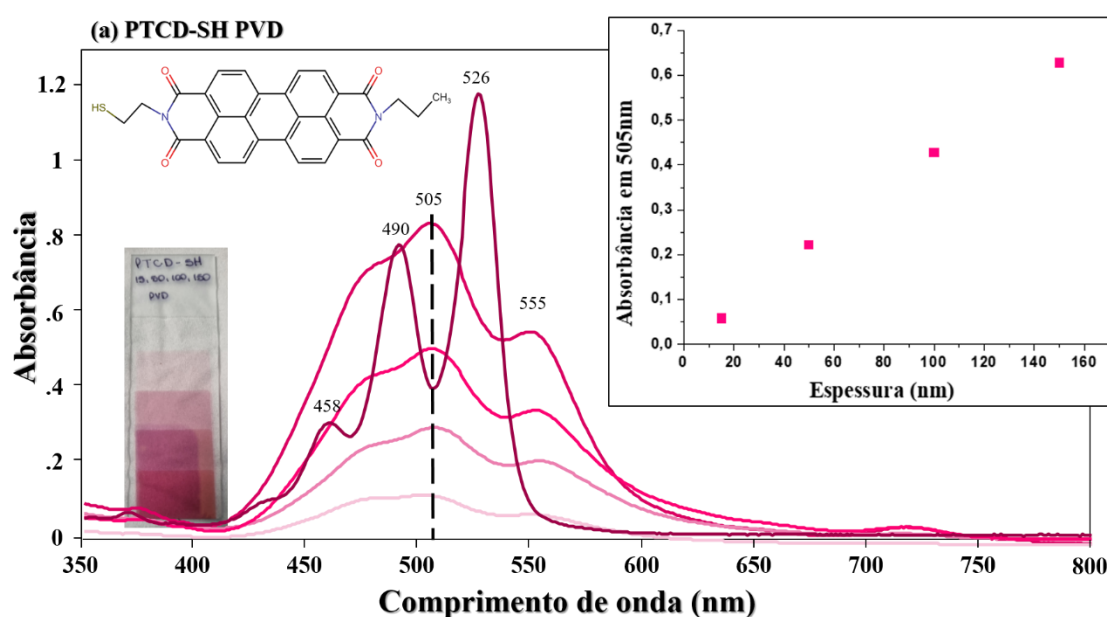
medidas de EIS foram realizadas aplicando-se um potencial fixo equivalente ao potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) em uma faixa de frequência de $10000 - 0,1$ Hz, com 10 pontos por década, tempo de integração de 0,125 s e uma perturbação sinusoidal de amplitude de 250 mV.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

4.1 – Filmes evaporados

4.1.1 - Crescimento dos filmes PVD – UV-Vis

O primeiro passo para investigar a arquitetura molecular de filmes sólidos é a análise do crescimento desses filmes, que pode ser monitorado por meio da técnica de absorção no UV-Vis. Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro em 4 etapas de evaporação (15, 50, 100 e 150 nm) e em cada uma, foram realizadas medidas de absorção. As Figuras 6(a) e 6(b) mostram os espectros obtidos nos filmes de PTCD-SH e PTCD-2COOH, bem como nas respectivas soluções em $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, tendo a intensidade normalizada para o PTCD-2COOH.



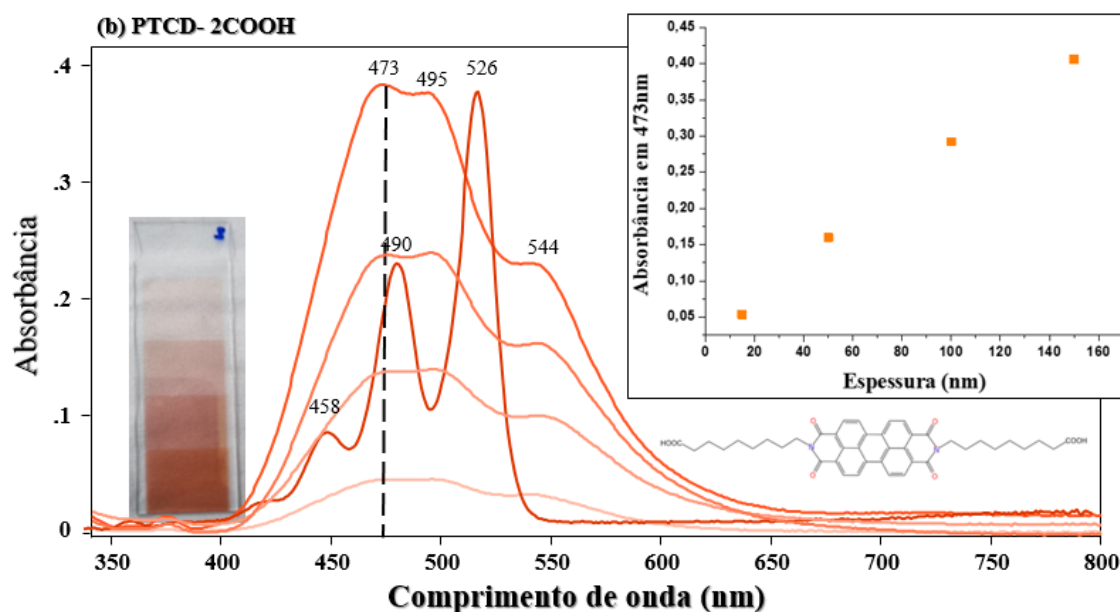


Figura 6: espectros de absorção no UV-Vis para as soluções e para os filmes PVD com espessuras de 15, 50, 100 e 150 nm para (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH. Nos detalhes: acima, o gráfico da dependência da absorbância em função da espessura dos filmes; abaixo, foto com câmera fotográfica digital dos filmes com diferentes espessuras.

A partir dos detalhes das Figuras 6 (a) e (b), pode-se observar que a absorbância para as bandas com máximos em 505 e 473, para os perilenos PTCD-SH e PTCD-2COOH, respectivamente, aumenta linearmente com o aumento da espessura. Uma vez que os dados respeitam a relação de Beer-Lambert⁷⁴, esse aumento linear indica que o material está sendo depositado em quantidades iguais (ou muito próximas) no substrato em cada etapa de evaporação, sugerindo que o crescimento do filme pode ser controlado em ambos os perilenos¹⁴. É possível observar também que o espectro dos filmes sólidos difere do obtido para a solução. Os espectros de absorção no UV-Vis das soluções dos derivados de perileno tetracarboxílico apresentam uma estrutura vibrônica referente às transições eletrônicas do tipo π - π^* , que consistem em transições do estado fundamental (S_0) para diferentes níveis vibracionais do primeiro estado excitado⁷⁵ (S_1). Os espectros de absorção apresentados na Figura 6 (a) e (b) corroboram essa informação, na qual o

máximo de absorção referente às transições $\pi-\pi^*$ (S_0) é observado em 526 nm para ambos. Outros dois máximos também são observados em 490 nm e em 458 nm, e representam os diferentes níveis de (S_1). Como os máximos de absorção das soluções de PTCD-SH e PTCD-2COOH são iguais, nota-se que os grupos laterais, que apresentam grandes diferenças em suas estruturas moleculares (Figura 6), não afetam a banda de absorção das soluções.

Entretanto, ao analisar o espectro dos filmes, nota-se deslocamento do máximo de absorção para comprimentos de onda maiores (555 nm para o PTCD-SH e 544 nm para o PTCD-2COOH) e menores (505 nm para o PTCD-SH e 473 nm para o PTCD-2COOH), em relação ao máximo de 526 nm observado no espectro da solução. Além disso, observa-se um aumento da largura de banda. Nota-se também um deslocamento dos máximos em S_0 e S_1 para maiores comprimentos de onda entre as soluções e os filmes, indo de 526 nm para 555 nm (S_0) e 490 nm para 505 nm (S_1) para o PTCD-SH e de 526 nm para 544 nm (S_0) e 490 nm para 495 nm (S_1) para o PTCD-2COOH. Esses deslocamentos podem ser explicados pela teoria proposta por Kasha et al.⁷⁶ em 1965, que considera a divisão do estado eletrônico excitado de uma molécula em dois outros estados eletrônicos excitados, decorrente da interação entre duas moléculas (dímeros). Quando os momentos de dipolo das moléculas estão alinhados no mesmo plano, o espectro de absorção apresenta um deslocamento para comprimentos de onda maiores (*red-shift*), indicando um estado de menor energia e associado à orientação “cabeça-calda”, denominado agregado J ($\rightarrow\rightarrow$). Por outro lado, quando os momentos de dipolo estiverem alinhados paralelamente, o espectro de absorção apresenta deslocamento para comprimentos de onda menores (*blue-shift*), indicando um estado de maior energia e uma orientação “cartas empilhadas” paralelamente, denominado agregado H($\uparrow\uparrow$)⁷⁷, como visto na ilustração da Figura 7.

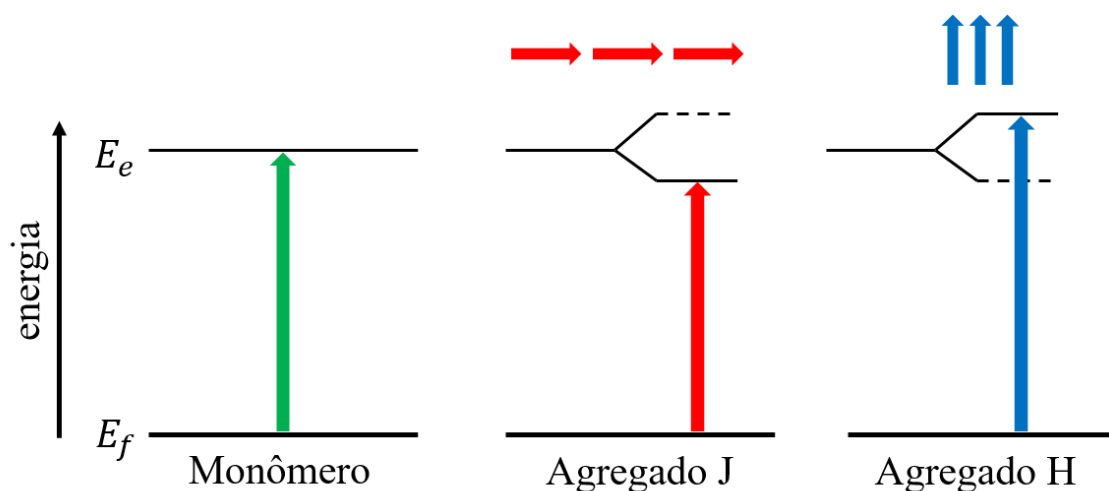


Figura 7: representação dos deslocamentos de energia do estado fundamental (E_f) para o estado excitado (E_e) para os agregados J e H.

Dessa forma, a formação desses agregados, além de alterar a intensidade relativa dos picos, também leva ao deslocamento dos máximos, o que permite utilizar essas alterações para investigar a presença de agregados. Ao analisar os espectros de UV-Vis dos filmes de PVD, os deslocamentos das bandas observados e discutidos no parágrafo anterior indicam a coexistência dos dois tipos de agregados. Indicam ainda que o PTCD-SH apresenta maior quantidade de agregados J do que o PTCD-2COOH, como se evidencia na Tabela 1. Isto sugere que as moléculas de ambos os corantes podem estar dispostas umas sobre as outras, formando multicamadas com planos paralelos⁷⁵. Comportamento semelhante foi observado nos filmes PVD de outros derivados de perileno, como BuPTCD⁷⁸, PhPTCD¹⁴, PTCD-COOH⁷⁹ e PTCD-NH₂⁸⁰, também apresentados na Tabela 1, que apresenta os valores de comprimento de onda dos picos em S_0 e S_1 dos filmes PVD de cada derivado de perileno.

Tabela 1: valores de comprimento de onda das duas bandas mais intensas das soluções, bem como seus deslocamentos para maiores (Red-Shift) e menores (Blue-Shift) comprimentos de onda nos respectivos filmes PVD.

Derivado de Perileno	Solução (λ nm)	Filme (λ nm)	Blue-Shift ($\Delta\lambda$ nm)	Red-Shift ($\Delta\lambda$ nm)
PTCD-SH	490 – 526	505 – 555	15	29
PTCD-2COOH	490 – 526	495 – 544	17	18
PTCD-COOH ⁷⁹	492 – 528	500 – 574	8	46
PTCD-NH ₂ ⁸⁰	~ 494 – 528	500 – 548	6	20
BuPTCD ⁷⁸	486 – 523	463 – 573	23	50
PhPTCD ¹⁴	489 – 523	463 – 612	23	89
AzoPTCD ⁷⁵	563 – 610	461 – 670	102	60

Ao analisar a Tabela 1, a primeira informação que pode ser extraída é a similaridade dos picos das soluções, indicando novamente que os grupos laterais surtem pouco efeito nos espectros de absorção em solução quando substituídos apenas no grupo imida, pois para o caso do AzoPTCD, que tem dois benzimidazo fundidos ao anel aromático, há um deslocamento dos máximos para o vermelho nos espectros das soluções, apesar de manter o mesmo perfil de UV-Vis. Ao observar os espectros dos filmes, estes apresentam diferentes perfis, mas ainda possuem semelhanças, sendo os das moléculas de PTCD-COOH, PTCD-NH₂⁸⁰ os mais parecidos com os aqui estudados. Entretanto, para todos ocorrem deslocamentos dos máximos e um pico mais predominante, sendo do nível vibracional (0-1). É possível observar que, para todos, ocorrem desvios do tipo *blue-Shift* e *red-Shift*, indicando a coexistência de agregados H e J, como discutido anteriormente. Contudo, esse desvio varia de molécula a molécula. Essa diferença pode ser associada aos grupos substituintes, como é o caso do AzoPTCD, pois a diferença na

estrutura química leva a mudanças nas interações intermoleculares, implicando em filmes com diferentes características, como organização, cristalinidade, rugosidade etc. Ao realizar uma análise quantitativa dos deslocamentos, constata-se que o desvio para o vermelho é maior do que o para o azul, indicando maior quantidade de agregados J, em concordância com a forte fluorescência observada nesses materiais, o que não ocorre para o AzoPTCD, que apresenta maior quantidade de agregados H.

4.1.2 Organização molecular – FTIR

É possível investigar a organização das moléculas em um filme por meio da análise do espectro de absorção no infravermelho, considerando os modos de vibração fundamentais das moléculas e utilizando o FTIR nos modos de transmissão e reflexão, que seguem as regras de seleção de superfície⁸¹. A intensidade de absorção no infravermelho (I) depende da interação entre o campo elétrico da radiação incidente ($\vec{E}$) e o momento de dipolo (μ) do modo vibracional da molécula, dada pela equação $I \propto |\mu' \cdot \vec{E}|^2 \cdot \cos^2 \theta$, em que θ é o ângulo entre o campo elétrico ($\vec{E}$) e a derivada do momento de dipolo (μ'). No modo de transmissão, o campo elétrico incide paralelamente ao plano do substrato, enquanto, no modo de reflexão, o campo elétrico incide perpendicularmente⁸¹ ao plano do substrato (Figura 8). Os derivados de perileno podem apresentar diferentes arranjos moleculares, dependendo dos seus grupos laterais e das técnicas empregadas na fabricação dos filmes⁸⁰. Dentre as possibilidades de organização, temos o plano do cromóforo se organizando preferencialmente: i) aleatório⁴²; ii) planar, ou seja, paralelo à superfície do substrato⁷⁹; iii) sobre a borda, ou seja, perpendicular à superfície do substrato⁷⁵ ou iv) inclinado em relação à superfície⁷⁸.

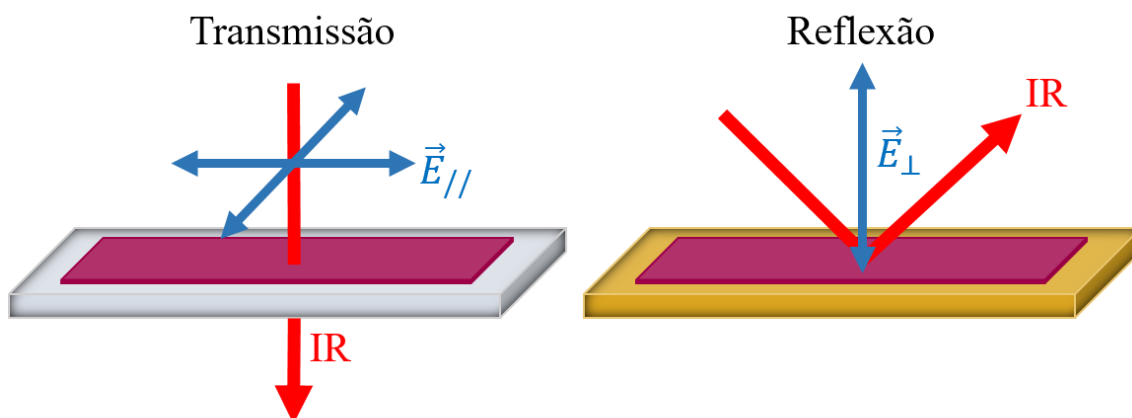
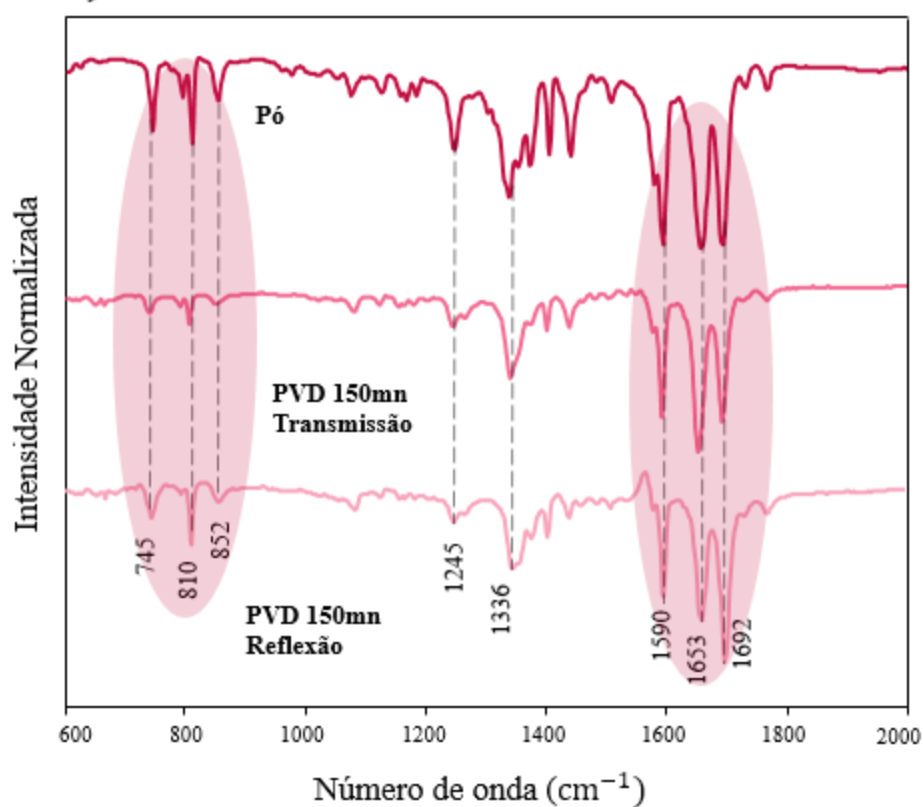


Figura 8: ilustração do campo elétrico incidente nos modos de transmissão e de reflexão do FTIR.

Dessa forma, para analisar a organização molecular, consideram-se algumas bandas-chave específicas que apresentem momento de dipolo paralelo ou perpendicular ao macrociclo do perileno. Dentre elas, temos três modos vibracionais fundamentais: i) os estiramentos C=O, simétrico e antissimétrico, que são paralelos ao plano do cromóforo, em que o simétrico possui momento de dipolo resultante paralelo ao eixo maior do perileno e o antissimétrico possui momento de dipolo resultante paralelo ao eixo menor do perileno⁸²; e ii) os modos vibracionais C-H *wagging*, que são perpendiculares ao plano do cromóforo⁸². Com isso, por meio da comparação das intensidades relativas dessas bandas nos espectros de transmissão e de reflexão, é possível inferir a organização molecular de cada derivado de perileno. A Figura 9 apresenta os espectros de FTIR no modo de transmissão dos pós em pastilhas de KBr e dos filmes evaporados em substratos de ZnSe com 150 nm de espessura, bem como no modo de reflexão dos filmes evaporados com 150 nm de espessura em espelho de ouro (Au).

a) PTCd-SH PVD



b) PTCd-2COOH PVD

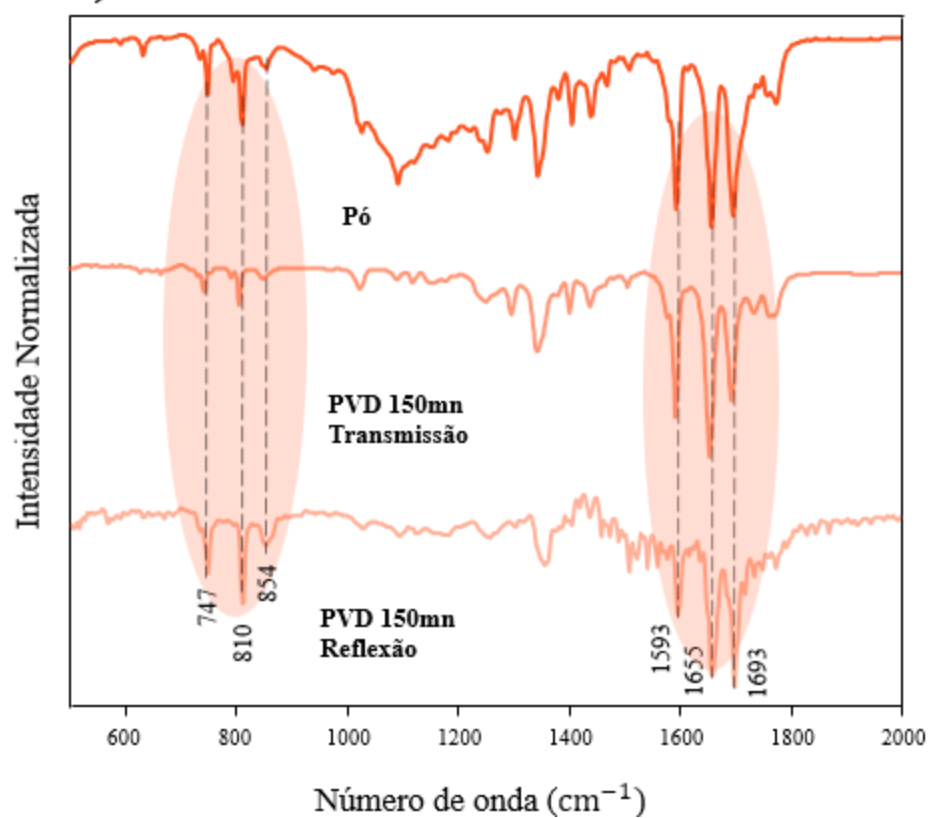


Figura 9: espectros de FTIR para o pó, filme PVD com 150 nm de espessura em ZnSe para o modo de transmissão e em espelho de Au para o modo de reflexão para os corantes (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH.

Em uma primeira análise, nota-se que os dois perilenos possuem espectros de transmissão muito parecidos, dessa forma, pode-se inferir que apresentam a mesma orientação ou orientação semelhante. Com isso, ao comparar os espectros de transmissão do pó e do filme de ambos os perilenos, revela-se uma ligeira diferença nas intensidades relativas de certas bandas de absorção-chave. As pastilhas de KBr são uma referência de um sistema isotrópico, ou seja, desorganizado, devido à dispersão aleatória do material por toda a pastilha. Dessa forma, a diferença entre os espectros pode indicar uma organização molecular preferencial nesse sistema. Ao comparar os espectros de transmissão e reflexão de ambos os filmes, nota-se que as bandas em 745/747, 810 e 853 cm^{-1} não são favorecidas nem no modo de transmissão nem no de reflexão. Essas bandas são associadas à deformação angular dos grupos C-H do macrociclo do perileno (C-H *wagging*), que possuem momento de dipolo perpendicular ao plano da molécula (fora do plano)^{42,83}. Ao não serem favorecidos em nenhum dos modos, revela-se que ambos os perilenos não apresentarão orientação do plano do macrociclo paralelo ao substrato (deitado). Também é possível observar que a intensidade relativa dessas bandas não se altera de forma significativa, o que pode indicar que essas vibrações estão posicionadas em um ângulo próximo de 45°, não sendo favorecidas pela polarização do campo⁸⁰, e, por isso, não mudando em nenhum dos modos. Entretanto, é possível observar uma mudança importante nas bandas associadas aos estiramentos C=O, tanto simétricos quanto antissimétricos. Essa mudança é observada na inversão das intensidades relativas entre as bandas em 1692 cm^{-1} (forte na reflexão) e 1655 cm^{-1} (forte na transmissão). Essas bandas são associadas, respectivamente, aos estiramentos simétrico e antissimétrico C=O, que possuem momento de dipolo resultante paralelo ao eixo maior e ao eixo menor do

perileno, respectivamente^{42,82}. A prevalência da banda em 1692 cm^{-1} na reflexão, atribuída ao estiramento antissimétrico, indica que as moléculas dos perilenos PTCD-SH e PTCD-2COOH se orientam preferencialmente, apoiadas sobre o eixo menor do macrociclo, com um certo grau de inclinação em relação à normal. Dessa forma, as moléculas de PTCD-SH e PTCD-2COOH estariam orientadas como na Figura 10.

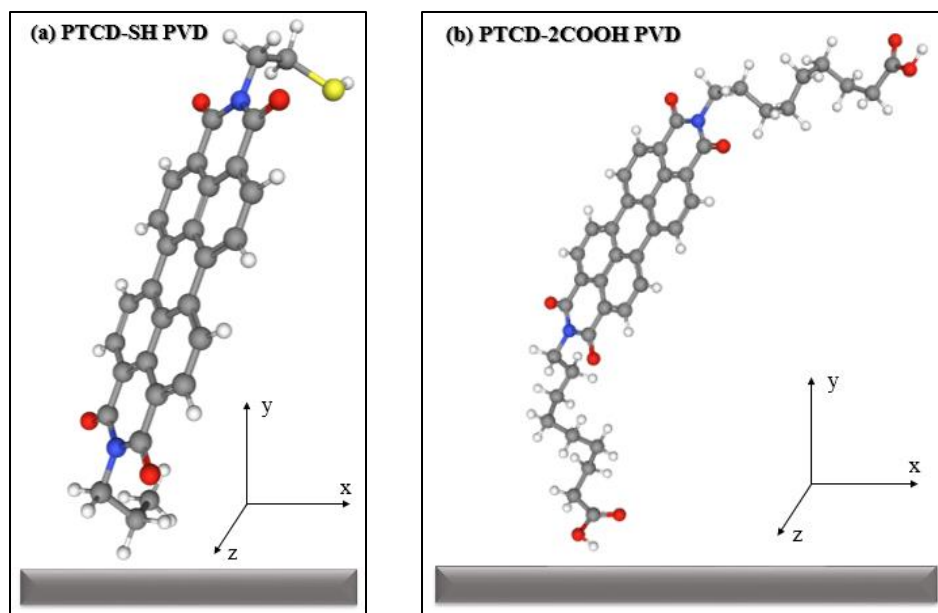


Figura 10: Ilustração da orientação observada das moléculas (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH por meio de medidas de FTIR.

Esta orientação é consistente com as encontradas na literatura para outros derivados de perileno semelhantes ao PTCD-SH e ao PTCD-2COOH. Como é o caso dos derivados de perileno estudados por Alessio *et al.*⁸⁰ com o derivado de perileno PTCD-NH₂ REF, Volpati *et al.*⁷⁵ com o derivado AzoPTCD, Keil *et al.*⁸⁴ com o derivado PDI8-CN2, e Fernandes *et al.*⁷⁸ com o derivado BuPTCD. A Tabela 2 apresenta um levantamento das organizações de outros derivados de perileno encontradas em filmes PVD na literatura.

Tabela 2: arquiteturas encontradas para outros derivados de perileno.

Derivado de Perileno	Arquitetura Molecular
PTCD-SH	Perpendicular ao substrato e no eixo menor
PTCD-2COOH	Perpendicular ao substrato e no eixo menor
PTCD-COOH ⁷⁹	Paralelo ao substrato
PTCD-NH ₂ ⁸⁰	Perpendicular ao substrato e no eixo menor
AzoPTCD ⁷⁵	Perpendicular ao substrato e no eixo maior
PDI8-CN ₂ ⁸⁴	Perpendicular ao substrato e no eixo menor
PhPTCD ¹⁴	Paralelo ao substrato
BuPTCD ⁷⁸	Perpendicular ao substrato e no eixo menor

A partir da Tabela 2 é possível constatar que a orientação encontrada para os derivados de perileno PTCD-SH e PTCD-2COOH quando em filmes evaporados condizem com as outras orientações descritas na literatura para essa técnica⁸⁵.

4.1.3 – Emissão

A emissão dos filmes PVD foi investigada por espectroscopia Raman, utilizando a linha de laser de 514 nm. Foram depositadas diferentes espessuras de filme evaporado em 4 etapas, apresentadas nas Figuras 11 (a) e 11 (b).

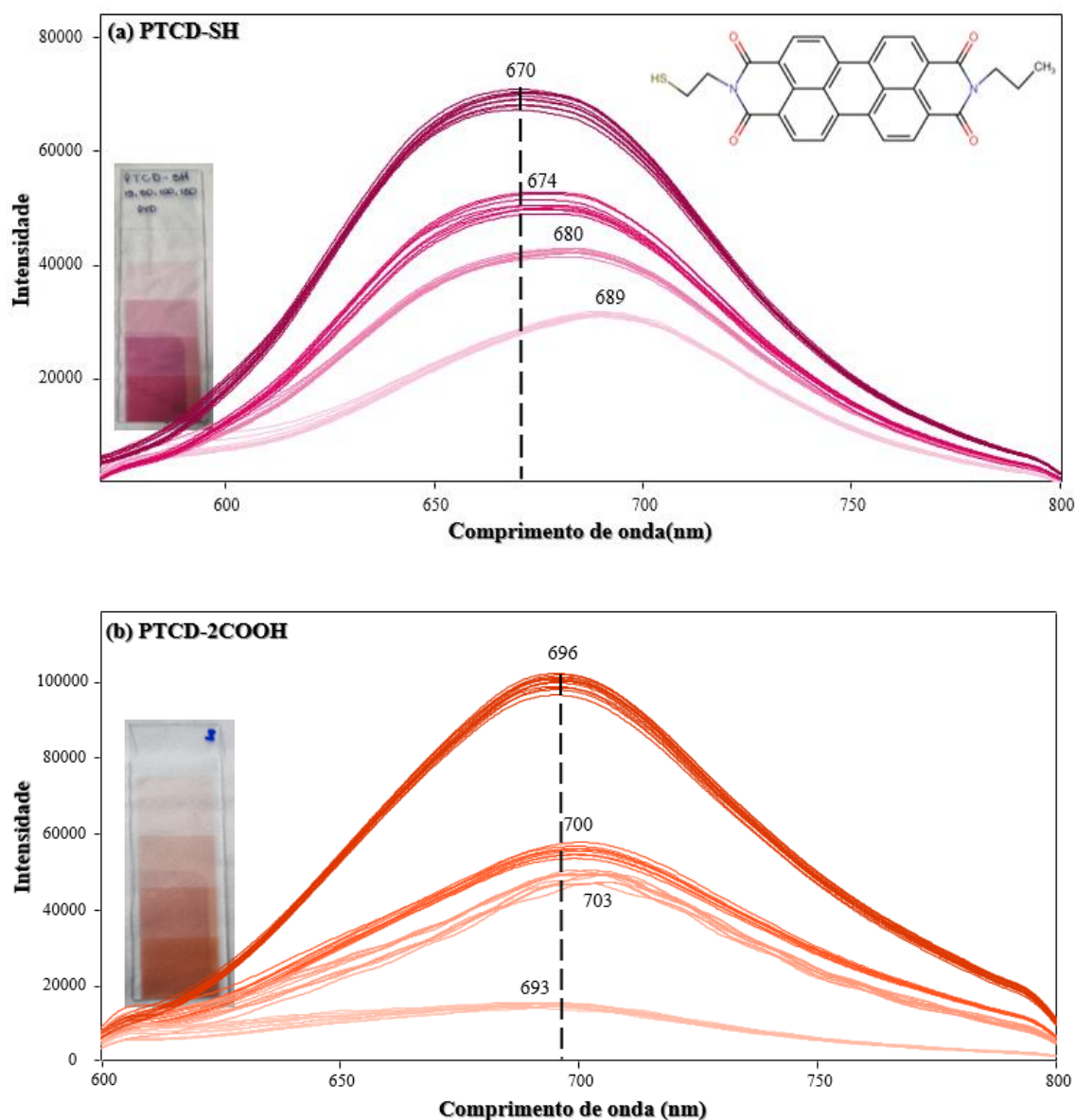


Figura 11: espectros de emissão (fluorescência) dos filmes PVD em 15, 50, 100 e 150 nm dos perilenos (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH.

Ao analisar os espectros de emissão mostrado nas Figuras 11 (a) e (b) é possível observar que os filmes evaporados não apresentam os picos relacionados às transições vibracionais. Esse fenômeno se deve ao fato de a fluorescência em perilenos estar relacionada com a formação de estruturas organizadas, onde as moléculas estão orientadas com os cromóforos preferencialmente paralelos entre si, ocasionando interação

e formação de excímeros⁷⁵ sendo observado esse compartimento em filmes de perilenos com espessuras maiores que duas monocamadas⁸⁶. Ao comparar os espectros dos dois derivados de perileno, é possível observar um deslocamento dos máximos de emissão de 670 nm para o PTCD-SH e de 696 nm para o PTCD-2COOH. Quando as moléculas de um filme se encontram mais empacotadas, ou seja, mais próximas, há um aumento das interações de empilhamento π , o que reduz a lacuna de energia entre o estado fundamental (S_0) e o primeiro estado eletrônico excitado (S_1)¹³. Esse efeito leva a um desvio para comprimentos de onda maiores. Dessa forma, o *Red-Shift* observado no espectro de emissão do PTCD-2COOH indica que este apresenta melhor empacotamento em filmes PVD do que o PTCD-SH. Esse resultado também está em concordância com os resultados obtidos por UV-Vis, em que há uma maior quantidade de agregados J, responsáveis pela fluorescência e deslocamento para o vermelho^{77, 87} na emissão. Também é possível observar um desvio para o azul à medida que aumenta a espessura do PTCD-SH, indicando uma perda de empacotamento molecular¹³.

4.1.4 – Morfologia

A morfologia dos filmes foi estudada nas escalas macro (câmera), micro (microscopia Raman) e nanométrica (AFM) para obter informações sobre a superfície dos filmes PVD de PTCD-SH e PTCD-2COOH. A Figura 12 mostra as imagens dos filmes de 150 nm de (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH evaporados em quartzo contendo imagens feitas através de câmera digital, microscópio ótico (ampliação 500x), AFM com área de 1 μm^2 .

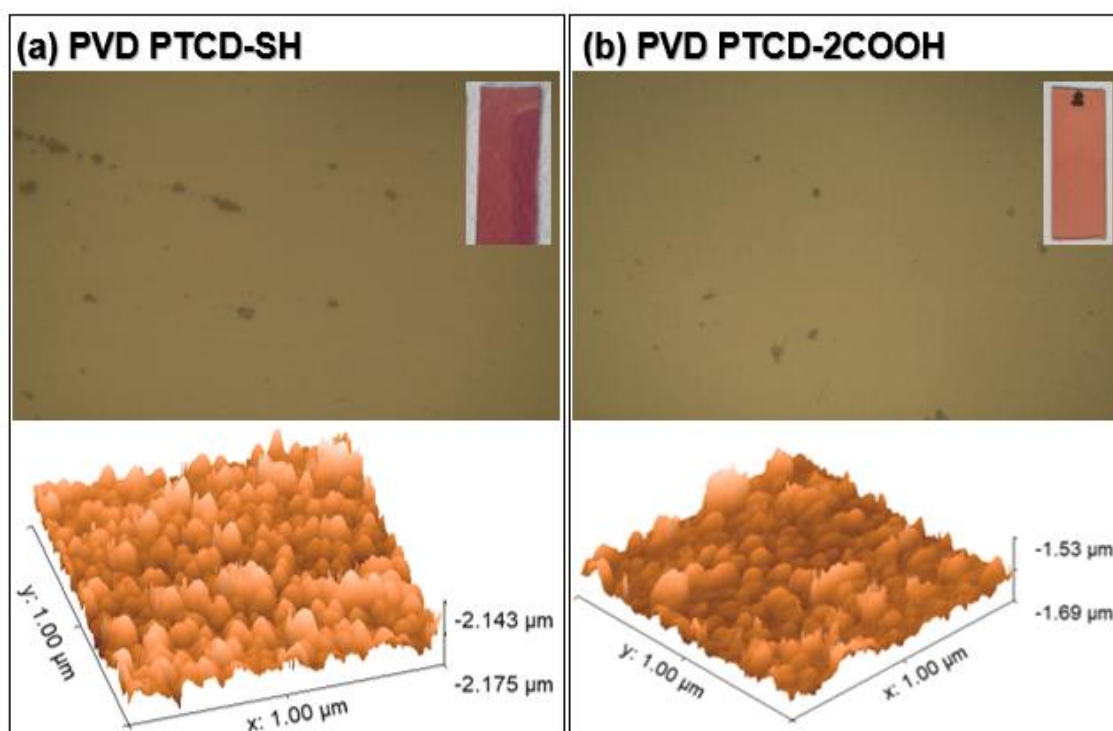


Figura 12: imagens dos filmes de (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH com 150 nm, obtidas com câmera digital e microscópio ótico (ampliação de 500×) e com AFM, com área de 1 μm^2 .

A partir das imagens das Figuras 12(a) e 12(b), é possível observar que, apesar da grande homogeneidade na maior parte do filme, ainda estão presentes alguns agregados que podem ser observados em escala micro. Ao analisar as imagens em nanoescala, é possível observar aglomerados moleculares em formato circular para o PTCD-SH e mais ovais para o PTCD-2COOH. Os agregados possuem diâmetro entre 42 nm e 82 nm para o PTCD-SH e entre 51 nm e 89 nm, sendo observada maior quantidade no filme de PTCD-SH. Esse padrão de superfície também foi observado em outros filmes evaporados de perileno^{13, 75, 80}. Os valores de rugosidade foram de 4,216 nm para o PTCD-SH PVD e de 14,44 nm para o PTCD-2COOH PVD.

4.2 Filmes de Langmuir-Schaefer

4.2.1 – Isotermas

A primeira discussão a ser feita acerca dos filmes por Langmuir-Schaefer (LS) é relacionada às isotermas de pressão de superfície vs. área molecular média (π -A), obtidas a partir das soluções de PTCD-SH e PTCD-2COOH com concentração de 0,1 mg/mL ($2,03 \times 10^{-4}$ mol/L e $1,433 \times 10^{-4}$ mol/L, respectivamente) em subfase contendo água ultrapura a $23^\circ\text{C} \pm 0,5$. Os resultados são mostrados nas Figuras 13 (a) e (b).

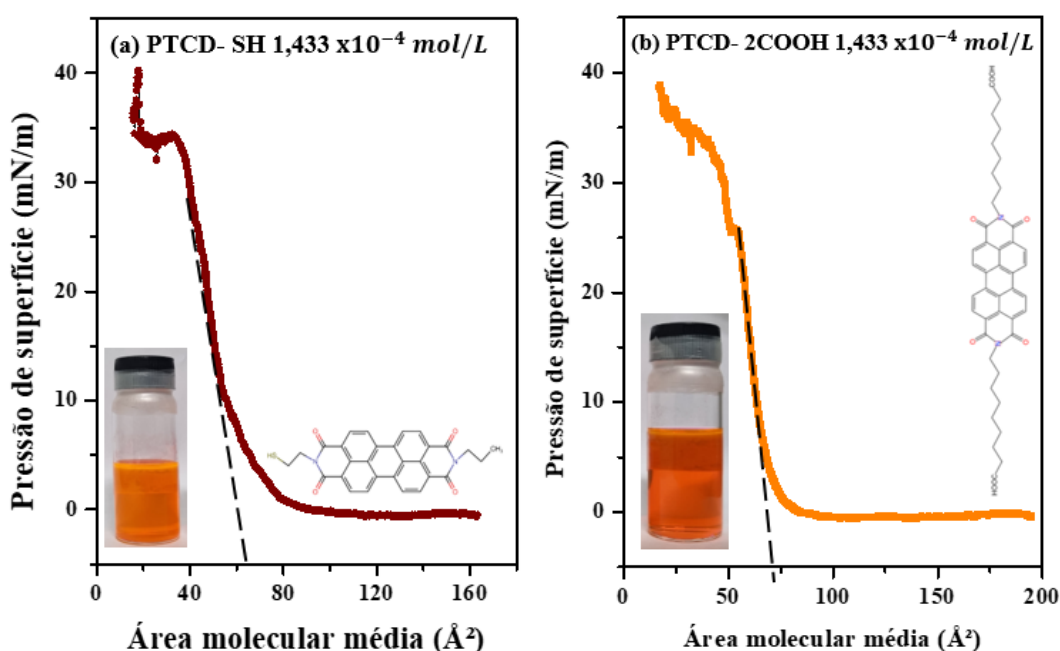
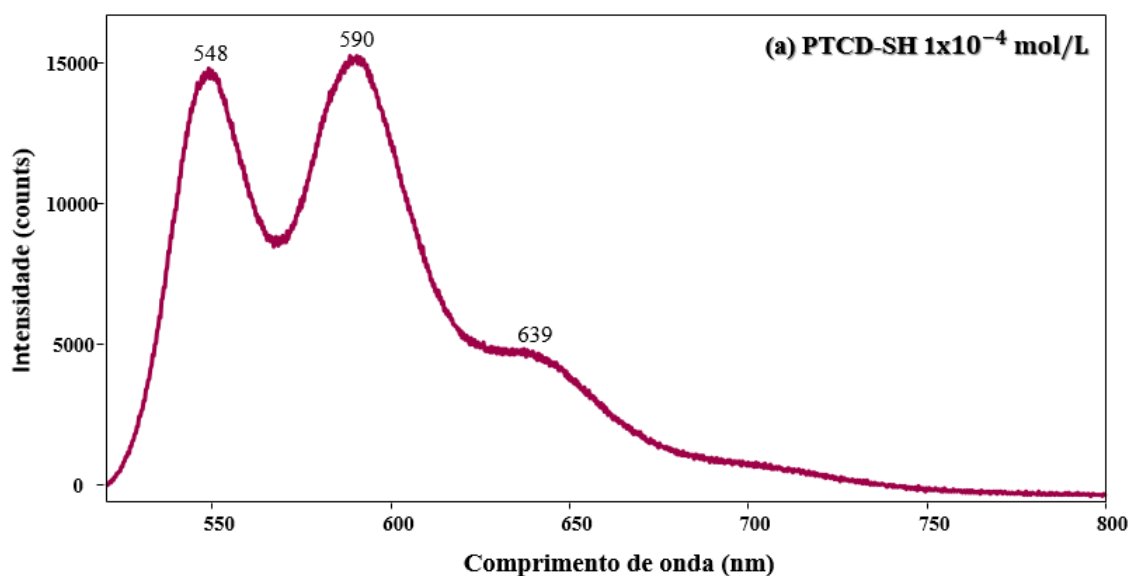


Figura 13: isotermas π -A dos perilenos (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH, obtidas através de soluções em aproximadamente 10^{-4} mol/L em subfase de água ultrapura em $23^\circ\text{C} \pm 0,5$.

Por meio das isotermas, foi possível determinar os valores da área média ocupada por molécula, extrapolando a fase condensada para o eixo x ($\pi = 0$), como indicado na Figura 13 pelas linhas contínuas. Foi possível verificar que a área extrapolada (A_{ext}) do PTCD-SH é de $62 \text{ \AA}^2$ enquanto a do PTCD-2COOH é de $71 \text{ \AA}^2$. A área molecular calculada do macrociclo PTCD é de aproximadamente $130 \text{ \AA}^2$ ⁸⁰, e, ao comparar com os valores encontrados para ambos os perilenos aqui utilizados, pode-se inferir que as

moléculas ou estão agregadas ou inclinadas, de forma a minimizar a área ocupada por molécula. O perfil das isotermas é semelhante a de outros derivados de perileno encontrados na literatura^{88, 89}, diferenciando apenas pelas áreas encontradas para cada perileno, estando em concordância com a literatura^{78, 80, 89}. O colapso da isoterma de PTCD-SH foi observado em 35 mN/m e do PTCD-2COOH em 25 mN/m (Figura 13). Com base nesses dados, os filmes LS de PTCD-SH e PTCD-2COOH foram depositados a 17 mN/m e 15 mN/m, respectivamente.

A fim de investigar se as soluções de PTCD-SH e PTCD-2COOH apresentavam agregados (H ou J) antes do espalhamento na cuba e da formação dos filmes, foram obtidos os espectros de emissão das soluções através do Raman no laser 514,5nm, apresentados na Figura 14 (a) e (b).



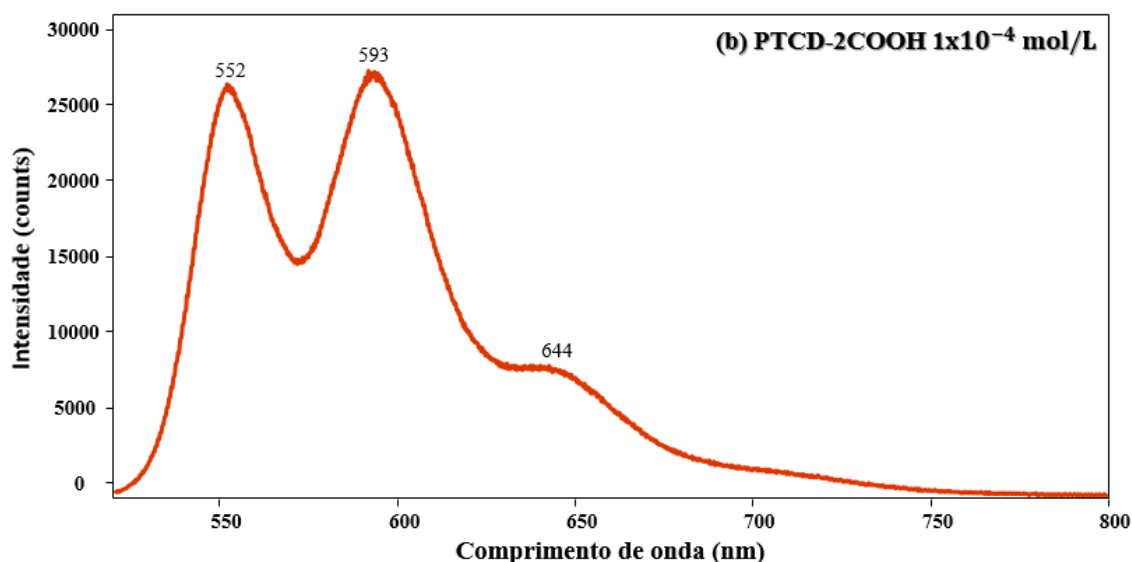


Figura 14: espectros de fluorescência da solução de (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH em concentração 1×10^{-4} mol.L⁻¹.

Os espectros de emissão das soluções de PTCD-SH e PTCD-2COOH, na concentração de 1×10^{-4} mol.L⁻¹, apresentam 3 picos associados às transições vibracionais de S_1 para diferentes níveis vibracionais de S_0 (0-0, 0-1, 0-2). É também possível notar que as transições 0-0 e 0-1 possuem a mesma intensidade, o que indica que a emissão nas soluções é caracterizada majoritariamente pelos monômeros⁸⁶, mas já havendo a formação de agregados, como discutido por Spano⁷⁷.

4.2.2 – Crescimento dos filmes LS – UV-Vis

O crescimento dos filmes LS de ambos os perilenos também foi monitorado por meio da absorção no UV-Vis, com medidas em monocamadas alternadas, coletando-se espectros da primeira à décima camada, como mostram as Figuras 15 (a) e (b).

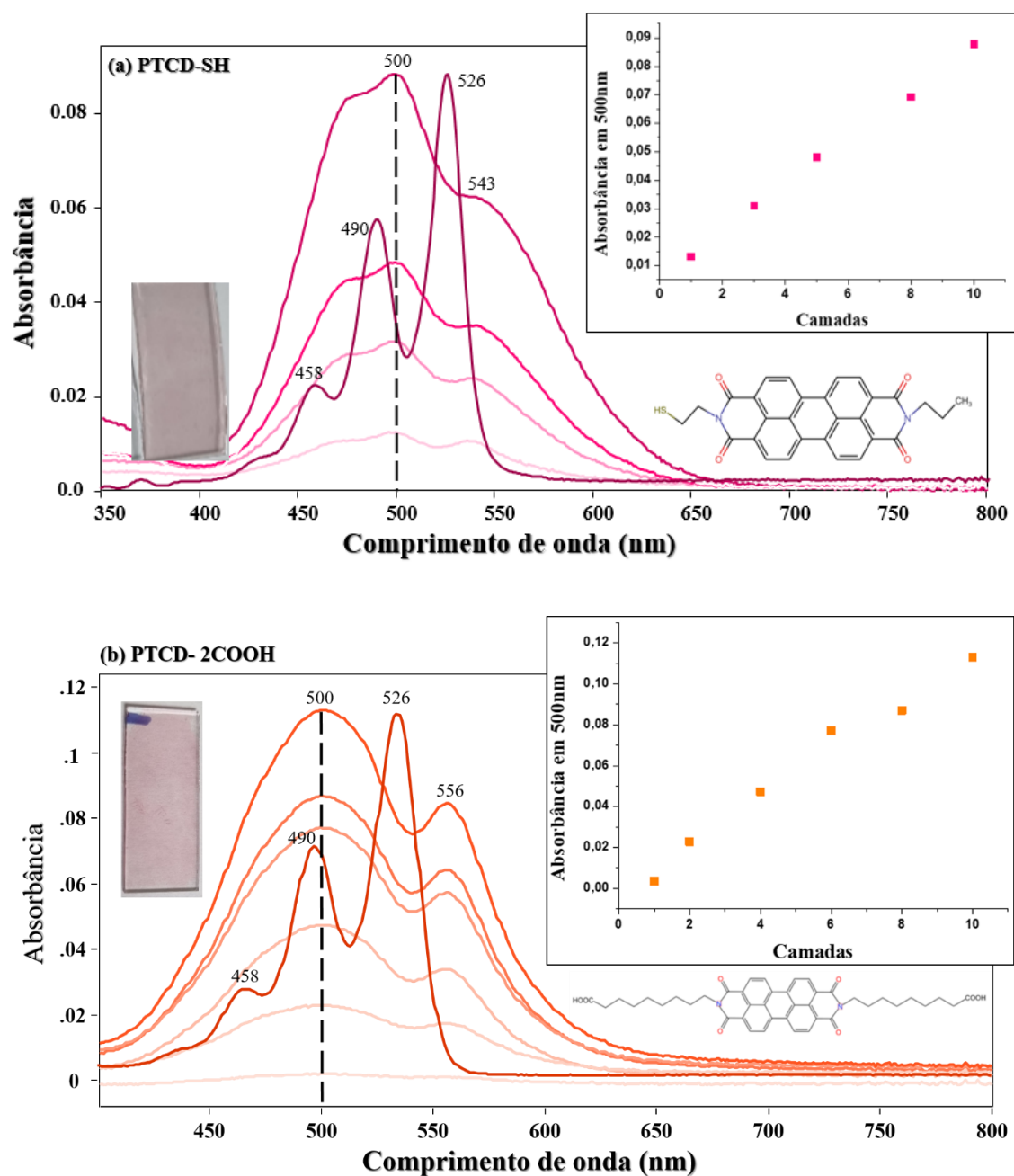


Figura 15: espectros de absorção no UV-Vis para os filmes LS a cada 2 monocamadas e para as soluções em 10^{-5} mol/L para os perilenos (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH depositados em substratos de vidro. No detalhe: dependência da absorvância em 500 nm em função do número de monocamadas.

A partir dos detalhes das Figuras 15(a) e 15(b), observa-se que a absorbância a 500 nm aumenta de forma linear com a deposição das monocamadas. Esse aumento linear indica que, ao transferir manualmente a monocamada criada na cuba para o substrato de vidro, quantidades similares de material são depositadas em cada camada, sugerindo que o crescimento do filme pode ser controlado em ambos os perilenos. É possível observar que, como discutido anteriormente para os filmes PVD no tópico 4.2, os espectros das soluções diferem dos obtidos para os filmes sólidos. E, assim como nos filmes evaporados, os filmes LS também apresentam diferentes máximos de absorção correspondentes às transições do estado eletrônico fundamental (S_0) para diferentes níveis vibracionais do primeiro estado eletrônico (S_1). Dessa forma, ao comparar o espectro das soluções e dos filmes, nota-se um deslocamento dos máximos de absorção para valores maiores (*Red-shift*) e menores (*Blue-shift*), o que novamente sugere a formação de agregados H e J, presentes desde a primeira monocamada. Entretanto, nota-se um deslocamento mais acentuado para o vermelho nos filmes LS do que nos filmes evaporados, indicando maior quantidade de agregados J, como se observa nas Figuras 16(a) e 16(b). Esse deslocamento, em conjunto com os espectros de emissão das soluções, indicando um maior grau de agregação na cuba.

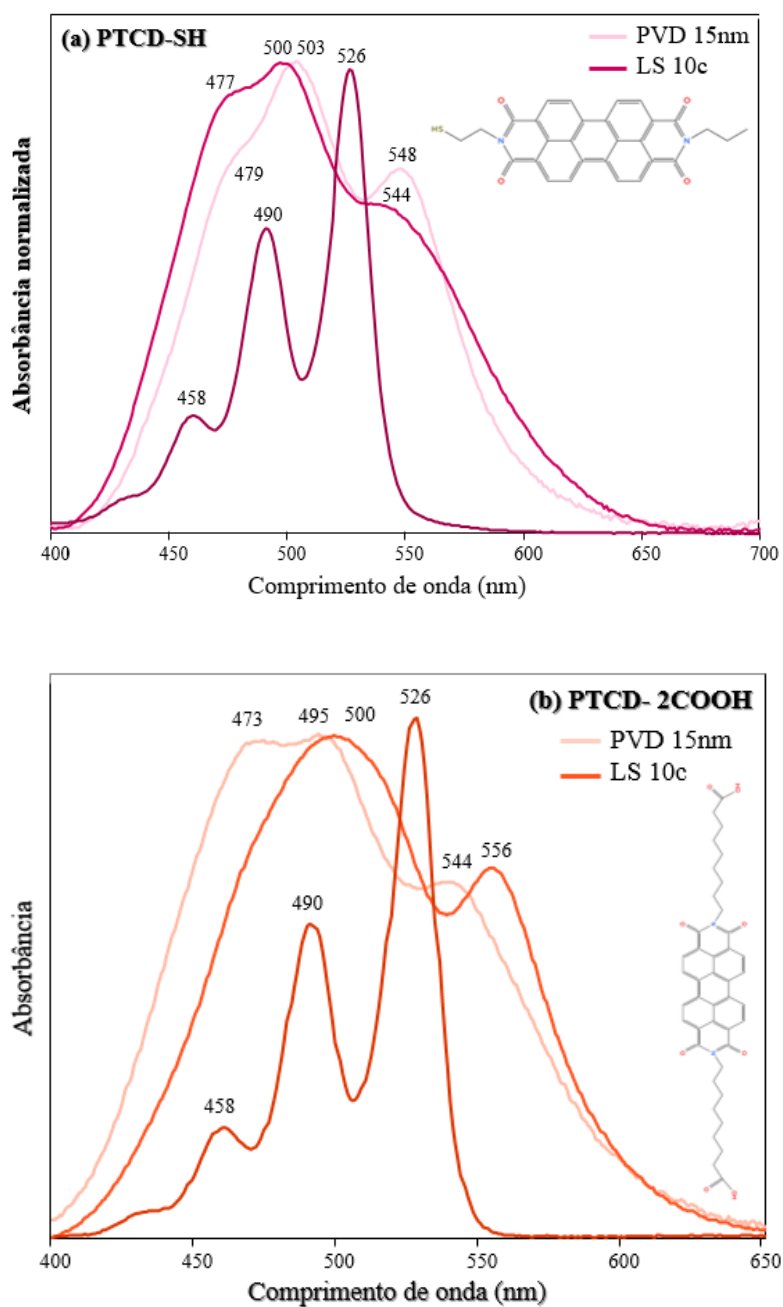


Figura 16: comparação dos espectros de absorção no UV-Vis para os filmes PVD, LS e das soluções em 15 nm, 10 camadas e 5×10^{-5} mol.L⁻¹ para (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH com intensidades normalizadas.

4.2.3 – Fluorescência

Os espectros de emissão (fluorescência) dos filmes LS de PTCD-SH e PTCD-2COOH de 10 camadas, apresentados na Figura 17, foram obtidos por Raman com laser de linha 514 nm.

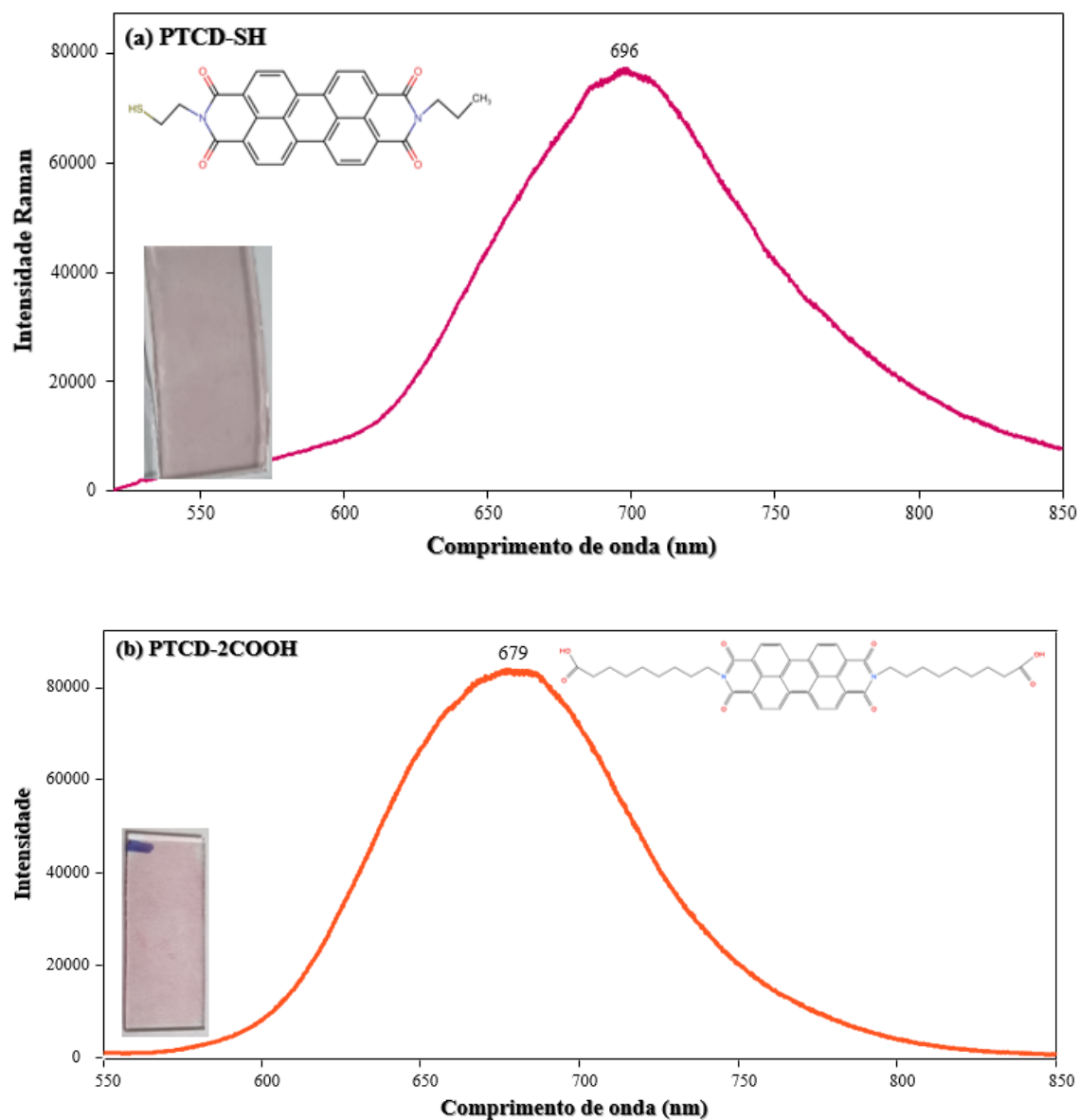


Figura 17: espectros de fluorescência dos filmes LS dos perilenos (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH, com 10 camadas, sobre substrato de vidro.

Ao analisar os espectros obtidos, nota-se que para os filmes LS não há a presença das bandas atribuídas às transições vibracionais vistas nas Figuras 16(a) e 16(b), o que sugere que a fluorescência nos filmes LS é predominantemente causada pelos excímeros e pela formação de agregados J, responsáveis pela forte fluorescência⁷⁷. Assim como para os filmes PVD, nota-se um deslocamento dos máximos de emissão, além de um deslocamento entre os filmes obtidos pelas técnicas, em que o PTCD-SH foi de 670 nm no PVD para 696 nm no LS, e o PTCD-2COOH foi de 696 nm no PVD para 679 nm no LS, indicando uma possível perda de empacotamento no caso do PTCD-2COOH. Porém, ao comparar o PTCD-SH LS e o PVD de 15 nm, que diferem pouco em espessura, indica-se novamente que o PTCD-SH perde empacotamento à medida que a espessura aumenta.

4.2.4 – Organização Molecular – FTIR

Para investigar a organização molecular dos filmes LS, foram obtidos espectros de absorção no infravermelho, que, combinados com as regras de seleção de superfície discutidas na seção 4.1, permitiram determinar as arquiteturas moleculares de cada perileno. A Figura 18 apresenta os espectros de FTIR nos modos de transmissão do pó disperso em KBr para os filmes depositados em bolacha de silício (Si) e, no modo de reflexão, para os filmes depositados em espelho de ouro, para (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH.

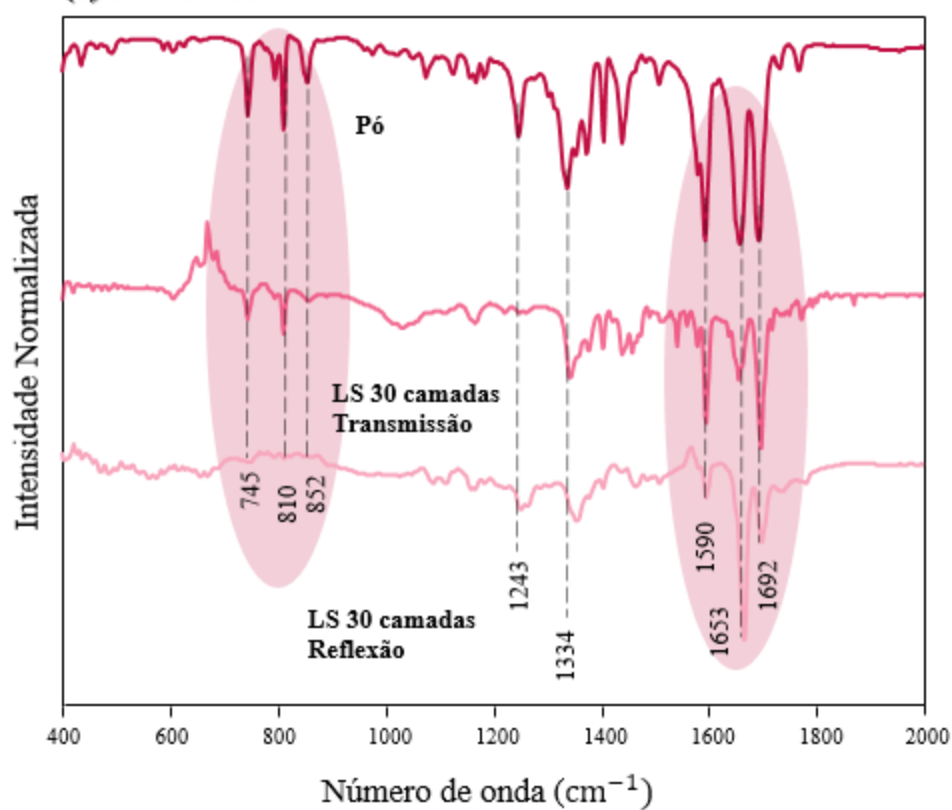
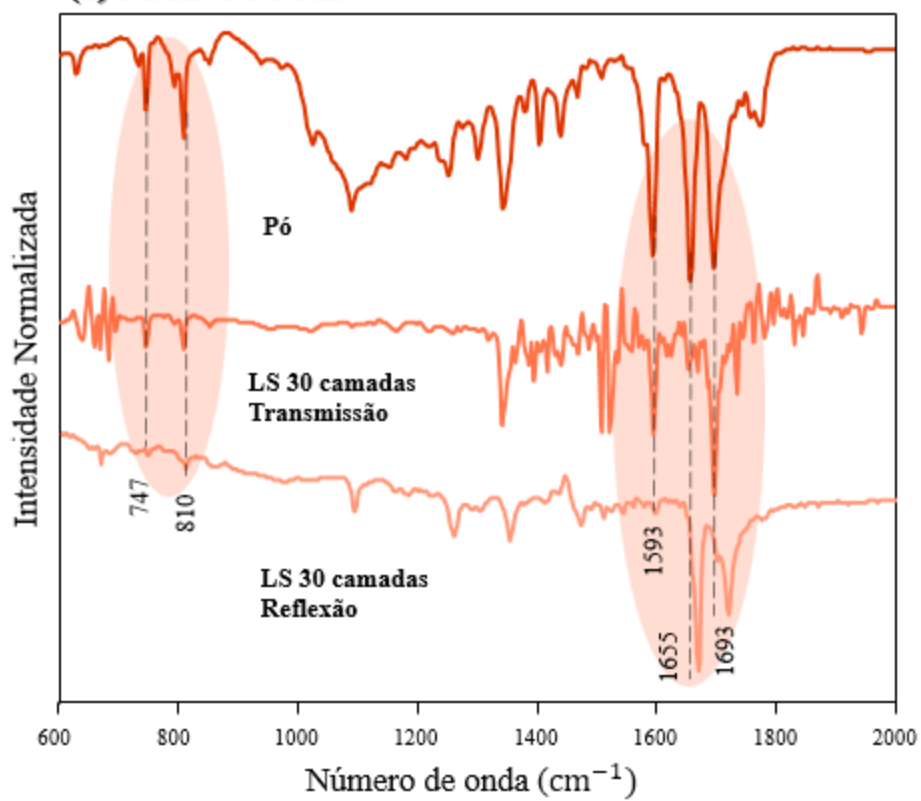
(a) PTCd-SH**(b) PTCd-2COOH**

Figura 18: espectros de FTIR para o pó de (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH dispersos em pastilhas de KBr no modo de transmissão, dos filmes de (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH com 30 camadas em substrato de Si no modo de transmissão e sobre espelho de Au no modo de reflexão.

A comparação entre os espectros de transmissão do pó e do filme, revela uma mudança significativa em algumas intensidades relativas, o que, por si só, indica a existência de certa anisotropia, ou seja, de organização molecular nos filmes LS. Porém, a variação das bandas para os perilenos é praticamente igual, indicando que ambos possuem uma organização semelhante, assim como observado para os filmes evaporados. Assim, considerando as bandas em 745/747, 810 e 852 cm^{-1} , nota-se o desaparecimento na reflexão das bandas atribuídas às deformações angulares dos grupos C-H (*C-H wagging*), que possuem momento de dipolo perpendicular ao plano da molécula. Assim, seguindo as regras de seleção apresentadas no tópico 4.1.3, as moléculas devem apresentar orientação preferencialmente com o plano do macrociclo perpendicular ao substrato (em pé), como observado nos filmes PVD. Para verificar se as moléculas estão apoiadas na base maior ou menor do cromóforo, é necessário analisar os estiramentos C=O simétrico e antissimétrico, que possuem momento de dipolo perpendicular e paralelo, respectivamente, ao eixo menor do cromóforo. A banda em 1692/1693 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico, possui intensidade relativa maior no modo transmissão do que no modo reflexão, porém a banda em 1653/1655 cm^{-1} apresenta intensidade maior no modo reflexão. Dessa forma, as moléculas PTCD-SH e PTCD-2COOH devem estar inclinadas em relação ao eixo maior do macrociclo, com uma pequena angulação em relação à normal, como mostrado nas Figuras 19 (a) e 19 (b).

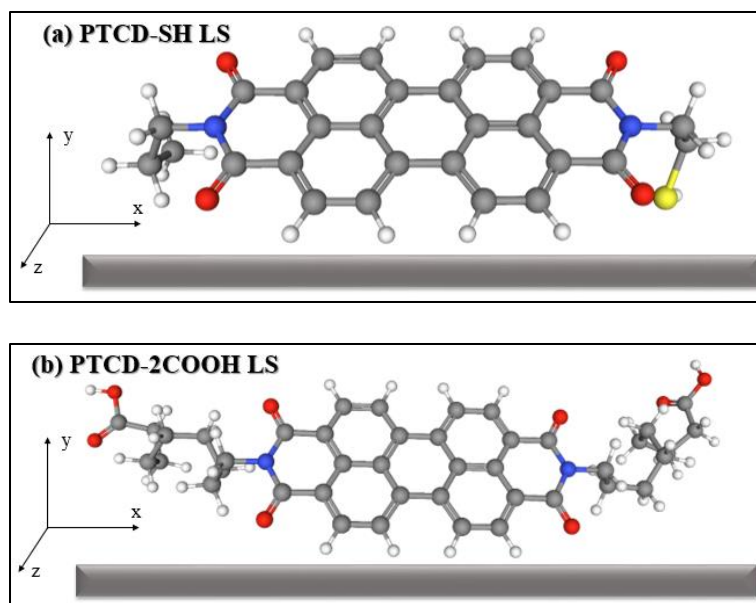


Figura 19: Ilustração da orientação molecular observada para as moléculas de (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH nos filmes LS.

4.2.5 - Morfologia

Assim como nos filmes PVD, a morfologia dos filmes LS foi analisada em escala macro (câmera), micro (mapeamento micro-Raman) e nano (AFM). Foram realizadas análises nos filmes LS dos dois perilenos, contendo 10 monocamadas. Na Figura 20 são mostradas as imagens obtidas para (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH por LS, contendo 10 camadas sobre vidro, feitas com câmera digital de smartphone (Samsung S21 FE), microscópio ótico (ampliação 500x) e AFM, com área de 5x5 μm (PTCD-SH) e 10x10 μm (PTCD-2COOH). Ao analisar as imagens obtidas por microscopia óptica, é possível observar novamente a presença de agregados, que são muito maiores no PTCD-SH. As imagens de AFM, diferentes das obtidas para os filmes PVD, foram realizadas em tamanhos maiores, pois não foi possível obtê-las experimentalmente com 1 μm . Dessa forma, nessa escala não é possível observar os contornos dos grãos dos agregados iguais aos dos filmes PVD, mas ainda é possível observar a formação de agregados em formato

de “bastões” e uma superfície não completamente homogênea. Para os filmes LS, os valores de rugosidade RMS foram de 5,745 nm para PTCD-SH e 15,46 nm para PTCD-2COOH, sugerindo, assim como no caso dos filmes PVD, que a rugosidade desses dois perilenos depende de sua estrutura química e não da técnica utilizada.

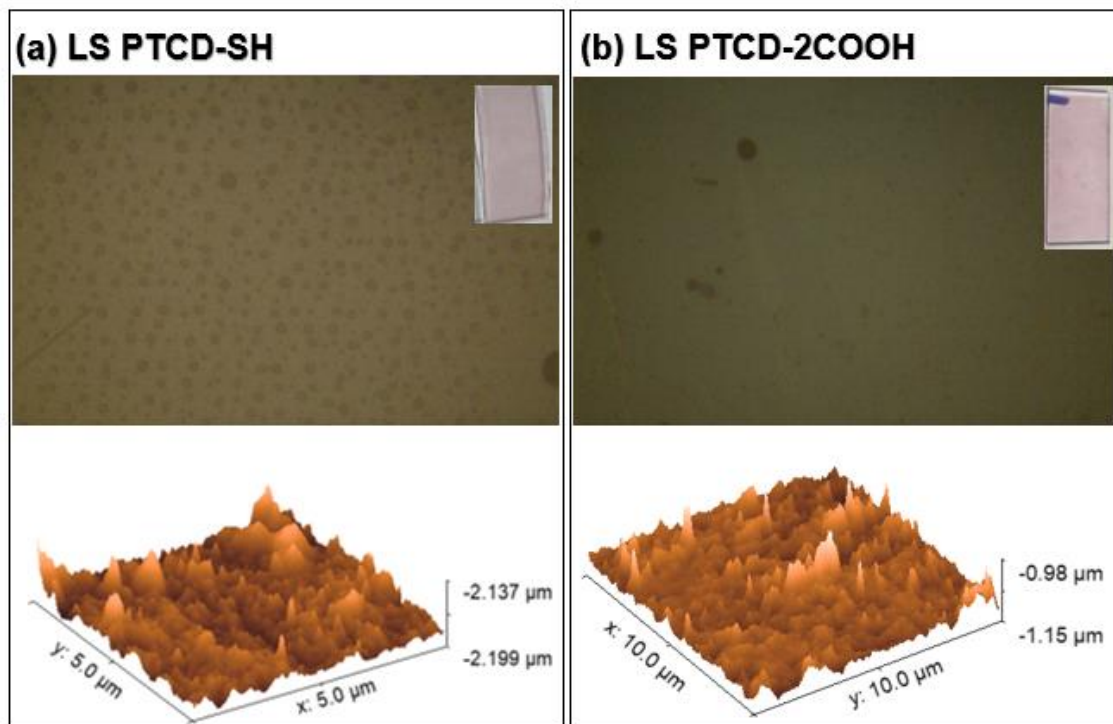


Figura 20: imagens dos filmes de (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH em 10 camadas através de câmera digital de smartphone (Samsung S21 FE), microscópio ótico (ampliação 500x), AFM com área de 5x5μm (PTCD-SH) e 10x10μm (PTCD-2COOH).

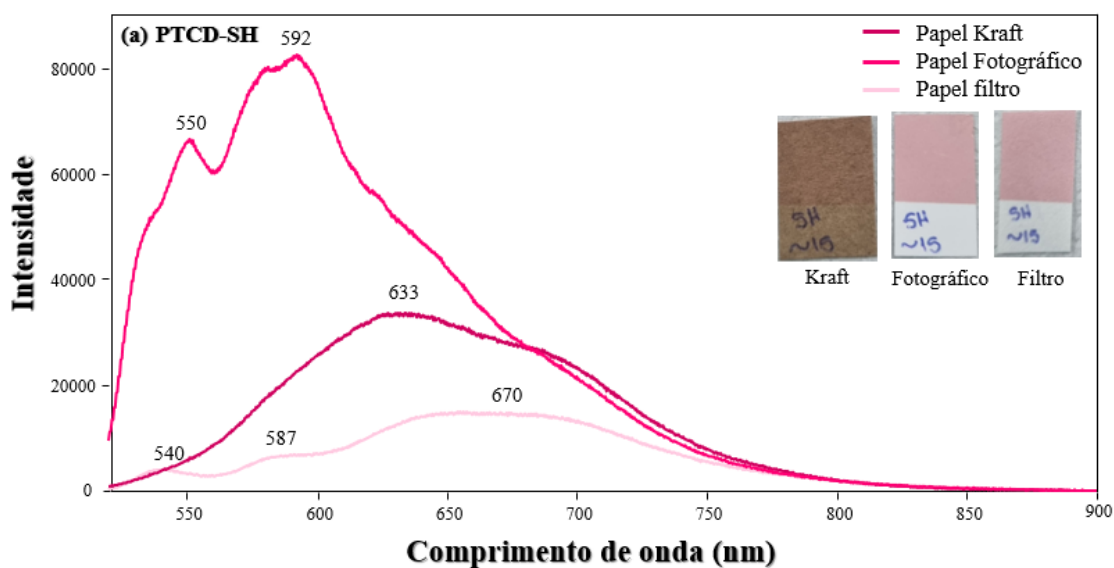
4.3 – Organização no papel

Com o intuito de investigar a utilização de substratos biodegradáveis, avaliou-se se a estruturação observada em substratos de vidro/quartzo para os filmes de PTCD-SH e PTCD-2COOH também poderia ser preservada em substratos de papel. Para isso, foram produzidos filmes PVD e LS em três tipos de papel: papel filtro Whatman nº 1 (88 g/m²),

papel fotográfico (170 g/m²) e papel pardo kraft (300 g/m²). A possível organização molecular dos filmes foi analisada a partir dos espectros Raman, considerando especialmente a contribuição de fluorescência observada como fundo de emissão. Essa fluorescência, como discutido anteriormente, deve estar associada à formação de excímeros, que ocorre quando moléculas aromáticas próximas interagem no estado excitado, sendo, portanto, um indicativo indireto da agregação molecular e da possível arquitetura formada nos filmes sobre diferentes substratos.

4.3.1 – PVD em papel

Os espectros de emissão dos filmes PVD de (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH, depositados com espessuras de 15 e 150 nm nos papéis citados anteriormente, foram obtidos por meio de análise Raman com um laser de 514,5 nm. Os espectros obtidos para os filmes de 15 nm são apresentados nas Figuras 21 (a) e 21(b).



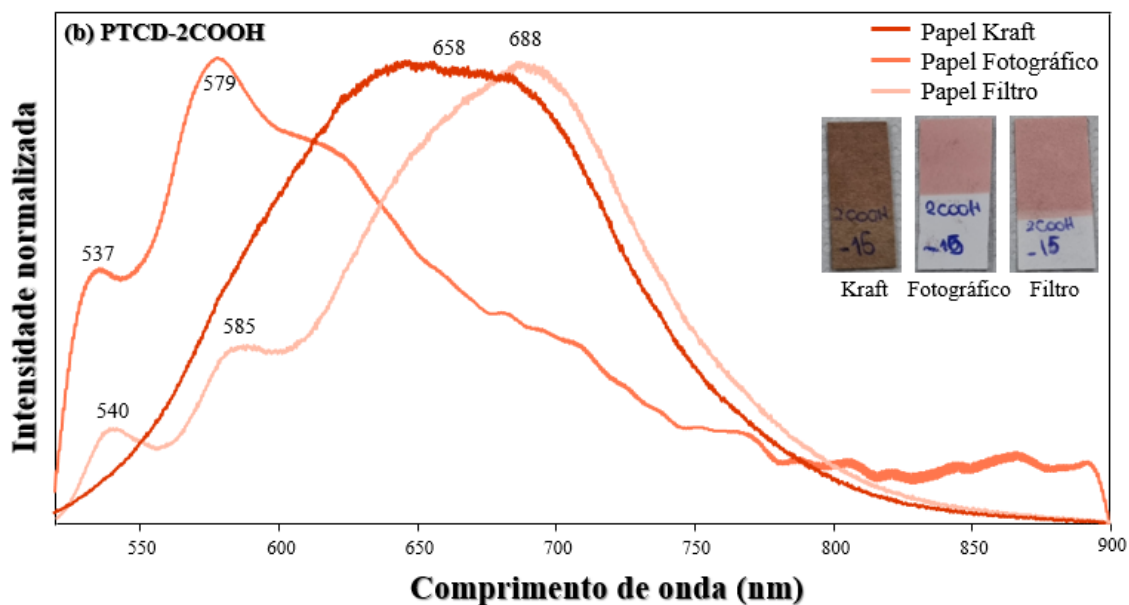
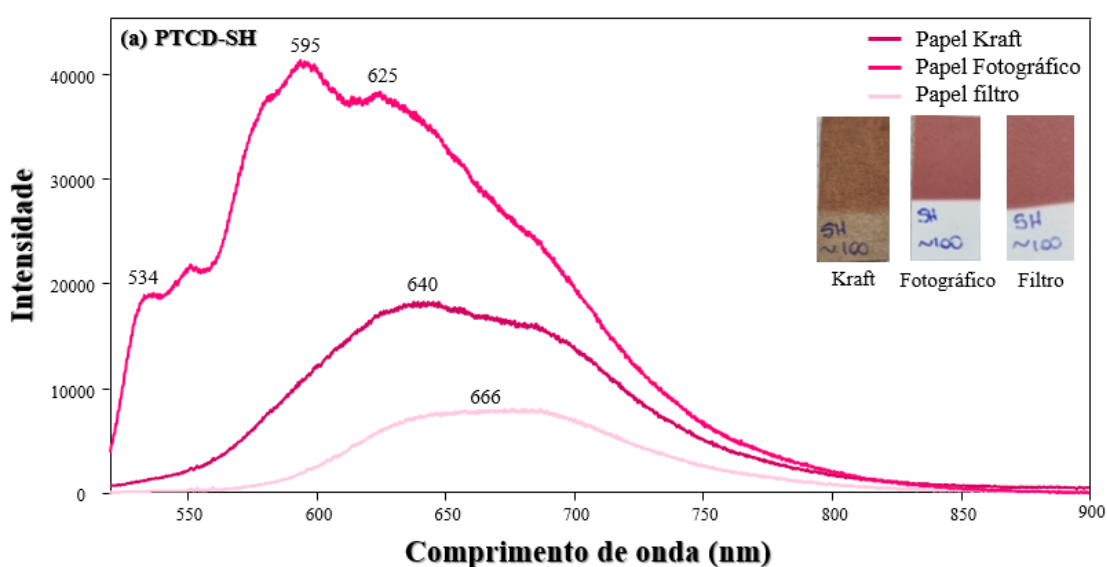


Figura 21: espectros de fluorescência obtidos para os filmes PVD em 15nm de (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH, em papel kraft, fotográfico e filtro. No detalhe: foto com câmera digital dos filmes em diferentes papéis.

Em uma análise inicial, observa-se que em todos os papéis ocorre um deslocamento hipsocrômico (blue-shift) em comparação com os espectros obtidos para os filmes depositados em vidro. Esse comportamento sugere maior contribuição de agregados H, associados a uma organização do tipo “cartas empilhadas”, indicando uma alteração no modo de empacotamento molecular. Os três papéis parecem representar diferentes estágios dessa organização molecular. No caso do papel fotográfico, observa-se um perfil em que a fluorescência do monômero ainda é predominante, embora já haja indícios da formação de agregados H. Já o espectro do filme em papel-filtro evidencia maior contribuição da fluorescência associada a excímeros, com bandas predominantes em 670 nm para PTCD-SH e 688 nm para PTCD-2COOH, embora ainda sejam observadas as bandas de transição vibracional em 587/585 e 540 nm. Em conjunto, esse perfil espectral e a menor intensidade de fluorescência, em comparação aos demais

substratos, apontam para a prevalência de agregados H. Por fim, o papel kraft apresenta o empacotamento molecular mais organizado entre os papéis avaliados, uma vez que não são observadas as bandas características das transições vibracionais do monômero de perileno. Nesse caso, predomina a fluorescência atribuída à formação de excímeros. Entretanto, ainda se observa um deslocamento hipsocrômico em relação aos filmes preparados em vidro, apresentados na Figura 11, com máximos em 633 nm para PTCD-SH e 658 nm para PTCD-2COOH. Esse comportamento sugere uma maior contribuição de excímeros formados em agregados do tipo H, o que também pode explicar a menor intensidade de fluorescência em comparação com o papel fotográfico.^{77,90,85}.

Para investigar possíveis efeitos da espessura, foram depositados filmes de 150 nm nos mesmos papéis e novamente obtidos os espectros de emissão no laser 514,5 nm, mostrados nas Figuras 22 (a) e 22 (b).



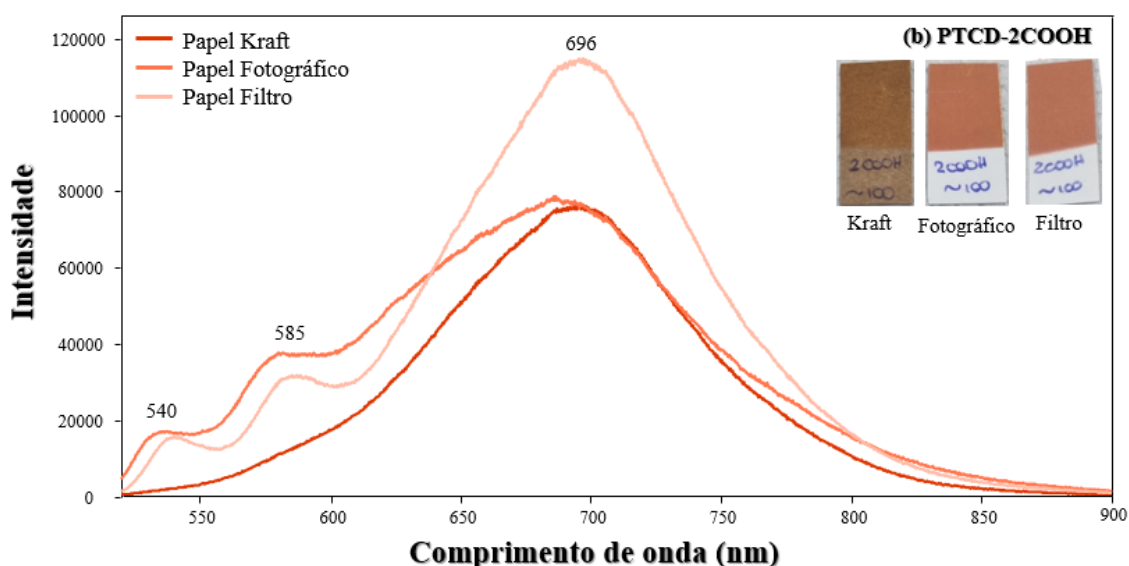


Figura 22: espectros de emissão dos filmes PVD de (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH em 150 nm sob papel kraft, papel fotográfico e papel filtro. No detalhe: imagens de câmera digital dos filmes depositados nos diferentes papéis.

Observando primeiro os espectros do PTCD-SH, nota-se que não há mudanças significativas entre os filmes de 15 e 150 nm, indicando que para este perileno, a organização se mantém com a espessura. Esse comportamento é observado principalmente para o caso do papel kraft, que permanece tendo sua fluorescência causada pela formação dos excímeros e não do monômero do perileno. Para o caso do papel fotográfico, foi possível observar um aumento da banda dos excímeros, mas as bandas relacionadas a transição vibracional ainda permanecem predominantes. Entretanto, ao analisar os espectros do filme em papel de filtro, observa-se o desaparecimento das bandas de transição vibracional, com predominância da fluorescência devido aos excímeros de agregados H, caracterizados por baixa intensidade e desvio para o azul. Isso indica que, neste papel, a espessura é relevante para uma melhor organização do material.

Já ao analisar os espectros dos filmes de PTCD-2COOH, nota-se uma diferença considerável entre os espectros dos filmes de 15 e 150 nm. Em um primeiro momento, observa-se que os máximos de emissão em todos os papéis, quando comparados aos filmes de 15 nm, deslocam-se para o vermelho, indicando maior empacotamento nos filmes de 150 nm, característico de agregados J, como discutido anteriormente no tópico 4.1.3. Ao comparar os máximos dos filmes com 150 nm em papel e em vidro, nota-se que o máximo permaneceu o mesmo em 696 nm; entretanto, são aparentes os picos de transição vibracionais do perileno em 585 nm e 540 nm, indicando que, apesar da melhora na organização em comparação ao filme de 15 nm, o filme em papel ainda perde organização em comparação ao vidro. Essa diferença pode ser atribuída à alta rugosidade do papel em comparação ao vidro, ocasionando uma superfície pouco favorável à organização em filmes finos⁹¹.

4.3.2 – *LS em papel*

Foram depositadas 10 camadas de filme LS de PTCD-SH e PTCD-2COOH nos três tipos de papel mencionados acima: papel-filtro, papel fotográfico e papel kraft. A Figura 23 apresenta os espectros de emissão obtidos por Raman na linha de laser de 514 nm para os perilenos (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH.

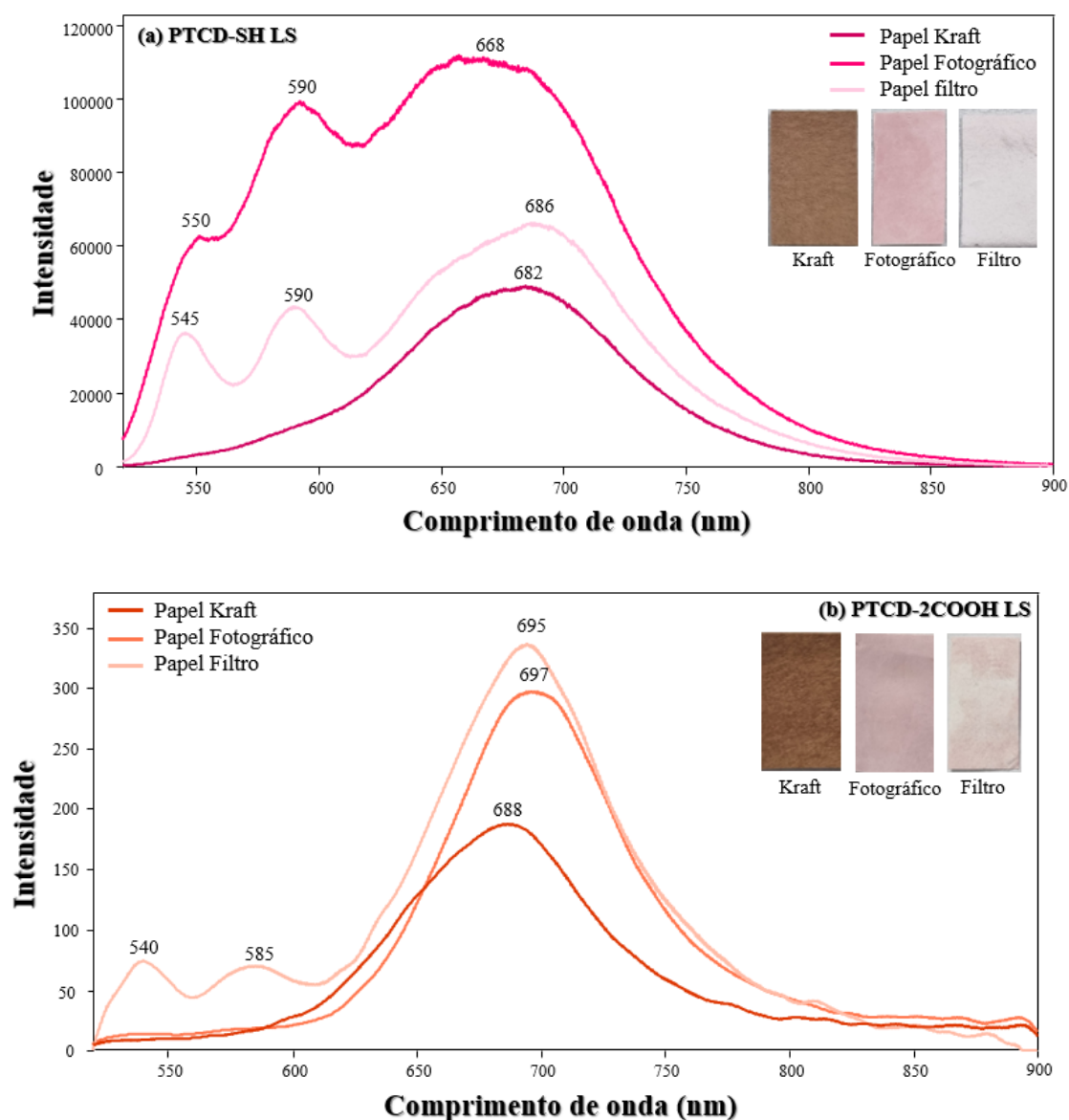


Figura 23: espectros de fluorescência dos filmes LS em papel filtro, papel fotográfico e papel kraft para os perilenos (a) PTCD-SH e (b) PTCD-2COOH.

A primeira observação sobre os filmes LS depositados em papel é que o intervalo entre as deposições deve ser maior do que o normalmente utilizado em substratos como vidro, ouro ou silício. Nesses substratos, a secagem ocorre rapidamente entre a deposição de uma camada e outra. No papel, entretanto, a retenção de umidade é maior, o que exige mais tempo de secagem antes da próxima deposição. Quando a deposição é realizada com o papel ainda molhado ou mesmo levemente úmido, as monocamadas previamente

transferidas podem se desprender parcial ou totalmente do substrato. Esse efeito foi observado principalmente no papel-filtro, comprometendo a deposição controlada e reprodutível de monocamadas.

Comparando os espectros na Figura 23(a) do filme LS de PTCD-SH com os espectros dos filmes PVD, observa-se certa similaridade, com o papel kraft permanecendo sem apresentar bandas de transição vibracional, indicando certo grau de agregação. Também é possível observar um desvio batocrômico (*Red-Shift*) em relação ao PVD de 15 nm. Dessa forma, provavelmente há uma alta quantidade de agregados J, mas a menor intensidade de emissão pode indicar também uma presença de quantidade significativa de agregados H. Ao analisar o papel Filtro, nota-se que este apresentou pouca mudança no perfil em relação ao PVD de 15nm, mantendo os picos de transição, entretanto, com um pequeno desvio para o vermelho, indicando um aumento de agregados J. Por fim, no papel fotográfico as bandas de transição vibracional continuam a aparecer, entretanto, sendo possível dessa vez também observar a banda larga da fluorescência por excímeros. Também é possível observar um desvio para o vermelho em relação aos PVD de 15 nm, o que novamente indica o aumento dos agregados J.

Ao analisar os espectros de fluorescência dos filmes LS de PTCD-2COOH sobre os três tipos de papel, observa-se que, assim como para os filmes em substrato de vidro (tópico 4.2.3) e para os filmes evaporados a 150 nm, a fluorescência é principalmente causada pelos excímeros por agregados J, o que pode indicar a presença de organização molecular nesses substratos. Entretanto, observa-se no papel filtro a presença das bandas relacionadas às transições vibracionais do perileno, vistas nos espectros da solução no tópico 4.1.2, o que indica que parte das moléculas permanece não interagindo e a fluorescência pelos monômeros do perileno se faz presente. É possível observar um deslocamento para o azul no espectro do papel kraft, em comparação com os demais,

combinado com a baixa intensidade, o que indica um aumento de agregados H nesse filme.

4.3.3 – Voltametria cíclica e impedância eletroquímica em papel

Com o intuito de avaliar como a organização molecular dos filmes em papel influenciam no processo de transferência de carga, foram realizadas análises de voltametria cíclica nos eletrodos fabricados nos papéis kraft e fotográfico, por apresentarem resultados distintos de fluorescência, discutidos no tópico 4.3.2. Dessa forma, foram realizadas varreduras cíclicas de potenciais nos respectivos eletrodos puros e modificados com filmes de PTCD-SH e PTCD-2COOH depositados por ambas as técnicas (PVD e LS). As medidas voltamétricas foram realizadas em solução de sonda eletroquímica de ferri/ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) 5,0 mmol/L em KCl 0,1 mol/L), que é amplamente utilizada por apresentar reversibilidade bem estabelecida, potenciais bem definidos⁹² e por ser frequentemente empregada no estudo das propriedades de superfície de eletrodos modificados⁹³. A Figura 24 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos confeccionados em papel kraft e em papel fotográfico, modificados com filmes PVD de a) PTCD-SH em papel kraft, b) PTCD-SH em papel fotográfico, c) PTCD-2COOH em papel kraft e d) PTCD-2COOH em papel fotográfico, depositados com duas espessuras: 15 e 150 nm. A Tabela 3 apresenta os valores de potencial de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) e potencial de meia onda ($E_{1/2}$) que foram usados posteriormente nas medidas de EIS. O $E_{1/2}$ é calculado a partir da equação descrita abaixo:

$$E_{1/2} = \left(\frac{E_{pa} - E_{pc}}{2} \right) + E_{pc}$$

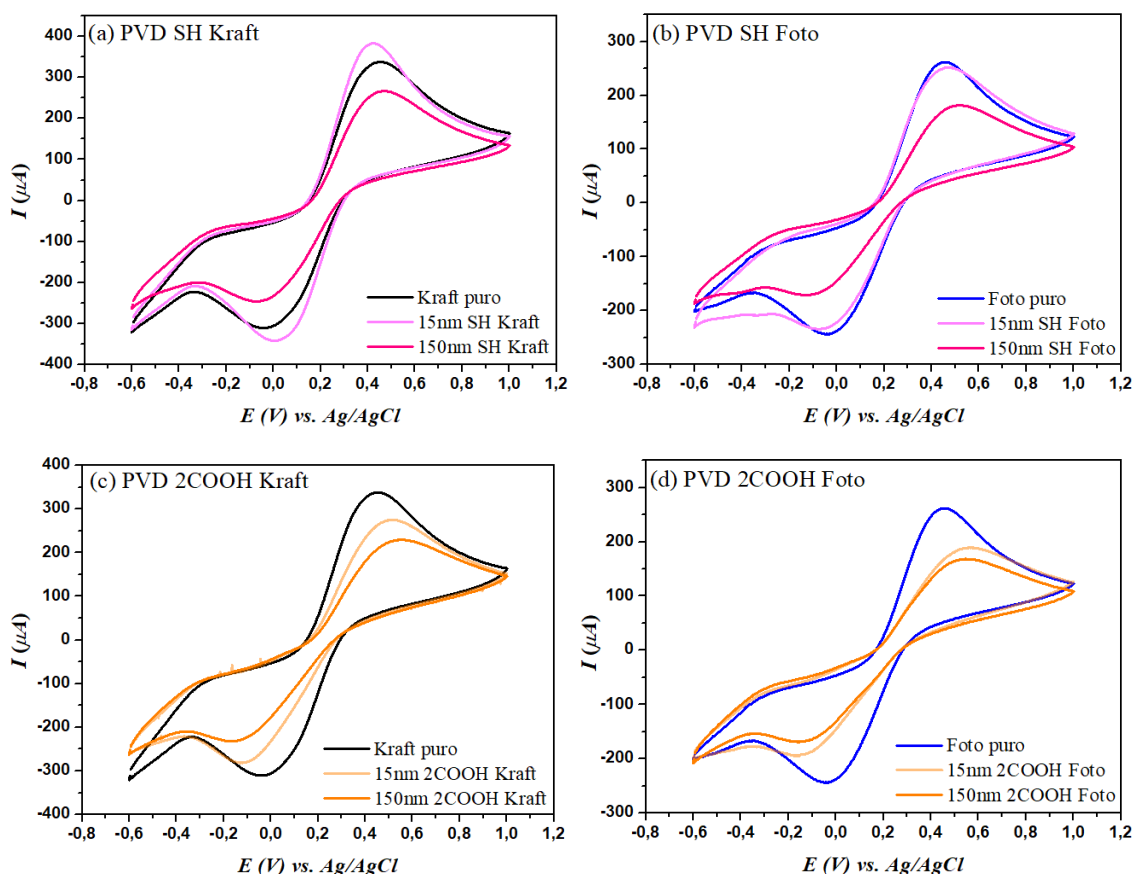


Figura 24: Voltamogramas cíclicos obtidos de eletrodos confeccionados em papel kraft e fotográfico modificados com 15 e 150 nm de filme PVD de a) PTCD-SH em papel kraft, b) PTCD-SH em papel fotográfico, c) PTCD-2COOH em papel kraft e d) PTCD-2COOH em papel fotográfico, obtidos em solução de sonda eletroquímica de ferri/ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) 5,0 mmol/L em KCl 0,1 mol/L) no intervalo de -0,6 V a 1,0 V e com velocidade de varredura de 100 mV/s.

Tabela 3: Valores de potencial anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), separação entre os picos (ΔE), potencial de meia onda ($E_{1/2}$), corrente de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) para os filmes PVD.

Amostra	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (V)	$E_{1/2}$ (V)	I_{pa} (A)	I_{pc} (A)	I_{pa}/I_{pc}
Kraft puro	0,427	0,00978	0,4172	0,218	$3,394^{-4}$	$-3,136^{-4}$	0,728
Foto puro	0,432	-0,00488	0,4369	0,2136	$2,626^{-4}$	$-2,442^{-4}$	1,075
15nm SH kraft	0,407	0,005127	0,4025	0,1961	$3,836^{-4}$	$-3,434^{-4}$	0,642
150nm SH kraft	0,441	-0,01709	0,4589	0,2124	$2,680^{-4}$	$-2,471^{-4}$	0,722
15nm SH foto	0,446	-0,00734	0,4540	0,2196	$2,531^{-4}$	$-2,366^{-4}$	0,736
150nm SH foto	0,483	-0,061	0,5444	0,2111	$1,788^{-4}$	$-1,71^{-4}$	0,836

<i>15nm 2COOH kraft</i>	0,478	-0,083	0,561	0,1975	$2,764^{-4}$	$-2,828^{-4}$	1,095
<i>150nm 2COOH kraft</i>	0,502	-0,0732	0,5761	0,2148	$2,301^{-4}$	$-2,337^{-4}$	1,064
<i>15nm 2COOH foto</i>	0,522	-0,0927	0,6151	0,2148	$1,89^{-4}$	$-1,924^{-4}$	0,982
<i>150nm 2COOH foto</i>	0,400	0,03178	0,3685	0,216	$3,298^{-4}$	$-3,097^{-4}$	0,777

Em uma análise inicial, é possível notar que os voltamogramas apresentam o comportamento característico do par redox ferri/ferrocianeto⁹². Ao comparar os voltamogramas cíclicos dos eletrodos não modificados, observa-se que o eletrodo confeccionado em papel kraft apresenta maiores correntes de pico em relação ao papel fotográfico, como também se observa na Tabela 3. Esses papéis apresentam características distintas, que podem influenciar diretamente a resposta eletroquímica. Por exemplo, o papel kraft apresenta bom desempenho mecânico e maior porosidade, o que resulta em maior área superficial. O papel fotográfico possui uma cobertura polimérica que o torna menos hidrofílico e reduz sua rugosidade, o que resulta em menor molhamento e dificulta a difusão.

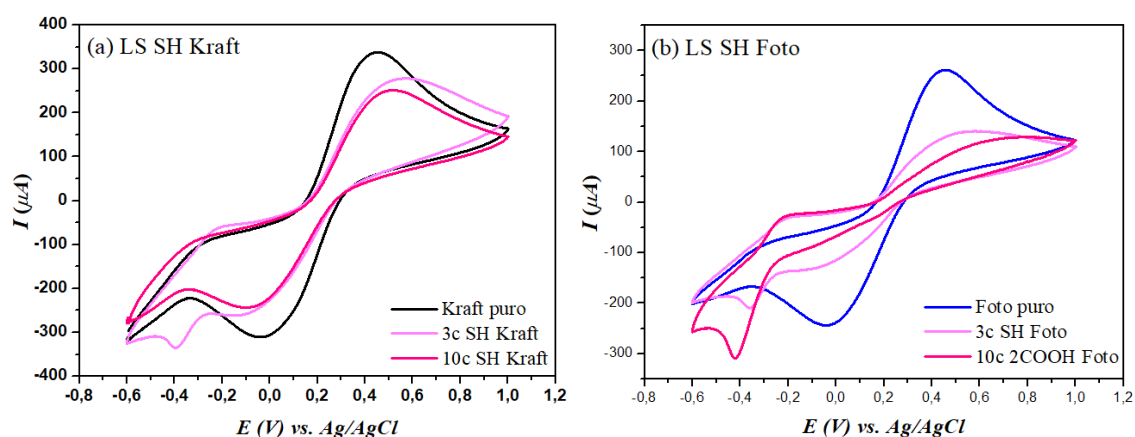
Para os filmes de PTCD-SH nota-se que a menor espessura (15 nm) proporcionou maiores correntes de pico e melhor definição dos processos do que os eletrodos puros; entretanto, ao aumentar a espessura para 150 nm houve uma queda de corrente, indicando que filmes espessos prejudicam a transferência de carga, ocorrendo provavelmente um aumento da resistência elétrica do filme⁹⁴. No caso do PTCD-2COOH, é possível observar o mesmo comportamento, em que o aumento da espessura do filme reduz as correntes de pico.

Ao se comparar o desempenho dos eletrodos modificados com PTCD-SH e PTCD-2COOH, observa-se que o primeiro apresentou maiores correntes de pico e menores ΔE , indicando uma cinética de transferência de carga mais rápida. No entanto, observa-se que a razão entre as correntes I_{pa}/I_{pc} se distancia da unidade para o eletrodo

modificado com PTCD-SH, indicando que a reversibilidade do sistema é prejudicada. Isso pode decorrer de processos que afetam a resposta do sistema, como adsorção de espécies, heterogeneidade do eletrodo e interação diferenciada dos sítios com as espécies oxidadas e reduzidas⁹⁵. Nos eletrodos modificados com PTCD-2COOH, houve uma diminuição nas correntes de pico acompanhada de um aumento em ΔE indicando uma cinética mais lenta, o que pode estar relacionado a uma possível repulsão eletrostática das cargas negativas da superfície do eletrodo com os íons da sonda eletroquímica (menor aproximação da sonda ao eletrodo). No entanto, o mecanismo é reversível, com I_{pa}/I_{pc} próximo de 1,0.

De forma geral, esses resultados sugerem que o desempenho eletroquímico dos derivados de perileno em um mesmo tipo de filme é principalmente influenciado pela estrutura química do material e pela espessura do filme, sendo o desempenho do perileno PTCD-SH superior ao do PTCD-2COOH.

Foi executado o mesmo procedimento para os filmes LS em duas espessuras, 3 e 10 camadas, a fim de analisar também a influência da técnica vs. espessura. A Figura 25 apresenta os voltamogramas dos filmes depositados por LS dos dois perilenos em 2 espessuras. A Tabela 4 apresenta os valores de corrente de pico para cada filme analisado.



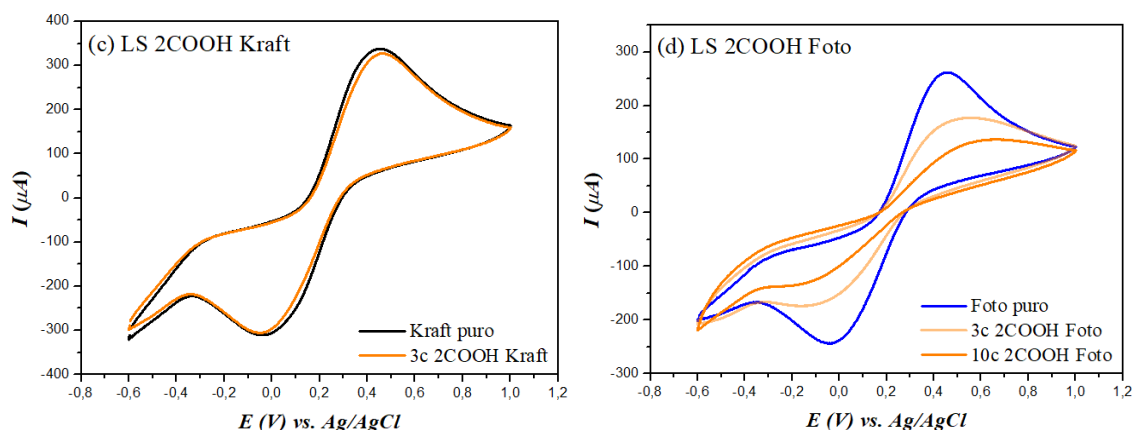


Figura 25: Voltamogramas cíclicos obtidos de eletrodos confeccionados em papel kraft e fotográfico modificados com 3 e 10 camadas LS de de a) PTCD-SH em papel kraft, b) PTCD-SH em papel fotográfico, c) PTCD-2COOH em papel kraft e d) PTCD-2COOH em papel fotográfico, obtidos em solução de sonda eletroquímica de ferri/ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) 5,0 mmol/L em KCl 0,1 mol/L) no intervalo de -0,6 V a 1,0 V e com velocidade de varredura de 100 mV/s.

Tabela 4: Valores de potencial anódico e catódico, potencial de meia onda e correntes anódica e catódica de pico para os filmes LS.

Eletrodo	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (V)	$E_{1/2}$ (V)	I_{pa} (A)	I_{pc} (A)	I_{pa}/I_{pc}
Kraft puro	0,427	0,00978	0,4172	0,218	$3,394^{-4}$	$-3,136^{-4}$	0,728
Foto puro	0,432	-0,00488	0,4369	0,2136	$2,626^{-4}$	$-2,442^{-4}$	1,075
3c SH kraft	0,495	0	0,4951	0,2124	$2,784^{-4}$	$-2,348^{-4}$	0,505
10c SH kraft	0,478	-0,0268	0,5053	0,2258	$2,852^{-4}$	$-2,431^{-4}$	0,527
3c SH foto	0,844	-0,415	1,259	0,2148	$1,397^{-4}$	$-1,334^{-4}$	0,831
10c SH foto	-0,031	0,5103	-0,541	0,2393	$-1,192^{-4}$	$7,607^{-5}$	0,602
3c 2COOH kraft	0,444	-0,00488	0,4931	0,2148	$3,298^{-4}$	$-3,059^{-4}$	0,740
10c 2COOH kraf	0,625	-0,16846	0,7934	0,2282	0,00129	-0,00128	1,007
3c 2COOH foto	0,466	-0,0244	0,4907	0,2209	$1,705^{-4}$	$-1,616^{-4}$	0,806
10c 2COOH foto	0,532	-0,0854	0,6176	0,2233	$1,293^{-4}$	$1,262^{-4}$	0,907

Assim como para os filmes evaporados, é possível notar que os voltamogramas apresentam pares redox bem definidos, porém apresentam desvios em relação ao processo reversível ideal, evidenciados pelo alargamento dos picos e pela maior ΔE_p (separação

dos potenciais de pico). Isso evidencia que os filmes orgânicos influenciam a resposta eletroquímica, corroborando os resultados obtidos para os filmes evaporados. Observa-se que todos os filmes LS diminuem a corrente em ambos os papéis, o que indica novamente que os filmes finos atuam como uma barreira à transferência de carga nos eletrodos modificados⁹⁶. É possível notar também que menores espessuras (3 camadas) apresentam melhores respostas do que maiores espessuras (10 camadas) em ambos os perilenos e nos dois papéis, o que ressalta o já apresentado para os filmes evaporados: filmes espessos impedem a transferência de carga. Assim como para os filmes evaporados, observa-se que os substratos de papel kraft apresentam valores de corrente maiores, independentemente do tipo de filme ou de perileno, indicando que o papel kraft é mais indicado para usos em eletroquímica e revelando também que a escolha do papel é de suma importância para a execução final dos eletrodos modificados. Dessa forma, através das caracterizações feitas por voltamogramas, é possível concluir que, para os filmes de derivados de perileno, são vários os fatores determinantes nas características eletroquímicas, dependendo da escolha do papel, dos grupos funcionais interligados ao perileno e também da técnica utilizada para deposição.

Os resultados de voltametria apresentados anteriormente forneceram informações sobre o comportamento redox do sistema, permitindo analisar a eficiência dos eletrodos e dos filmes como modificadores de superfície. Foi observado que após a deposição dos filmes, houve uma diminuição das correntes de pico, principalmente em maiores espessuras, indicando um aumento da resistência na transferência de carga. Dessa forma, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi utilizada como uma técnica complementar para quantificar a resistência de transferência de carga (R_{ct}) na interface⁹⁷. A EIS é uma técnica que analisa os processos que ocorrem na interface eletrodo/eletrolito. A medida é realizada por meio da aplicação de uma corrente alternada em diferentes

frequências, medindo-se a resistência do sistema a essa corrente. A resposta se dá em termos de impedância total $Z(\omega)$ sendo representada pela equação abaixo:

$$Z(\omega) = Z' + jZ''$$

Em que Z' corresponde à parte real e Z'' à parte imaginária.

A EIS quantifica processos físico-químicos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, como o transporte de massa, a transferência de carga e a formação da dupla camada elétrica. Para analisar esses fenômenos, utilizamos circuitos equivalentes, que são diagramas que descrevem o sistema por meio de um conjunto de elementos elétricos ideais, como resistores, capacitores e elementos difusivos, que reproduzem matematicamente os dados físico-químicos obtidos experimentalmente⁹⁷. Dessa forma, ao obter um espectro de impedância, busca-se um circuito equivalente que corresponda ao espectro experimental e permita extrair parâmetros quantitativos com sentido físico real. São inúmeras as possibilidades e interpretações de circuitos equivalentes, um dos mais utilizados é o circuito de Randles, proposto em 1947 por J. E. B. Randles⁹⁸. Esse circuito é composto pela resistência da solução (R_s), que corresponde à condução no eletrólito, associada em série à resistência de transferência de carga na superfície do eletrodo (R_{ct}), em paralelo à capacitância da dupla camada (C_{dl}), que diz respeito ao acúmulo de cargas na interface do eletrodo. Essa primeira parte do circuito corresponde ao semicírculo presente nos diagramas de Nyquist, já a região linear corresponde à difusão e é representada pelo elemento Warburg (Z_W). A Figura 26 representa o circuito equivalente de Randles.

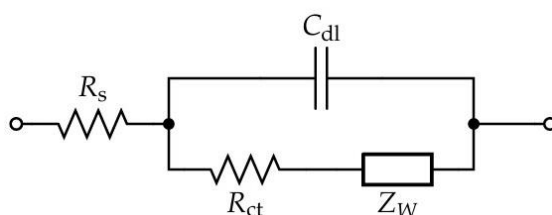


Figura 26: representação do circuito equivalente de Randles.

A Figura 27 apresenta os diagramas de Nyquist dos filmes evaporados e a Tabela 5 apresenta os valores de R_{ct} para cada um deles, obtidas em sonda redox.

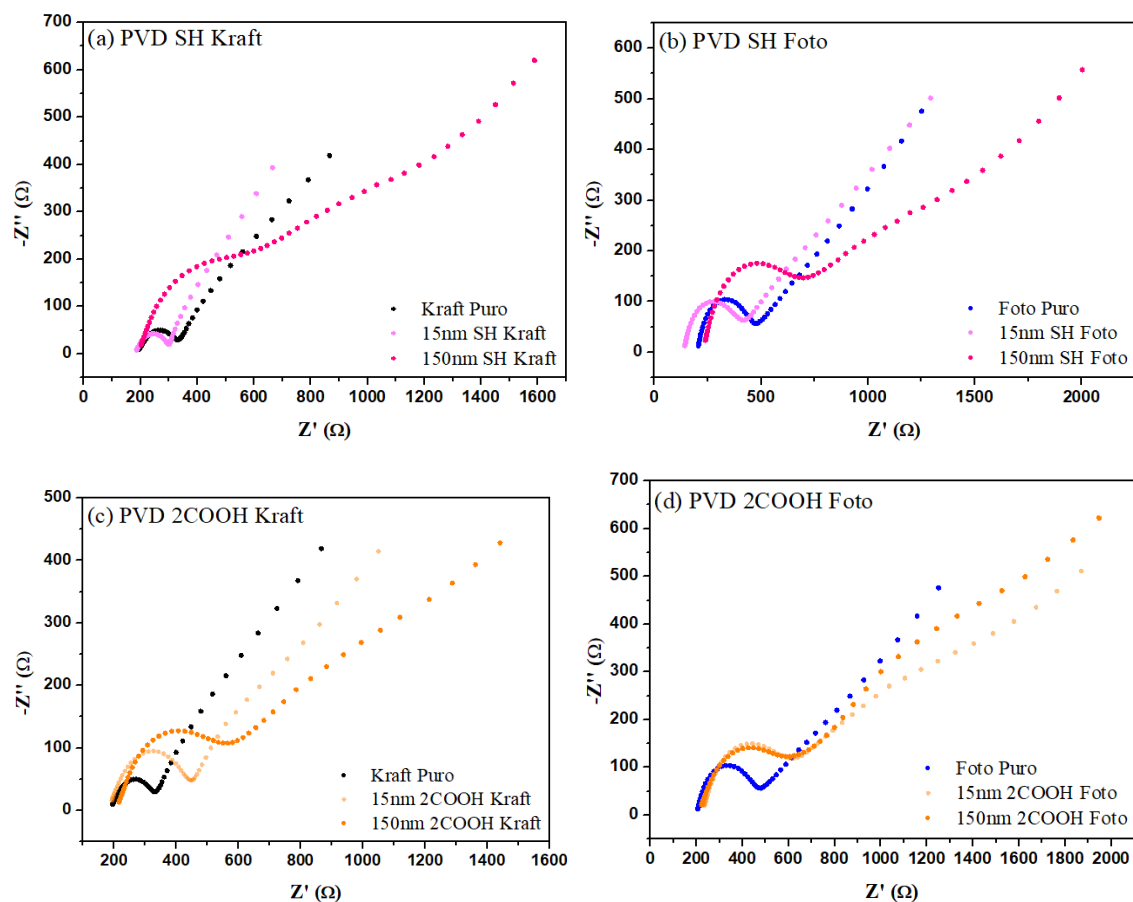


Figura 27: diagramas de Nyquist obtidos de eletrodos de papel kraft e fotográfico puros e modificados com filmes PVD de de a) PTCD-SH em papel kraft, b) PTCD-SH em papel fotográfico, c) PTCD-2COOH em papel kraft e d) PTCD-2COOH em papel fotográfico depositados em duas espessuras: 15 e 150nm, obtidos em solução de sonda eletroquímica de ferri/ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) 5,0 mmol/L em KCl 0,1 mol/L).

Tabela 5: Valores de resistência de transferência de carga R_{ct} para os filmes evaporados de PTCD-SH e PTCD-2COOH nos papéis kraft e fotográfico, obtidos através do circuito equivalente de Randles.

Eletrodo	R_{ct} [Ω]
Kraft puro	93,6
Foto puro	225
15nm SH kraft	75,9
150nm SH kraft	400
15nm SH foto	217
150nm SH foto	428
15nm 2COOH kraft	199
150nm 2COOH kraft	284
15nm 2COOH foto	93,6
150nm 2COOH foto	317

Por meio dos diagramas de Nyquist, observa-se que tanto os eletrodos puros quanto os eletrodos modificados com filmes exibem o comportamento típico de sistemas eletroquímicos com o par redox ferri/ferrocianeto⁹², com uma região semicircular em altas frequências, seguida de uma região linear em baixas frequências. A partir dos valores da Tabela 5, observa-se inicialmente que o papel kraft puro apresenta menor R_{ct} , em concordância com os resultados de voltametria cíclica, em que o kraft apresentou maiores valores de corrente de pico. Ao analisar os resultados dos filmes, é possível observar um padrão inicial nos dois perilenos de aumento da R_{ct} com a deposição dos filmes, que aumenta com a espessura, em concordância com o observado para as VC, em que as correntes de pico diminuam com o aumento da espessura.

Foi executado o mesmo procedimento para os filmes LS em duas espessuras, 3 e 10 camadas, a fim de analisar novamente a influência da técnica vs. espessura. A Figura 28 apresenta os diagramas de Nyquist dos filmes depositados por LS dos dois perilenos, nas duas espessuras estudadas. A Tabela 6 apresenta os valores da resistência de transferência de carga R_{ct} para cada um dos filmes, nas duas espessuras e nos dois papéis escolhidos.

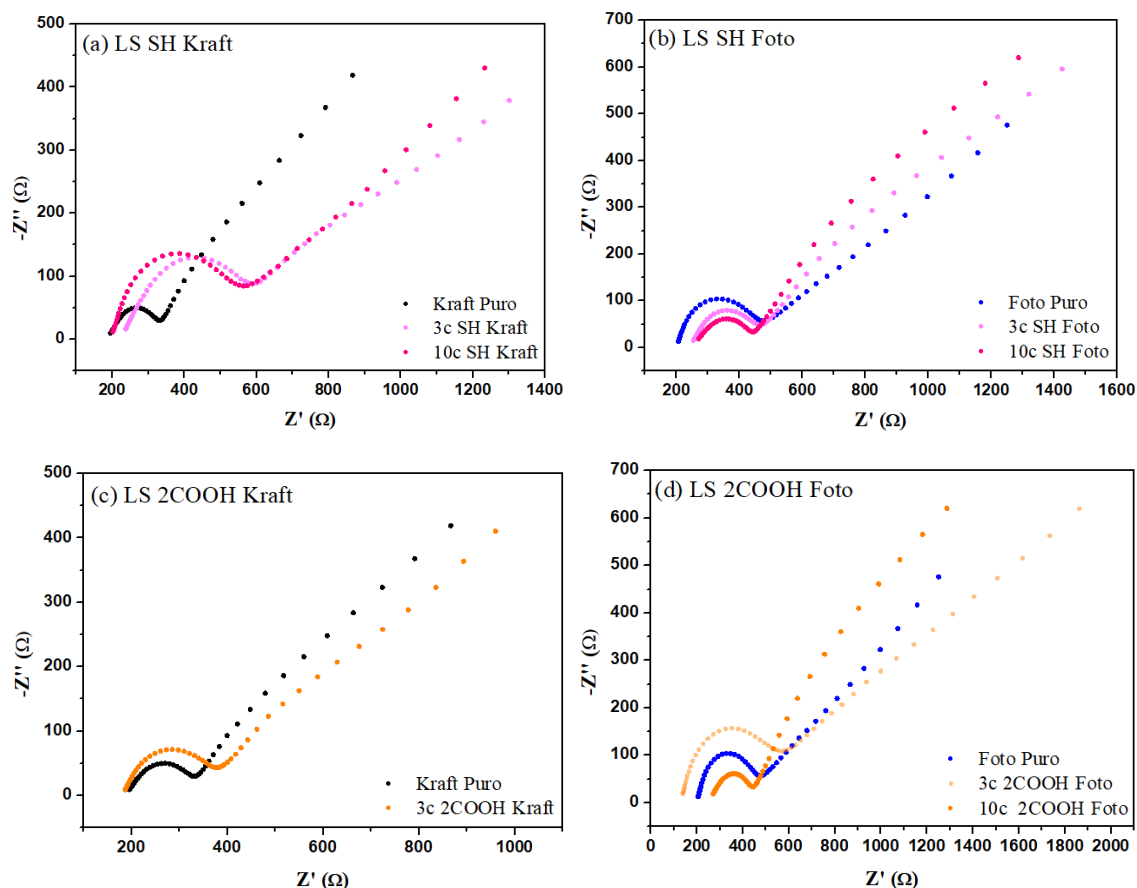


Figura 28: Diagramas de Nyquist obtidos a partir de eletrodos de papel kraft e fotográfico, puros e modificados com filmes LS, por EIS, para de a) PTCD-SH em papel kraft, b) PTCD-SH em papel fotográfico, c) PTCD-2COOH em papel kraft e d) PTCD-2COOH em papel fotográfico depositados em duas espessuras: 3 e 10 camadas, obtidos em solução de sonda eletroquímica de ferri/ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) 5,0 mmol/L em KCl 0,1 mol/L).

Tabela 6: Valores da resistência de transferência de carga R_{ct} para os filmes LS PTCD-SH e PTCD-2COOH nos papéis kraft e fotográfico, obtidos através do circuito equivalente de Randles.

Eletrodo	R_{ct} [Ω]
Kraft puro	93,6
Foto puro	225
3c SH kraft	289
10c SH kraft	297
3c SH foto	157
10c SH foto	118
3c 2COOH kraft	146

3c 2COOH foto	352
10c 2COOH foto	520

Por meio dos diagramas de Nyquist apresentados nas Figuras 27(a) e 27(b), é possível ainda identificar as características gerais de sistemas eletroquímicos com o par redox ferri/ferrocianeto, assim como de filmes evaporados. Em um primeiro momento, nota-se novamente que os filmes depositados em papel kraft apresentam valores de R_{ct} menores, o que está em concordância com o observado anteriormente. É observado também que, com o aumento da espessura, a R_{ct} aumenta nos dois perilenos.

Dessa forma, conclui-se que o desempenho eletroquímico dos filmes finos dos derivados de perileno PTCD-SH e PTCD-2COOH depende da técnica de deposição utilizada, da estrutura química do material e, principalmente, da espessura do filme escolhida. Observou-se que o aumento da espessura atua como uma barreira, diminuindo a corrente e aumentando a resistência do filme, dificultando a transferência de carga; para todos os casos, a performance em papel kraft foi superior. Comparando com os dados de fluorescência discutidos no tópico 4.3.2, em que a emissão por excímeros aumentava com o aumento da espessura, indicando maior empacotamento, pode-se sugerir que um maior empacotamento aumente a resistividade dos filmes, transformando-os em uma barreira à transferência de carga, na arquitetura de eletrodos estudada aqui.

5 – Conclusões

Os filmes de ambos os perilenos PTCD-SH e PTCD-2COOH obtidos por LS e PVD foram fabricados e caracterizados com sucesso. Através dos espectros de absorção, foi observado que os filmes apresentaram crescimento linear e também a presença de agregados H e J, com aumento dos agregados J conforme o aumento da espessura, indicando a sobreposição das moléculas com o empilhamento “cabeça-cauda” predominante. A organização molecular para os filmes depositados em vidro foi determinada via FTIR, sendo ambas as moléculas orientadas com o macrociclo perpendicular em relação a superfície do substrato e apoiados no eixo menor do cromóforo para os filmes evaporados, e apoiados no eixo maior para os LS. Os espectros de emissão de ambos os PTCDs indicaram a fluorescência preferencialmente causada pela formação de excímeros, em concordância com os resultados de absorbância. As imagens em escala macro, micro e nano, indicaram uma morfologia com superfície homogênea, mas com a presença de agregados para ambos os PTCDs. Para os filmes evaporados em papel, os espectros de emissão indicam um menor empacotamento com o aumento da fluorescência por monômeros quando em menores espessuras, mas um aumento do empacotamento em maiores espessuras para ambos os perilenos, com uma melhora considerável para o PTCD-2COOH. A emissão do filme LS do PTCD-SH também é caracterizada principalmente pelo monômero do perileno, enquanto, para o PTCD-2COOH, houve uma mudança significativa, com a emissão causada pelos excímeros, indicando um maior empacotamento nesse filme. Os resultados de voltamogramas cíclicos e espectroscopia de impedância eletroquímica indicam que filmes mais espessos ocasionam um aumento no valor da resistência de transferência de carga, o que pode indicar que, quando a orientação do filme é perpendicular ao substrato,

a transferência de carga (R_{ct}) pode ser dificultada na geometria de eletrodos estudada aqui. Dessa forma, os resultados sugerem que para os perilenos PTCD-SH e PTCD-2COOH, a técnica utilizada na fabricação dos filmes possui maior interferência no arranjo molecular do que a sua estrutura molecular e substituintes laterais. Também foi possível concluir que a utilização de papel como substrato é uma possibilidade para uso em dispositivos eletrônicos, sendo ainda necessários maiores estudos para uma otimização de seu uso.

Referências

1. Scholl R, Seer C, Weitzenböck R. Perylene, a Highly Condensed Aromatic Hydrocarbon, C₂₀H₁₂. *Berichte der Dtsch Chem Gesellschaft*. 1910;43(2):2202-2209.
2. Rostami-tapeh-esmail E, Golshan M, Salami-kalajahi M. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide and its derivatives: Synthesis, properties and bioapplications. *Dye Pigment*. 2020;180:108488. doi:10.1016/j.dyepig.2020.108488
3. Itoh N, Sakagami N, Torimura M, Watanabe M. Perylene in Lake Biwa sediments originating from *Cenococcum geophilum* in its catchment area. *Geochim Cosmochim Acta*. 2012;95:241-251. doi:10.1016/j.gca.2012.07.037
4. Hodgson GW, Hitchon B, Taguchi K, Baker BL, Peake E. Geochemistry of porphyrins, chlorins and polycyclic aromatics in soils, sediments and sedimentary rocks. *Geochim Cosmochim Acta*. 1968;32(7):737-772. doi:10.1016/0016-7037(68)90010-0
5. Wakeham SG, Schaffner C, Giger W. Poly cyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments-II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim Cosmochim Acta*. 1980;44(3):415-429. doi:10.1016/0016-7037(80)90041-1
6. Venkatesan MI. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments -a review. *Mar Chem*. 1988;25(1):1-27. doi:10.1016/0304-4203(88)90011-4
7. Zhang X, Xu Y, Ruan J, Ding S, Huang X. Origin, distribution and environmental significance of perylene in Okinawa Trough since last glaciation maximum. *Org Geochem*. 2014;76:288-294. doi:10.1016/j.orggeochem.2014.09.008
8. Marynowski L, Smolarek J, Bechtel A, Philippe M, Kurkiewicz S, Simoneit BRT. Perylene as an indicator of conifer fossil wood degradation by wood-degrading fungi. *Org Geochem*. 2013;59:143-151. doi:10.1016/j.orggeochem.2013.04.006
9. Li Z, Huang H, Yan G, Xu Y, George SC. Occurrence and origin of perylene in Paleogene sediments from the Tasmanian Gateway, Australia. *Org Geochem*. 2022;168(March):104406. doi:10.1016/j.orggeochem.2022.104406
10. Guo J, Liao H. In-situ formation of perylene in lacustrine sediments and its geochemical significance. *Acta Geochim*. 2020;39(4):587-594. doi:10.1007/s11631-020-00400-y
11. Acikbas Y, Capan R, Yukruk F, Erdogan M. Spun films of perylene diimide derivative for the detection of organic vapors with host-guest principle. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*. 2018;92(1-2):137-146. doi:10.1007/s10847-018-0823-z
12. Gámez-Valenzuela S, Torres-Moya I, Sánchez A, et al. Extended π -Conjugation and Structural Planarity Effects of Symmetrical D- π -A- π -D Naphthalene and Perylene Diimide Semiconductors on n-type Electrical Properties. *Chem - A Eur J*. 2023;29(46). doi:10.1002/chem.202301639

13. Fernandes Dias JD, Vieira DH, Serghiou T, et al. Influence of the Chemical Structure of Perylene Derivatives on the Performance of Honey-Gated Organic Field-Effect Transistors (HGOFETs) and Their Application in UV Light Detection. *ACS Appl Electron Mater.* 2024;6(12):9142-9153. doi:10.1021/acsaelm.4c01773
14. Fernandes JD, Alessio P, Silva MRM, Aroca RF, De Souza AE, Constantino CJL. Physical vapor deposited films of a perylene derivative: Supramolecular arrangement and thermal stability. *Mater Res.* 2017;20(4):882-890. doi:10.1590/1980-5373-MR-2016-0692
15. Alessio P, De Saja Saez JA, Aroca RF, Constantino CJL. Metal-organic semiconductor nanostructures for surface-enhanced Raman scattering. *Appl Spectrosc.* 2011;65(2):152-158. doi:10.1366/10-06101
16. Würthner F. Bay-substituted perylene bisimides: Twisted fluorophores for supramolecular chemistry. *Pure Appl Chem.* 2006;78(12):2341-2349. doi:10.1351/pac200678122341
17. Schmidt MU. Industrial organic pigments. In: Scardi, Paolo; Billinge SJL, ed. *International Tables for Crystallography, Volume H: Powder Diffraction*. International Union of Crystallography (IUCr) / Wiley; 2004:834-842. doi:10.1107/97809553602060000984
18. Diego Fernandes J, Maximino MD, Braunger ML, et al. Supramolecular architecture and electrical conductivity in organic semiconducting thin films. *Phys Chem Chem Phys.* 2020;22(24):13554-13562. doi:10.1039/d0cp01293a
19. Furini LN, Martin CS, Camacho SA, et al. Electrochemical properties of nickel phthalocyanine: The effect of thin film morphology tuned by deposition techniques. *Thin Solid Films.* 2020;699(May 2019):137897. doi:10.1016/j.tsf.2020.137897
20. Martin CS, Alessio P, Crespilho FN, Brett CMA, Constantino CJL. Influence of the supramolecular arrangement of iron phthalocyanine thin films on catecholamine oxidation. *J Electroanal Chem.* 2019;836(January):7-15. doi:10.1016/j.jelechem.2019.01.029
21. Martin CS, Maximino MD, Pereira MS, Olivati C de A, Alessio P. The role of film composition and nanostructuration on the polyphenol sensor performance. *AIMS Mater Sci.* 2017;4(1):27-42. doi:10.3934/matricsci.2017.1.27
22. Chen S, Xue Z, Gao N, Yang X, Zang L. Perylene diimide-based fluorescent and colorimetric sensors for environmental detection. *Sensors (Switzerland).* 2020;20(3):1-28. doi:10.3390/s20030917
23. Motoyoshi R, Suzuki A, Kikuchi K, Oku T. Formation and characterization of copper tetrakis (4-cumylphenoxy) phthalocyanine: perylene solar cells. *Synth Met.* 2009;159(13):1345-1348. doi:10.1016/j.synthmet.2009.03.010
24. Obila JO, Ryu DH, Oh S, et al. Tin-Based Perovskite Solar Cells Containing a Perylene Diimide Cathode Interlayer with a Copper Top Electrode. *ACS Energy Lett.* 2024;9(3):1090-1096.

- doi:10.1021/acsenerylett.3c02795
25. Dayneko S V., Cieplechowicz E, Bhojgude SS, Van Humbeck JF, Pahlevani M, Welch GC. Improved performance of solution processed OLEDs using: N -annulated perylene diimide emitters with bulky side-chains. *Mater Adv.* 2021;2(3):933-936. doi:10.1039/d0ma00827c
 26. Cao J, Li Y, Wu T, Wang L, Yang S. Synthesis, Characterization, and Field-Effect Transistor Properties of Perylene Diimide Organic Semiconductor Polymers with Tailored Structures of Indacenodithiophene. *ACS Appl Polym Mater.* 2025;7(3):1699-1708. doi:10.1021/acsapm.4c03495
 27. Hupfer ML, Meyer R, Deckert-Gaudig T, et al. Supramolecular Reorientation during Deposition Onto Metal Surfaces of Quasi-Two-Dimensional Langmuir Monolayers Composed of Bifunctional Amphiphilic, Twisted Perylenes. *Langmuir.* 2021;37(37):11018-11026. doi:10.1021/acs.langmuir.1c01525
 28. Ma K, Wang R, Rao Y, Zhao W, Liu S, Jiao T. Langmuir-Blodgett films of two chiral perylene bisimide-based molecules: Aggregation and supramolecular chirality. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2020;591(December 2019):124563. doi:10.1016/j.colsurfa.2020.124563
 29. Bezboruah J, Mayurdhwaj Sanke D, Vinayakrao Munde A, Trilochand Bhattad P, Shekhar Karmakar H, Zade SS. A TiO₂ nanorod and perylene diimide based inorganic/organic nanoheterostructure photoanode for photoelectrochemical urea oxidation. *Nanoscale Adv.* 2023;5(23):6670-6677. doi:10.1039/d3na00294b
 30. Farag AAM, Fadel M. Optical absorption and dispersion analysis of nanocrystalline perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-dianhydride film prepared by dip coating and its optoelectronic application. *Opt Laser Technol.* 2013;45(1):356-363. doi:10.1016/j.optlastec.2012.06.023
 31. Furini LN, Fernandes JD, Vieira DH, Morato LF do C, Alves N, Constantino CJL. Combining Impedance Spectroscopy and Information Visualization Methods to Optimize the Detection of Carbendazim Using Layer-by-Layer Films. *Chemosensors.* 2023;11(4). doi:10.3390/chemosensors11040213
 32. Alessio P, Martin CS, De Saja JA, Rodriguez-Mendez ML. Mimetic biosensors composed by layer-by-layer films of phospholipid, phthalocyanine and silver nanoparticles to polyphenol detection. *Sensors Actuators, B Chem.* 2016;233:654-666. doi:10.1016/j.snb.2016.04.139
 33. Fernandes JD, Pazin WM, Aroca RF, Macedo WD, Teixeira SR, Constantino CJL. Photoluminescent properties in perylene PVD films: Influence of molecular aggregates and supramolecular arrangement. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2019;211:221-226. doi:10.1016/j.saa.2018.12.009
 34. Yokota M, Fujii K, Ishigo M, Sasaki K, Kato H, Doki N. Enabling Solution Growth of Insoluble Organic Materials in Common Solvents. *Adv Chem Eng Sci.* 2016;06(02):82-86. doi:10.4236/aces.2016.62010

35. Faraday M. X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos Trans R Soc London*. 1857;147:145-181. doi:10.1098/rstl.1857.0011
36. R. P. Linstead. Linstead : Phthalocyanines. Part I. *J Chem Soc*. Published online 1934:1016-1022. doi:DOI <https://doi.org/10.1039/JR9340001016>
37. Karasek FW, Decius JC. Observations Concerning Polymorphic Crystalline Modifications of the Phthalocyanines. *J Am Chem Soc*. 1952;74(18):4716-4717. doi:10.1021/ja01138a518
38. Jr. CFPJHOJMB. *Vapor Deposition*. Journal of The Electrochemical Society; 1966. doi:10.1149/1.2423765
39. Nag M, Bhoolokam A, Steudel S, et al. Medium Frequency Physical Vapor Deposited Al₂O₃ and SiO₂ as Etch-Stop-Layers for Amorphous Indium-Gallium-Zinc-Oxide Thin-Film-Transistors. *ECS J Solid State Sci Technol*. 2015;4(5):Q38-Q42. doi:10.1149/2.0201505jss
40. Uzakbaiuly B, Mukanova A, Zhang Y, Bakenov Z. Physical Vapor Deposition of Cathode Materials for All Solid-State Li Ion Batteries: A Review. *Front Energy Res*. 2021;9(May):1-16. doi:10.3389/fenrg.2021.625123
41. Nur-E-Alam M, Maurya DK, Yap BK, et al. Physical-Vapor-Deposited Metal Oxide Thin Films for pH Sensing Applications: Last Decade of Research Progress. *Sensors*. 2023;23(19). doi:10.3390/s23198194
42. Kam A, Aroca R, Duff J, Tripp CP. Evolution of the Molecular Organization in Bis(n-propylimido)perylene Films under Thermal Annealing. *Chem Mater*. 1998;10(1):172-176. doi:10.1021/cm970299t
43. Fernandes JD. (2015) Fernandes J D - Dissertation UNESP - Estrutura supramolecular de um derivado de perileno em filmes finos fabricados por evaporação térmica a vácuo. Published online 2015.
44. RAYLEIGH. Surface Tension. *Nature*. 1891;43:437-439. doi:10.1038/043437c0
45. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *J Am Chem Soc*. 1917;39(9):1848-1906. doi:10.1021/ja02254a006
46. Blodgett KB. Monomolecular films of fatty acids on glass. *J Am Chem Soc*. 1934;56(2):495. doi:10.1021/ja01317a513
47. Blodgett KB. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *J Am Chem Soc*. 1935;57(6):1007-1022. doi:10.1021/ja01309a011
48. Langmuir I, Schaefer VJ. Activities of Urease and Pepsin Monolayers. *J Am Chem Soc*. 1938;60(6):1351-1360. doi:10.1021/ja01273a023
49. Yaseen HMA, Park S. P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ nanocomposite Langmuir-Schaefer thin film for piezoelectric nanogenerator. *J Alloys Compd*. 2023;952:169940.

doi:10.1016/J.JALLCOM.2023.169940

50. Alessio P, Apetrei C, Rubira RJG, et al. Structural and electrochemical properties of lutetium bis-octachloro-phthalocyaninate nanostructured films. Application as voltammetric sensors. *J Nanosci Nanotechnol*. 2014;14(9):6754-6763. doi:10.1166/jnn.2014.9355
51. Zaitsev SY, Solovyeva DO, Nabiev I. Thin films and assemblies of photosensitive membrane proteins and colloidal nanocrystals for engineering of hybrid materials with advanced properties. *Adv Colloid Interface Sci*. 2012;183-184:14-29. doi:10.1016/j.cis.2012.07.003
52. Souza AL de, Volpati D, Caseli L, et al. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett. In: *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*. ; 2022:373-422. doi:10.5151/9786555502527-12
53. Xiang H, Li Z, Liu H, Chen T. Green flexible electronics based on starch. *npj Flex Electron*. 2022;6(1):1-16. doi:10.1038/s41528-022-00147-x
54. Qureshi WA, Radjarejesri S, Shanmugam K, Elavarasan P, Gowrishankar M, Gebeyehu KB. Central Composite Design of Spraying Process to Laminate the Paper Substrates with Cellulose Nanofibers (CNF) as Green Packaging Wrap. *J Nanomater*. 2022;2022:1-15. doi:10.1155/2022/9481983
55. Koivikko A, Lampinen V, Yiannacou K, Sharma V, Sariola V. Biodegradable, Flexible and Transparent Tactile Pressure Sensor Based on Rubber Leaf Skeletons. *IEEE Sens J*. 2022;22(12):11241-11247. doi:10.1109/JSEN.2021.3078807
56. Fu Q, Chen Y, Sorieul M. Wood-Based Flexible Electronics. *ACS Nano*. 2020;14(3):3528-3538. doi:10.1021/acsnano.9b09817
57. Sarma Choudhury S, Katiyar N, Saha R, Bhattacharya S. Inkjet-printed flexible planar Zn-MnO₂ battery on paper substrate. *Sci Rep*. 2024;14(1):1-15. doi:10.1038/s41598-024-51871-5
58. Hosseini ES, Dervin S, Ganguly P, Dahiya R. Biodegradable Materials for Sustainable Health Monitoring Devices. *ACS Appl Bio Mater*. 2021;4(1):163-194. doi:10.1021/acsabm.0c01139
59. Min J, Jung Y, Ahn J, Lee JG, Lee J, Ko SH. Recent Advances in Biodegradable Green Electronic Materials and Sensor Applications. *Adv Mater*. 2023;35(52):1-28. doi:10.1002/adma.202211273
60. Liu G, Wang Y, Meng Q, Li Z, Wang Z, Zhang Z. Nano Energy All-in-one flexible paper-based self-powered energy and display system employing complementary properties of printed PEDOT : PSS / PANI : PSS dual-electrode with a dual-sided triboelectric nanogenerator. *Nano Energy*. 2024;128:109903. doi:10.1016/j.nanoen.2024.109903
61. Monroe MM, Villanueva LG. Low-temperature processing of screen-printed piezoelectric KNbO₃ with integration onto biodegradable paper substrates. *Microsystems Nanoeng*. 2023;9(1):1-15. doi:10.1038/s41378-023-00489-0

62. Fu X, Jiang H, Han D, Zhang Y, Zhang P. Direct laser writing of planar and stretchable supercapacitors based on a graphene oxide and manganese dioxide nanoparticle composite on a paper substrate. *Appl Phys Lett*. 2025;126(2):023906. doi:10.1063/5.0246205
63. Li Y, Zhao Y, Ruocco A, Wang M, Li B, Akhavan S. Printed Lithography of Graphene-Perovskite Quantum Dot Hybrid Photodetectors on Paper Substrates. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2025;17(4):6716–6727. doi:10.1021/acsami.4c18102
64. Silva R, Ahamed A, Heng Y, Zhao K, Ding R. Analytica Chimica Acta Non-equilibrium potentiometric sensors integrated with metal modified paper-based microfluidic solution sampling substrates for determination of heavy metals in complex environmental samples. *Anal Chim Acta*. 2022;1197:339495. doi:10.1016/j.aca.2022.339495
65. Addis W, Su W, Bedemo A, Huang W. Flexible hydrophobic filter paper-based SERS substrate using silver nanocubes for sensitive and rapid detection of adenine. *Microchem J*. 2021;168(May):106349. doi:10.1016/j.microc.2021.106349
66. Leul M, Admassu Y, Su W, Joe B. Sensors and Actuators :B . Chemical Plasmonic paper substrates for point-of-need applications : Recent developments and fabrication methods. *Sensors Actuators B Chem*. 2021;345(July):130401. doi:10.1016/j.snb.2021.130401
67. Sanjay ST, Li M. A reusable PMMA / paper hybrid plug-and-play microfluidic device for an ultrasensitive immunoassay with a wide dynamic range. *Microsystems Nanoeng*. 2020;6(1):1-15. doi:10.1038/s41378-020-0143-5
68. Veeralingam S, Badhulika S. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Enzyme immobilized multi-walled carbon nanotubes on paper-based biosensor fabricated via mask-less hydrophilic and hydrophobic microchannels for cholesterol detection. *J Ind Eng Chem*. 2022;113:401-410. doi:10.1016/j.jiec.2022.06.015
69. Sasaki Y, Lyu X, Minami T. Printed colorimetric chemosensor array on a 96-microwell paper substrate for metal ions in river water. *Front Chem*. 2023;11:1-7. doi:10.3389/fchem.2023.1134752
70. Wang B, Hashishin T, Dao DV. Low-Dimensional Palladium on Graphite-on-Paper Substrate for Hydrogen Sensing. *Sensors*. 2022;22(10). doi:10.3389/fchem.2023.1134752
71. Shah BS, Chaki SH, Bhatt S V, Deshpande MP. Materials Science in Semiconductor Processing Flexible photodetector for broadband detection using wurtzite phase CuFeS₂ nanoparticles. *Mater Sci Semicond Process*. 2024;179(May):108495. doi:10.1016/j.mssp.2024.108495
72. Domínguez MA, Sosa-sánchez JL. Copper phthalocyanine buffer interlayer film incorporated in paper substrates for printed circuit boards and dielectric applications in flexible electronics. *Solid State Electron*. 2020;172(April):107898. doi:10.1016/j.sse.2020.107898
73. Gusso SL, Prado LB, Emanuel A, et al. A Disposable and Noncontact Paper Breathalyzer Based

- on Small Conjugated Molecules / Carbon Nanotubes Electrodes. *Phys Status Solidi A Appl Mater Sci.* 2022;219(9):2100808. doi:10.1002/pssa.202100808
74. Swinehart DF. Beer-Lambert Law. *J Chem Educ.* 1962;39(7):333-335. doi:10.1021/ed039p333
 75. Volpati D, Job AE, Aroca RF, Constantino CJL. Molecular and morphological characterization of bis benzimidazo perylene films and surface-enhanced phenomena. *J Phys Chem B.* 2008;112(13):3894-3902. doi:10.1021/jp077588h
 76. Kasha M, Rawls HR, El-Bayoumi MA. The Exciton Model In Molecular Spectroscopy. *Pure Appl Chem.* 1965;11(3-4):371-392. doi:10.1351/pac196511030371
 77. Spano FC, Introduction I. The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H and J Aggregates. *Acc Chem Res.* 2009;43(3):429-439. doi:https://doi.org/10.1021/ar900233v
 78. Fernandes JD, Aoki PHB, Aroca RF, et al. Supramolecular architecture and electrical properties of a perylene derivative in physical vapor deposited films. *Mater Res.* 2015;18(Suppl 2):127-137. doi:10.1590/1516-1439.349614
 79. Alessio P, Braunger ML, Aroca RF, De Almeida Olivati C, Constantino CJL. Supramolecular organization-electrical properties relation in nanometric organic films. *J Phys Chem C.* 2015;119(21):12055-12064. doi:10.1021/acs.jpcc.5b03093
 80. Alessio P. Sensores para sistemas líquidos diluídos combinando Raman amplificado em superfície (SERS) e língua eletrônica. Published online 2012. <http://hdl.handle.net/11449/106647>
 81. Debe MK. Optical probes of organic thin films: Photons-in and photons-out. *Prog Surf Sci.* 1987;24(1-4):1-282. doi:10.1016/0079-6816(87)90065-7
 82. Akers K, Aroca R, Hort AM, Loutfy RO. Molecular organization in perylene tetracarboxylic diimide solid films. *Spectrochim Acta Part A Mol Spectrosc.* 1988;44(11):1129-1135. doi:10.1016/0584-8539(88)80083-7
 83. Rodriguez-Llorente S, Aroca R, Duff J. Vibrational spectra and thin solid films of a bi(propyl)perylene diimide). *J Mater Chem.* 1998;8(10):2175-2179. doi:10.1039/a803180k
 84. Keil C, Graaf H, Baumgärtel T, Trenkmann I, Schlettwein D. Intralayer vs. interlayer electronic coupling in perylene imide thin films. *Org Electron.* 2013;14(11):2833-2839. doi:10.1016/j.orgel.2013.07.030
 85. Kim HJ, Lee C, Schuck PJ, Kaufman LJ. Aggregation pathway complexity in a simple perylene diimide. *Sci Rep.* 2024;14(1):1-9. doi:10.1038/s41598-024-83525-x
 86. Constantino CJL, Lemma T, Antunes PA, Aroca R. Single molecular detection of a perylene dye dispersed in a Langmuir-Blodgett fatty acid monolayer using surface-enhanced resonance Raman scattering. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2002;58(3):403-409. doi:10.1016/S1386-1425(01)00459-0

87. Gorman J, Pandya R, Allardice JR, et al. Excimer Formation in Carboxylic Acid-Functionalized Perylene Diimides Attached to Silicon Dioxide Nanoparticles. *J Phys Chem C*. 2019;123(6):3433-3440. doi:10.1021/acs.jpcc.8b12061
88. Aroca RF, Constantino CJL, Duff J. Surface-enhanced Raman scattering and imaging of Langmuir-Blodgett monolayers of bis(phenethylimido)perylene on silver island films. *Appl Spectrosc*. 2000;54(8):1120-1125. doi:10.1366/0003702001950913
89. Aroca EJR. Molecular Orientation and Stacking of Perylenetetracarboxylic Diimide Derivatives in Langmuir-Blodgett Monolayers: Part II. *Appl Spectrosc*. 1995;49(4):472-477. doi:10.1366/0003702953964381
90. Zou L, You A, Song J, et al. Cation-induced self-assembly of an amphiphilic perylene diimide derivative in solution and Langmuir-Blodgett films. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2015;465:39-46. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.10.021
91. Beigmohamadi M, Niyamakom P, Farahzadi A, et al. Structure and morphology of perylene films grown on different substrates Structure and morphology of perylene films grown on different substrates. *J Appl Phys*. 2008;104(1):1-6. doi:10.1063/1.2951900
92. Rooney MB, Coomber DC, Bond AM. Achievement of Near-Reversible Behavior for the [Fe (CN) 6] 3 - / 4 - Redox Couple Using Cyclic Voltammetry at Glassy Carbon , Gold , and Platinum Macrodisk Electrodes in the Absence of Added Supporting Electrolyte. *Anal Chem*. 2000;72(15):3486-3491. doi:10.1021/ac991464m
93. Koç Y, Morali U, Erol S, Avci H. Investigation of electrochemical behavior of potassium ferricyanide / ferrocyanide redox probes on screen printed carbon electrode through cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. *Turkish J Chem*. 2021;45(6):1895-1915. doi:10.3906/kim-2105-55
94. Barnes, Edward O.; Chen, Xiaojun; Li, Peilin; Compton RG. Voltammetry at Porous Electrodes: A Theoretical Study. *J Electroanal Chem*. 2014;720-721:92-100. doi:10.1016/j.jelechem.2014.03.028
95. Xiong L, Batchelor-mcauley C, Ward KR, et al. Voltammetry at graphite electrodes : The oxidation of hexacyanoferrate (II) (ferrocyanide) does not exhibit pure outer-sphere electron transfer kinetics and is sensitive to pre-exposure of the electrode to organic solvents. *J Electroanal Chem*. 2011;661(1):144-149. doi:10.1016/j.jelechem.2011.07.028
96. Sek S, Palys B, Bilewicz R. Contribution of Intermolecular Interactions to Electron Transfer through Monolayers of Alkanethiols Containing Amide Groups. *J Phys Chem B*. 2002;106(23):5907-5914. doi:10.1021/jp013896i
97. Macdonald EBJR. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons; 2018.

98. Randles JEB. Kinetics of Rapid Electrode Reactions. *Discuss Faraday Soc.* 1947;1:11–19.
doi:10.1039/DF9470100011