

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

UNESP

Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT

Igor Lebedenco Kitagawa

CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE FILMES

“*LAYER-BY-LAYER*” CONTENDO FTALOCIANINA, POLÍMEROS CONDUTORES

E GOMAS NATURAIS

Presidente Prudente - SP

Junho de 2009

Igor Lebedenco Kitagawa

**CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE FILMES
“*LAYER-BY-LAYER*” CONTENDO FTALOCIANINA, POLÍMEROS CONDUTORES
E GOMAS NATURAIS**

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

Presidente Prudente

2009

Kitagawa, Igor Lebedenco.
Caracterização por espectroscopia vibracional de
filmes “Layer-by-Layer” contendo ftalocianina,
polímeros condutores e gomas naturais / Igor
Lebedenco Kitagawa, 2009. 110 f.

Orientador: Carlos José Leopoldo Constantino

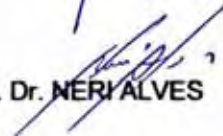
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Presidente Prudente, 2009

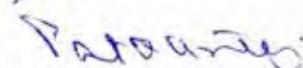
1. Gomas naturais. 2. Polímeros condutores. 3.
NiTsPc. 4. PAH. 5. filmes “Layer-by-Layer”. 6. UV-vis.
7. FTIR. 8. micro-Raman. I. Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia. II.
Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE IGOR LEBEDENCO KITAGAWA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 19 dias do mês de junho do ano de 2009, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro II - Discente IV - FCT/UNESP/Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. NERI ALVES do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Profa. Dra. PATRÍCIA ALEXANDRA ANTUNES do(a) Universidade do Oeste Paulista - UNOESTE, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de IGOR LEBEDENCO KITAGAWA, intitulado "CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE FILMES "LAYER BY LAYER" CONTENDO FTALOCIANINAS, POLÍMEROS CONDUTORES E GOMAS NATURAIS". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB


Prof. Dr. NERI ALVES


Profa. Dra. PATRÍCIA ALEXANDRA ANTUNES

Dedico este trabalho ao meu pai Roberto e à minha mãe Lídia que não pouparam esforços para que eu tivesse as melhores condições para executá-lo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, pela vida, por todas as bênçãos recebidas e pela oportunidade dada.

À minha família, Roberto e Lúdia, e Lúvia por terem proporcionado essa oportunidade de continuar estudando, pela boa educação que me ensinaram e pelo amor a mim demonstrado.

Ao meu orientador Casé, pela paciência, disponibilidade em orientar, pela dedicação, entusiasmo e perseverança para a realização deste trabalho, por sua amizade. Valeu Casézão!!

A FAPESP pelo suporte financeiro (processo 06/58959-8).

A professora Dra. Carla Eiras da UFPI pelos materiais cedidos bem como pelo apoio técnico e pela atenção demonstrada.

Ao Prof. Dr. Aldo E. Job por ter cedido gentilmente o espectrômetro FTIR para realização de medidas além de ter aceitado ser membro de minha banca de qualificação e defesa.

Ao Prof. Dr. Ricardo Aroca por ter me proporcionado a oportunidade de estagiar em seus laboratórios e pelo suporte dado por ele e pelo Nick durante os quatro meses em que estive na *University of Windsor*, Windsor, Ontário, Canadá.

Aos professores pesquisadores Dr. Neri Alves e Dra. Patrícia A. Antunes por gentilmente terem aceitado participar de minha banca e pelas importantes contribuições para mim e meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Valtencir Zucolotto pela participação em minha banca de qualificação e pelas importantes contribuições para a conclusão deste trabalho.

Aos professores do DFQB e da POSMAT que me acompanharam durante a realização deste trabalho.

A todos meus irmãos em Cristo da Primeira Igreja Batista de Pres. Prudente pelas orações.

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

Ao meu amor Gabi pelas orações, compreensão, apoio, enfim, todo amor demonstrado durante este período.

“Se o Senhor não edificar a casa, em vão trabalham os que edificam; se o Senhor não guardar a cidade, em vão vigia a sentinela.”

Salmo 127. 1

“Provai e vede que o Senhor é bom; bem-aventurado o homem que nele confia”.

Salmo 34. 8

KITAGAWA, I. L. **Caracterização por espectroscopia vibracional de filmes “*Layer-by-Layer*” contendo ftalocianina, polímeros condutores e gomas naturais.** 2009. 109f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2009.

RESUMO

Esta dissertação apresenta o estudo do crescimento (em escala nanométrica) e morfológica (em escala micrométrica) de filmes finos fabricados segundo a técnica *Layer-by-Layer* (LbL) contendo ftalocianina tetrasulfonada de níquel, polímeros condutores, o polímero poli(alilamina hidrocloreada) (PAH), e gomas naturais. Três sistemas foram investigados: i) filmes LbL de NiTsPc e PAH; ii) filmes LbL de NiTsPc, PAH e gomas naturais e iii) filmes LbL dos polímeros condutores polianilina (PANI) e poli(o-metoxianilina) (POMA) com gomas naturais. As gomas utilizadas neste trabalho foram extraídas das árvores cajueiro (*Anacardium occidentale*), chichá (*Sterculia striata*), caraia (*Sterculia urens*) e angico (*Anadenanthera macrocarpa Benth*). As caracterizações destes filmes foram realizadas por meio das técnicas de espectroscopia eletrônica utilizando absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis), espectroscopia vibracional por espalhamento micro-Raman e por absorção na região do infravermelho (IV) com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados deste trabalho mostraram que, somente os filmes de NiTsPc e PAH em pH 8,5 e os filmes de NiTsPc, PAH e gomas naturais apresentaram crescimento controlado, uniformidade morfológica e química.

Palavras-chave: gomas naturais, polímeros condutores, NiTsPc, PAH, filmes *Layer-by-Layer*, UV-vis, FTIR, micro-Raman.

KITAGAWA, I. L. **Caracterização por espectroscopia vibracional de filmes “Layer-by-Layer” contendo ftalocianina, polímeros condutores e gomas naturais.** 2009. 109f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2009.

ABSTRACT

This dissertation presents the study of growth (in nano-scale thickness) and morphology (micrometric scale) of thin films produced using the Layer-by-Layer technique (LbL) containing nickel tetrasulfonated phthalocyanine, conducting polymers, the polymer poly(allylamine hydrochloride) (PAH), and natural gums. Three systems were investigated: i) LbL films of NiTsPc and PAH; ii) LbL films of NiTsPc, PAH and natural gums and iii) LbL films of the conducting polymers polyaniline (PANI) and poly(*o*-methoxyaniline) (POMA) with natural gums. The gums used in this work were obtained from the cashew (*Anacardium occidentale*), chicha (*Sterculia striata*), caraia (*Sterculia urens*) and angico (*Anadenanthera macrocarpa Benth*) trees. The characterizations of the LbL films were made using the ultraviolet-visible (UV-vis) absorption spectroscopy, vibrational spectroscopy through micro-Raman scattering and Fourier Transform infrared (FTIR) absorption. The results showed that only the LbL films of NiTsPc and PAH at pH 8.5 and the LbL films of NiTsPc, PAH and natural gums present controlled growth and morphological and chemical uniformity.

Keywords: natural gums, conducting polymers, NiTsPc, PAH, Layer-by-Layer films, UV-vis, FTIR, micro-Raman.

Índice de Figuras

<i>Figura 1: imagem 3D da estrutura molecular de uma ftalocianina metálica mostrando as ligações entre os átomos: metal (vermelho), nitrogênio (azul) e carbono (verde).....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2: molécula ionizada da NiTsPc.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 3: fórmula geral da PANI.....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 4: conversão da PANI base de esmeraldina (PANI-EB) para PANI sal de esmeraldina (PANI-ES).....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 5: figuras representativas da base (a) e do sal (b) da POMA esmeraldina.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 6: estrutura química do PAH.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 7: processo de fabricação de filmes LbL (bicamadas).....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 8: modos de vibração molecular. Os sinais + e - indicam movimentos para fora e para dentro do plano do desenho, respectivamente.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 9: diagrama de energia mostrando diferentes transições de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 10: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada duas bicamadas crescidas do filme LbL de PAH/NiTsPc (pH 2,5) e gráfico da absorbância em 620 nm vs número de camadas depositadas (inset).....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 11: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada duas bicamadas crescidas do filme LbL de PAH/NiTsPc (pH 5,8) e o gráfico da absorbância em 620 nm vs número de camadas depositadas (inset).....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 12: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada duas bicamadas crescidas do filme LbL de PAH/NiTsPc (pH 8,5) e o gráfico da absorbância em 620 nm vs número de camadas depositadas (inset).....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 13: espectros de absorção no UV-vis das soluções de NiTsPc e dos filmes LbL de 20 bicamadas de PAH/NiTsPc (inset) nos diferentes valores de pH (2,5; 5,8 e 8,5).....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 14: espectro RRS (633 nm) do pó da NiTsPc.....</i>	<i>35</i>

- Figura 15: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 21 bicamadas (pH 2,5) e sua imagem óptica; (b) mapeamento de linha 2D para o pico em 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e mapeamento de linha 3D do filme LbL.....37
- Figura 16: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 21 bicamadas (pH 5,8) e sua imagem óptica.; (b) mapeamento de linha 2D para o pico em 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e mapeamento de linha 3D do filme LbL.....38
- Figura 17: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 21 bicamadas (pH 8,5) e sua imagem óptica; (b) mapeamento de linha 2D para o pico em 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e mapeamento de linha 3D do filme LbL.....39
- Figura 18: espectros FTIR dos filmes cast de NiTsPc nos diferentes valores de pH (2,5; 5,8 e 8,5).....43
- Figura 19: espectros FTIR dos filmes cast de (PAH+NiTsPc) nos diferentes valores de pH (2,5; 5,8 e 8,5) e de um filme cast de NiTsPc.....44
- Figura 20: espectros FTIR dos filmes LbL de PAH/NiTsPc de 30 bicamadas nos diferentes valores de pH (2,5; 5,8 e 8,5) e de um filme cast de NiTsPc. O inset apresenta os mesmos espectros, porém para o intervalo de $950\text{ a }1300\text{ cm}^{-1}$ 45
- Figura 21: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada tetracamada crescida do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 2,5) com goma de chichá e o gráfico da absorbância em 620 nm vs número de tetracamadas depositadas (inset).....50
- Figura 22: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada tetracamada crescida do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 5,8) com goma de chichá e gráfico da absorbância em 620 nm vs número de tetracamadas depositadas (inset).....51
- Figura 23: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada tetracamada crescida do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 8,5) com goma de chichá e gráfico da absorbância em 620 nm vs número de tetracamadas depositadas (inset).....51
- Figura 24: espectros de absorção no UV-vis das soluções de NiTsPc e dos filmes LbL de 5 tetracamadas de PAH/chichá/PAH/NiTsPc (inset) nos diferentes valores de pH (2,5; 5,8 e 8,5).....54
- Figura 25: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 2,5) com goma de chichá; (b) mapeamento de linha 2D para o pico em 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e o mapeamento de linha 3D do filme LbL.....55
- Figura 26: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 5,8) com goma de chichá; (b) mapeamento de linha 2D para o pico em 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e o mapeamento de linha 3D do filme LbL.....56
- Figura 27: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 8,5) com goma de chichá; (b) mapeamento de linha 2D para o pico em 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e o mapeamento de linha 3D do filme LbL.....57

- Figura 28: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada tetracamada crescida do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 2,5) com goma de cajueiro e gráfico da absorbância em 620 nm vs número de tetracamadas depositadas (inset).....60
- Figura 29: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada tetracamada crescida do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 5,8) com goma de cajueiro e gráfico da absorbância em 620 nm vs número de tetracamadas depositadas (inset).....60
- Figura 30: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada tetracamada crescida do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 8,5) com goma de cajueiro e gráfico da absorbância em 620 nm vs número de tetracamadas depositadas (inset).....61
- Figura 31: espectros de absorção no UV-vis das soluções de NiTsPc e dos filmes LbL de 5 tetracamadas de PAH/cajueiro/PAH/NiTsPc (inset) nos diferentes valores de pH (2,5; 5,8 e 8,5).....62
- Figura 32: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 2,5) com goma de cajueiro e sua imagem óptica; (b) mapeamento de linha 2D para o pico em 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e mapeamento de linha 3D do filme LbL.....65
- Figura 33: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 5,8) com goma de cajueiro e sua imagem óptica; (b) mapeamento de linha 2D para o pico em 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e mapeamento de linha 3D do filme LbL.....66
- Figura 34: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 8,5) com goma de cajueiro e sua imagem óptica; (b) mapeamento de linha 2D para o pico 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e mapeamento de linha 3D do filme LbL.....67
- Figura 35: espectros Raman obtidos para a base (PANI-EB) e RRS para o sal (PANI-ES) de PANI esmeraldina com laser de 785 nm.....71
- Figura 36: espectros Raman obtidos para a base (POMA-EB) e RRS para o sal (POMA-ES) de POMA esmeraldina com laser de 785 nm.....73
- Figura 37: espectros Raman dos filmes LbL de PANI com goma de chichá (20 bicamadas) e suas respectivas imagens ópticas.....76
- Figura 38: espectros Raman dos filmes LbL de PANI com goma de caraia (20 e 100 bicamadas) e suas respectivas imagens ópticas.....77
- Figura 39: espectros Raman dos filmes LbL de PANI com goma de angico (20 bicamadas) e suas respectivas imagens ópticas.....77
- Figura 40: espectros Raman dos filmes LbL de POMA com PVS (50 bicamadas) e POMA com goma de chichá (20 bicamadas) e suas respectivas imagens ópticas.....80

Figura 41: espectros Raman dos filmes LbL de POMA com PVS (50 bicamadas) e de POMA com goma de caraia (20 bicamadas) e sua imagem óptica.....80

Figura 42: espectros Raman dos filmes LbL de POMA com PVS (50 bicamadas) e de POMA com goma de angico (20 bicamadas) e as imagens ópticas para as diferentes regiões morfológicas do filme.....81

Índice de Tabelas

<i><u>Tabela 1:</u> atribuições dos principais picos RRS da NiTsPc.....</i>	<i>36</i>
<i><u>Tabela 2:</u> atribuições dos picos FTIR da NiTsPc.....</i>	<i>42</i>
<i><u>Tabela 3:</u> valores dos máximos das bandas em 1030 e 1185 cm⁻¹ e suas respectivas larguras, entre parênteses, para os filmes cast de NiTsPc, de PAH+NiTsPc e para o filme LbL de PAH/NiTsPc para os diferentes pH (2,5; 5,8 e 8,5).....</i>	<i>43</i>
<i><u>Tabela 4:</u> atribuições dos picos Raman da base (PANI-EB) e RRS do sal (PANI-ES) de PANI esmeraldina (laser de 785 nm).....</i>	<i>72</i>
<i><u>Tabela 5:</u> picos Raman da base (POMA-EB) e RRS do sal (POMA-ES) de POMA esmeraldina com suas respectivas atribuições (laser de 785 nm).....</i>	<i>74</i>

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO.....	1
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO.....	4
<i>1.1. Materiais.....</i>	<i>4</i>
<i>1.1.1. Ftalocianinas.....</i>	<i>4</i>
<i>1.1.2. PANI e POMA.....</i>	<i>7</i>
<i>1.1.3. Poli(alilamina hidroclorada) – PAH.....</i>	<i>12</i>
<i>1.1.4. Gomas naturais.....</i>	<i>13</i>
<i>1.2. Técnicas de crescimento e caracterização dos filmes.....</i>	<i>14</i>
<i>1.2.1. Filmes Layer-by-Layer (LbL).....</i>	<i>14</i>
<i>1.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....</i>	<i>16</i>
<i>1.2.3. Espalhamento Raman.....</i>	<i>17</i>
<i>1.2.4. Espectroscopia de absorção na região do UV-vis.....</i>	<i>19</i>
CAPÍTULO II	
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
<i>2.1. Tratamento do substrato.....</i>	<i>21</i>
<i>2.2. Procedimentos para o crescimento dos filmes LbL.....</i>	<i>21</i>
<i>2.2.1. Preparo das soluções dos eletrólitos.....</i>	<i>21</i>
<i>2.2.2. Filmes LbL de bicamadas de PAH/NiTsPc.....</i>	<i>23</i>
<i>2.2.3. Filmes LbL de tetracamadas de PAH/goma/PAH/NiTsPc.....</i>	<i>24</i>
<i>2.2.4. Filmes LbL de bicamadas de PANI/gomas e POMA/gomas.....</i>	<i>24</i>
<i>2.2.5. Fabricação de filmes cast.....</i>	<i>25</i>
<i>2.3. Caracterização vibracional e por absorção eletrônica dos filmes LbL de PAH/NiTsPc, PAH/goma/PAH/NiTsPc e de PANI/gomas e POMA/gomas.....</i>	<i>25</i>

CAPÍTULO III

Filmes LbL de NiTsPc e PAH.....	27
<i>3.1. Filmes LbL de bicamadas de NiTsPc e PAH.....</i>	<i>27</i>
<i>3.1.1. Crescimento do filme LbL de bicamadas de PAH/NiTsPc em diferentes pH.....</i>	<i>28</i>
<i>3.1.2. Morfologia do filme LbL de bicamadas de PAH/NiTsPc em diferentes pH.....</i>	<i>35</i>
<i>3.1.3. Interações moleculares nos filmes LbL de bicamadas de PAH/NiTsPc em diferentes pH.....</i>	<i>41</i>
<i>3.2. Conclusões.....</i>	<i>47</i>

CAPÍTULO IV

Filmes LbL de NiTsPc, PAH e Gomas Naturais.....	49
<i>4.1. Filmes LbL de tetracamadas de NiTsPc, PAH e goma de chichá.....</i>	<i>49</i>
<i>4.1.1. Crescimento do filme LbL de PAH/chichá/PAH/NiTsPc em diferentes pH.....</i>	<i>49</i>
<i>4.1.2. Morfologia do filme LbL de PAH/chichá/PAH/NiTsPc em diferentes pH.....</i>	<i>54</i>
<i>4.2. Filmes LbL de tetracamadas de NiTsPc, PAH e goma de cajueiro.....</i>	<i>59</i>
<i>4.2.1. Crescimento do filme LbL de PAH/cajueiro/PAH/NiTsPc em diferentes pH.....</i>	<i>59</i>
<i>4.2.2. Morfologia do filme LbL de PAH/cajueiro/PAH/NiTsPc em diferentes pH.....</i>	<i>64</i>
<i>4.3. Conclusões.....</i>	<i>68</i>

CAPÍTULO V

Filmes LbL de Polímeros Condutores e Gomas Naturais.....	70
<i>5.1. Espalhamento Raman de PANI e POMA esmeraldina – Estudo básico.....</i>	<i>70</i>
<i>5.2. Filmes LbL de PANI com gomas naturais.....</i>	<i>74</i>
<i>5.3. Filmes LbL de POMA com gomas naturais.....</i>	<i>78</i>
<i>5.4. Conclusões.....</i>	<i>81</i>

CAPÍTULO VI

CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

APRESENTAÇÃO

A busca por novos materiais, de origem sintética ou natural, com propriedades diferenciadas que, de alguma forma, possam ser utilizados no desenvolvimento de aplicações tecnológicas é uma realidade hoje em dia. Algumas características de grande importância na busca destes materiais são suas melhores propriedades tais como elétrica, óptica e mecânica aliada às dimensões reduzidas. Busca-se melhor desempenho nas aplicações com redução de volume. A literatura científica atualmente apresenta um crescente número de trabalhos em que as propriedades ou dimensão dos produtos são medidas em escalas atômicas e/ou moleculares. Desta classe de novos materiais, as ftalocianinas têm atenção especial por suas propriedades características de um semicondutor, além de estabilidade térmica e química. Assim também os polímeros condutores recebem atenção especial devido às suas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas semelhantes aos metais e semicondutores aliadas às propriedades mecânicas e térmicas de um polímero. Destacam-se também as gomas (polissacarídeos) naturais pela sua biodegradabilidade, versatilidade de aplicações em engenharia, biotecnologia e medicina, além de serem geralmente atóxicos. A possibilidade das ftalocianinas, polímeros condutores e gomas naturais formarem filmes finos também é outra característica relevante, uma vez que os materiais orgânicos utilizados como elementos transdutores em dispositivos eletrônicos (sensores) são processados na forma de filmes finos (nanômetros de espessura), cuja arquitetura molecular depende fundamentalmente do método de fabricação destes filmes.

No contexto da aplicação de filmes finos, o objetivo principal deste mestrado é o estudo do crescimento (em escala nanométrica de espessura) e da morfologia (em escala micrométrica) de filmes finos fabricados segundo a técnica *Layer-by-Layer* (LbL) contendo gomas naturais, uma vez que tanto crescimento quanto morfologia de um filme são fatores fundamentais para aplicação sensorial do filme. Três sistemas foram investigados: i) filmes

LbL de ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc) e o polímero poli(alilamina hidrociorada), PAH; ii) filmes LbL de NiTsPc, PAH e gomas naturais e iii) filmes LbL dos polímeros condutores polianilina (PANI) e poli(o-metoxianilina) (POMA) com gomas naturais. As gomas utilizadas neste trabalho são de árvores como cajueiro (*Anacardium occidentale*), chichá (*Sterculia striata*), caraia (*Sterculia urens*) e angico (*Anadenanthera macrocarpa Benth*). Os filmes LbL dos polímeros condutores e, também, as gomas naturais, extraídas e purificadas, foram enviados pela colaboradora deste trabalho, a professora Dra. Carla Eiras da Universidade Federal do Piauí (UFPI), campus Ministro Reis Velloso, Parnaíba, Piauí.

Os filmes LbL foram crescidos com os substratos sendo imerso/emerso das soluções de forma manual. As caracterizações destes filmes foram realizadas por meio das técnicas de espectroscopia eletrônica utilizando absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis), espectroscopia vibracional por espalhamento micro-Raman e por absorção na região do infravermelho (IV) com transformada de Fourier (FTIR). No caso do sistema (i) em particular, foi realizado um estudo detalhado da influência do pH das soluções de PAH e NiTsPc tanto na morfologia dos filmes LbL como nas interações intermoleculares que governam o crescimento destes filmes. Parte das caracterizações por espectroscopias de absorção no UV-vis e vibracional micro-Raman foram realizadas durante um estágio de 4 meses nos laboratórios do MSSG (*Materials and Surface Science Group*) sob responsabilidade do professor Dr. Ricardo Aroca na *University of Windsor*, em Windsor, Ontário, Canadá.

Esta dissertação de mestrado está dividida da seguinte forma: o capítulo I traz uma introdução sobre ftalocianinas, PANI, POMA e gomas naturais, a técnica LbL de fabricação de filmes finos e as técnicas de caracterização absorção no UV-vis, FTIR e espalhamento Raman; o capítulo II descreve o procedimento experimental realizado no

trabalho de fabricação e caracterização dos filmes LbL de bicamadas de PAH/NiTsPc, de tetracamadas de PAH/gomas/PAH/NiTsPc, de bicamadas de PANI/gomas e POMA/gomas; os capítulos III, IV e V apresentam os resultados e discussões sobre os filmes LbL de bicamadas de PAH/NiTsPc, tetracamadas de PAH/gomas/PAH/NiTsPc e bicamadas de PANI/gomas e POMA/gomas, respectivamente; o capítulo VI refere-se às considerações finais deste trabalho de mestrado.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Materiais

1.1.1. Ftalocianinas

As ftalocianinas são semicondutores orgânicos cuja formula geral é $C_{32}H_{16}N_8$ e têm como características gerais uma estrutura molecular plana, centro-simétrica, além de exibirem várias formas polimórficas [KEMPA 1988]. São de difícil solubilidade em solventes orgânicos convencionais, porém esta propriedade pode ser melhorada introduzindo-se grupos funcionais ao seu macrociclo. Desde sua descoberta em 1907, vários trabalhos vêm sendo realizados no sentido de se determinar suas propriedades, atribuindo-lhes inúmeras aplicações [LEZNOFF 1989]. A estrutura das ftalocianinas foi determinada em 1936 por Linstead. Quatro unidades isoindol ligadas por nitrogênios em posição azo formam essas macromoléculas. A substituição dos átomos de hidrogênio centrais por um átomo metálico leva às ftalocianinas metálicas (Figura 1). Dentre as diversas características das ftalocianinas metálicas pode-se destacar a alta estabilidade térmica e química, além da estrutura eletrônica altamente conjugada do ligante ftalocianina conferida pelos 18 elétrons π . A NiTsPc pertence ao grupo das ftalocianinas metálicas já que possui um átomo metálico de níquel, Ni, no centro de sua molécula. Além disso, possui quatro grupos sulfônicos ligados covalentemente a determinados anéis de carbono de sua molécula os quais são responsáveis pela solubilidade em água e álcool e pelo caráter aniônico deste material em solução aquosa [ZAMPA 2007 (a)]. A Figura 2 ilustra uma molécula ionizada da NiTsPc.

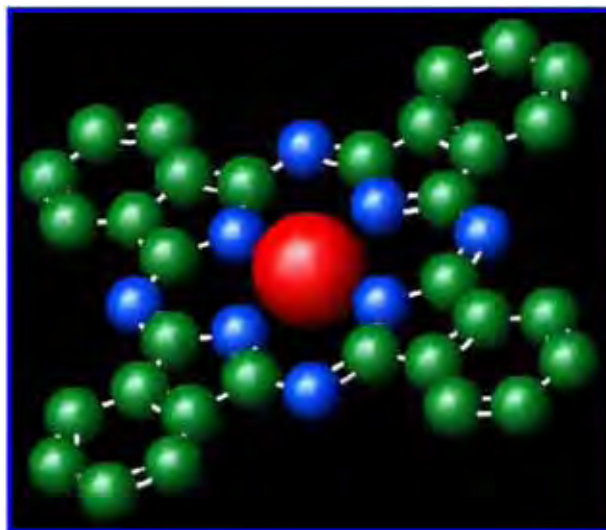


Figura 1: imagem 3D da estrutura molecular de uma ftalocianina metálica mostrando as ligações entre os átomos: metal (vermelho), nitrogênio (azul) e carbono (verde).

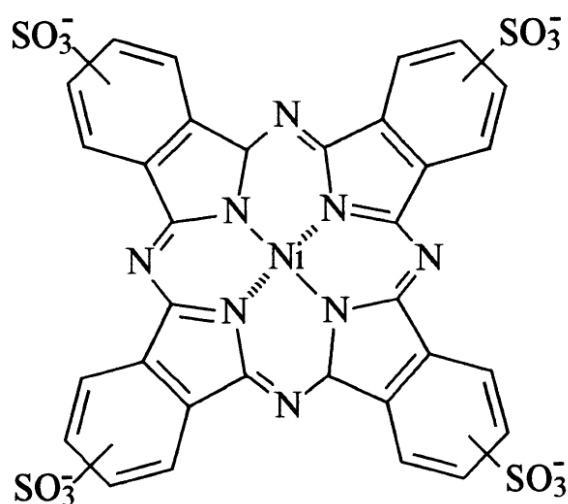


Figura 2: molécula ionizada da NiTsPc.

O interesse nas ftalocianinas metálicas está em certas características tais como, absorção na região do visível, alta estabilidade química e térmica e propriedades como semicondutividade, fotocondutividade, atividades fotoquímica, eletrocromismo, luminescência, ótica não-linear e armazenamento óptico [DINI 2004; SAJA 2005;

NAKAMOTO 1986; KEMPA 1988; LEZNOFF 1989; ZAMPA 2007; HARADA 2008; CHOI 2008]. Devido às propriedades físicas e químicas descritas anteriormente, tem crescido as pesquisas em aplicações tecnológicas das ftalocianinas envolvendo dispositivos eletrônicos como fotocopiadoras, células solares, *displays* eletrocrômicos, células de combustível, terapia fotodinâmica, dispositivos emissores de luz, transistores, cristais líquidos e limitadores óticos [GREENHAM 1993; GEIGER 1993; TANG 1987; ZHANG 1993; BATTISTI 1992; CLAVIJO 1992; ZHOU 1996; RELLE 1997; PALACIN 2000; NITSCHKE 2004; MORTIMER 2006; SINGH 2006].

Quanto à aplicação médica das ftalocianinas tetrasulfonadas metálicas estudou-se aplicação de filmes automontados de ftalocianinas tetrasulfonadas (dentre elas a NiTsPc) com PANI [ZUCOLOTTI 2006] e PAH e gomas naturais como sensores de dopamina [ZAMPA 2007 (b)]. Ainda quanto à aplicação médica das ftalocianinas tetrasulfonadas, estudou-se a agregação do metal presente na ftalocianina em soluções aquosas, DMSO e sangue humano por UV-vis e espectroscopia Raman ressonante [ABRAMCZYK 2004]. A espectroscopia Raman ressonante foi utilizada também na investigação de interações químicas não-usuais entre ftalocianina tetrasulfonada de ferro (FeTsPc) e o PAH em filmes automontados [ZUCOLOTTI 2003]. Particularmente relevante para aplicações é sua possibilidade de formar filmes finos, sejam Langmuir-Blodgett (LB) [PETTY 1989; BURGHAND 1994; GAFFO 2002 (a); GAFFO 2004], LbL [COOPER 1995; ZHANG 1999; ZUCOLOTTI 2003; ZUCOLOTTI 2006], evaporados a vácuo [AROCA 1995; GAFFO 2002 (b)] ou *cast* [TREACHER 1996]. As ftalocianinas apresentam ainda aplicações já bem estabelecidas comercialmente, tais como pigmentos para a área têxtil, plásticos, couro, superfícies metálicas e tintas esferográficas.

1.1.2. PANI e POMA

A polianilina (PANI) é um polímero condutor, ou seja, um material orgânico que, quando exposto a determinados agentes químicos oxidantes ou redutores, têm sua condutividade elétrica aumentada em muitas ordens de grandeza. Assim como os demais polímeros condutores, alia as características mecânicas e a facilidade de processamento dos polímeros convencionais com propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas dos metais. Para alguns desses polímeros o nível de condutividade elétrica pode se aproximar muito ou, até mesmo, atingir o nível de condutividade dos metais como é o caso da PANI. A PANI destaca-se entre os polímeros condutores pela sua boa estabilidade química, pelo baixo custo de seu monômero, a anilina, processamento simples de ser realizado e sua ampla aplicação tecnológica [YANG 2005; OZYILMAZ 2005; SAMUI 2005]. Além disso, a PANI pode ser sintetizada quimicamente através da oxidação direta de seus monômeros (anilina) em diferentes meios ácido-aquosos podendo se utilizar de diferentes ácidos, por exemplo HCl, H₂SO₄, HClO₄, HPF₆ com a adição de um agente oxidante apropriado como, por exemplo (NH₄)₂S₂O₈, MnO₂, H₂O₂, K₂Cr₂O₇, KClO₃. A combinação entre ácido (para o meio ácido-aquoso) e agente oxidante mais empregada na síntese da PANI constitui-se do peroxidissulfato de amônio (NH₄)₂S₂O₈ em solução aquosa de HCl com valores de pH entre 0 e 2, o que resulta no chamado sal de esmeraldina (pó de coloração verde escura) [MATTOSO 1996]. Na síntese eletroquímica ocorre a oxidação do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais metálicos inertes como platina ou ouro, ou em eletrodos de vidro opticamente transparente e carbono vítreo não havendo necessidade de agente oxidante e catalisador. A síntese eletroquímica permite um maior controle da reação de polimerização. Neste caso, obtém-se o polímero na forma de filmes auto-sustentáveis [RIUL Jr 1995; TRAVAIN 2001]. A Figura 3 representa a fórmula geral da PANI.

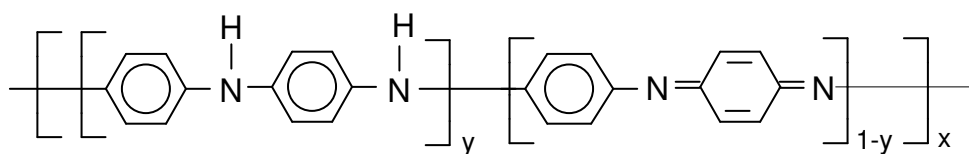


Figura 3: fórmula geral da PANI.

Para cada mero da PANI existirão y unidades repetitivas de espécies reduzidas e $(1-y)$ unidades repetitivas de unidades oxidadas, com $0 \leq y \leq 1$. Em princípio, para cada valor de y contido no intervalo já mencionado tem-se um diferente estado de oxidação da PANI. Embora, em princípio, y possa variar continuamente (no intervalo já mencionado) a PANI é encontrada mais comumente em três diferentes e discretos estados de oxidação sendo os outros estados de oxidação uma combinação destes que serão relatados a seguir [RIUL Jr 1995; TRAVAIN 2001]. Para $(1-y) = 0$, ($y = 1$), temos o polímero completamente reduzido. Este estado de oxidação é chamado de leucoesmeraldina. No caso em que $(1-y) = 1$, ($y = 0$) temos o polímero completamente oxidado, conhecido como pernigranilina. No caso em que $(1-y) = 0,5$, ($y = 0,5$), quando este se encontra parcialmente oxidado, tem-se a forma denominada esmeraldina, o estado oxidado mais comumente encontrado [RIUL Jr 1995; TRAVAIN 2001]. Todos estes estados oxidados da PANI citados podem se encontrar na forma de base (não condutor) ou na forma de sal (condutor). O sal de esmeraldina também pode ser obtido pela dopagem da base esmeraldina pelo processo de protonação desta base na qual o número de elétrons da cadeia polimérica permanece inalterado durante o processo (dopagem não redox que pode ser reversível). Esta é um exemplo da chamada dopagem primária, onde o polímero não dopado se torna dopado (condutor de eletricidade). Preferencialmente, a protonação ocorre nas unidades imina ($C=N-R$) do polímero, no entanto, dependendo do pH da solução, alguns grupos amina sofrem a protonação. Quanto maior a protonação dos nitrogênios da cadeia, maior será a condutividade do

polímero. O tratamento de um polímero, já dopado com um dopante primário (HCl ou ácidos funcionalizados), com uma substância aparentemente inerte (*m*-cresol), pode elevar ainda mais a condutividade do material polimérico [RIUL Jr 1995; TRAVAIN 2001]. Quimicamente, o polímero passa para uma conformação (em nível molecular) mais expandida, podendo até aumentar o grau de cristalinidade do polímero. Este efeito é chamado de dopagem secundária [MACDIARMID 1995]. Na dopagem primária, a remoção do dopante primário faz com que o polímero retorne às suas propriedades originais, como era antes de ser dopado. A dopagem secundária difere da primária pelo fato que as novas propriedades aumentadas podem persistir mesmo após a remoção completa do agente dopante. A Figura 4 esquematiza a conversão da base de PANI esmeraldina (PANI-EB) para sal de PANI esmeraldina (PANI-ES) via processo de protonação.

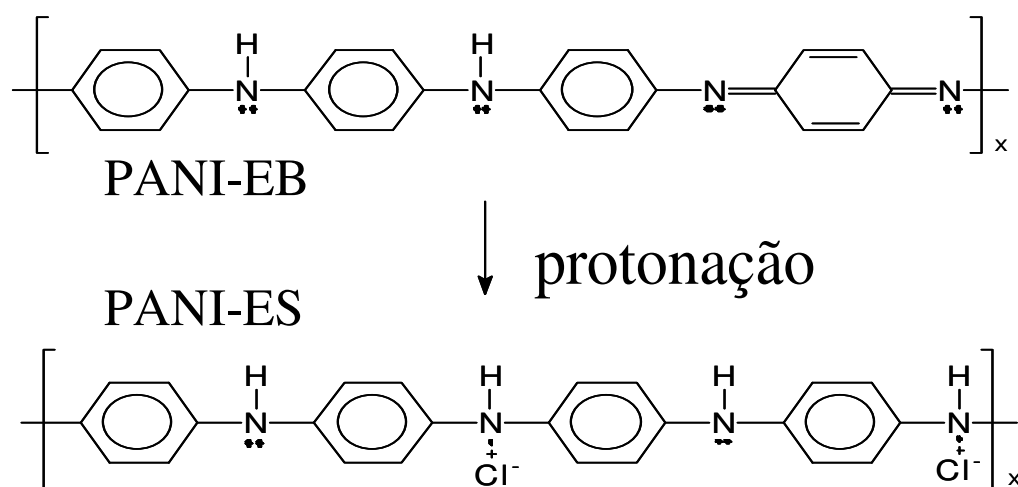


Figura 4: conversão da PANI base de esmeraldina (PANI-EB) para PANI sal de esmeraldina (PANI-ES).

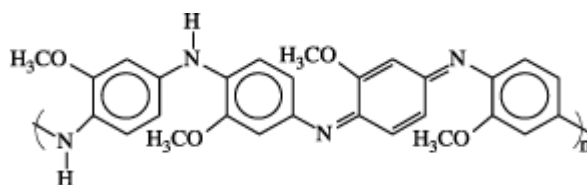
A PANI tem sido utilizada amplamente em aplicações tecnológicas das mais diversas tais como revestimento para retardar corrosão [OZYILMAZ 2005; SAMUI 2005;

CHANG 2006], dispositivos eletrônicos como nano-fios [JANG 2005], transdutor em semicondutores [YAKUPHANOGLU 2006] e, misturada ao algodão de tecidos, roupas e telas, a PANI tem servido como agente anti microbial [SESHADRI 2005]. Devido à toxicidade dos resíduos eliminados após síntese da PANI, métodos de tratamento de seus resíduos e a forma de eliminar e descartar as substâncias tóxicas deles são alvos de discussão [DE SOUSA 2003]. Estudos realizados sobre blendas de PANI dopada com determinados materiais mostraram que a adição de PANI dopada à blenda pode aumentar a condutividade da mesma e modificar suas propriedades mecânicas [VALLIM 2000; JOB 2003; CAMILLO 2005]. A PANI, particularmente, vem sendo utilizada como sensor de gás amônia e de gases também tóxicos como o NO_2 , SO_2 , CO e H_2S [SHEN 2005; JAKUBIK 2005] e sua aplicação médica afim de detectar gás amônia no estômago para se determinar a concentração de determinada bactéria no estômago já que esta libera gás amônia [LEE 2005]. Destaca-se também o uso da PANI como um material constituinte de biossensores de enzimas estudadas via fotometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), perfilometria e espectro-eletroquímica [GERARD 2005; MORRIN 2005]. A PANI é utilizada também na constituição de biossensores para detecção de concentrações nanomolares de dopamina [MA 2006], de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) [YANG 2005] e de glicose [AUSSAWASATHIEN 2005].

A POMA é um polímero derivado da PANI cuja diferença estrutural deve-se a presença de um grupo metoxi ($-\text{OCH}_3$) na posição *orto* dos anéis de carbono dos meros da PANI. Apesar dessa diferença nos meros, a POMA apresenta propriedades físicas bastante semelhantes a PANI. Vale salientar que a solubilidade da POMA [GONÇALVES 1997] é melhor que a da PANI, o que se deve a dois efeitos demonstrados pela POMA: torção induzida pelos grupos metoxi na cadeia polimérica e o aumento da polaridade da cadeia polimérica devido ao grupo substituinte metoxi [WEI 1989; LECLERC 1989]. Assim como a

PANI, a POMA pode ser obtida nos mesmos três estados de oxidação (leucoesmeraldina, pernigranilina e esmeraldina) nas formas de base (não condutor) ou de sal (condutor). Também para a POMA, a forma de esmeraldina é a mais comumente utilizada. A Figura 5 mostra o mero da POMA nas formas de base e de sal de esmeraldina.

a)



b)

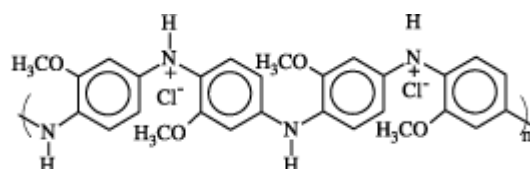


Figura 5: figuras representativas da base (a) e do sal (b) da POMA esmeraldina.

A POMA é muito utilizada na fabricação de filmes LbL [DE SOUZA 2004 (a)]. Neste sentido desenvolveu-se uma teoria dinâmica de escala a fim de se caracterizar as propriedades das superfícies morfológicas de filmes automontados de POMA com PVS (poli (ácido-vinilsulfônico)) [DE SOUZA 2004 (b)] já que o tratamento sofrido pelas soluções de POMA influi significativamente na adsorção do filme ao substrato e nas propriedades morfológicas do mesmo [DE SOUZA 2004 (a)]. Também quanto a esses filmes LbL, estudou-se sua morfologia utilizando-se um microscópio de força atômica (AFM) [LOBO 2003]. Estudou-se também o efeito da POMA dopada como sendo um estabilizador térmico para polímeros [GAZOTTI 1999] e a possibilidade de sua aplicação como sendo um agente anti-corrosivo [HUERTA-VILCA 2004]. Investigou-se a formação da POMA sintetizada

eletroquimicamente [KOMSIYSKA 2005] e o efeito de pouca dopagem de POMA com DNA para fins biomédicos [DAWN 2005]. A POMA também foi aplicada em um biossensor de neurotoxinas estudado através de medidas de voltametria [SOMERSET 2006]. Assim como a PANI, a POMA, devido às suas propriedades físicas e químicas, tem sido alvo de um grande número de artigos, dissertações e teses [MARLETTA 2003; RIBEIRO 2006; KOMSIYSKA 2006; SHRESTHA 2006; DE SOUZA 2002; MATTOSO 1993].

1.1.3. Poli(alilamina hidrocloreada) – PAH

O polímero poli(alilamina hidrocloreada) – PAH – é um polímero sintetizado a partir da alilamina.. Este polímero, um polieletrólito catiônico fraco muito utilizado na confecção de filmes LbL, é bastante conhecido na área de materiais como “polímero de construção” por ser empregado para unir diferentes materiais em filmes. Sua cadeia polimérica possui ramificações que exibem cargas positivas oriundas dos grupos NH_3^+ dissociados do íon Cl^- (ver Figura 5). O PAH e o PAA, poli(ácido acrílico), foram estudados afim de se avaliar a influência do pH de suas soluções aquosas no grau de dissociação de seus respectivos grupos iônicos [CHOI 2005]. Em outro trabalho verificou-se a influência do pH da solução aquosa do PAH e do PAA na espessura de filmes LbL contendo estes polieletrólitos fracos [SHIRATORI 2000]. A interação entre os grupos NH_2 não dissociados, do PAH e o metal da FeTsPc foram investigados [ZUCOLOTTO 2003 (a)]. O PAH também foi empregado em um filme LbL com SnO_2 para a eletroxidação de etanol [BARRETO 2008]. Filmes LbL de PAH com *Neutral Red* foram aplicados como sensores de pH [GOICOECHEA 2008] e o PAH, junto a NiTsPc e a FeTsPc em filmes LbL foram aplicados como sensores voltamétricos de dopamina [ZAMPA (b)].

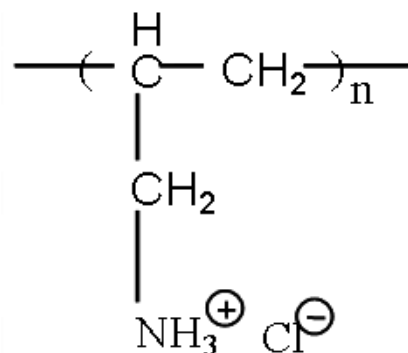


Figura 6: estrutura química do PAH.

1.1.4. Gomas naturais

As gomas naturais são polissacarídeos obtidos de exsudados de troncos de árvores, de sementes, de algas ou por fermentação biológica. Gomas de exsudados de troncos de árvores representam um significativo mecanismo de defesa contra a ação de microorganismos e variações no clima. As gomas naturais são formadas por unidades de açúcares (monossacarídeos) unidas por ligações glicosídicas [ZAMPA 2007 (a)]. Essas gomas naturais têm sido amplamente investigadas tendo em vista suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações [EIRAS 2007]. Gomas naturais foram utilizadas em um trabalho no qual se relata a formação de nanopartículas de prata na presença da goma acácia. A formação das nanopartículas foi confirmada por UV-vis, FTIR, difração de raios-X e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X. A vantagem dessa metodologia vem da não utilização de solventes orgânicos e agentes redutores [MOHAN 2007]. Em um outro trabalho, gomas naturais foram utilizadas na fabricação de filmes transparentes sensíveis a água em substratos flexíveis. Os filmes foram estudados para utilização em impressões a jato de tinta [PANHUIS 2007]. Um gel com sensibilidade a variação de pH, a base de goma natural, foi desenvolvido para fins medicinais (*protein drug-delivery*). A presença da goma aumentou a eficiência do

envolvimento da droga (alginato) e preveniu a rápida dissolução da mesma em pH elevado [GEORGE 2007]. Ainda quanto à aplicação médica das gomas naturais, foi investigado se determinado antibiótico, quando conjugado a uma goma natural, perderia suas propriedades anti-fungo e anti-leishmania, além de se avaliar a toxicidade do conjugado. Os resultados de tal pesquisa indicaram certo potencial do composto no tratamento contra a leishmaniose [NISHI 2007]. Pesquisou-se também o efeito de determinada goma natural na proliferação do câncer de próstata. Os resultados indicaram que a goma inibiu a proliferação do câncer [HE 2007]. Dentre as gomas utilizadas neste trabalho de mestrado vale destacar a composição típica de açúcares de duas delas as quais são goma de chichá (42,2% de ácido urônico, 23,4% de galactose, 28,8% de ramnose e 5,6% de xilose) [BRITO 2004] e goma de cajueiro (73% de galactose, 11% de glicose, 5% de arabinose, 4% de ramnose, 1% de Marnose e de 3 a 6% de ácido glicurônico) [DE PAULA 1995].

1.2. Técnicas de crescimento e caracterização dos filmes

Os textos referentes às técnicas de caracterização dos filmes foram construídos fundamentalmente de relatórios FAPESP internos [CONSTANTINO 2001; CONSTANTINO 2002].

1.2.1. Filmes Layer-by-Layer (LbL)

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

Decher e colaboradores [DECHER 1997] baseando-se na técnica de Iler, empregaram moléculas contendo grupos iônicos como compostos anfifílicos e polieletrólitos, sendo este método denominado pela sigla LbL (do inglês “*Layer-by-Layer*”).

A técnica LbL consiste na imersão de um substrato sólido (geralmente com certo desequilíbrio de cargas em sua superfície) por um determinado intervalo de tempo numa solução aquosa contendo o material a ser depositado. A carga deste material deve ser contrária à do substrato para que ocorra adsorção por atração eletrostática. Posteriormente, o conjunto substrato + monocamada é lavado a fim de eliminar o excesso de material. Em seguida o conjunto é seco com ar comprimido, nitrogênio ou ventilador e então imerso numa solução contendo um outro material, agora de carga contrária à do material inicialmente depositado, formando assim os filmes ultrafinos compostos por bicamadas moleculares catiônicas e aniônicas, alternadamente adsorvidas. O novo conjunto substrato + bicamada é lavado e seco novamente (Figura 7) [OLIVEIRA 2002]. A técnica LbL tem como vantagens a simplicidade dos materiais envolvidos para a formação de multicamadas, o substrato pode ser de qualquer geometria e o solvente comumente empregado é a água.

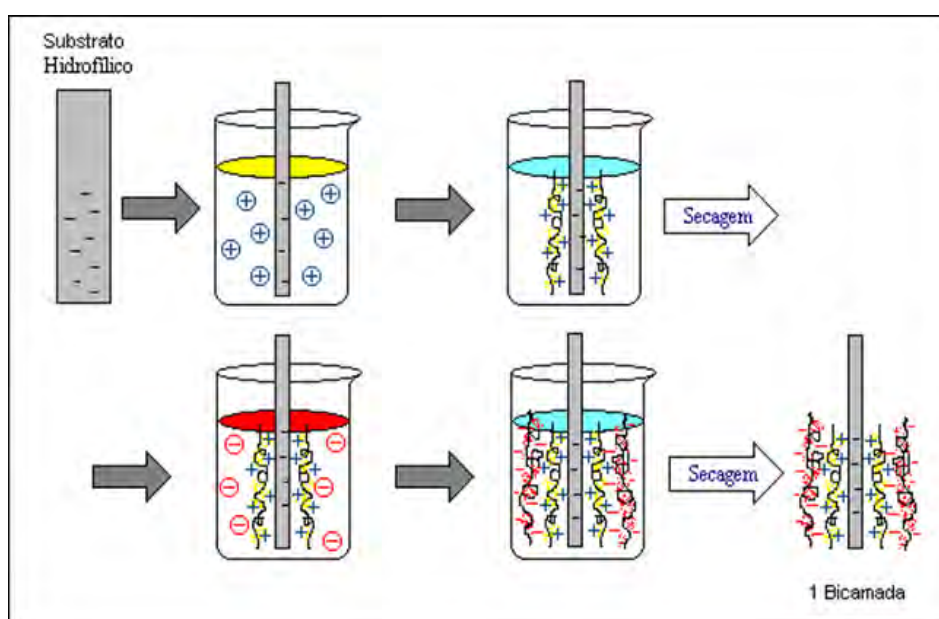


Figura 7: processo de fabricação de filmes LbL (bicamadas).

1.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Na espectroscopia de absorção na região do IV ocorre a absorção da radiação incidente quando a energia desta radiação corresponde à diferença de energia entre dois níveis vibracionais da molécula (interpretação quântica). Este efeito é ressonante, sendo os modos vibracionais ativados desde que haja uma variação do momento de dipolo na molécula pela radiação incidente. Considerando uma descrição clássica, a equação

$$\mu = \mu_0 + \left. \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \delta Q + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu}{\partial Q^2} \right)_0 \delta Q^2 + \dots \text{traz as diferentes contribuições ao momento de dipolo}$$

da molécula quando irradiada pelo feixe incidente de IV. O primeiro termo (μ_0) refere-se ao momento de dipolo permanente, o segundo termo (primeira derivada em relação às coordenadas normais = μ') é o responsável pela absorção da radiação IV e o terceiro termo (segunda derivada em relação às coordenadas normais = μ'') é o responsável pela presença de frequências dobradas e combinações nos espectros de absorção no IV [AROCA 2006; SALA 1996]. Como a técnica de FTIR envolve as transições de energias associadas aos níveis vibracionais, ela permite identificar a presença de grupos químicos presentes no material caracterizado, fundamental na avaliação de materiais sintetizados, além de inferir sobre possíveis alterações químicas nos materiais devido ao processo de fabricação do filme ou tratamentos posteriores (temperatura, solventes, radiação, etc).

Basicamente, as vibrações moleculares são classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*), conforme mostrado na Figura 8. As deformações de estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação antissimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência. As deformações angulares podem ser

divididas ainda em *scissoring*, *rocking*, *wagging* e *twisting* (Figura 8), cujas traduções são geralmente omitidas [ATKINS 1999; SKOOG 2002].

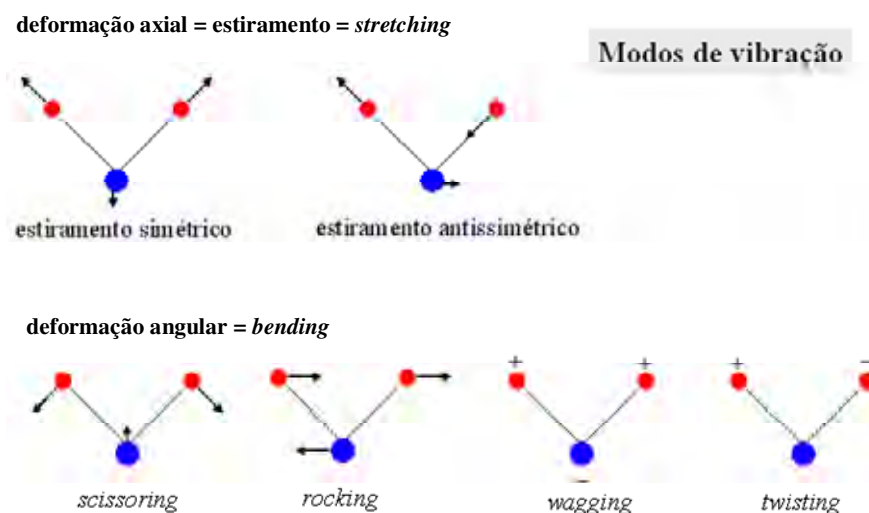


Figura 8: modos de vibração molecular. Os sinais + e - indicam movimentos para fora e para dentro do plano do desenho, respectivamente.

1.2.3. Espalhamento Raman

O espalhamento Raman refere-se ao espalhamento inelástico da luz e, assim como a espectroscopia de absorção na região do IV, relaciona-se aos modos vibracionais da molécula, porém com um mecanismo físico diferente. Dessa forma, podemos dizer que o espalhamento Raman e a espectroscopia de absorção no IV são técnicas complementares [ATKINS 1999; SKOOG 2002]. No espalhamento Raman a radiação incidente é espalhada pela molécula com uma energia ligeiramente diferente da energia da radiação incidente, de forma que a diferença entre a energia da radiação incidente e a energia da radiação espalhada está na região do IV, devendo envolver este processo uma variação da polarizabilidade induzida na molécula pela radiação incidente. Seguindo o modelo clássico, o espalhamento Raman está intimamente relacionado com o momento de dipolo (p) induzido pela radiação

incidente segundo o produto escalar $p = \alpha \bullet E$, sendo E o campo elétrico da radiação incidente e α a polarizabilidade molecular (as notações vetoriais e tensoriais foram omitidas por simplificação). A polarizabilidade α é dada pela equação $\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \bigg|_0 \delta Q + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \bigg|_0 \delta Q^2 + \dots$, sendo que o primeiro termo (α_0) refere-se à polarizabilidade permanente, o segundo termo (primeira derivada em relação às coordenadas normais = α') é o responsável pelo espalhamento Raman e o terceiro termo (segunda derivada em relação às coordenadas normais = α'') é o responsável pela presença de frequências dobradas e combinações nos espectros Raman [AROCA 2006; SALA 1996].

Ainda no caso do espalhamento Raman, outra abordagem é que a incidência da radiação eletromagnética produz uma perturbação dependente do tempo, a qual se manifesta por um estado virtual de energia. Quando a frequência da radiação espalhada é maior que a da radiação incidente, tem-se o espalhamento Raman anti-Stokes como resultado da transição da molécula para um estado de menor energia vibracional. No caso contrário, ou seja, quando a frequência da radiação espalhada é menor que a da radiação incidente tem-se o espalhamento Raman Stokes [AROCA 2006; SALA 1996]. O espalhamento Raman Stokes é mais intenso que o Raman anti-Stokes a temperatura ambiente, pois sua probabilidade de ocorrer é maior, uma vez que ele se dá para as moléculas situadas no estado fundamental de energia vibracional. No caso Raman anti-Stokes, o espalhamento ocorre para moléculas já situadas em um estado vibracional excitado, cuja população é menor que no estado fundamental a temperatura ambiente, daí sua probabilidade de ocorrer ser menor. Quando a energia da radiação incidente coincide com uma transição eletrônica da molécula que espalha a luz tem-se o espalhamento RRS (*Resonance Raman Scattering*), o qual aumenta fortemente a probabilidade de uma transição que resultará em um espalhamento Raman (aumenta a seção de choque do espalhamento Raman por um fator em torno de 10^6) [AROCA 2006; SALA

1996]. A intensidade do espalhamento Raman depende da intensidade do laser (I_{laser}), da frequência do laser incidente (ν) e da polarizabilidade da molécula segundo a equação

$$I_{\text{Raman}} = I_{\text{laser}} \cdot \nu_{\text{laser}}^4 \cdot \alpha'^2.$$

1.2.4. Espectroscopia de absorção na região do UV-vis

A espectroscopia de absorção na região do UV-vis envolve transições eletrônicas relacionadas à absorção de radiação eletromagnética cuja energia está na região do visível, podendo alcançar ainda o ultravioleta próximo ou o infravermelho próximo. A frequência da radiação absorvida é uma medida da energia requerida para a transição eletrônica, enquanto a intensidade depende da probabilidade desta transição ocorrer. Desta forma, a absorção na região do UV-Vis é usada também para determinar de um modo quantitativo a concentração de substâncias em solução que absorvem radiação ou acompanhar o crescimento dos filmes finos fabricados. Geralmente, quando as moléculas absorvem radiação eletromagnética, esta radiação acaba sendo dissipada na forma de calor e a molécula volta ao estado fundamental. Complementarmente, a Figura 9 traz um diagrama de energia simplificado de uma molécula para dois estados eletrônicos (fundamental e excitado) que resume, dentro de um modelo quântico, as respectivas transições eletrônicas via absorção na região do UV-vis e relaxação via emissão de luz e transições vibracionais tanto via absorção na região do IV como espalhamento Raman.

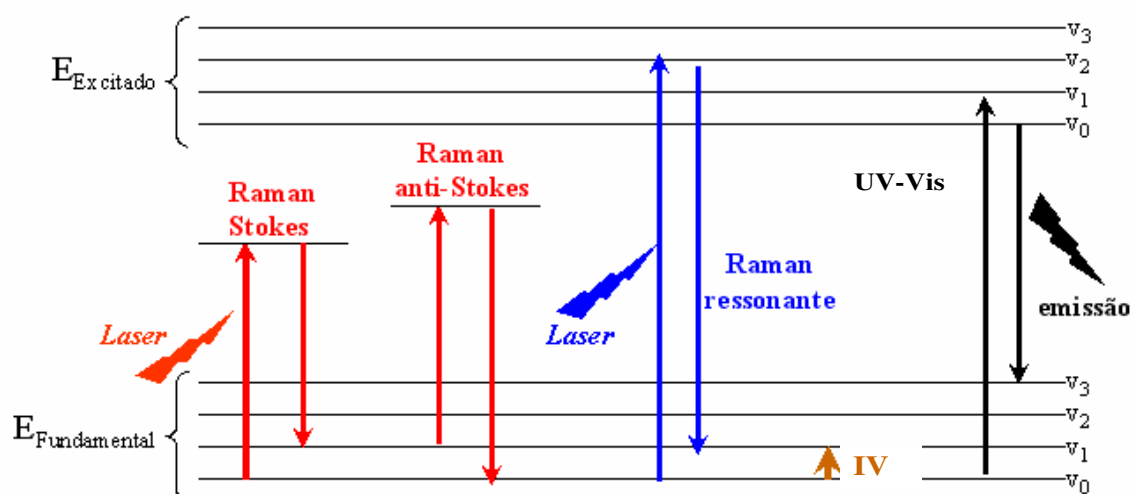


Figura 9: diagrama de energia mostrando diferentes transições de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia.

CAPÍTULO II

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Limpeza do substrato

Antes mesmo do início do processo de crescimento dos filmes sobre lâmina de quartzo, o substrato foi tratado quimicamente (processo de limpeza) para aumentar a quantidade de sítios ativos presentes na superfície do substrato para interação com o eletrólito catiônico. No processo de limpeza o substrato é imerso por cerca de 40 minutos numa solução “piranha” de 50% em volume de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , e de 50% em volume de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 a 30 %. Em seguida, prepara-se num béquer uma solução com 50% em volume de água ultrapura, 49% em volume de álcool etílico absoluto P.A. (Synth) e 1% em volume de hidróxido de sódio, NaOH (F. Maia) – solução I; imerge-se o substrato de quartzo limpo num béquer contendo a solução I, coloca-se o béquer com a solução e a lâmina de quartzo no ultra-som por um intervalo de tempo de 30 minutos. Após o enxágüe em água ultrapura e posterior secagem do substrato de quartzo sob fluxo de ar controlado, o substrato encontra-se pronto para a adsorção das camadas do filme.

2.2. Procedimentos para o crescimento dos filmes LbL

2.2.1. Preparo das soluções dos eletrólitos

Os eletrólitos NiTsPc, na forma de sal de sódio *nickel (II) phthalocyanine-tetrasulfonic acid tetrasodium salt*, $M_w = 979,40$ g/mol, e o PAH de $M_w \sim 56000$ g/mol, foram adquiridos comercialmente (Sigma-Aldrich) e utilizados assim como recebidos sem qualquer tratamento/purificação prévio(a). As gomas de chichá, de cajueiro e de angico foram extraídas

de suas respectivas árvores na região nordeste do Brasil e purificadas na forma de sal de sódio. A goma de caraia, também utilizada na forma de sal de sódio, é originária da Índia e foi adquirida comercialmente (Synth).

Foram preparadas três soluções de pH distintos para os eletrólitos PAH e NiTsPc. As três soluções de PAH e NiTsPc foram preparadas em recipiente volumétrico adicionando-se à massa do eletrólito solução de água ultrapura + HCl (pH 2,5) ou água ultrapura (pH 5,85) ou ainda solução de água ultrapura + NaOH (pH 8,5). As medidas do pH das soluções supracitadas foram realizadas utilizando-se um medidor digital de pH. A concentração das soluções contendo os eletrólitos era de 0,5 g/L. Já as concentrações molares das soluções foram 510,5 μM para a NiTsPc e 8,9 μM para o PAH. Todas as soluções de gomas foram preparadas pesando-se uma massa da goma para a concentração 5,0 g/L da solução adicionando-se água ultrapura como solvente em recipiente volumétrico. Esta solução foi agitada por 24 h. Depois de agitada a solução foi filtrada em funil de vidro com papel filtro. A solução filtrada foi estocada em um balão volumétrico de vidro e conservada em refrigerador a baixa temperatura ($\sim 7^\circ \text{C}$) para evitar que a solução se degradasse. Todas as soluções das diferentes gomas apresentaram pH em torno de 6,5.

As soluções dos polímeros condutores PANI e POMA foram obtidas por via química na forma de base de esmeraldina de acordo com ao procedimento descrito por Mattoso e colaboradores [MATTOSO 1994]. Depois do processo de preparação, a PANI e a POMA (ambas em forma de pó) foram dissolvidas, separadamente, em dimetilacetamida (DMAc). As soluções de PANI e POMA em DMAc foram filtradas ajustando-se o pH das soluções, em seguida, para o valor 2,5 através da adição de solução de HCl 0,1 mol/L. As soluções aquosas de PANI e POMA foram diluídas para a concentração de 1,2 g/L e mantidas em pH 2,5. Em um outro procedimento a PANI foi obtida em pH 3,3. Todos os filmes LbL de bicamadas de

PANI/gomas e POMA/gomas foram crescidos pela colaboradora professora Dra. Carla Eiras e enviados para posterior caracterização vibracional.

2.2.2. Filmes LbL de bicamadas de PAH/NiTsPc

Três filmes LbL distintos de 21 bicamadas de PAH/NiTsPc para os diferentes valores de pH (2,5; 5,8 e 8,5) foram crescidos segundo os procedimentos citados a seguir. Para cada filme distinto, as soluções com eletrólitos eram preparadas utilizando-se a solução de preparo de mesmo pH. Os três filmes LbL distintos supracitados foram crescidos em substrato de quartzo (previamente tratados quimicamente) para caracterizações por absorção no UV-vis e espectroscopia micro-Raman e também em germânio para caracterização via FTIR. O substrato de germânio não sofreu tratamento previamente ao crescimento dos filmes LbL. Como descrito anteriormente, no processo de limpeza o substrato adquire carga negativa, sendo necessário que a primeira imersão seja na solução contendo o polycation, PAH. Após três minutos de imersão no PAH, o conjunto substrato + primeira monocamada é lavado e seco sob fluxo de ar controlado. O conjunto é então imerso na solução contendo o eletrólito aniônico, NiTsPc, e seco novamente sob fluxo de ar. O processo é repetido de tal maneira a formar um filme com quantas bicamadas se desejar. As soluções de lavagem em valores de pH 2,5; 5,8 e 8,5 foram utilizadas de acordo com o pH da solução empregada na preparação das soluções contendo os eletrólitos.

2.2.3. Filmes LbL de tetracamadas de PAH/goma/PAH/NiTsPc

Foram crescidos três filmes LbL distintos de 5 tetracamadas de PAH/goma/PAH/NiTsPc para cada uma das gomas naturais utilizadas que são a de chichá e a de cajueiro. Utilizaram-se as soluções de preparo em valores de pH 2,5; 5,8 ou 8,5 para fabricação das soluções dos eletrólitos. Os filmes de 5 tetracamadas foram fabricados obedecendo o procedimento semelhante ao empregado na fabricação dos filmes de bicamadas. O substrato foi imerso por três minutos na solução contendo o eletrólito (PAH, NiTsPc ou goma) e em seguida lavado e seco sob fluxo de ar controlado. O procedimento supracitado é realizado 4 vezes para a formação de uma tetracamada. A ordem de imersão do substrato nas soluções dos eletrólitos para a formação de uma tetracamada é: PAH → goma → PAH → NiTsPc.

2.2.4. Filmes LbL de bicamadas de PANI/gomas e POMA/gomas

Os filmes LbL de PANI/gomas e POMA/gomas foram crescidos utilizando as gomas de chichá, de caraia e de angico. Tais filmes foram crescidos em substrato de vidro BK7 onde fora evaporado previamente uma fina camada de ouro. Esta fina camada de ouro proporciona uma melhora na relação sinal/ruído na obtenção de espectros Raman. O crescimento dos filmes obedeceu ao seguinte procedimento: o substrato foi imerso na solução de polieletrólito catiônico (PANI ou POMA) por um intervalo de tempo de 5 minutos e então lavado em solução de água ultrapura + HCl em pH 2,5. Em seguida, o conjunto substrato + monocamada foi imerso em solução de polieletrólito aniônico (gomas) também por um intervalo de tempo de 5 minutos, lavado novamente em solução de pH 2,5 e seco sob fluxo de gás nitrogênio, obtendo-se uma bicamada de PANI/gomas ou POMA/gomas. O processo é

repetido até se atingir o número de bicamadas escolhido. Outros filmes LbL de PANI/gomas foram fabricados em pH 3,3 seguindo procedimento semelhante ao supracitado.

2.2.5. Fabricação de filmes cast

O método *cast* consiste em dissolver o material (NiTsPc ou PAH) em um solvente (água ultrapura) e depositar a solução sobre um substrato sólido. Após a evaporação do solvente, tem-se um filme *cast* sobre o substrato. A espessura dos filmes produzidos por este método pode ser controlada ajustando a concentração de material na solução, mas em comparação aos outros métodos como o LbL, não é considerado eficiente na produção de filmes ultrafinos. Os filmes *cast* foram fabricados para medidas de FTIR e assim realizar uma análise em algumas características apresentadas pela NiTsPc e uma comparação com as medidas de FTIR dos filmes LbL.

Foram fabricados três filmes *cast* distintos de PAH, de NiTsPc e da mistura no mesmo volume dos dois eletrólitos (PAH+NiTsPc) nos diferentes valores de pH (2,5; 5,8 e 8,5), utilizando as próprias soluções de preparo empregadas no processo de crescimento do filme LbL. Com uma micropipeta depositou-se determinado volume de uma solução sobre o substrato de germânio, o qual foi deixado em estufa à temperatura de, aproximadamente, 50°C até a evaporação do solvente.

2.3. Caracterização vibracional e por absorção eletrônica dos filmes LbL de PAH/NiTsPc, PAH/goma/PAH/NiTsPc e de PANI/gomas e POMA/gomas

No monitoramento do crescimento dos filmes LbL de bicamadas PAH/NiTsPc e de tetracamadas PAH/gomas/PAH/NiTsPc foi utilizado um espectrofotômetro UV-vis da

marca Varian modelo Cary 50. As medidas foram realizadas de 200 a 800 nm de comprimento de onda com varredura de 4800 nm/min no modo absorbância. A caracterização vibracional desses filmes LbL foi realizada via espectroscopia FTIR. As medidas de FTIR foram obtidas em um equipamento Bruker modelo Vector 22 no modo de transmissão com 128 *scans* e resolução espectral de 4 cm^{-1} , atmosfera ambiente e detector DTGS.

A espectroscopia micro-Raman foi realizada em um espectrógrafo micro-Raman da marca Renishaw modelo in-Via, detector CCD e redes de difração de 1200 e 1800 linhas/mm proporcionando uma resolução espectral da ordem de 3 a 4 cm^{-1} . Neste trabalho foram utilizados os lasers de 633 e 785 nm. A superfície dos filmes foi investigada por microscopia óptica e mapeamento Raman (imagem química) a partir do espectrógrafo micro-Raman, o qual tem acoplado a si um microscópio óptico Leica, e utilizando-se objetiva de 50x. Tal acoplamento permite a obtenção de espectros Raman com resolução espacial da ordem de $1\text{ }\mu\text{m}^2$. O mapeamento Raman é obtido também plotando-se a intensidade de uma determinada banda ao longo da região em que os espectros Raman foram obtidos (imagem 3D). Os espectros foram obtidos com diferentes números de acumulações dependendo da amostra e do laser objetivando uma melhor relação sinal/ruído. Os espectros Raman dos filmes foram obtidos utilizando-se os lasers de 633 nm para os filmes LbL de PAH/NiTsPc e PAH/goma/PAH/NiTsPc e de 785 nm para os filmes com PANI ou POMA. A potência do laser na amostra foi da ordem μW . As caracterizações por espectroscopias de absorção eletrônica no UV-vis e micro-Raman foram realizadas nos laboratórios do MSSG, no Canadá, utilizando-se equipamentos idênticos (mesmas marca e modelo) àqueles utilizados no trabalho desenvolvido no Brasil.

Capítulo III

Filmes LbL de NiTsPc e PAH

3.1. Filmes LbL de bicamadas de NiTsPc e PAH

A literatura de filmes LbL de ftalocianinas tetrasulfonadas e de PAH reporta a utilização de soluções aquosas em diferentes valores de pH na fabricação dos filmes. Por exemplo, filmes LbL de PANI com os eletrólitos NiTsPc, FeTsPc, ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc) e PVS foram fabricados em pH 3,0 [ZUCOLOTTO 2006]. Filmes de PAH e poli(ácido acrílico), PAA, foram fabricados para diferentes valores de pH (entre 2,5 e 4,5) das soluções de políons [YOO 1998]. A NiTsPc em pH 4,0 também foi empregada em filmes LbL tendo como policação a poliamidoamina, PAMAM, e PAMAM com nanotubos de carbono incorporados estando as soluções de policações em pH 4,0 [SIQUEIRA 2007]. Ainda quanto a pH ácidos, filmes LbL de tetracamadas de PAH/goma/PAH/MTsPc (M = Fe ou Ni) foram fabricados utilizando-se gomas de chichá e caraia [ZAMPA 2007 (a); ZAMPA 2007 (b)]. Por outro lado, filmes LbL de PAH/FeTsPc foram fabricados em pH 8,0 [ZUCOLOTTO 2003 (a); ZUCOLOTTO 2003 (b)]. O PAH em solução de pH neutro (6,0) foi empregado como policação em filmes LbL tendo como poliânions ácidos húmicos [CRESPILHO 2005]. Também foram fabricados filmes LbL de CuTsPc/CuTsPc sendo uma solução do eletrólito aniônico em pH 3,0 e a outra em pH 9,0 afim de se investigar a propriedade de autoagregação desta ftalocianina tetrasulfonada [BERTONCELLO 2008]. Portanto, neste trabalho de mestrado optou-se inicialmente por analisar a influência do pH da solução de preparo no crescimento do filme LbL via absorção no UV-vis e na morfologia em escala micrométrica via microscopia óptica e imagem Raman dos filmes fabricados. Para isso selecionaram-se três valores de pH distintos para a solução de preparo, os quais são 2,5, o qual é o mesmo utilizado no trabalho de Zampa e colaboradores [ZAMPA 2007 (a)], 5,8 (da

água ultrapura e outro 8,5. A utilização da água ultrapura deve-se a facilidade de obtenção da mesma tendo em vista o preparo das soluções de pH ácido e básico. A escolha do pH 8,5 deveu-se também ao fato de que este valor está dentro do intervalo de valores de pH 8 e 9 atribuído ao pKa do PAH [PARK 2004, CHOI 2005].

3.1.1. Crescimento do filme LbL de bicamadas de PAH/NiTsPc em diferentes valores de pH

Filmes LbL de 21 bicamadas de PAH/NiTsPc para os diferentes valores de pH da solução de preparo (2,5; 5,8 e 8,5) foram caracterizados por absorção no UV-vis durante o processo de crescimento sobre substrato de quartzo previamente limpo segundo descrito no capítulo II. Para os três filmes distintos, nos diferentes valores de pH, os espectros de absorção no UV-vis foram obtidos a cada duas bicamadas adsorvidas. Nas Figuras 10, 11 e 12 estão os espectros de absorção no UV-vis obtidos durante o crescimento dos filmes LbL de 21 bicamadas utilizando as soluções em pH 2,5; 5,8 e 8,5, respectivamente, além dos gráficos da absorbância em 620 nm vs número de bicamadas depositadas (*insets*). Para fins de verificação do crescimento (ou não) do filme, escolheu-se a região entre 600 e 700 nm já que o PAH não absorve nesta região [ZAMPA 2007 (a)].

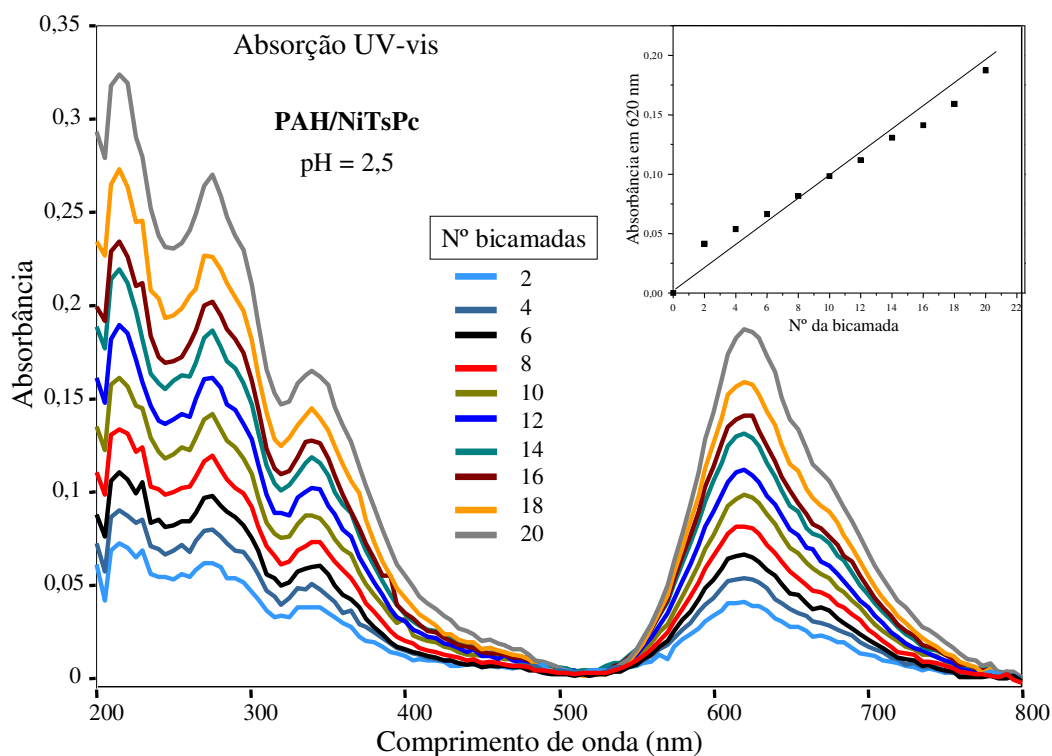


Figura 10: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada duas bicamadas crescidas do filme LbL de PAH/NiTsPc (pH 2,5) e gráfico da absorbância em 620 nm vs número de camadas depositadas (inset).

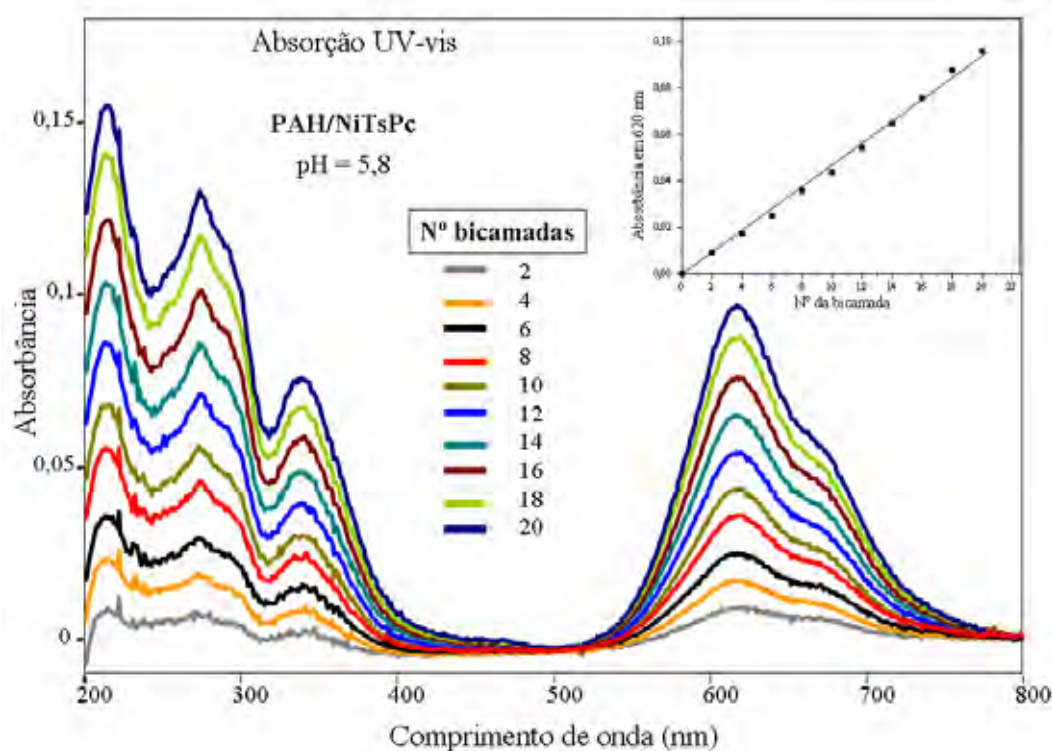


Figura 11: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada duas bicamadas crescidas do filme LbL de PAH/NiTsPc (pH 5,8) e o gráfico da absorbância em 620 nm vs número de camadas depositadas (inset).

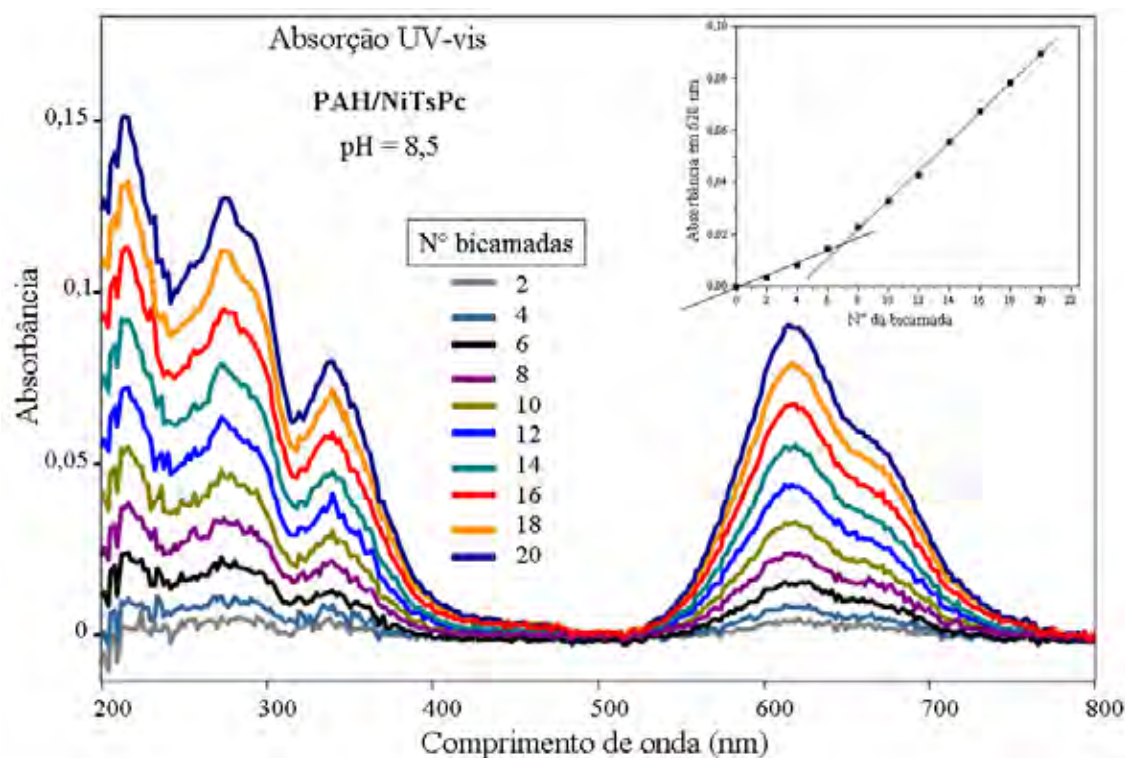


Figura 12: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada duas bicamadas crescidas do filme LbL de PAH/NiTsPc (pH 8,5) e o gráfico da absorbância em 620 nm vs número de camadas depositadas (inset).

Os espectros de absorção no UV-vis nas Figuras 10, 11 e 12 mostram o aumento da intensidade da absorção em 620 nm com o número de bicamadas depositadas (*insets*) indicando o crescimento dos filmes LbL. Os filmes em valores de pH 2,5 e 5,8 apresentaram crescimento linear para um único regime. Para o filme em pH 8,5, verificam-se dois regimes lineares distintos de crescimento, o que pode ser atribuído ao menor grau de protonação do PAH em pH 8,5 [SHIRATORI 2000, PARK 2004, CHOI 2005] comparado aos demais valores de pH deste trabalho. O menor grau de protonação de PAH pode reduzir a quantidade do polímero adsorvida a cada camada. Nota-se que a quantidade de polímero adsorvida por bicamada aumenta no segundo regime de crescimento do filme. Possivelmente, a interação

PAH–NiTsPc é favorecida em relação à interação PAH–substrato, o que poderia explicar a ocorrência do segundo regime linear de crescimento. Comparando-se os valores de absorbância em 620 nm destes filmes LbL para as primeiras bicamadas, observa-se que tais valores diminuem com o aumento do pH das soluções de preparo. No caso de duas bicamadas, os valores de absorbância em 620 nm são 0,04; 0,01 e 0,003 para os valores de pH 2,5; 5,8 e 8,5, respectivamente. Considerando o pKa do PAH em torno de 8,5, este padrão da absorbância com o pH é consistente com o maior grau de protonação dos grupos NH_3^+ do PAH em pH ácido, o que facilita as interações eletrostáticas entre estes grupos do PAH e o substrato e os grupos SO_3^- da NiTsPc. No caso do substrato carregado, quanto maior o grau de protonação do PAH, maior será sua adsorção no substrato. Conseqüentemente, maior será a quantidade de sítios ativos NH_3^+ para a interação com a NiTsPc e assim será maior a adsorção de NiTsPc.

Ainda quanto a maior adsorção de NiTsPc, segundo Bertoncetto e colaboradores [BERTONCELLO 2008], o pH não exerce grande influência na dissociação das ftalocianinas tetrasulfonadas, pois o seu pKa é menor que 1. Logo, nos valores de pH 2,5; 5,8 e 8,5 a NiTsPc deve encontrar-se num alto grau de dissociação, ou seja, grande quantidade dos grupos Na^+SO_3^- encontra-se dissociado do contraíon sódio (Na^+). No caso de 21 bicamadas, porém, o padrão de diminuição da absorbância com o aumento do pH se altera. Os valores de absorbância em 620 nm para as 21 bicamadas são 0,185; 0,095 e 0,09 para os valores de pH 2,5; 5,8 e 8,5, respectivamente. Portanto, além da absorbância para os filmes em pH 5,8 e 8,5 serem praticamente as mesmas, a absorbância diminui pela metade considerando-se os valores de pH 2,5 e 5,8, sendo que no caso da segunda bicamada tal diminuição foi de quatro vezes. Tais alterações podem estar relacionadas com a morfologia do filme, o que será investigado em detalhes via micro-Raman (seção 3.1.2.).

Em uma análise complementar dos espectros das Figuras 10, 11 e 12, pode-se observar para todos os valores de pH a presença das bandas de absorção eletrônica das ftalocianinas entre 250 e 400 nm relativas à banda B e entre 600 e 700 nm relativas à banda Q [LEZNOFF 1989]. Quanto à banda Q, o máximo em 670 nm corresponde à absorção eletrônica das espécies monoméricas enquanto o máximo em 620 nm corresponde à absorção eletrônica das espécies diméricas [LEZNOFF 1989] e demais agregados moleculares de NiTsPc (trímeros, tetrâmeros, oligômeros, etc) [CAMP 2002]. Portanto, a predominância do máximo em 620 nm indica que as moléculas de NiTsPc assumem preferencialmente a estruturação molecular agregada, o que também fora observado para filmes LbL de PAH/goma/PAH/MTsPc (M = Ni e Fe) [ZAMPA 2007 (a)], de CuTsPc/CuTsPc [BERTONCELLO 2008], de PAH/CuTsPc [STORTI 2008] e de PAMAM/NiTsPc [SIQUEIRA 2007]. Porém, o predomínio dos agregados em relação aos monômeros diminui com o aumento do pH para os filmes LbL de PAH/NiTsPc (*inset* da Figura 13). Tal predomínio é consistente com a proporção entre agregados e monômeros observada nas soluções de NiTsPc para os diferentes valores de pH (Figura 13).

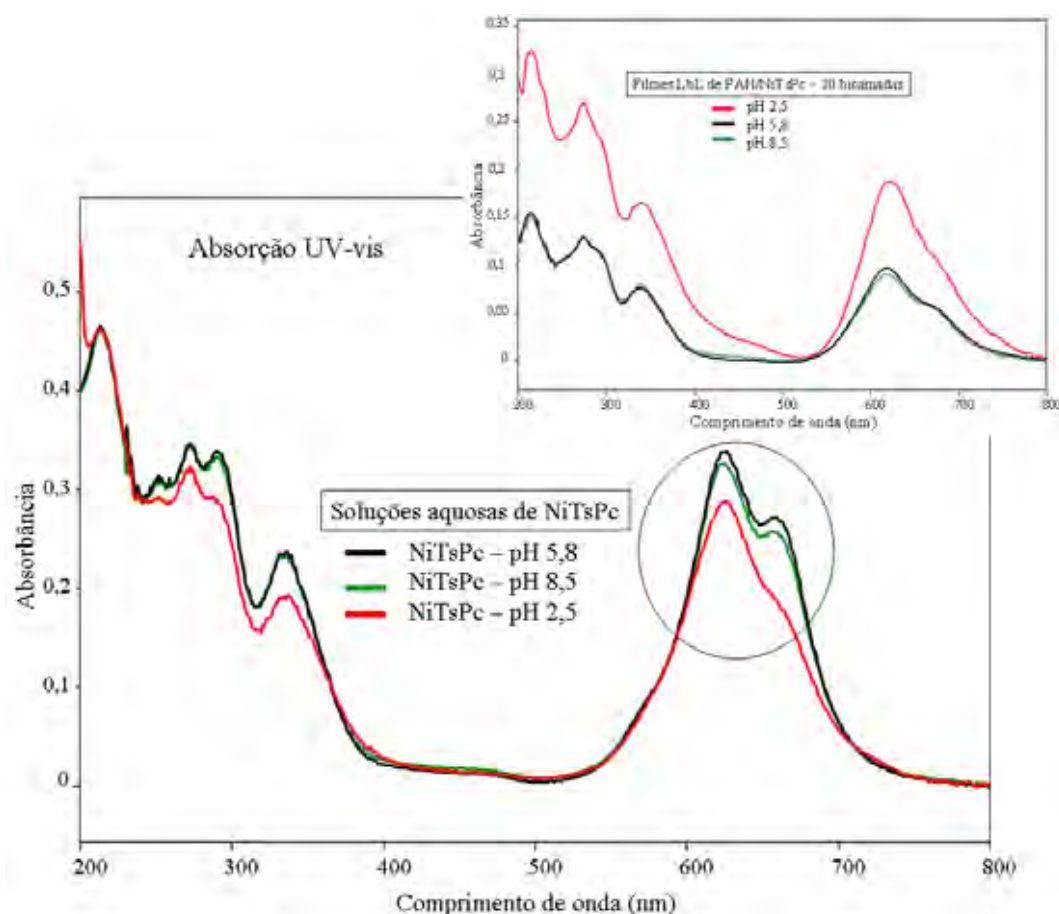


Figura 13: espectros de absorção no UV-vis das soluções de NiTsPc e dos filmes LbL de 20 bicamadas de PAH/NiTsPc (inset) nos diferentes valores de pH (2,5; 5,8 e 8,5).

O predomínio dos agregados para menores valores de pH tanto nas soluções, quanto nos filmes LbL, permite o estabelecimento de duas importantes observações em relação à NiTsPc: a) as estruturas monoméricas e agregadas presentes na solução devem ser transferidas para os filmes LbL sem alterações significativas; b) apesar do pK_a ser menor que 1 para as ftalocianinas tetrasulfonadas [BERTONCELLO 2008], o intervalo de valores de pH entre 2,5 e 8,5 deve produzir variações significativas no grau de dissociação da NiTsPc, especificamente, ao contrário do que fora reportado por Bertoncello e colaboradores trabalhando com filmes LbL de CuTsPc/CuTsPc em diferentes valores de pH. Neste último trabalho [BERTONCELLO 2008], filmes contendo bicamadas de CuTsPc/CuTsPc foram crescidos a partir de soluções de CuTsPc em pH 3 e pH 9 (além de pH 2 e 10 e pH 4 e 8) e foi

mostrada a importância das interações π - π dos anéis da CuTsPc para a formação destes filmes em detrimento da repulsão eletrostática entre os grupos SO_3^- que atuariam para impedir o crescimento destes filmes. Portanto, no caso dos filmes LbL de PAH/NiTsPc, ao contrário do observado para a CuTsPc também na dissertação de Storti [STORTI 2008], a repulsão eletrostática entre os grupos SO_3^- desempenha um papel importante na formação dos agregados de NiTsPc. Isto favoreceria a formação dos agregados em pH 2,5 (menor repulsão eletrostática), ocorrendo o contrário no caso do pH 8,5.

Esta característica de diminuição da quantidade de agregados em relação aos monômeros com o aumento do pH da solução também foi observada mais claramente no trabalho de Fuqua e colaboradores [FUQUA 1998] tendo em vista a menor concentração de ftalocianina na solução utilizada em seu trabalho (10 μM) comparando-se à concentração de NiTsPc utilizada neste trabalho de mestrado (100 μM) uma vez que a maior concentração de NiTsPc na solução favorece a formação de agregados moleculares [FUQUA 1998; CAMP 2002]. Além disso, a água ultrapura utilizada como solvente também beneficia a formação de agregados já que a formação dos mesmos é favorecida pelo aumento da polaridade do solvente [CAMP 2002]. No trabalho de Bertoncello e colaboradores [BERTONCELLO 2008] notou-se a presença de agregados moleculares variando de 0,1 a 1 μm em diâmetro médio nos filmes LbL de CuTsPc/CuTsPc através de medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estes filmes LbL foram fabricados a partir de soluções em torno de 1700 μM e cujos espectros de absorção no UV-vis são bastante semelhantes aos apresentados na Figura 12 (pH 8,5), principalmente na região da banda Q, onde a banda referente aos monômeros possui uma intensidade relativa significativa.

3.1.2. Morfologia do filme LbL de bicamadas de PAH/NiTsPc em diferentes valores de pH

A morfologia dos filmes LbL nos diferentes valores de pH foi investigada em escala micrométrica pela obtenção de imagens ópticas com uma lente objetiva de 50x do microscópio óptico acoplado ao espectrógrafo micro-Raman, e de espectros Raman dos filmes. Para a obtenção dos espectros utilizou-se o laser de 633 nm, para o qual se tem o espalhamento Raman ressonante, ou RRS (RRS – *resonance Raman scattering*), já que o comprimento de onda do laser está na região de absorção da NiTsPc (banda Q). Neste caso tem-se a vantagem de obterem-se espectros de boa relação sinal/ruído mesmo para filmes finos uma vez que o sinal RRS pode ser intensificado até 10^6 [SALA 1996].

Inicialmente foram obtidos espectros RRS do pó da NiTsPc (Figura 14) para comparação com os demais espectros obtidos dos filmes LbL. A Tabela 1 contém as atribuições dos principais picos Raman da NiTsPc, as quais foram feitas com base em trabalhos da literatura [1 - ZUCOLOTTO 2003 (a); 2 - GAFFO 2002 (b); 3 - Gaffo2004; 4 - LU 2004; 5 - SOUTO 1996].

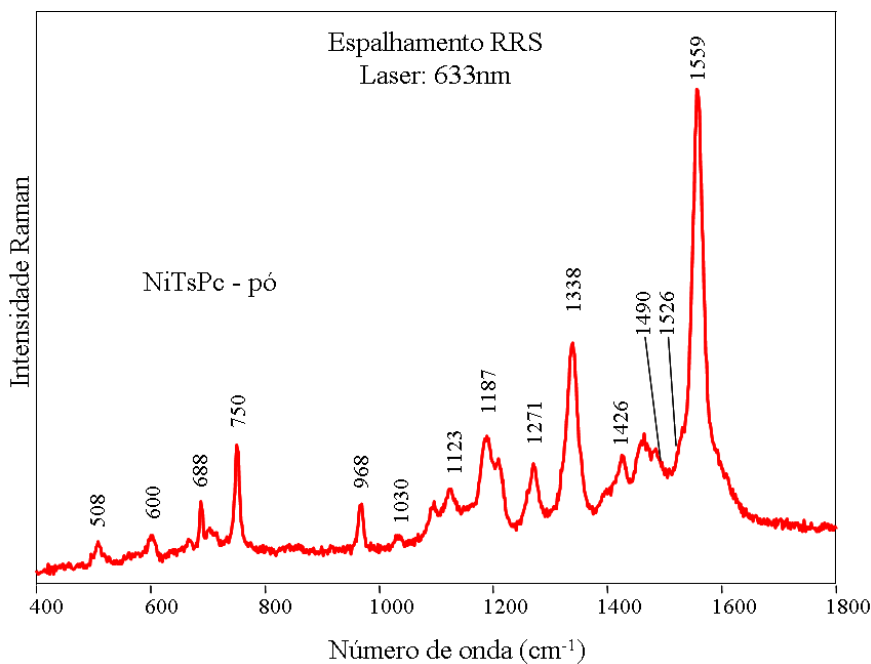


Figura 14: espectro RRS (633 nm) do pó da NiTsPc.

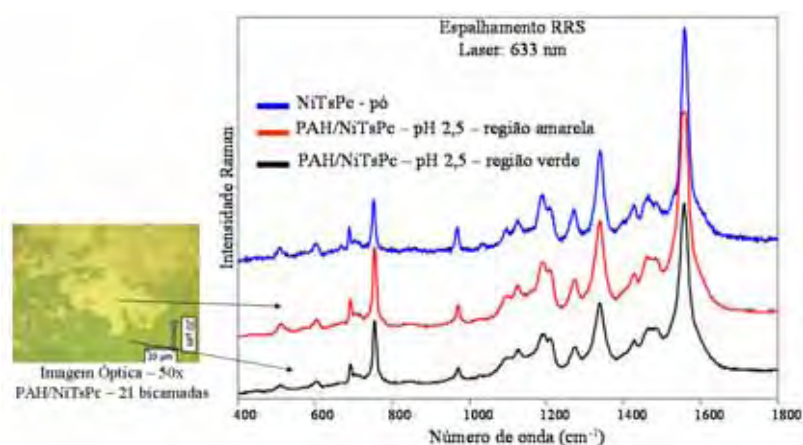
Tabela 1: atribuições dos principais picos RRS da NiTsPc.

NiTsPc (cm⁻¹)	Atribuições
508	Respiração do macrociclo (4)
600	Respiração do macrociclo (4)
688	Respiração da ftalocianina (2)
750	C-H <i>wagging</i> (2) (3)
968	Respiração do anel benzeno (1)
1030	Estiramento S=O (5)
1123	Deformação angular C-H (no plano) (1) (4)
1187	Estiramento do SO ₃ (1) (5)
1271	Deformação angular C-H (no plano) (1) (4)
1338	Estiramento do pirrol (1) (2) (5)
1426	Estiramento do isoindol (1) (2)
1455	Estiramento do isoindol (1) (2)
1490	Estiramento do C-N (1); Estiramento do pirrol (5)
1526	Estiramento C=N e C=C do pirrol (1)
1559	Estiramento C=N e C=C do pirrol (1); Estiramento C=N (2); Estiramento do benzeno (3)

As Figuras 15a, 16a e 17a ilustram as imagens ópticas da superfície dos filmes LbL de 21 bicamadas de PAH/NiTsPc para os valores de pH 2,5; 5,8 e 8,5, respectivamente, bem como os espectros RRS de diferentes regiões nas superfícies dos filmes. As Figuras 15a, 16a e 17a apresentam os resultados de mapeamento Raman dos filmes LbL de 21 bicamadas de PAH/NiTsPc para os valores de pH 2,5; 5,8 e 8,5, respectivamente. As medidas de mapeamento Raman de todos os filmes objeto desta dissertação de mestrado foram obtidas colhendo-se espectros ponto a ponto ao longo de uma linha de 100 μm . O “passo”, distância entre dois pontos consecutivos de onde se obtiveram os espectros, foi de 1 μm . A partir dos 101 espectros coletados ao longo da linha, o programa computacional gerou uma imagem

contendo a intensidade do pico Raman em 1559 cm^{-1} ao longo da linha na qual as cores mais claras representam maiores intensidades. Esta distribuição de intensidade compõe o chamado mapeamento de linha 2D e é superposta à imagem óptica. Já o mapeamento de linha 3D ilustra o conjunto de espectros RRS obtidos ao longo da linha, sendo que o eixo x ilustra os números de onda, o eixo y a posição na linha de onde o espectro foi obtido e o eixo z a intensidade dos espectros em fótons/s.

a)



b)

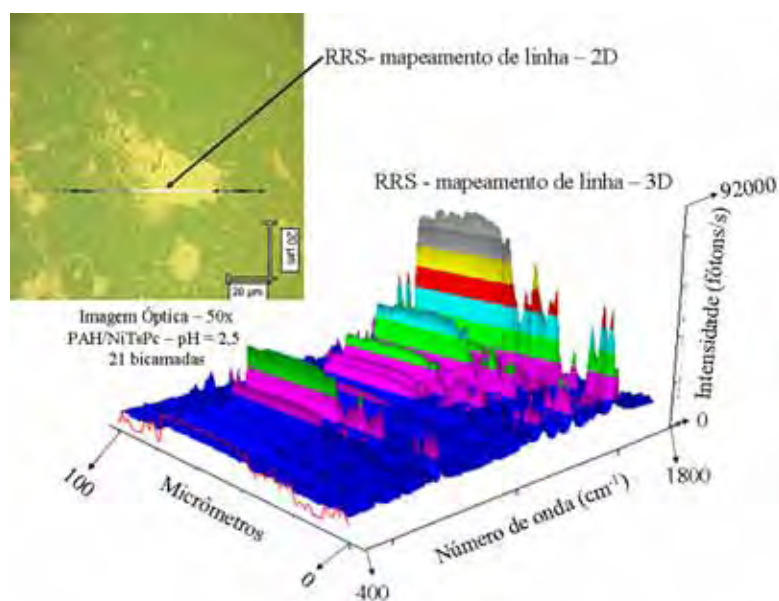
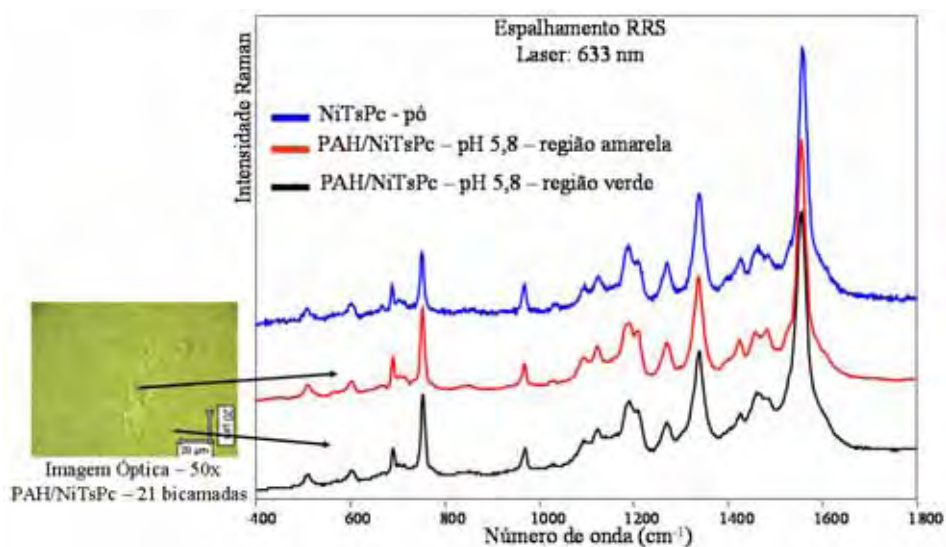


Figura 15: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 21 bicamadas (pH 2,5) e sua imagem óptica; (b) mapeamento de linha 2D para o pico em 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e mapeamento de linha 3D do filme LbL.

a)



b)

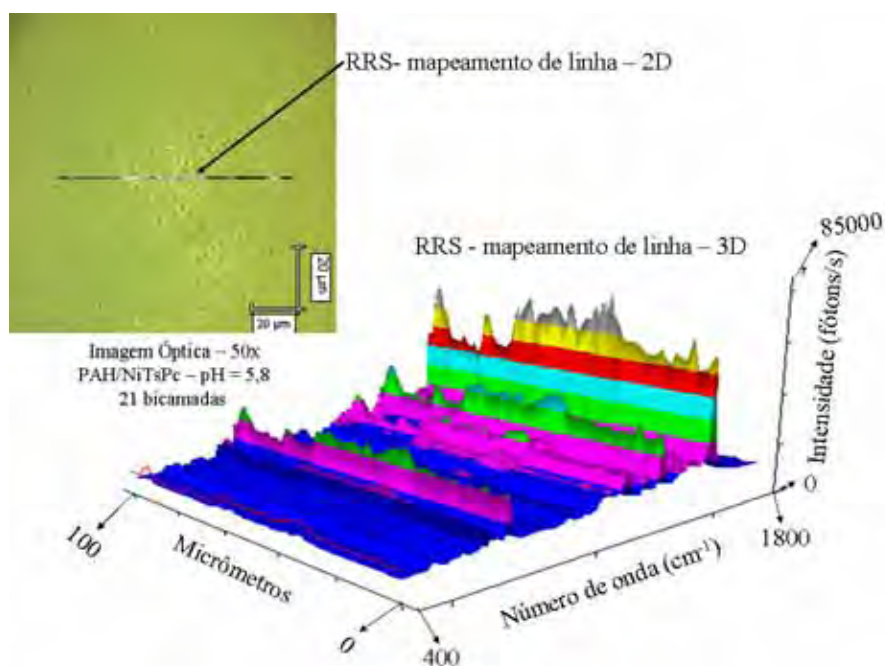
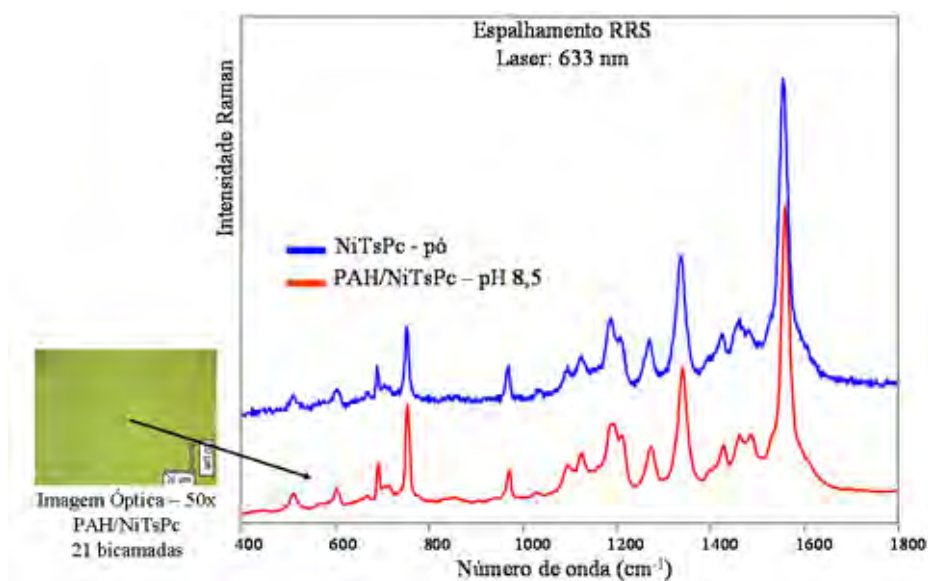


Figura 16: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 21 bicamadas (pH 5,8) e sua imagem óptica.; (b) mapeamento de linha 2D para o pico em 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e mapeamento de linha 3D do filme LbL.

a)



b)

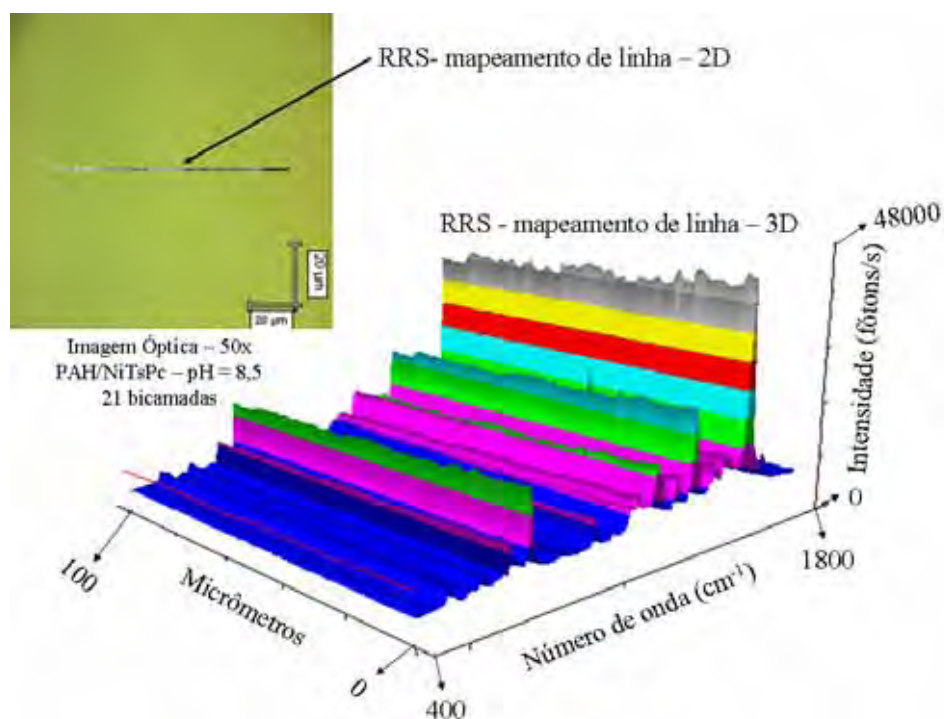


Figura 17: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 21 bicamadas (pH 8,5) e sua imagem óptica; (b) mapeamento de linha 2D para o pico em 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e mapeamento de linha 3D do filme LbL.

As imagens ópticas revelam uma forte dependência da morfologia em escala micrométrica com o pH das soluções utilizadas no crescimento dos filmes LbL. Observa-se que os filmes crescidos em pH 2,5 apresentam regiões morfologicamente distintas em sua superfície (regiões amareladas e regiões esverdeadas). A diferença na morfologia da superfície diminui drasticamente para os filmes crescidos em pH 5,8 (regiões amarronzadas e regiões esverdeadas) e praticamente inexistente nos filmes crescidos em pH 8,5. Os espectros Raman mostram que as diferentes regiões morfológicas nas superfícies dos filmes em pH 2,5 (regiões amareladas) e 5,8 (regiões amarronzadas) são agregados moleculares contendo NiTsPc. Isso se pode inferir do aumento da intensidade dos espectros RRS obtidos das diferentes regiões morfológicas para os dois filmes nas medidas de mapeamento Raman.

Apesar da não homogeneidade morfológica na superfície dos filmes LbL em valores de pH 2,5 e 5,8, as medidas de mapeamento Raman mostram que eles apresentam uma uniformidade química, ou seja, os espectros RRS, além de referirem-se à NiTsPc, não sofrem nenhuma alteração do tipo ocorrência de novos picos, supressão de picos ou diferença em intensidades relativas ao longo do filme. Em relação ao filme crescido em pH 8,5, sua homogeneidade morfológica e química em escala micrométrica, além de observada via imagem óptica, é confirmada pela pequena variação de intensidade dos espectros RRS ao longo do mapeamento Raman. Este último resultado é consistente com o observado por Bertoncello e colaboradores [BERTONCELLO 2008] para os filmes LbL de CuTsPc/CuTsPc, cujos espectros de absorção no UV-vis são bastante semelhantes aos de PAH/NiTsPc em pH 8,5 e os agregados moleculares não passam de 1 μm de diâmetro médio, conforme discutido na seção anterior. Isto sugere que os filmes LbL de PAH/NiTsPc possuem agregados de NiTsPc com dimensões da mesma ordem de grandeza dos observados nos filmes LbL de CuTsPc/CuTsPc.

A presença de agregados moleculares nos filmes LbL de PAH/NiTsPc crescidos em valores de pH 2,5 e 5,8 está na origem da discrepância dos valores de absorbância encontrados para 2 e 21 bicamadas comparando-se os filmes crescidos nos diferentes valores de pH, conforme discutido na seção 3.1.1.. Apesar do filme LbL crescido em pH 2,5 ter apresentado um crescimento em dois regimes lineares distintos, os valores de absorbância podem variar bastante de uma bicamada para outra em virtude da presença de mais ou menos agregados moleculares ao longo do caminho óptico do feixe de luz UV-vis. Uma posterior variação na posição do filme em relação ao feixe do UV-vis revelou a alteração nos valores de absorbância. Tal fato pode ocorrer também para os filmes crescidos em pH 5,8, talvez em menor proporção por conta dos menores agregados vistos na microscopia óptica neste caso.

3.1.3. Interações moleculares nos filmes LbL de bicamadas de PAH/NiTsPc em diferentes valores de pH

Complementarmente às análises por espalhamento Raman e absorção no UV-vis, investigou-se as interações moleculares entre o PAH e a NiTsPc que governam o crescimento dos filmes LbL de PAH/NiTsPc em diferentes valores de pH via espectroscopia de absorção no IV. Para este fim, foram crescidos filmes LbL de PAH/NiTsPc de 30 bicamadas nos diferentes valores de pH sobre um substrato de germânio afim de se obter espectros FTIR do filme sobre ele crescido no modo transmissão. Além desses filmes LbL, foram fabricados e caracterizados via espectroscopia de absorção no IV filmes *cast* de PAH, NiTsPc e (PAH+NiTsPc) nos diferentes valores de pH de solução de preparo. A Tabela 2 traz a atribuição dos principais picos observados nos espectros FTIR dos filmes *cast* de NiTsPc. Tais atribuições foram estabelecidas com base em artigos da literatura [1 – BERROS 2007; 2 - ZUCOLOTTI 2003 (a); 3 - VERMA 2008; 4 – BERTONCELLO 2008; 5 – GAFFO 2004].

Tabela 2: atribuições dos picos FTIR da NiTsPc.

NiTsPc (cm ⁻¹)	Atribuições
650	Deformação C-C do anel benzênico fora do plano (3); Deformação C-H fora do plano (4)
670	Respiração do macrociclo (2) (5); Deformação C-H fora do plano (4)
700	Deformação C-H fora do plano (3) (4); C-H <i>wagging</i> (5)
749	Deformação C-H fora do plano (1) (3) (4)
838	Deformação C-H fora do plano (4); Deformação C-H <i>wagging</i> (5)
935	Estiramento S-O simétrico (1)
970	Estiramento S-O simétrico (1)
1030	Estiramento S-O simétrico (1) (2) ()
1061	Estiramento S-O simétrico (2); Estiramento C-N (4)
1099	Estiramento C-N (4)
1112	Deformação C-H no plano (3) (4)
1185	Estiramento S-O assimétrico (1) (2); Deformação C-H no plano (4)
1222	Estiramento S-O assimétrico (2) (4);
1331	Estiramento do pirrol (2); Estiramento C-C no isoindol (3); Estiramento C-N (4)

As Figuras 18, 19 e 20 ilustram os espectros FTIR dos filmes *cast* de NiTsPc, *cast* de (PAH+NiTsPc) e LbL de PAH/NiTsPc, respectivamente, para os valores de pH 2,5; 5,8 e 8,5. Um espectro do filme *cast* de NiTsPc está contido nas Figuras 19 e 20 como referência afim de se verificar a semelhança ou diferença com os espectros dos filmes *cast* de (PAH+NiTsPc) e LbL de PAH/NiTsPc. A Tabela 3 traz os centros e as larguras das bandas com picos em, aproximadamente, 1030 e 1185 cm⁻¹ obtidos fazendo-se um *fitting* dos

espectros de FTIR mostrados nas Figuras 18, 19 e 20 utilizando-se funções mistas gaussiana e lorentziana.

Tabela 3: valores dos máximos das bandas em 1030 e 1185 cm^{-1} e suas respectivas larguras, entre parênteses, para os filmes cast de NiTsPc, de PAH+NiTsPc e para o filme LbL de PAH/NiTsPc para os diferentes valores de pH (2,5; 5,8 e 8,5).

pH	2,5		5,8		8,5	
Filmes						
NiTsPc - cast	1031,7 (13,5)	1185,8 (22,3)	1032,1 (12,5)	1185,6 (28,2)	1032,2 (14,6)	1187,4 (39,9)
PAH + NiTsPc - cast	1029,9 (13,8)	1178,0 (38,0)	1030,1 (11,8)	1180,4 (38,5)	1029,5 (11,7)	1180,9 (31,4)
PAH/NiTsPc - LbL	1026,8 (12,1)	1179,2 (24,2)	1026,6 (11,6)	1179,5 (26,4)	1026,6 (11,3)	1177,8 (39,5)

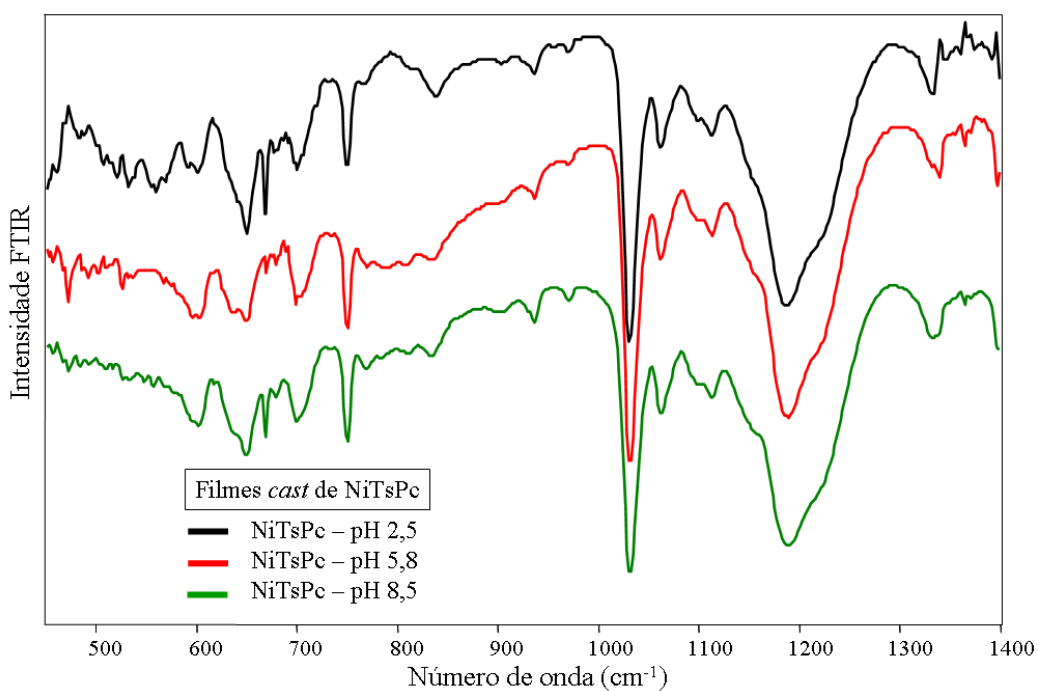


Figura 18: espectros FTIR dos filmes cast de NiTsPc nos diferentes valores de pH (2,5; 5,8 e 8,5).

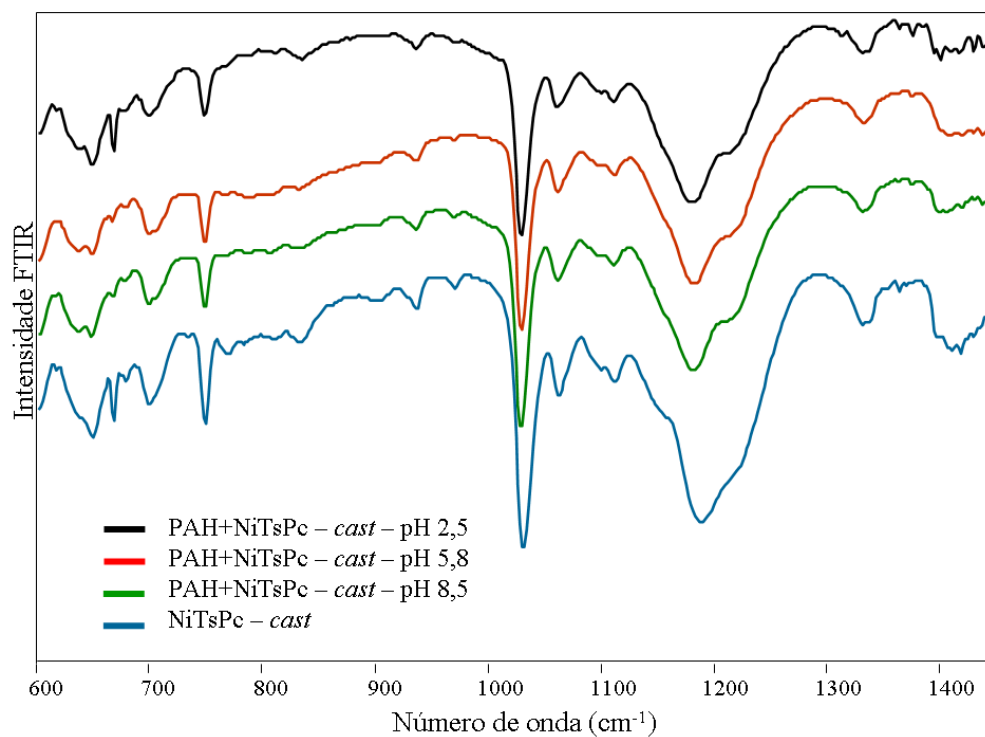


Figura 19: espectros FTIR dos filmes cast de (PAH+NiTsPc) nos diferentes valores de pH (2,5; 5,8 e 8,5) e de um filme cast de NiTsPc.

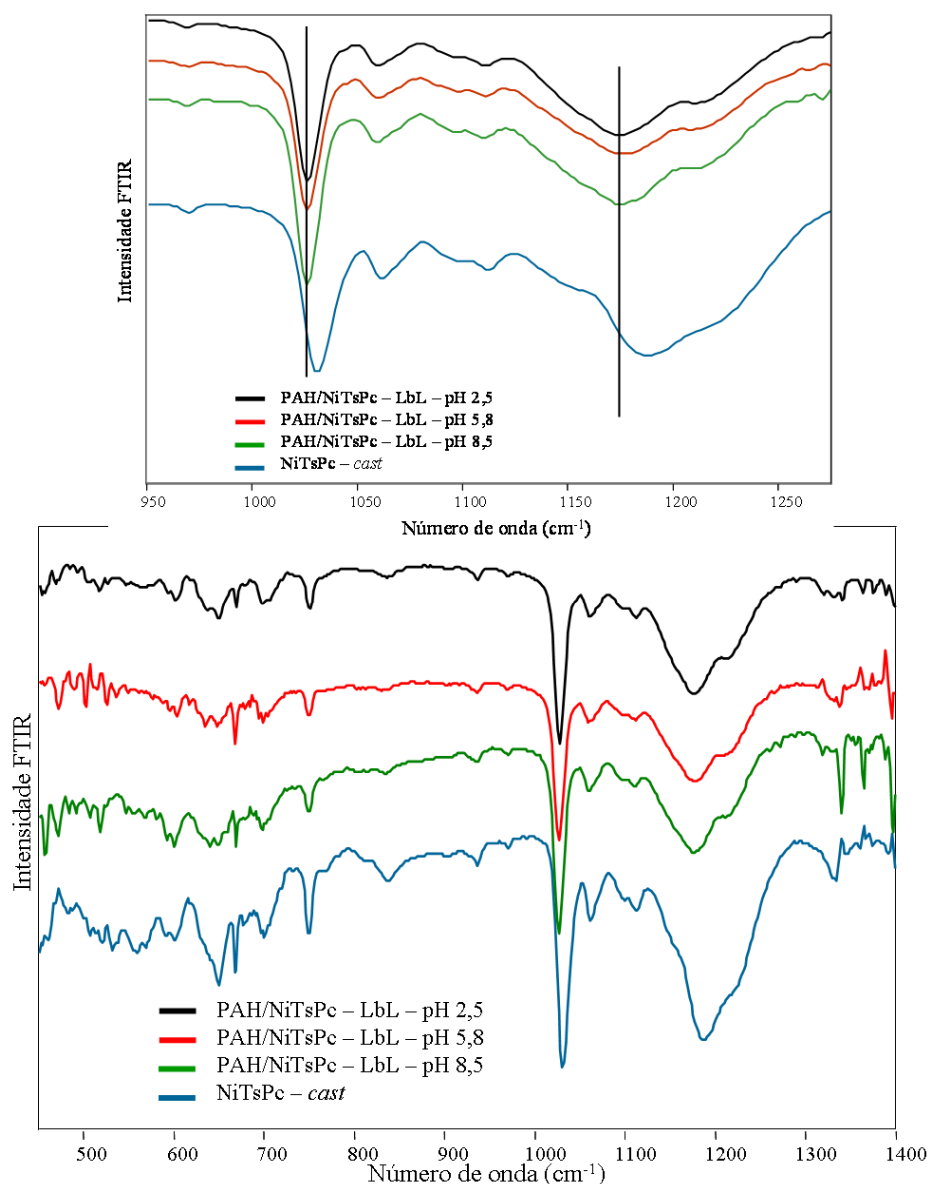


Figura 20: espectros FTIR dos filmes LbL de PAH/NiTsPc de 30 bicamadas nos diferentes valores de pH (2,5; 5,8 e 8,5) e de um filme cast de NiTsPc. O inset apresenta os mesmos espectros, porém para o intervalo de 950 a 1300 cm^{-1} .

Observa-se que os espectros dos filmes *cast* de NiTsPc são bastante semelhantes para os três pH (Figura 18), porém, uma análise mais detalhada considerando o *fitting* (Tabela 3) revelou um aumento na largura da banda em 1185 cm^{-1} (estiramento antissimétrico dos grupos S-O) para maiores valores de pH. Isto indica alterações nas vizinhanças dos grupos

SO_3^- para os diferentes valores de pH, conforme sugerido também pelas medidas de absorção no UV-vis para as soluções de NiTsPc (seção 3.1.1.). Verifica-se também que os espectros dos filmes *cast* de NiTsPc nos diferentes valores de pH são bastante semelhantes aos espectros dos filmes *cast* da mistura de (PAH+NiTsPc) e aos espectros dos filmes LbL de PAH/NiTsPc, conforme ilustram as Figuras 18, 19 e 20, respectivamente. No entanto, conforme os dados da Tabela 3 (e o *inset* da Figura 19), fixando-se um valor de pH, os picos em 1185 e em 1030 cm^{-1} (estiramento simétrico dos grupos S-O) sofrem um deslocamento para menores números de onda comparando-se os espectros dos filme *cast* da NiTsPc com os filmes *cast* de (PAH+NiTsPc) e LbL de PAH/NiTsPc. Este deslocamento é ainda mais acentuado para os filmes LbL, revelando que as interações entre os grupos SO_3^- da NiTsPc e NH_3^+ do PAH são favorecidas nestes filmes. Além disso, a ausência de modificações significativas em outras bandas dos espectros de FTIR dos filmes LbL de PAH/NiTsPc evidencia que o crescimento destes filmes nos três diferentes valores de pH é governado basicamente pela interação eletrostática entre os grupos NH_3^+ e SO_3^- . Ao contrário do que fora reportado no trabalho de Zucolotto e colaboradores [ZUCOLOTTI 2003] para filmes LbL de PAH/FeTsPc e no trabalho de mestrado de Storti [STORTI 2008] para filmes LbL de PAH/CuTsPc, não foram observadas interações do tipo NH_2 --Metal.

No trabalho de mestrado de Storti [STORTI 2008] a dependência da morfologia com o pH para os filmes de PAH/CuTsPc foi a mesma observada para os filmes LbL de PAH/NiTsPc. Porém, no caso dos filmes LbL de PAH/CuTsPc ficou evidente a predominância das interações NH_2 -Cu sobre as interações eletrostáticas entre os grupos NH_3^+ e SO_3^- , podendo ser estabelecida uma relação direta entre este fato e a morfologia dos filmes LbL para os diferentes valores de pH. No pH 8,5 a maior presença de grupos NH_2 (~50%) em relação ao pH 2,5 pode oferecer uma distribuição mais homogênea de sítios de interação NH_2 -Cu proporcionando filmes mais homogêneos em suas superfícies. Em pH 2,5 os poucos sítios

NH₂ foram responsáveis pela nucleação dos agregados observados via microscopia óptica. Porém, este não é o caso para os filmes LbL de PAH/NiTsPc.

3.2. Conclusões

Os filmes LbL de bicamadas de PAH/NiTsPc crescem para todos os valores de pH das soluções de preparo. Verificou-se que existe uma tendência de maior adsorção de NiTsPc para menores valores do pH, o que se explica, possivelmente, devido à maior adsorção de PAH considerando o substrato carregado negativamente e a maior quantidade de sítios ativos NH₃⁺ do PAH presentes para menores valores de pH.

Verificou-se também a predominância da estruturação agregada para as moléculas de NiTsPc, independentemente do pH. Contudo, o fator pH é preponderante quanto ao aumento ou diminuição na quantidade de agregados em relação aos monômeros de NiTsPc na solução e nos filmes LbL considerando a polaridade do solvente e a concentração das soluções utilizadas neste trabalho. Observou-se dos espectros de absorção no UV-vis para as soluções de NiTsPc bem como para os filmes LbL que para menores valores de pH a relação agregados/monômeros aumenta devido à diminuição do grau de dissociação dos grupos Na⁺SO₃⁻ da NiTsPc no intervalo de pH 2,5 a 8,5. Isto diminui a repulsão entre as moléculas de NiTsPc, a qual seria originária dos grupos SO₃⁻, facilitando a agregação destas moléculas pelas ligações π - π dos anéis da NiTsPc.

A microscopia óptica em escala micrométrica revelou diferentes regiões morfológicas na superfície dos filmes em pH 2,5 e 5,8 que, segundo os espectros RRS e medidas de mapeamento Raman, são os agregados moleculares contendo NiTsPc. Estes agregados observados nos filmes LbL têm origem a partir dos agregados moleculares de NiTsPc presentes nas soluções, os quais são transferidos para os filmes LbL, conforme

observado via absorção no UV-vis, produzindo assim maior relação agregado/monômero para menores valores de pH. Sendo assim, apenas para o filme em pH 8,5 verifica-se o crescimento controlado e as uniformidades morfológica e química, o que o condiciona à uma possível aplicação sensorial.

Os espectros FTIR revelaram um aumento significativo na largura da banda relativa ao estiramento antissimétrico do grupo S-O para maiores valores de pH, o que deve estar relacionado à repulsão entre os grupos SO_3^- devido à maior quantidade desses grupos para maiores valores de pH, comparando-se filmes *cast* de NiTsPc para diferentes valores de pH. Além disso, os espectros FTIR mostraram que as interações eletrostáticas entre NH_3^+ e SO_3^- governam o crescimento do filme. Foi verificado um deslocamento no centro das bandas atribuídas aos estiramentos simétrico e antissimétrico dos grupos S-O comparando-se os filmes LbL com os filmes *cast* de NiTsPc.

Capítulo IV

Filmes LbL de NiTsPc, PAH e Gomas Naturais

Os filmes LbL de tetracamadas de NiTsPc, PAH e gomas naturais foram fabricados segundo procedimento descrito na seção 2.2.3.. As três diferentes soluções de preparo para os três diferentes valores de pH (2,5; 5,8 e 8,5) foram utilizadas afim de se investigar uma possível influência do pH também nos filmes de tetracamadas. O número de 5 tetracamadas foi escolhido para estes filmes em vista de uma possível aplicação sensorial já que tal quantidade de tetracamadas para os filmes foi considerada adequada para a realização dos experimentos voltamétricos no tocante ao nível de resposta de corrente e definição dos picos redox [ZAMPA 2007 (a)]. Tal quantidade de camadas é comum também em unidades sensoriais formadas por eletrodos interdigitados recobertos por filmes finos [ZUCOLOTTI 2006].

4.1. Filmes LbL de tetracamadas de NiTsPc, PAH e goma de chichá

4.1.1. Crescimento do filme LbL de PAH/chichá/PAH/NiTsPc em diferentes valores de pH

Filmes LbL de 5 tetracamadas de PAH/chichá/PAH/NiTsPc para os diferentes valores de pH da solução (2,5; 5,8 e 8,5) foram caracterizados por absorção no UV-vis durante o processo de crescimento dos filmes sobre substrato de quartzo. Nas Figuras 21, 22 e 23 estão os espectros de absorção no UV-vis dos filmes LbL de 5 tetracamadas utilizando as soluções em valores de pH 2,5; 5,8 e 8,5, respectivamente, além dos gráficos da absorbância em 620 nm vs número de tetracamadas depositadas (*insets*). Neste caso, para os três filmes

nos diferentes valores de pH, os espectros de absorção no UV-vis foram obtidos a cada tetracamada adsorvida.

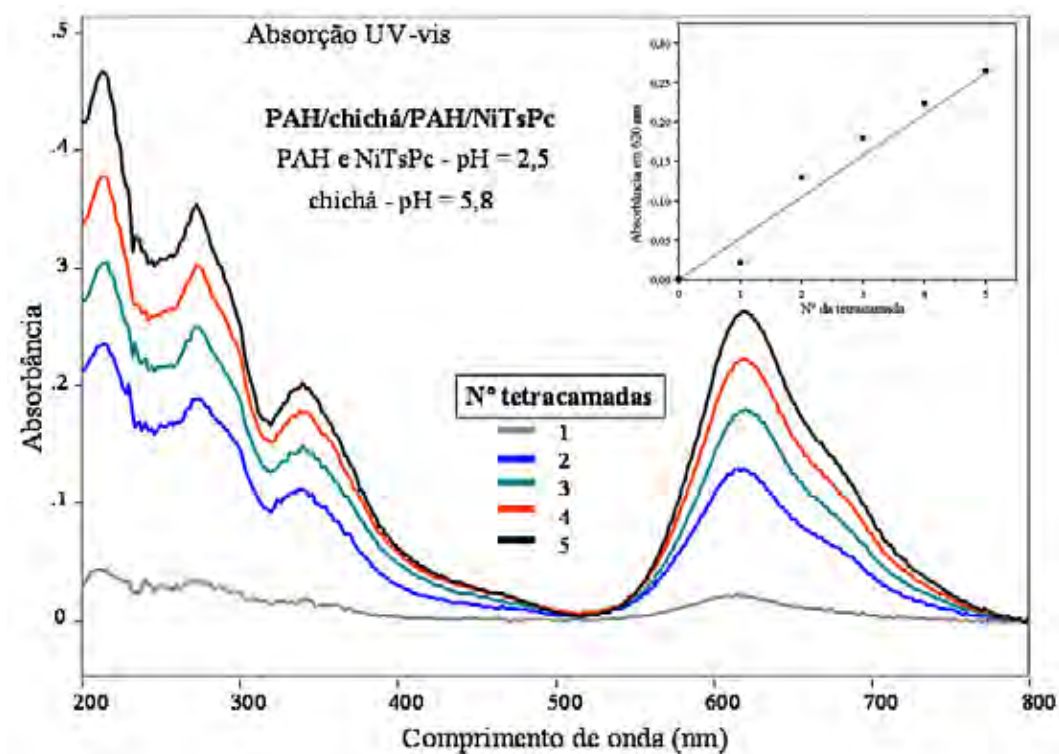


Figura 21: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada tetracamada crescida do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 2,5) com goma de chichá e o gráfico da absorbância em 620 nm vs número de tetracamadas depositadas (inset).

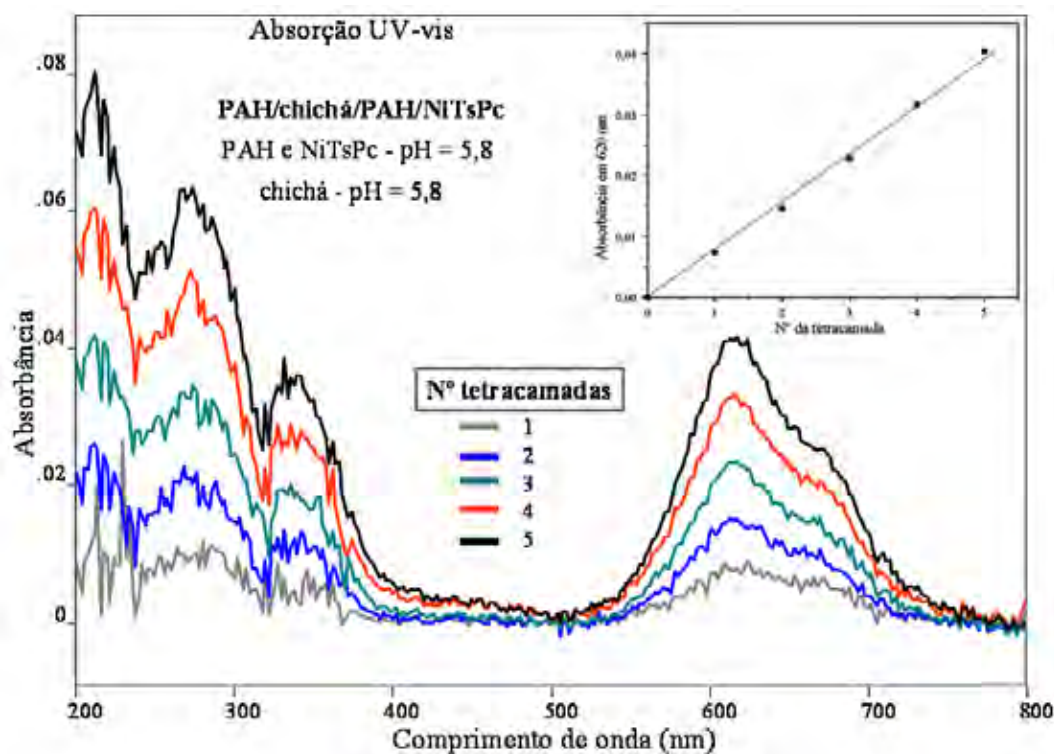


Figura 22: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada tetracamada crescida do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 5,8) com goma de chichá e gráfico da absorbância em 620 nm vs número de tetracamadas depositadas (inset).

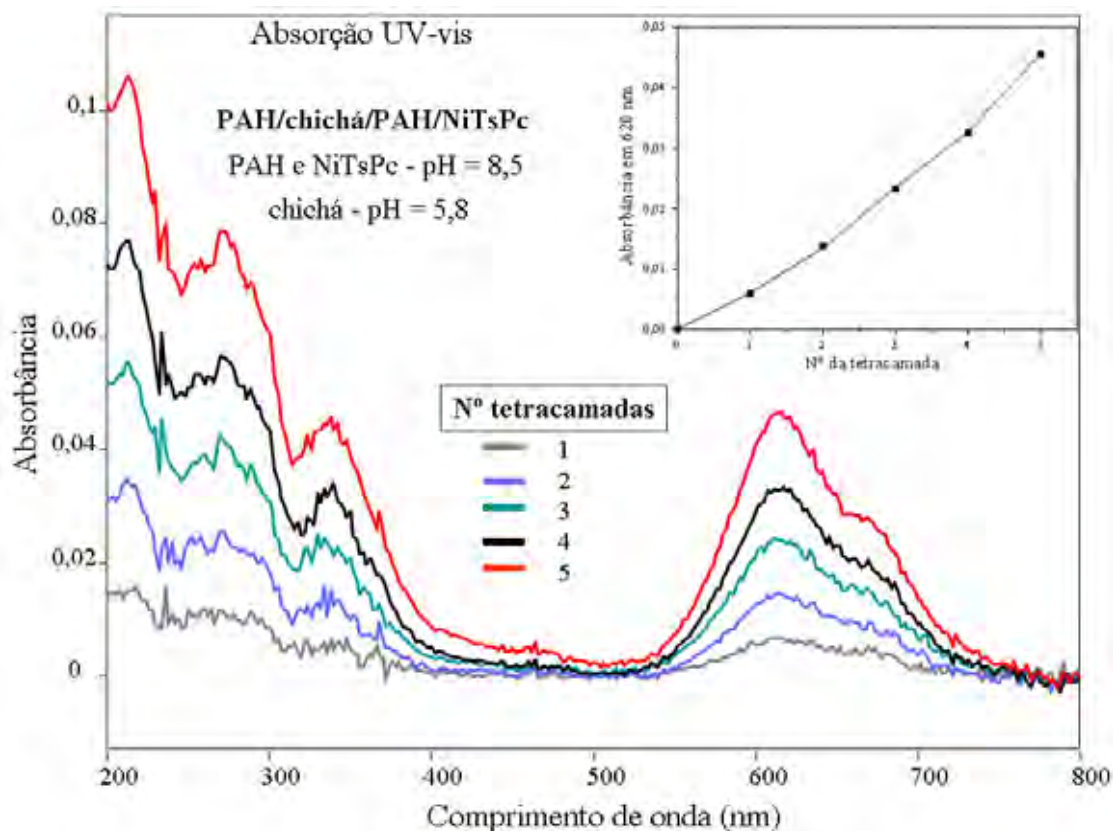


Figura 23: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada tetracamada crescida do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 8,5) com goma de chichá e gráfico da absorbância em 620 nm vs número de tetracamadas depositadas (inset).

Os espectros de absorção no UV-vis dos filmes LbL nos diferentes valores de pH são ilustrados nas Figuras 21, 22 e 23. O aumento da intensidade da absorção em 620 nm vs o número de tetracamadas depositadas (*insets*) indica o crescimento de cada um dos três filmes LbL distintos. Porém, chama atenção a diferença nos valores de absorbância comparando-se os filmes entre si. Por exemplo, no caso de 5 tetracamadas, a absorbância do filme crescido em pH 2,5 está próxima de 0,25 enquanto para os filmes crescidos em valores de pH 5,8 e 8,5 a absorbância é cerca de 0,04. A exemplo da discussão estabelecida para as bicamadas de PAH/NiTsPc, considerando que em pH 2,5 o PAH está mais protonado, mais sítios ativos (grupos NH_3^+) estão disponíveis para a interação com a NiTsPc, possibilitando a maior adsorção de moléculas de NiTsPc. É importante destacar que no caso das tetracamadas com goma de chichá a superfície dos filmes é morfologicamente homogênea em escala micrométrica, conforme será discutido na seção 4.1.2., de forma que é consistente uma discussão a partir destes valores de absorbância.

Tomando-se o filme crescido em pH 8,5 observa-se que a incorporação da goma de chichá nos filmes aumentou a quantidade de NiTsPc adsorvida em comparação com as bicamadas de PAH/NiTsPc para iguais valores de camadas de NiTsPc depositadas. Por exemplo, para 4 bicamadas de PAH/NiTsPc, o valor de absorbância para o filme crescido em pH 8,5 é 0,009. Tal característica também foi observada por Zampa [ZAMPA 2007 (a)] em seu trabalho de mestrado. Ali este comportamento foi atribuído a um possível aumento da rugosidade da superfície do filme provocado pela goma, porém não foram realizados experimentos que comprovassem tal hipótese. No caso dos filmes crescidos para valores de pH 2,5 e 5,8, se observa o mesmo comportamento, ou seja, mesmo considerando que a presença dos agregados nas bicamadas de PAH/NiTsPc crescidas em pH 2,5 e 5,8 torne os valores de absorbância não reprodutíveis, todos os valores medidos para estes filmes contendo bicamadas de PAH/NiTsPc são menores que aqueles medidos para os filmes contendo

tetracamadas de PAH/chichá/PAH/NiTsPc considerando-se o mesmo número de camadas de NiTsPc.

Os espectros das Figuras 21, 22 e 23 mostram para todos os filmes nos diferentes valores de pH a presença das bandas B e Q de absorção eletrônica das ftalocianinas. A predominância do máximo em 620 nm indica que as moléculas de NiTsPc têm preferência em assumir a estruturação molecular agregada à monomérica. Porém, assim como para os filmes LbL de bicamadas de PAH/NiTsPc, o predomínio dos agregados em relação aos monômeros diminui com o aumento do pH para os filmes LbL de PAH/chichá/PAH/NiTsPc conforme ilustra a Figura 24. Tal predomínio é consistente com a proporção entre agregados e monômeros observada nas soluções de NiTsPc para os diferentes valores de pH (*inset* da Figura 24). Portanto, assim como para os filmes LbL de bicamadas, este fato sugere que as estruturas monoméricas e agregadas presentes na solução são transferidas para os filmes LbL sem alterações significativas. Porém, isto não se reflete na morfologia das tetracamadas (seção 4.1.2.) como observado para os filmes de bicamadas em escala micrométrica.

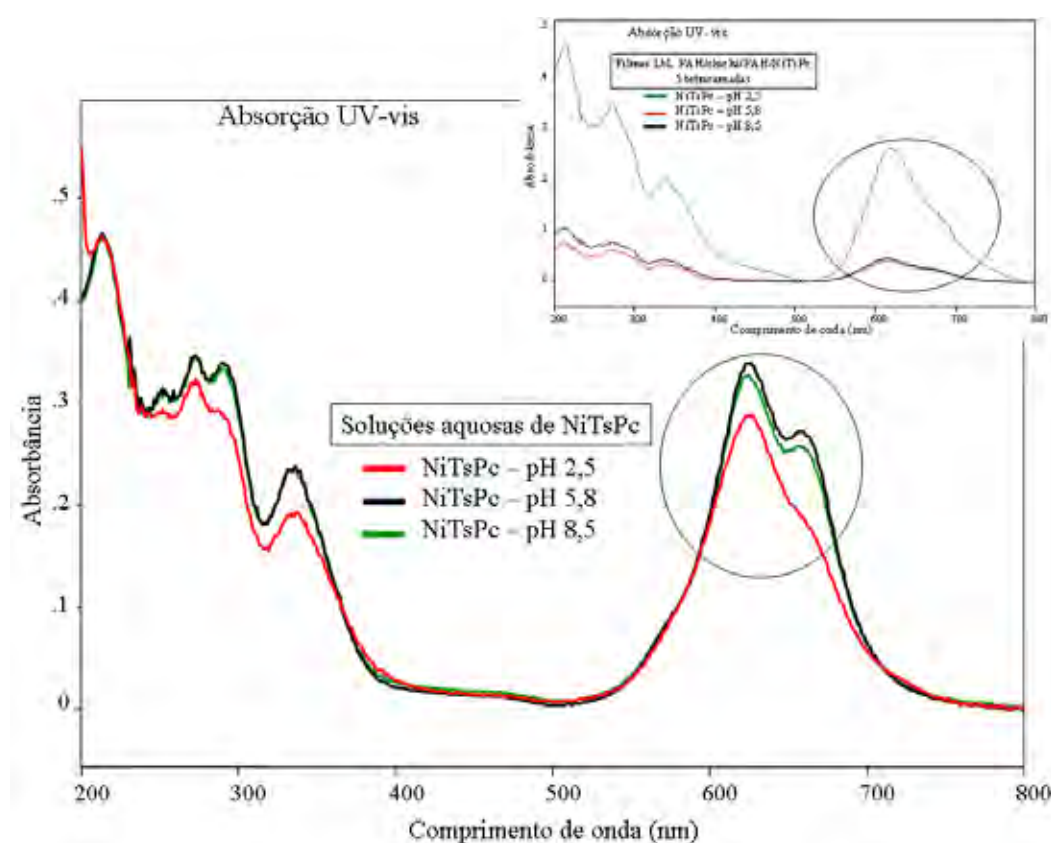


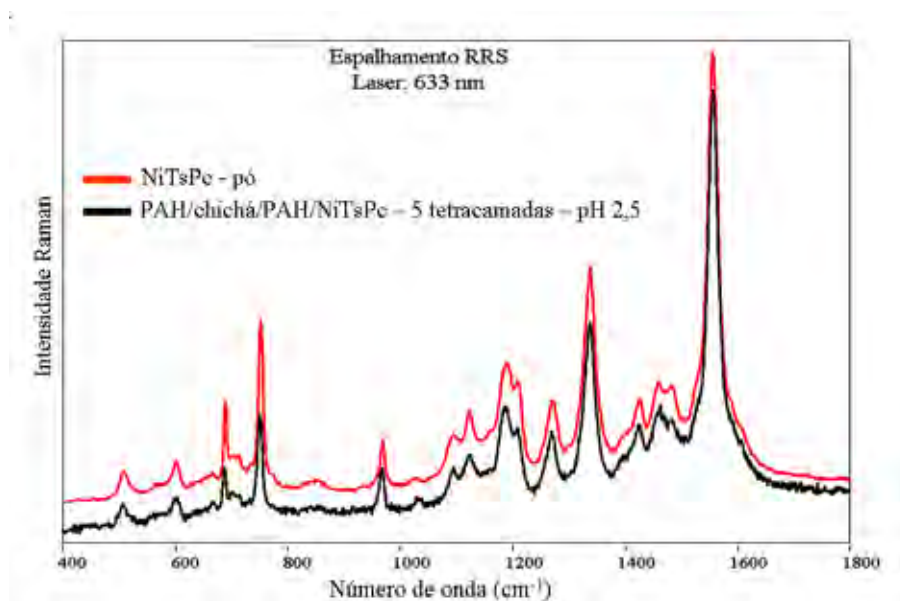
Figura 24: espectros de absorção no UV-vis das soluções de NiTsPc e dos filmes LbL de 5 tetracamadas de PAH/chichá/PAH/NiTsPc (inset) nos diferentes valores de pH (2,5; 5,8 e 8,5).

4.1.2. Morfologia do filme LbL de PAH/chichá/PAH/NiTsPc em diferentes valores de pH

A morfologia dos filmes LbL de tetracamadas com goma de chichá nos diferentes valores de pH foi investigada em escala micrométrica pela obtenção de imagens ópticas com a lente objetiva de 50x do microscópio óptico acoplado ao espectrógrafo micro-Raman e de espectros Raman dos filmes. Para a obtenção dos espectros utilizou-se o laser de 633 nm, para o qual se tem o espalhamento RRS. As Figuras 25a, 26a e 27a apresentam as imagens ópticas da superfície dos filmes LbL de 5 tetracamadas de PAH/chichá/PAH/NiTsPc para os valores de pH 2,5; 5,8 e 8,5, respectivamente, bem como os espectros RRS do pó da NiTsPc (referência) e dos respectivos filmes LbL. Foram obtidos espectros RRS de diferentes regiões dos filmes LbL. A presença de apenas um deles para cada figura deve-se à grande semelhança

entre os espectros obtidos para cada filme. As Figuras 25b, 26b e 27b mostram os resultados de mapeamento Raman desses filmes LbL para os valores de pH 2,5; 5,8 e 8,5, respectivamente.

a)



b)

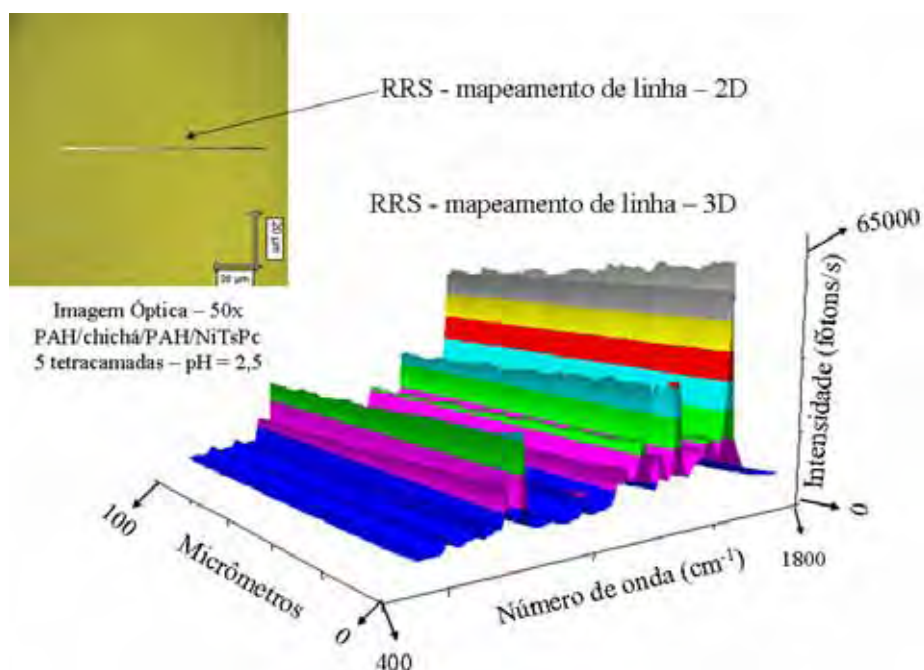
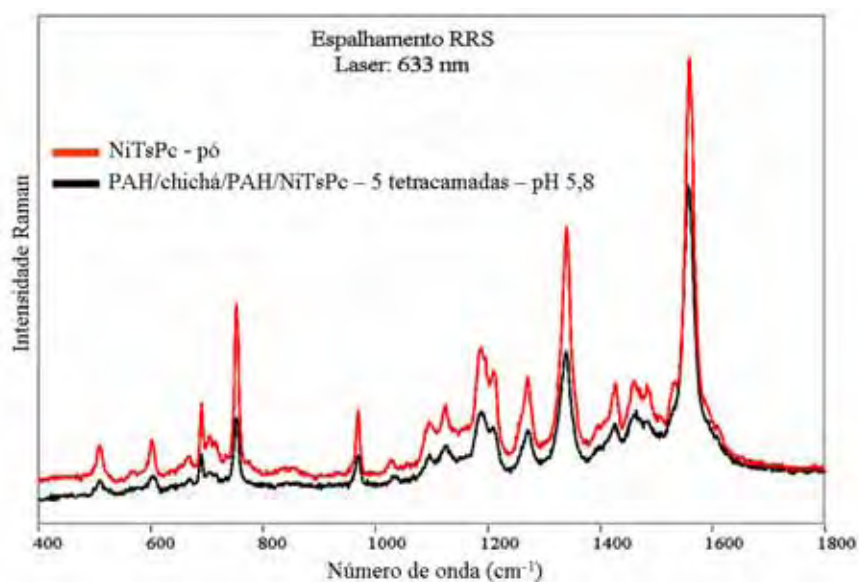


Figura 25: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 2,5) com goma de chichá; (b) mapeamento de linha 2D para o pico em 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e o mapeamento de linha 3D do filme LbL.

a)



b)

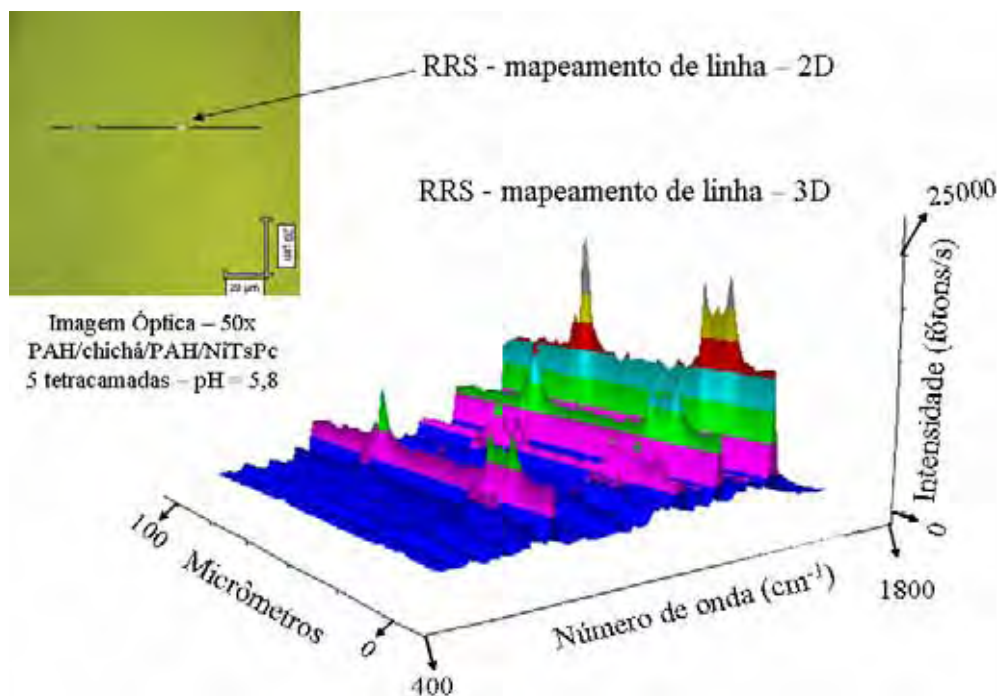
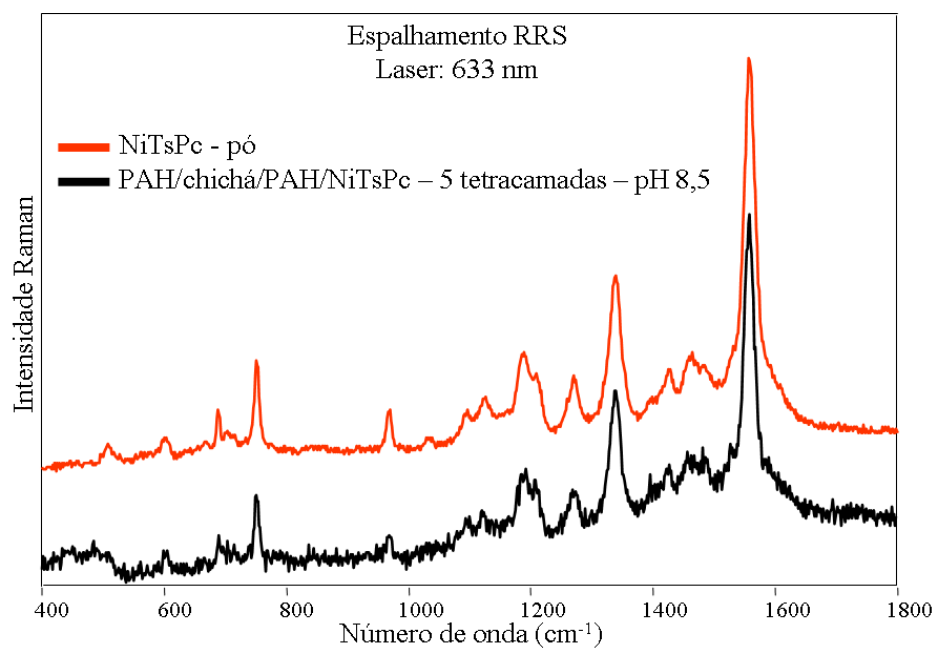


Figura 26: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 5,8) com goma de chichá; (b) mapeamento de linha 2D para o pico em 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e o mapeamento de linha 3D do filme LbL.

a)



b)

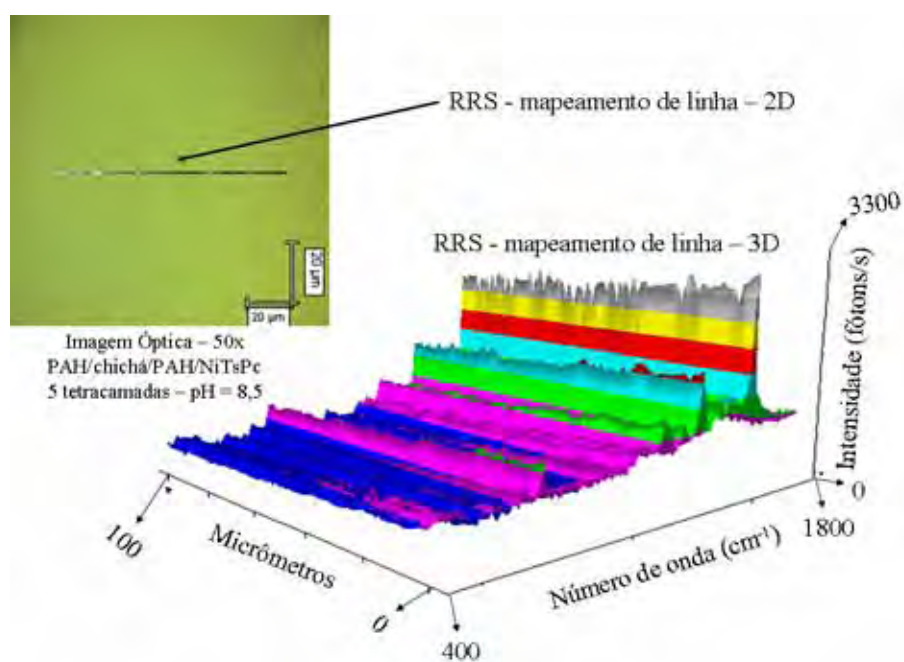


Figura 27: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 8,5) com goma de chichá; (b) mapeamento de linha 2D para o pico em 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e o mapeamento de linha 3D do filme LbL.

As imagens ópticas mostram que as superfícies dos filmes são morfologicamente homogêneas em escala micrométrica independentemente do pH da solução de preparo dos filmes, ao contrário do observado para os filmes de bicamadas de PAH/NiTsPc. As medidas de mapeamento Raman revelam que todos os filmes apresentam uniformidade química e que todos os espectros RRS dos diferentes filmes são característicos da NiTsPc. Mostram ainda que a homogeneidade morfológica em escala micrométrica da superfície dos três filmes distintos, além de observada via imagem óptica, é confirmada pela pequena variação de intensidade dos espectros RRS ao longo do mapeamento Raman. A uniformidade morfológica da superfície dos filmes, favorecida pela incorporação da goma de chichá, revela que a goma desempenha um papel ativo no equilíbrio das interações entre o PAH e a NiTsPc observado para as bicamadas. Agora, além dos grupos NH_3^+ do PAH e SO_3^- da NiTsPc, estão presentes também os grupos COO^- da goma, o qual, possivelmente, seja o grupo mais significativo na interação com os demais eletrólitos para o crescimento do filme. O efeito da goma sobre a morfologia do filme pode ser o resultado da repulsão à goma devido às pequenas regiões de agregados de NiTsPc presentes nos filmes em pH 2,5 e 5,8 como fora observado no caso dos filmes de bicamadas. No caso da primeira tetracamada por exemplo, a primeira camada de NiTsPc deverá conter pequenos agregados (em diâmetro) de NiTsPc que, para o caso das bicamadas, devido a continuidade de deposição de NiTsPc deverá resultar nos agregados observados por microscopia após o crescimento dos filmes. Porém, neste caso do filme de tetracamadas com goma de chichá, o acúmulo de agregados de NiTsPc em determinada região do filme pode diminuir a quantidade de goma adsorvida na mesma região devido à repulsão entre os grupos SO_3^- da NiTsPc e COO^- da goma. A menor quantidade de goma adsorvida resulta em menor quantidade de PAH adsorvida e, conseqüentemente, na menor quantidade de NiTsPc adsorvida na região discutida. As regiões do filme onde os agregados de NiTsPc não foram adsorvidos teriam, então, maior adsorção de goma e PAH. O surgimento de novas

regiões de agregados de NiTsPc nas demais tetracamadas seriam compensadas pelo mesmo efeito descrito acima para a primeira tetracamada. Tal efeito também pode ser observado para os filmes com goma de cajueiro.

4.2. Filmes LbL de tetracamadas de NiTsPc, PAH e goma de cajueiro

4.2.1. Crescimento do filme LbL de PAH/cajueiro/PAH/NiTsPc em diferentes valores de pH

Filmes LbL de 5 tetracamadas de PAH/cajueiro/PAH/NiTsPc para os diferentes valores de pH da solução (2,5, 5,8 e 8,5) foram caracterizados por absorção eletrônica no UV-vis durante o processo de crescimento sobre substrato de quartzo. Nas Figuras 28, 29 e 30 estão os espectros de absorção no UV-vis dos filmes LbL de 5 tetracamadas utilizando as soluções em valores de pH 2,5; 5,8 e 8,5, respectivamente, além dos gráficos da absorbância em 620 nm vs número de tetracamadas depositadas (*insets*). Os espectros de absorção no UV-vis para os três diferentes filmes foram obtidos a cada tetracamada adsorvida.

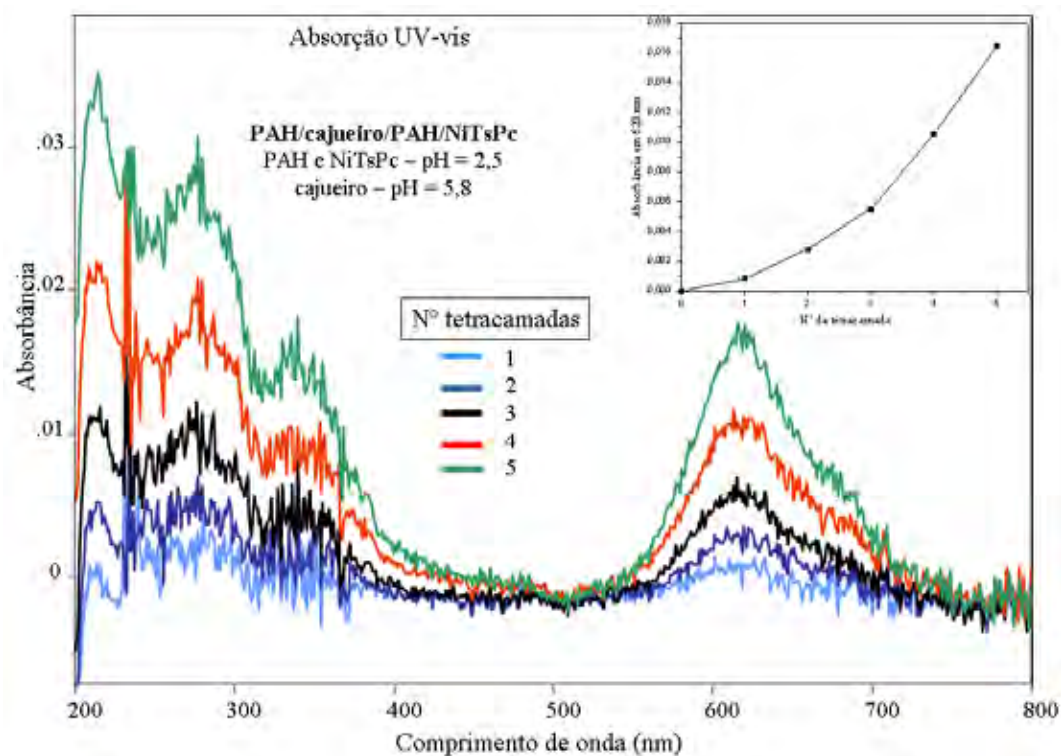


Figura 28: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada tetracamada crescida do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 2,5) com goma de cajueiro e gráfico da absorbância em 620 nm vs número de tetracamadas depositadas (inset).

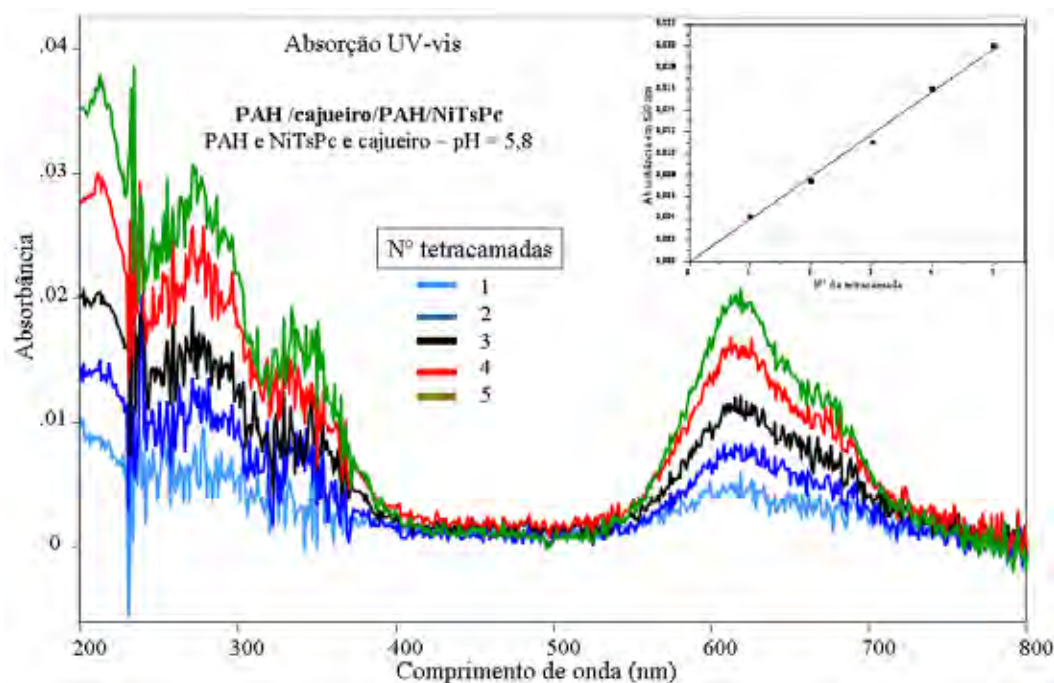


Figura 29: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada tetracamada crescida do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 5,8) com goma de cajueiro e gráfico da absorbância em 620 nm vs número de tetracamadas depositadas (inset).

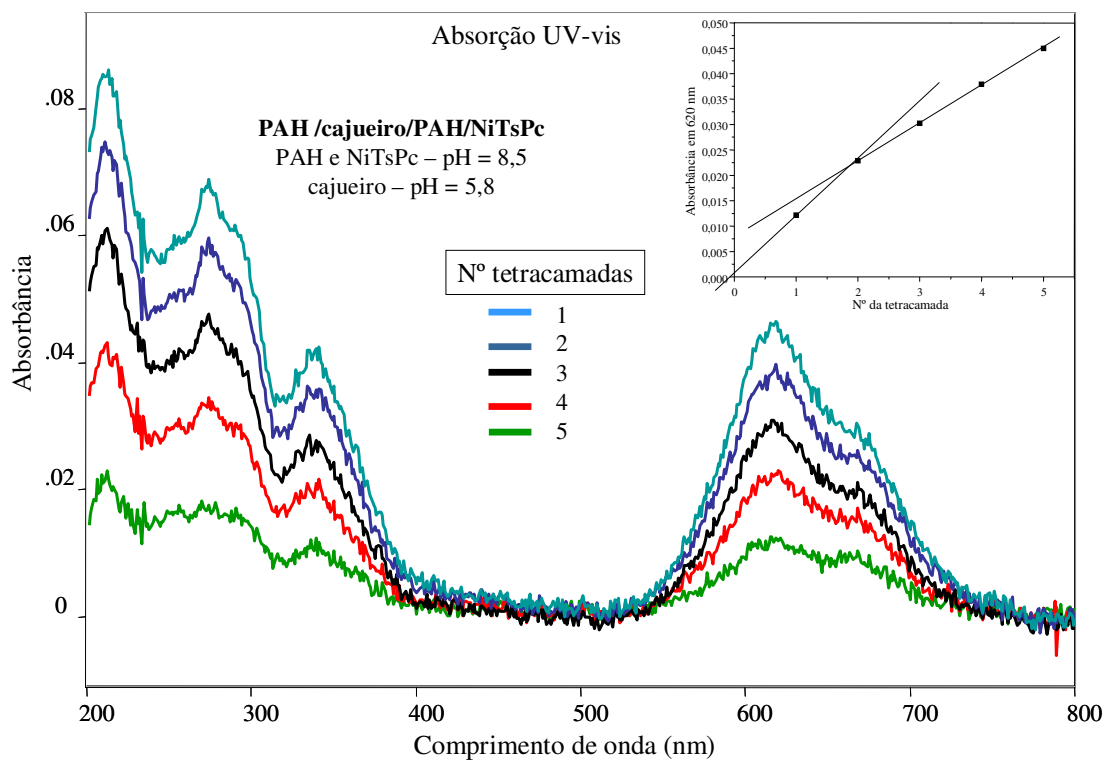


Figura 30: espectros de absorção no UV-vis obtidos a cada tetracamada crescida do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 8,5) com goma de cajueiro e gráfico da absorbância em 620 nm vs número de tetracamadas depositadas (inset).

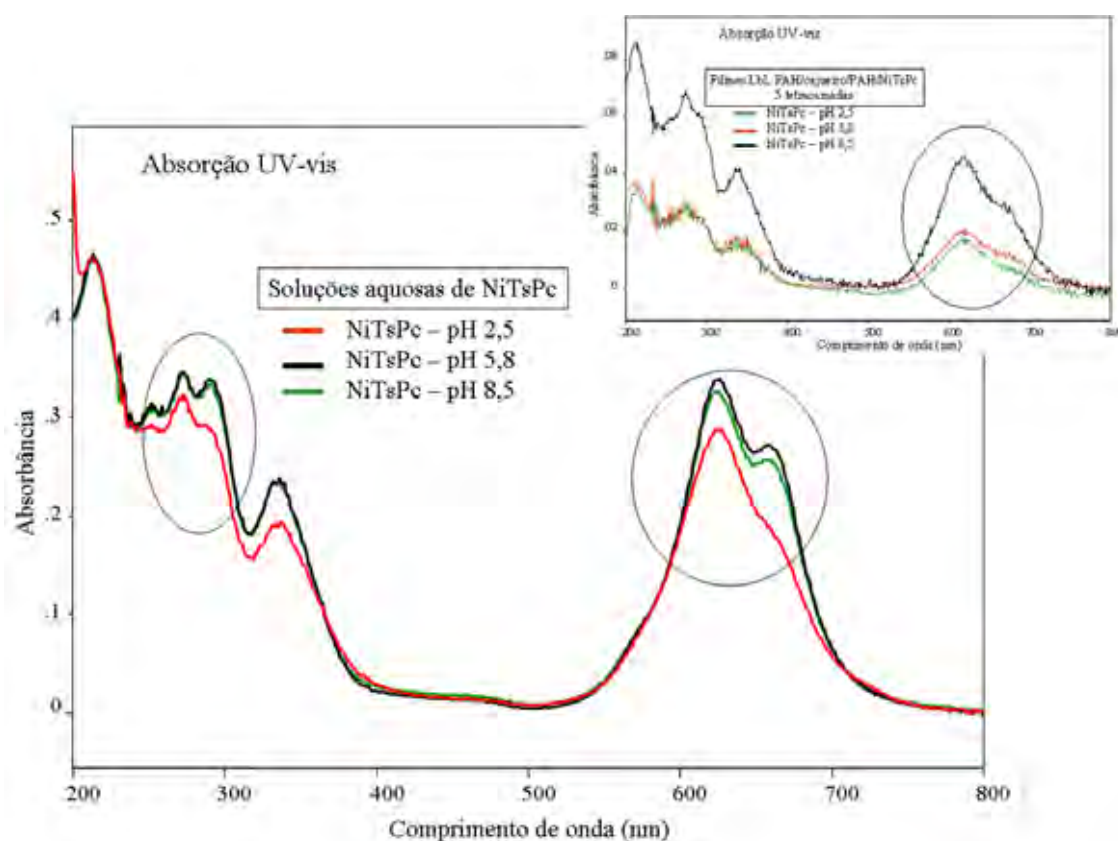


Figura 31: espectros de absorção no UV-vis das soluções de NiTsPc e dos filmes LbL de 5 tetracamadas de PAH/cajueiro/PAH/NiTsPc (inset) nos diferentes valores de pH (2,5; 5,8 e 8,5).

Os espectros das Figuras 28, 29 e 30 mostram para todos os filmes LbL de tetracamadas de PAH/chichá/PAH/NiTsPc a presença das bandas B e Q de absorção eletrônica das ftalocianinas e que as moléculas de NiTsPc tem preferência em assumir a estruturação agregada à monomérica. Também para estes filmes, o predomínio dos agregados em relação aos monômeros diminui com o aumento do pH conforme ilustra a Figura 31 e é observado nas soluções de NiTsPc para os diferentes valores de pH (*inset* da Figura 31). Assim como para os filmes LbL de bicamadas de PAH/NiTsPc e de tetracamadas com goma de chichá, este fato sugere que as estruturas monoméricas e agregadas presentes na solução são transferidas para os filmes LbL sem alterações significativas.

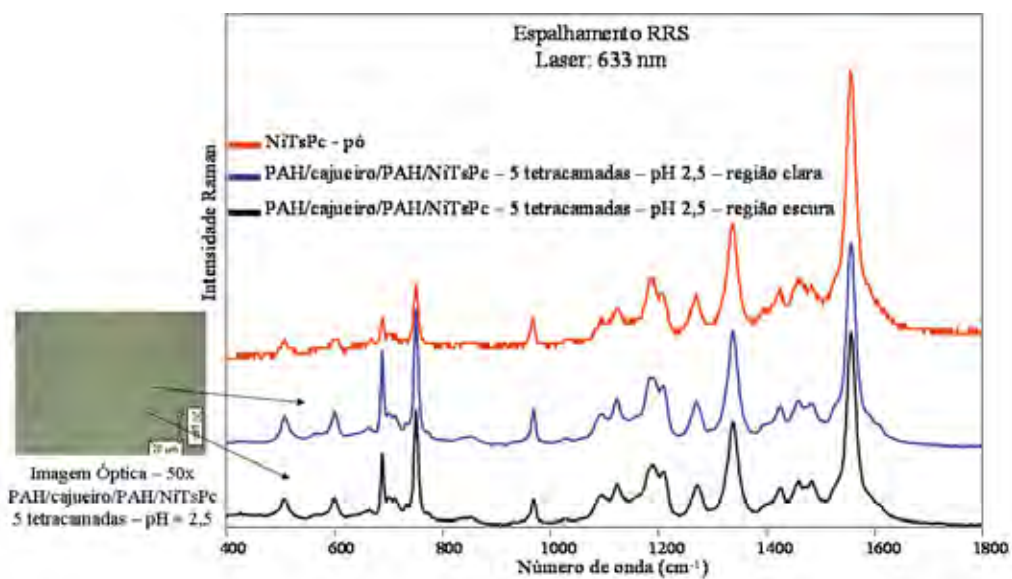
Os espectros de absorção no UV-vis nas Figuras 28, 29 e 30 também mostram o crescimento dos filmes LbL nos diferentes valores de pH, porém um aumento linear da intensidade da absorção em 620 nm vs o número de tetracamadas depositadas (*insets*) é observado somente para o filme LbL crescido em pH 5,8. Para o filme em pH 2,5 observa-se um aumento na quantidade de NiTsPc adsorvida em função do número de tetracamadas depositadas. No caso do filme em pH 8,5 observam-se dois regimes lineares de crescimento sendo que, ao contrário do que fora observado para o filme de bicamadas no mesmo pH, no segundo regime de crescimento há uma menor quantidade de NiTsPc adsorvida a cada tetracamada comparando-se este resultado ao primeiro regime.

Comparando-se os valores de absorbância para os filmes de tetracamadas com goma de chichá e cajueiro, é importante observar que para os filmes em valores de pH 2,5 e 5,8, os filmes com goma de chichá apresentam maior absorbância que os filmes com goma de cajueiro comparando-se o mesmo número de tetracamadas no mesmo pH para ambas as gomas. Provavelmente isto deva ocorrer pela maior quantidade de sítios ativos COO^- presentes na goma de chichá já que esta goma possui maior quantidade de grupos carboxílicos (42,2% de ácido urônico) que a goma de cajueiro (de 3 a 6% de ácido glicurônico). Tal fato permite a maior adsorção da PAH sobre a goma, disponibilizando mais sítios ativos NH_3^+ (PAH) para a subsequente adsorção das moléculas de NiTsPc. No caso dos filmes de tetracamadas com goma de chichá e cajueiro em pH 8,5, observa-se certa semelhança nos valores de absorbância para a mesma tetracamada. Esta semelhança pode ser devida ao maior aumento na quantidade de sítios ativos COO^- na goma de chichá provocado pelo efeito do pH da solução de lavagem (pH 8,5). Este aumento na quantidade de sítios ativos é muito mais sensível no filme com goma de chichá.

4.2.2. Morfologia do filme LbL de PAH/cajueiro/PAH/NiTsPc em diferentes valores de pH

A morfologia dos filmes LbL de tetracamadas com goma de cajueiro nos diferentes valores de pH foi investigada em escala micrométrica pela obtenção de imagens ópticas com a lente de 50x do microscópio óptico acoplado ao espectrógrafo micro-Raman, e de espectros Raman dos filmes. Para a obtenção dos espectros, utilizou-se o laser de 633 nm, para o qual se tem o espalhamento RRS. As Figuras 32a, 33a e 34a apresentam as imagens ópticas da superfície dos filmes LbL de 5 tetracamadas de PAH/cajueiro/PAH/NiTsPc para os valores de pH 2,5; 5,8 e 8,5, respectivamente, bem como os espectros RRS de diferentes regiões dos filmes. As Figuras 32b, 33b e 34b apresentam os resultados de mapeamento Raman desses filmes LbL, respectivamente.

a)



b)

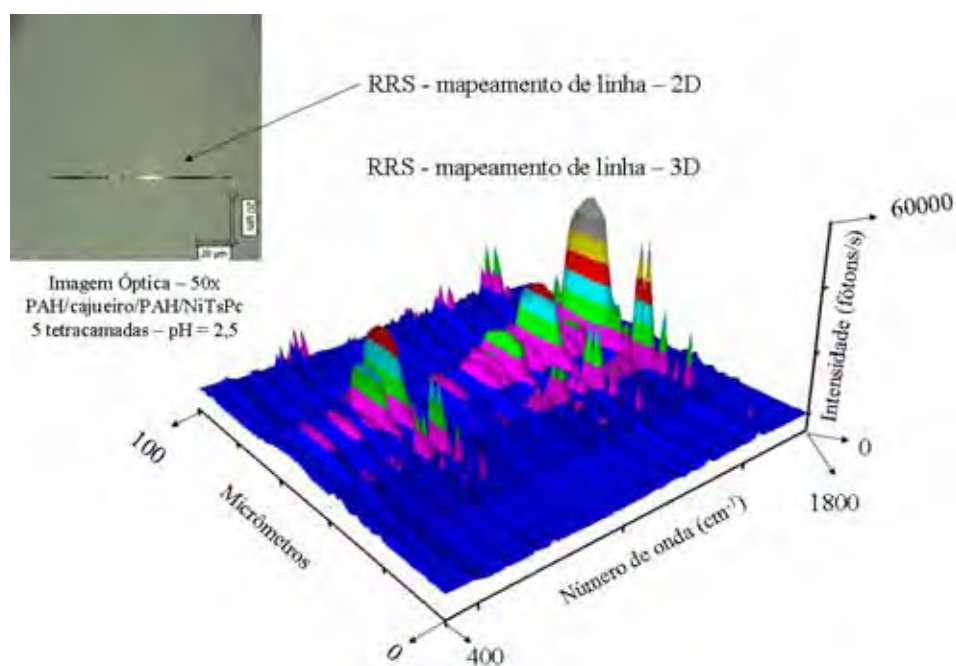
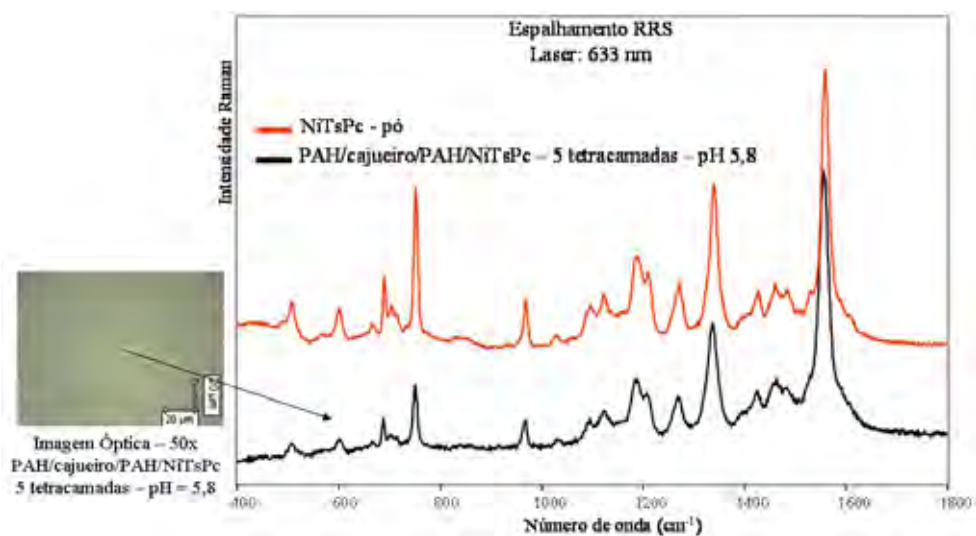


Figura 32: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 2,5) com goma de cajueiro e sua imagem óptica; (b) mapeamento de linha 2D para o pico em 1559 cm⁻¹ superposto à imagem óptica e mapeamento de linha 3D do filme LbL.

a)



b)

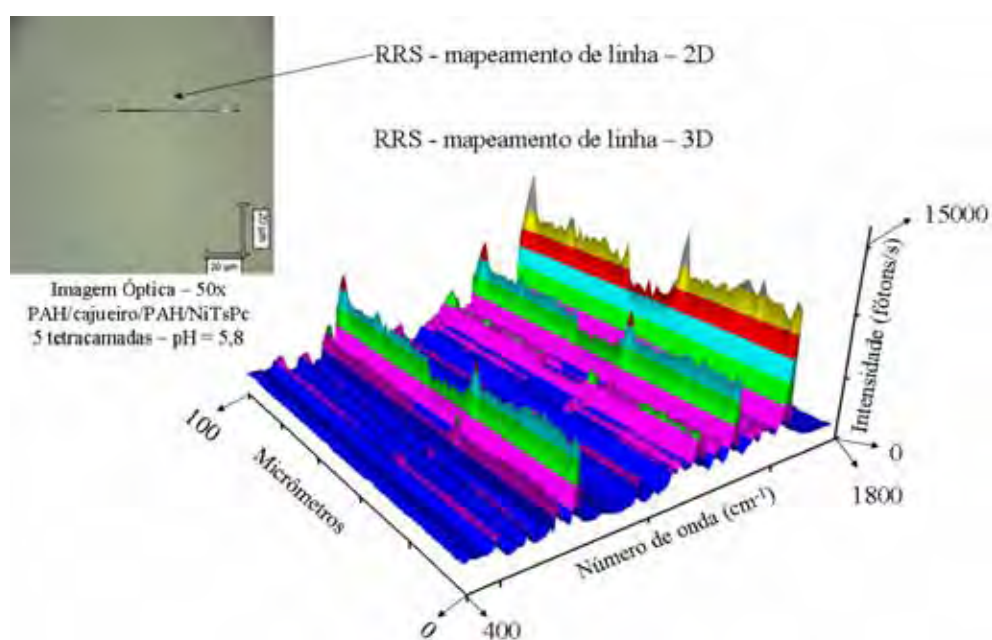
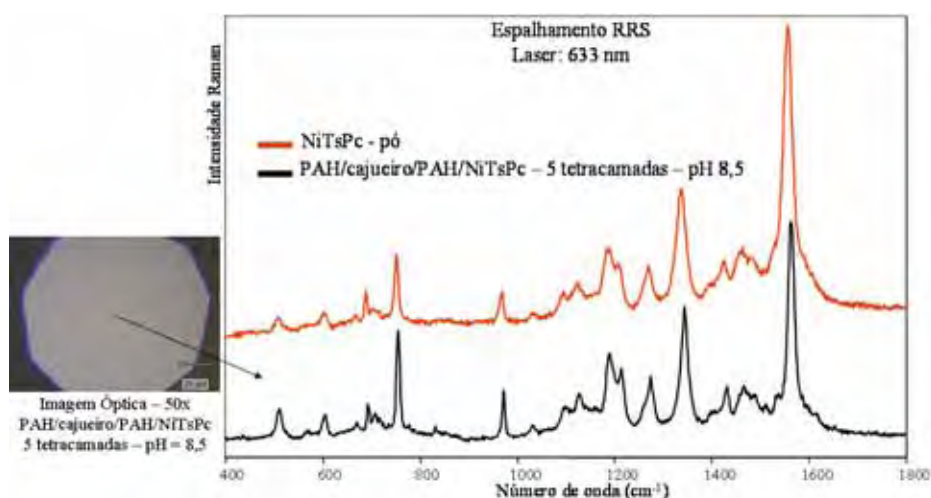


Figura 33: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 5 tetra-camadas (pH 5,8) com goma de cajueiro e sua imagem óptica; (b) mapeamento de linha 2D para o pico em 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e mapeamento de linha 3D do filme LbL.

a)



b)

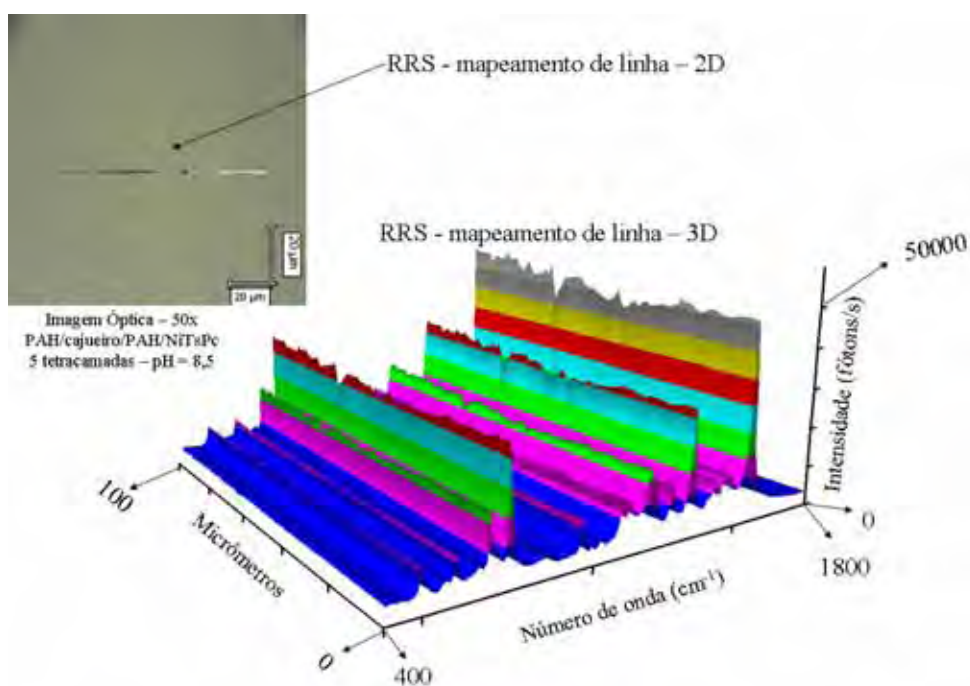


Figura 34: (a) espectros RRS do pó da NiTsPc e do filme LbL de 5 tetracamadas (pH 8,5) com goma de cajueiro e sua imagem óptica; (b) mapeamento de linha 2D para o pico 1559 cm^{-1} superposto à imagem óptica e mapeamento de linha 3D do filme LbL.

As imagens ópticas revelam uma independência da morfologia da superfície dos filmes com o pH das soluções utilizadas no crescimento dos filmes LbL, assim como fora observado para as tetracamadas com gomas de chichá. As medidas de mapeamento Raman

mostram que todos os filmes apresentam uniformidade química e que todos os espectros RRS dos diferentes filmes. Apenas os filmes crescidos em pH 2,5 apresentaram pequenos agregados moleculares, os quais são característicos da NiTsPc. Porém, comparando-se estes filmes com os filmes de bicamadas de PAH/NiTsPc fabricados em pH 2,5, a melhora na uniformidade morfológica é bastante significativa.

4.3. Conclusões

Os filmes LbL de tetracamadas com goma de chichá apresentaram crescimento verificado pelos espectros de absorção no UV-vis. Verificou-se que a quantidade de NiTsPc adsorvida nos filmes com goma de chichá e cajueiro em valores de pH 8,5 e 2,5, respectivamente, aumenta em função do número de tetracamadas. No caso dos filmes LbL em pH 2,5 e 5,8 com gomas de chichá e cajueiro, a baixa quantidade de sítios ativos da goma de cajueiro em relação a goma de chichá deve levar a menor adsorção de NiTsPc nos filmes com goma de cajueiro. A semelhança entre os valores de absorbância para os filmes LbL com gomas de chichá e cajueiro em pH 8,5 pode ser atribuída ao efeito da lavagem da camada da goma em solução de mesmo pH da solução de preparo utilizada para os eletrólitos. A solução em pH 8,5 produziria mais sítios ativos nas gomas. Porém, o efeito da solução de lavagem nas camadas de goma seria mais significativo para a goma de chichá que possui maior quantidade de grupos carboxílicos. Isto também poderia explicar a semelhança nos valores de absorbância para uma mesma tetracamada do filme com goma de chichá em pH 5,8 e 8,5. A solução de lavagem em pH 8,5 produziria mais sítios ativos na goma de chichá que a solução em pH 5,8 o que seria preponderante à diminuição de sítios ativos do PAH em pH 8,5.

Espectros de absorção no UV-vis de todos os filmes LbL de tetracamadas, tanto para a goma de chichá quanto para a goma de cajueiro, revelaram que a proporção entre agregados e

monômeros da NiTsPc nestes filmes permanece praticamente idêntica a observada nos filmes de bicamadas de PAH/NiTsPc e nas soluções de NiTsPc. Isto mostra que a NiTsPc tem preferência em permanecer na estruturação agregada à monomérica independentemente do pH da solução de preparo, sendo que, a razão entre agregados e monômeros diminui para maiores pH, mas não se inverte. Porém, a espectroscopia micro-Raman dos filmes LbL de tetracamadas com gomas de chichá e cajueiro revelou que apesar da proporção entre monômeros e agregados apresentar o mesmo comportamento no caso dos filmes de bicamadas de PAH/NiTsPc, o comportamento da morfologia da superfície dos filmes mudou. Em todos os filmes LbL de tetracamadas, para ambas as gomas, a morfologia da superfície dos mesmos é homogênea tendo apenas alguns desses filmes apresentado, em pouquíssimas quantidade e tamanho, agregados moleculares de NiTsPc. Isto indica que as gomas favorecem a homogeneização da morfologia da superfície dos filmes. As uniformidades morfológicas e químicas das superfícies dos filmes, bem como o crescimento controlado dos mesmos são características muito importantes quando se deseja utilizar filmes LbL na constituição de sensores elétricos uma vez que essas características implicam na maior reprodutibilidade de resultados quando das medidas. Neste âmbito, além de serem uniformes morfológica e quimicamente, todos os filmes apresentaram crescimento controlado, o que lhes condiciona uma possível aplicação sensorial.

Capítulo V

Filmes LbL de Polímeros Condutores e Gomas Naturais

5.1. Espalhamento Raman de PANI e POMA esmeraldina – Estudo básico

O estado parcialmente oxidado da PANI e da POMA, onde y , unidades reduzidas, e $(1-y)$, unidades oxidadas, são iguais a 0,5, pode existir em duas formas distintas, as quais são base de esmeraldina (PANI-EB e POMA-EB) e sal de esmeraldina (PANI-ES e POMA-ES). De ambas as formas de PANI e POMA esmeraldina (sal e base) são obtidos espectros Raman com boa relação sinal/ruído para os comprimentos de onda do laser coincidentes com o pico de absorção eletrônica da PANI e da POMA, ou seja, espalhamento RRS. Até mesmo no caso em que o comprimento de onda do laser incidente não pertence à banda de absorção eletrônica da PANI e da POMA, os espectros são bastante aproveitáveis em termos de relação sinal/ruído. Os espectros Raman de PANI-EB e POMA-EB e de PANI-ES e POMA-ES são distintos entre si, sendo a espectroscopia Raman bastante confiável e eficaz na investigação da dopagem e desdopagem da PANI esmeraldina [COCHET 2000] e POMA esmeraldina, assim também para o estudo do efeito de uma dopagem secundária [PEREIRA-DA-SILVA 1999]. A espectroscopia Raman também é utilizada na investigação da interação e influência na dopagem e desdopagem da PANI em blendas devido a outros polímeros constituintes da blenda [JOB 2003], para relacionar estrutura e homogeneidade das blendas de PANI [PEREIRA-DA-SILVA 2003], na investigação de mudanças estruturais devido a processos de aquecimento e resfriamento da PANI esmeraldina (PANI-EB e PANI-ES) e demais estados de oxidação [ZHANG 2005] e na influência de um tratamento térmico sobre a dopagem da PANI esmeraldina [PEREIRA-DA-SILVA 2000].

A Figura 35 mostra dois espectros Raman da PANI-EB e RRS da PANI-ES, ambos obtidos com laser de 785 nm. Destes espectros, alguns picos Raman dos estados

dopado e não dopado da PANI esmeraldina chamam atenção pelo fato de existirem num dos estados e não existirem, ou diminuïrem drasticamente sua intensidade, no outro. Estes picos serão denominados picos característicos dos estados dopado e não dopado da PANI esmeraldina. Os picos Raman característicos da PANI-EB são: 746 cm^{-1} atribuído à deformação do anel quinóide, 1222 cm^{-1} atribuído ao estiramento C-N e 1460 cm^{-1} atribuído a estiramento C=N. Já os picos Raman da PANI-ES são: 1338 cm^{-1} atribuído ao estiramento C-N⁺, 1380 cm^{-1} atribuído à estrutura cíclica ou N terciário, 1512 cm^{-1} atribuído à deformação N-H (no plano) que praticamente era um ombro do pico em 1460 cm^{-1} na base de esmeraldina e também o pico em 1600 cm^{-1} atribuído ao estiramento C-C do anel benzênico. A Tabela 4 traz uma atribuição mais completa dos picos Raman da PANI-ES e PANI-EB [JOB 2003].

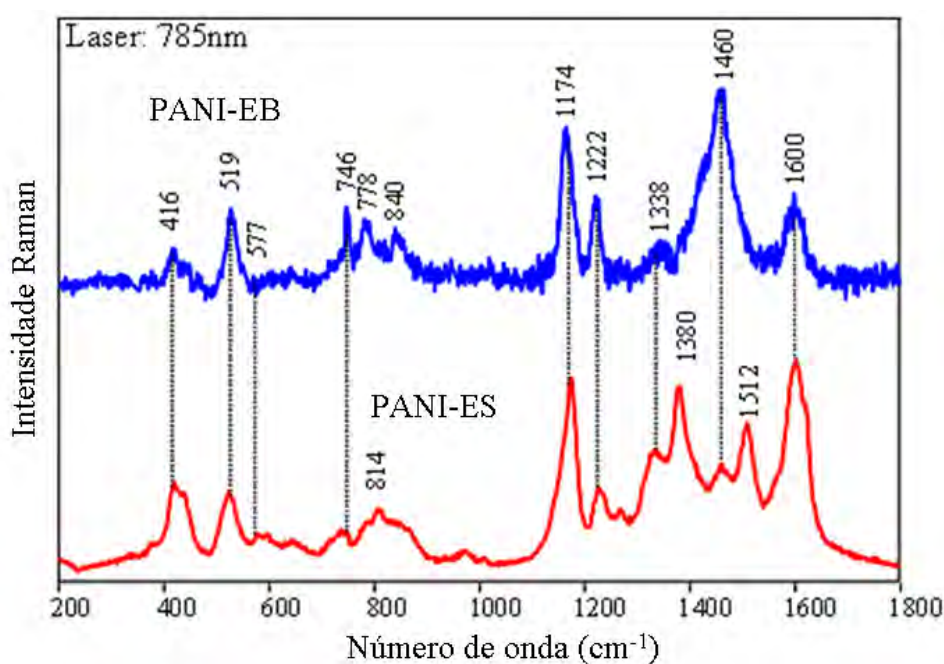


Figura 35: espectros Raman obtidos para a base (PANI-EB) e RRS para o sal (PANI-ES) de PANI esmeraldina com laser de 785 nm.

Tabela 4: atribuições dos picos Raman da base (PANI-EB) e RRS do sal (PANI-ES) de PANI esmeraldina (laser de 785 nm).

PANI-EB (cm⁻¹)	PANI-ES (cm⁻¹)	Atribuições
416	416	Deformação do anel ou C-H <i>wagging</i>
519	519	Deformação do anel quinóide
577	577	Estrutura cíclica ou N terciário
746		Deformação do anel quinóide
778		Deformação do anel quinóide
	814	Deformação C-H fora do plano
840		Deformação do anel quinóide
1174	1174	Deformação C-H no plano do anel benzeno
1222	1222	Estiramento C-N
	1237	Estiramento C-N
1338	1338	Estiramento C-N ⁺ na forma polarônica
	1380	Estiramento C-N ⁺ na forma polarônica
1460	1460	Estiramento C=N (imina) ou C=C
	1512	Deformação N-H no plano
1600	1600	Estiramento C-C do anel benzeno

A eficácia da espectroscopia Raman também é atestada para polímeros derivados da PANI, como, por exemplo, a POMA já que também se podem obter espectros RRS para este polímero e os espectros Raman da POMA-EB e da POMA-ES são distintos. Na Figura 36 estão dois espectros Raman obtidos com laser de 785 nm da base (Raman convencional) e do sal (RRS) de POMA esmeraldina. Assim como no caso da PANI, alguns picos Raman dos estados dopado e não dopado da POMA esmeraldina chamam a atenção pelo fato de existirem num dos estados e não no outro, ou diminuírem drasticamente de intensidade. Estes picos Raman serão denominados picos característicos dos estados dopado e não dopado da POMA esmeraldina. Os picos Raman característicos da POMA-EB são: 1207 cm⁻¹ atribuído ao estiramento C-N, 1260 cm⁻¹ também atribuído ao estiramento C-N e 1480 cm⁻¹ atribuído ao

estiramento C=N ou C=C. Os picos Raman característicos da POMA-ES são: 577 cm^{-1} atribuído deformação da amina no plano, 1356 cm^{-1} atribuído ao estiramento do cátion radical (C-N⁺) e 1597 cm^{-1} atribuído ao estiramento C-C do anel benzênico. A Tabela 5, semelhante à Tabela 4, traz os picos Raman da base e do sal de POMA esmeraldina e suas respectivas atribuições [a - COCHET 1999; b - JOB 2003], cujos espectros são mostrados na Figura 36.

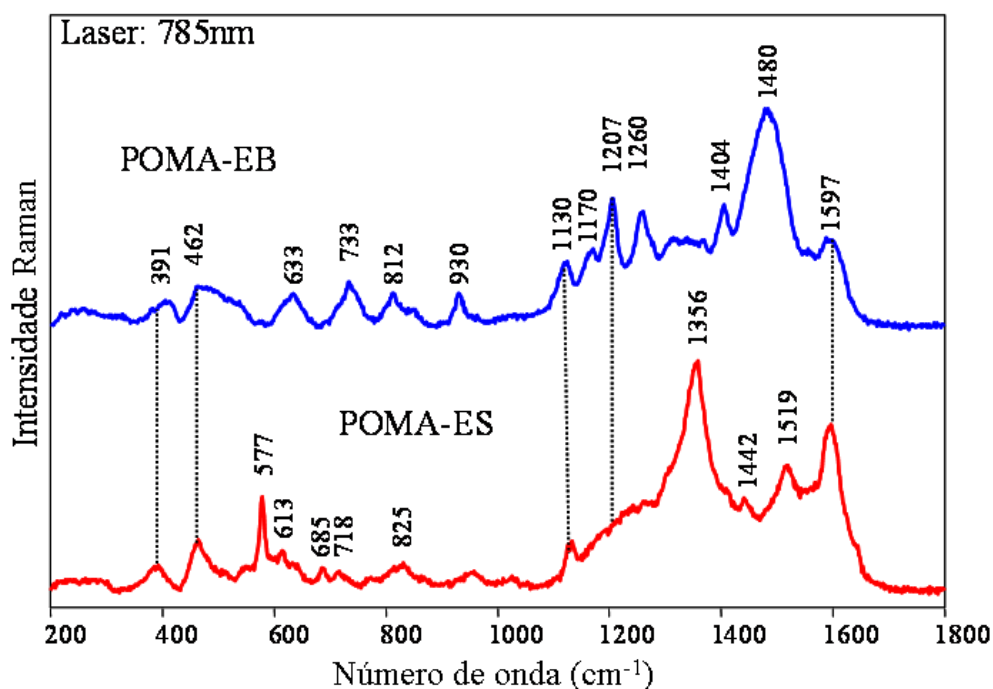


Figura 36: espectros Raman obtidos para a base (POMA-EB) e RRS para o sal (POMA-ES) de POMA esmeraldina com laser de 785 nm.

Tabela 5: picos Raman da base (POMA-EB) e RRS do sal (POMA-ES) de POMA esmeraldina com suas respectivas atribuições (laser de 785 nm).

POMA-EB (cm⁻¹)	POMA-ES (cm⁻¹)	Atribuições
391	391	Deformação dos anéis no plano (a)
462	462	C-H <i>wagging</i> (a)
	577	Deformação da amina no plano (a)
	613	Deformação do anel no plano (a); Deformação da amina no plano (b)
633		Deformação da amina no plano (a); Deformação do anel benzeno no plano (b)
	685	Deformação C-C anel benzênico fora do plano (a)
733	718	Deformação C-C do anel fora do plano (a) (b)
812	825	C-H <i>wagging</i> (a); Deformação C-H fora do plano (b)
930		C-H <i>wagging</i> (a)
1130	1130	Deformação C-H do anel benzeno no plano (b)
1170		Deformação C-H do anel quinóide no plano (b)
1207	1207	Estiramento C-N (b)
1260		Estiramento C-N (b)
	1356	Estiramento do cátion radical (C-N ⁺) (b)
1404		Estiramento C=N ou C=C (b)
	1442	Estiramento C=N ou C=C (b)
1480		Estiramento C=N ou C=C (b)
	1519	Deformação N-H no plano (b)
1597	1597	Estiramento C-C do anel benzênico (b)

5.2. Filmes LbL de PANI com gomas naturais

As amostras caracterizadas via espectroscopia micro-Raman são filmes LbL de PANI/gomas depositados sobre substratos de vidro onde fora evaporado previamente um filme de ouro para evitar o sinal de fundo proveniente do vidro, otimizando assim a relação sinal/ruído. Os filmes LbL de PANI com gomas naturais foram fabricados a partir de solução

de PANI em pH 2,5 e gomas em pH 6,5. As seguintes amostras foram caracterizadas: PANI com goma de chichá de 20 bicamadas; PANI com goma de caraia de 100 e 20 bicamadas e PANI com goma de angico (*Anadenanthera macrocarpa Benth*) de 20 bicamadas. Esses filmes foram imersos em solução de pH 2,5 após o crescimento dos mesmos, uma vez que a imersão na solução de gomas de pH 6,5 parecia desdopar a PANI. A imersão final em pH 2,5 visava esclarecer se este processo poderia “redopar” a PANI no filme LbL após a sua fabricação. Sabe-se que a PANI-EB em tal solução ácida atinge naturalmente seu estado dopado PANI-ES. No entanto, no filme a PANI interage com a goma, o que poderia dificultar ou impedir o processo de redopagem. Neste âmbito investigou-se o processo de redopagem. Foram produzidas também amostras a partir de solução de PANI em pH 3,3 e gomas em pH 6,5, porém, sem qualquer tratamento posterior. São filmes LbL também crescidos sobre um filme evaporado de ouro num substrato de vidro com 20 bicamadas de PANI com goma de chichá; PANI com goma de caraia e PANI com goma de angico. De todas as amostras citadas acima foram obtidas imagens ópticas utilizando o microscópio acoplado ao espectrógrafo com lente de 50x e espectros Raman utilizando-se o laser de 785 nm. O objetivo de se utilizar os dois pH foi verificar os efeitos dos mesmos na morfologia da superfície dos filmes.

As Figuras 37, 38 e 39 ilustram os espectros Raman dos filmes LbL de PANI com goma de chichá de 20 bicamadas, PANI com goma de caraia de 20 e de 100 bicamadas, PANI com goma de angico de 20 bicamadas, respectivamente, além de suas imagens ópticas. Para efeitos de comparação as figuras supracitadas também contêm os espectros Raman dos filmes LbL de PANI/gomas crescidos de solução PANI em pH 3,3 os quais são: PANI com goma de chichá de 20 bicamadas (Figura 37), PANI com goma de caraia de 20 bicamadas (Figura 38) e PANI com goma de angico de 20 bicamadas (Figura 39). Comparando-se as imagens ópticas nota-se certa uniformidade morfológica apenas para as superfícies dos filmes de PANI com gomas de caraia (100 bicamadas com a PANI em pH 2,5) e de angico (20 bicamadas com a

PANI em pH 3,3). Comparados aos filmes supracitados, os demais filmes apresentaram regiões morfologicamente bastante diferentes em suas superfícies. Desta forma, pode-se inferir que variação do pH da solução de preparo da PANI não interfere na uniformidade morfológica da superfície dos filmes. O tipo de goma e o número de bicamadas parecem ser fatores mais preponderantes. Por outro lado, exceto pelo filme PANI/chichá em pH 3,3, observa-se uma uniformidade química nas superfícies dos demais filmes já que, até mesmo nas diferentes regiões morfológicas, os espectros Raman permanecem quase idênticos, não apresentando alterações quanto ao surgimento ou supressão de picos e a intensidade relativa dos picos. No caso do filme PANI/chichá em pH 3,3, encontram-se regiões com diferentes graus de dopagem, o que se pode inferir pela variação significativa da intensidade relativa do pico Raman em 1460 cm^{-1} .

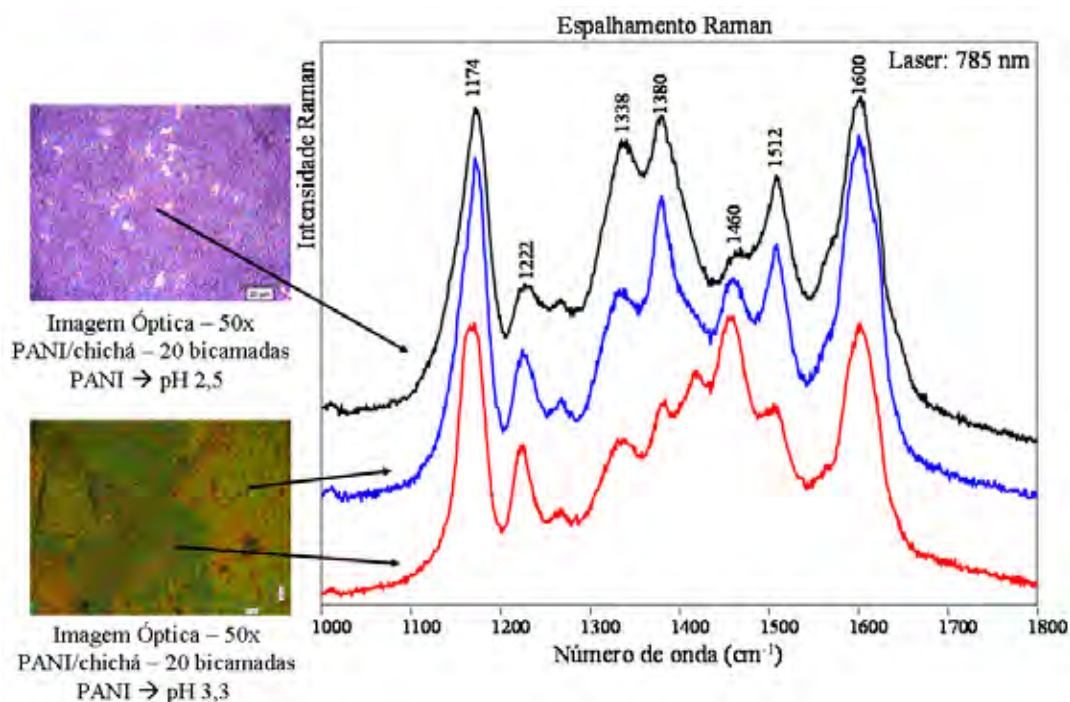


Figura 37: espectros Raman dos filmes LbL de PANI com goma de chichá (20 bicamadas) e suas respectivas imagens ópticas.

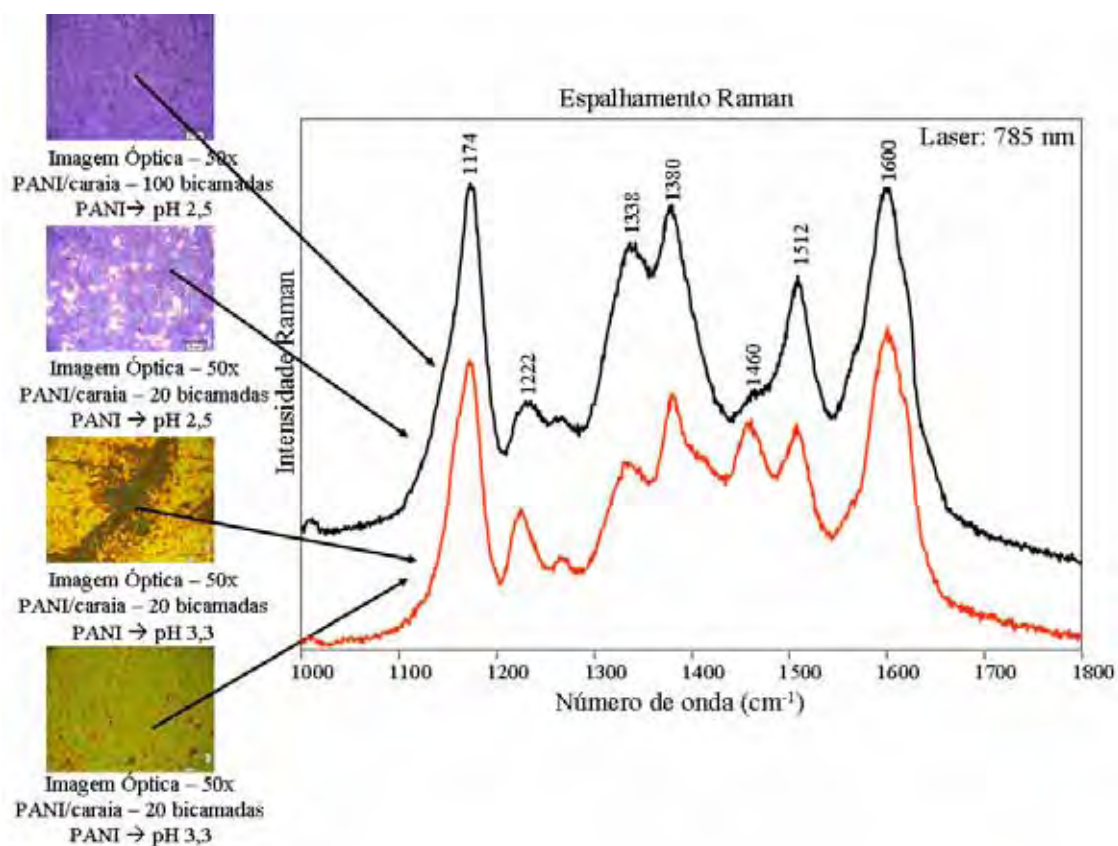


Figura 38: espectros Raman dos filmes LbL de PANI com goma de caraia (20 e 100 bicamadas) e suas respectivas imagens ópticas.

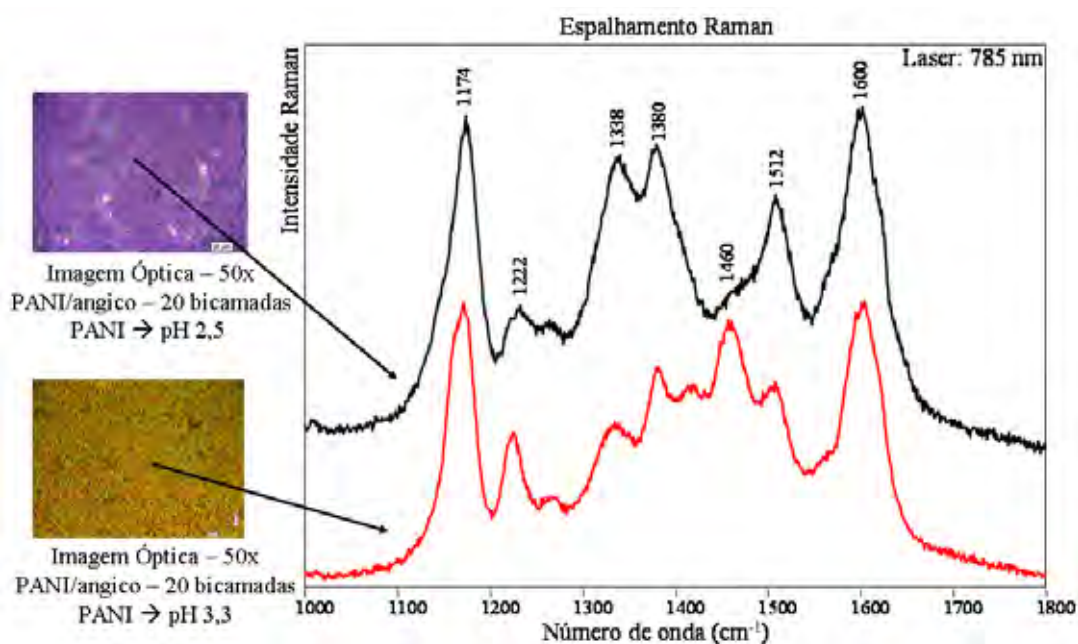


Figura 39: espectros Raman dos filmes LbL de PANI com goma de angico (20 bicamadas) e suas respectivas imagens ópticas.

Em relação ao efeito das gomas no processo de dopagem da PANI no filme, os espectros Raman dos filmes crescidos com a PANI em pH 2,5 e redopados em solução de mesmo pH mostram, sem exceção, que tal procedimento executado para a redopagem do polímero foi eficaz, conforme indicado pelos picos Raman característicos da PANI-ES (1338, 1380, 1512 e 1600 cm^{-1}). Tal resultado indica que as gomas não “blindam” a PANI do “ataque ácido” promovido posteriormente. Este processo de imersão do filme numa solução de pH 2,5 visava a redopagem da PANI uma vez que resultados de UV-vis indicavam uma desdopagem após a imersão na solução da goma em pH 6,5 durante a fabricação do filme. Os espectros Raman dos filmes crescidos com a PANI em pH 3,3 mostram que a PANI permanece dopada após o contato com a solução de goma mesmo sem sofrer o processo de imersão na solução de pH 2,5. Porém, comparados aos espectros Raman dos filmes que sofreram o processo de redopagem, nota-se que o grau de dopagem da PANI é menor, o que se pode inferir do aumento da intensidade relativa do pico em 1460 cm^{-1} , característico da PANI-EB. Portanto, pode-se inferir do fato da PANI permanecer dopada em pH 3,3, mesmo após a imersão na solução das gomas (pH 6,5), que as gomas atuam mantendo, ainda que parcialmente, a dopagem da PANI.

5.3. Filmes LbL de POMA com gomas naturais

As amostras caracterizadas via espectroscopia micro-Raman são filmes LbL depositados sobre um substrato de vidro onde também fora evaporado previamente um filme de ouro. Quanto a estes filmes, as seguintes amostras foram caracterizadas: POMA com PVS de 50 bicamadas; POMA com goma de angico de 20 bicamadas; POMA com goma de caraia de 20 bicamadas; POMA com goma de chichá de 20 bicamadas. Todos os estes filmes foram crescidos com a POMA em solução de pH 2,5 também sofrendo o processo de imersão em

solução de pH 2,5 após o crescimento do filme. As imagens ópticas foram obtidas através do microscópio óptico acoplado ao espectrógrafo com lente de 50x. O laser utilizado nas medidas Raman foi o de 785 nm. O PVS foi utilizado como referência neste trabalho uma vez que é largamente utilizado na fabricação de filmes LbL na condição de polieletrólito negativo [DE SOUZA 2004 (a); DE SOUZA 2004 (b)]. Porém, o filme LbL de POMA com PVS não apresentou estabilidade durante medidas de voltametria cíclica sofrendo degradação. Tal comportamento não desejado não foi verificado para filmes LbL de POMA com gomas [EIRAS 2007].

Nas Figuras 40, 41 e 42 estão os espectros Raman dos filmes LbL de POMA com PVS e de POMA com goma de chichá, de POMA com PVS e de POMA com goma de caraia, de POMA com PVS e de POMA com goma de angico, respectivamente. As Figuras supracitadas ilustram as imagens ópticas dos respectivos filmes sendo que a imagem óptica do filme POMA/PVS é apresentada, somente na Figura 40. As imagens ópticas dos quatro filmes mostram que apenas o filme POMA/angico não apresentou uma uniformidade morfológica em sua superfície comparando-se a morfologia dos demais filmes. Apesar disso constata-se que os quatro filmes, assim como no caso PANI/gomas, estão no estado dopado (condutor) da POMA esmeraldina, o que é evidenciado pelos picos Raman em 577, 1356 e 1597 cm^{-1} . Isso confirma a eficácia do procedimento de imersão em solução de pH 2,5 também para o caso dos filmes de POMA/gomas.

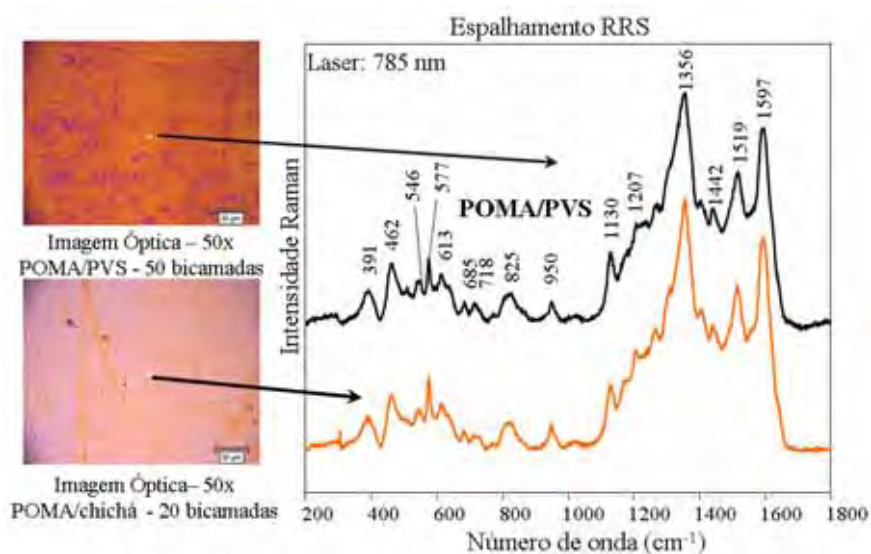


Figura 40: espectros Raman dos filmes LbL de POMA com PVS (50 bicamadas) e POMA com goma de chichá (20 bicamadas) e suas respectivas imagens ópticas.

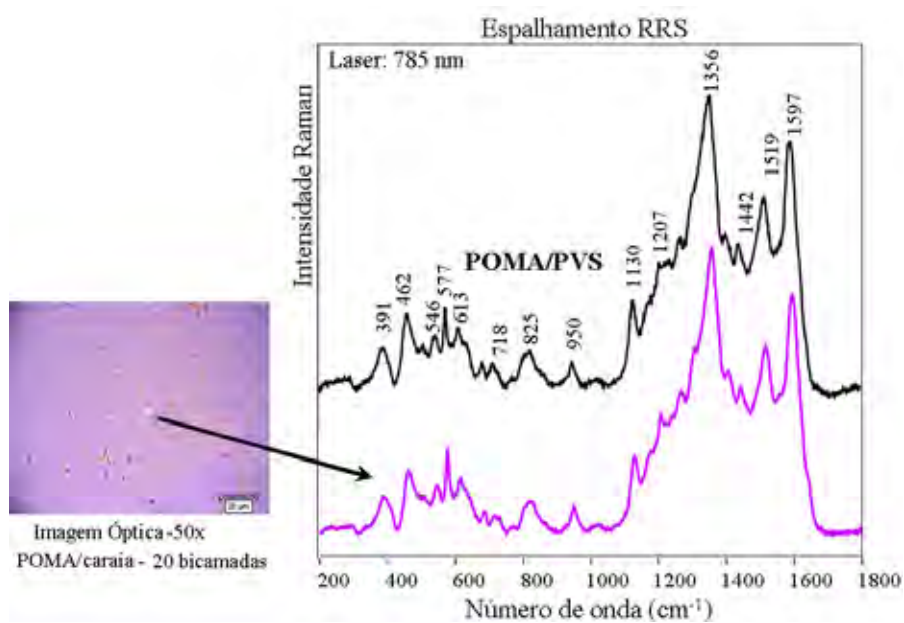


Figura 41: espectros Raman dos filmes LbL de POMA com PVS (50 bicamadas) e de POMA com goma de caraia (20 bicamadas) e sua imagem óptica.

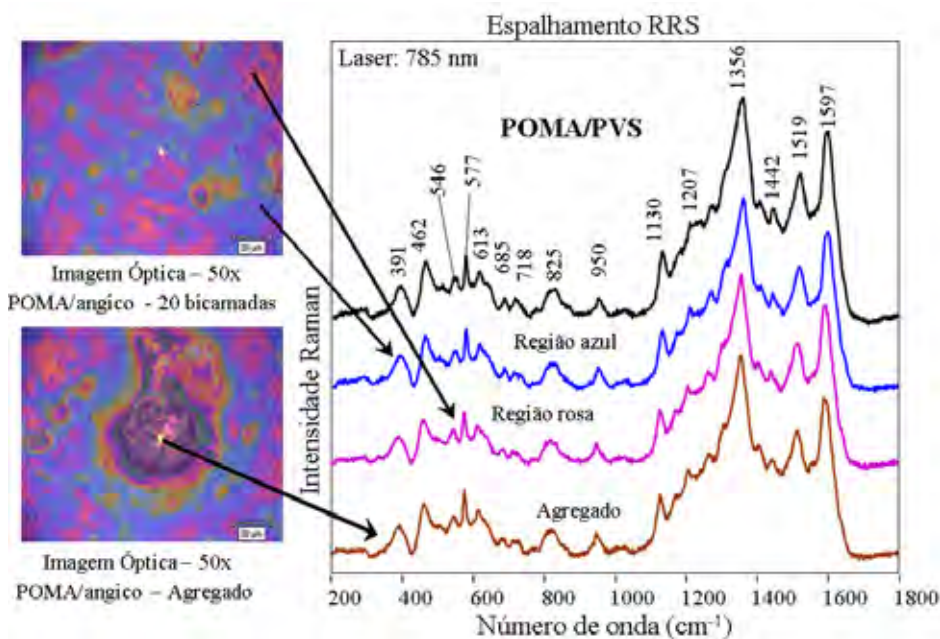


Figura 42: espectros Raman dos filmes LbL de POMA com PVS (50 bicamadas) e de POMA com goma de angico (20 bicamadas) e as imagens ópticas para as diferentes regiões morfológicas do filme.

5.4. Conclusões

Os resultados para os filmes de PANI e POMA com gomas naturais fabricados e imersos pós-fabricação em solução de pH 2,5 revelam que o processo de imersão pós-fabricação em solução de pH 2,5 é eficaz já que todos eles apresentaram a uniformidade química, ou seja, estão na forma de sal de esmeraldina confirmada pelos espectros Raman obtidos em diferentes regiões do filme. Em termos morfológicos, porém, nenhum dos filmes pode ser considerado homogêneo morfolologicamente se comparado aos filmes LbL homogêneos de NiTSPc contendo gomas. A alteração do pH de 2,5 para 3,3 para os filmes de PANI também não produziu melhoras nesta característica. Ao contrário, o filme de PANI/chichá, por exemplo, perdeu a uniformidade química passando a apresentar diferentes graus de dopagem dependendo da região do filme.

CAPÍTULO VI

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho de mestrado, o foco principal de pesquisa foi a influência da incorporação de gomas naturais em filmes LbL de ftalocianinas e polímeros condutores. Além disso, optou-se por um estudo da influência do pH no crescimento de filmes LbL visando uma aplicação sensorial ao invés de se investigar a aplicação dos filmes em unidades sensoriais imediatamente. Para aplicação sensorial, busca-se um crescimento ordenado e controlado do filme aliado à uniformidade morfológica (na superfície) e química do filme. Neste âmbito, os filmes que apresentaram essas características foram os de tetracamadas com gomas de chichá e cajueiro para todos os valores de pH e o filme de bicamadas de PAH/NiTsPc em pH 8,5. Observou-se que tanto “pH” quanto “gomas” são fatores de grande influência na morfologia e no crescimento do filme. Verificou-se que para determinados valores de pH, há o favorecimento da uniformidade morfológica e química e que, de modo geral, as gomas atuam na conservação da morfologia química e da superfície dos filmes. O resultados obtidos reafirmam a grande importância do pH da solução no crescimento de filmes LbL para aplicação sensorial, uma vez que uma escolha realizada sem estudo de tal fator pode acarretar em filmes inapropriados para aplicação sensorial. Neste trabalho notou-se também a influência de outros fatores tais como a polaridade e concentração do solvente o que reafirma a sensibilidade dos filmes LbL a fatores relacionados à solução contendo o material a ser adsorvido sobre o substrato sólido. Quanto aos trabalhos desenvolvidos, foram publicados dois artigos [EIRAS 2007, ZAMPA 2007 (b)] sendo o autor desta dissertação, co-autor nesses artigos.

Uma etapa seguinte deste trabalho é a realização de medidas de absorção no IV dos filmes com gomas e de microscopia de força atômica para todos os filmes LbL.

Resultados dessas medidas poderiam ser bastante relevantes para uma maior compreensão sobre a rugosidade do filme e as interações químicas entre os eletrólitos. Posteriormente a essas medidas seguiria a aplicação destes filmes LbL como sensores via medidas de impedância e de voltametria cíclica na detecção de analitos diversos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMCZYK H., SZYMCZYK I.; Journal of Molecular Liquids 110 (2004) 51.

AROCA R.F.; “*Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*”, John Wiley & Sons, Toronto, 2006.

AROCA R.F., THEDCHANAMOORTHY A.; Chemistry of Materials 7 (1995) 69.

AUSSAWASATHIEN D., DONG J.H., DAI L.; Synthetic Metals 154 (2005) 37.

BARRETO C.B., PARREIRA R.L.T., GONÇALVES R.R., DE AZEVEDO D.C., HUGUENIN F.; Journal of Power Sources 185 (2008) 6.

BATTISTI D., AROCA R.; Journal of the American Chemical Society 114 (1992) 1201.

BERROS C., CÁRDENAS-JIRON G.I., MARCO J.F., GUTIÉRREZ C., URETA-ZAÑARTU M.S.; Journal of Physical Chemistry A 111 (2007) 2706.

BERTONCELLO P., PERUFFO M.; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 321 (2008) 106.

BRITO A.C.F., SILVA D.A., DE PAULA R.C.M., FEITOSA J.P.A.; Polymer International 53 (2004) 1025.

BURGHARD M., FISCHER C.N., SCHMELZER M., ROTH S., HAISCH P., HANACK M.; Synthetic Metals 67 (1994) 193.

CAMILLO E.C., CONSTANTINO C.J.L., TERUYA M.Y., ALVES N., MATTOSO L.H.C., JOB A.E.; Journal of Applied Polymer Science 97 (2005) 1498.

CAMP P.J., JONES A.C., NEELY R.K., SPEIRS N.M; Journal of Physical Chemistry A 106 (2002) 10725.

CHANG K.C., LAI M.C., PENG C.W., CHEN Y.T., YEH J.M., LIN C.L., YANG J.C.; Electrochimica Acta 51 (2006) 5645.

CHOI J., RUBNER M.F.; Macromolecules 38 (2005) 116.

CHOI S., HONG S.H., CHO S.H., PARK S., PARK S.M., KIM O., Advanced Materials 20 (2008) 1766.

CLAVIJO E.R., BATTISTI D., AROCA R.F., KOVACS G.J., JENNINGS C.A.; Langmuir 8 (1992) 113.

COCHET M., QUILLARD S., BUISSON J.P., LEFRANT S., LOUARN G.; Synthetic Metals 101 (1999) 793.

COCHET M., LOUARN G., QUILLARD S., LEFRANT S.; Journal of Raman Spectroscopy 31 (2000) 1041.

COOPER T.M., CAMPBELL A.L., CRANE R.L; Langmuir 11 (1995) 2713.

CONSTANTINO C.J.L.; Pós-Doutorado em Espectroscopia Vibracional e Eletrônica, Universidade de Windsor, Canadá, março de 1999 a fevereiro de 2001 (Bolsa FAPESP).

CONSTANTINO C.J.L.; Pós-Doutorado em Desenvolvimento de Sensores Utilizando Filmes Finos de Materiais Condutores, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, março de 2001 a fevereiro de 2002 (Bolsa FAPESP).

CRESPILHO F.N., ZUCOLOTTI V., SIQUEIRA Jr. J.A.R., CONSTANTINO C.J.L., NART F.C., OLIVEIRA Jr. O.N.; Environmental Science & Technology 39 (2005) 5385.

DAWN A., NANDI A.K.; *Macromolecules* 24 (2005) 10067.

DE PAULA R.C.M., RODRIGUES J.F.; *Carbohydrate Polymers* 26 (1995) 177.

DE SOUZA N.C.; Adsorção de Poli(o-metoxianilina) em Filmes Automontados; Tese de Doutorado defendida junto ao Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP, São Carlos/SP, 2002.

DE SOUSA R.A., ARAUJO O.A., DE FREITAS P.S., DE PAOLI M.A.; *Química Nova* 26 (2003) 938.

DE SOUZA N.C., SILVA J.R., DI THOMMAZO R., RAPOSO M., BALOGH D.T., GIACOMETTI J.A., OLIVEIRA Jr. O.N.; *Journal of Physical Chemistry* 108 (2004) 13599. (a)

DE SOUZA N.C., SILVA J.R., PEREIRA-DA-SILVA M.A., RAPOSO M., FARIA R.M., GIACOMETTI J.A., OLIVEIRA Jr. O.N.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 4 (2004) 548. (b)

DE SOUZA N.C., ZUCOLOTTO V., SILVA J.R., SANTOS F.R., DOS SANTOS Jr. D.S., BALOGH D.T., OLIVEIRA Jr. O.N., GIACOMETTI J.A.; *Journal of Colloid and Interface Science* 285 (2005) 544.

DECHER G.; *Science* 277 (1997) 1232.

DINI D., HANACK M.; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 8 (2004) 915.

EIRAS C., PASSOS I.N.G., BRITO A.C.F., DOS SANTOS Jr. J. R., ZUCOLOTTO V., OLIVEIRA Jr. O.N., KITAGAWA I. L., CONSTANTINO C.J.L., DA CUNHA H. N.; *Química Nova* 30 (2007) 1158.

FUQUA P.D., DUNN B.; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 11 (1998) 241.

GAFFO L., CONSTANTINO C.J.L., MOREIRA W.C., AROCA R.F., OLIVEIRA Jr. O.N.; *Langmuir* 18 (2002) 3561(a).

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

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

GAZOTTI W.A., DE FREITAS P.S., WALDMAN W.R., DE PAOLI M.A.; *Synthetic Metals* 102 (1999) 1207.

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

GEORGE M., ABARHAM T.E.; *International Journal of Pharmaceutics* 335 (2007) 123.

GERARD M., MALHOTRA B.D.; *Current Applied Physics* 5 (2005) 174.

GOICOECHEA.J., ARREGUI F.J., CORRES J.M., MATIAS I.R.; *Journal of Sensors* (2008) 1.

GONÇALVES D., DOS SANTOS Jr. D.S., MATTOSO L.H.C., KARASZ F.E., AKCELRUD L., FARIA R.M.; *Synthetic Metals* 90 (1997) 5.

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

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

HE M.L., LI A., XU C.S., WANG S.L., ZHANG M.J., GU H., YANG Y.Q., TAO H.H.; *Acta Pharmacologica Sinica* 28 (2007) 446.

HUERTA-VILCA D., SIEFERT B., MORAES S.R., PANTOJA M.F., MOTHEO A.J.; *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 415 (2004) 229.

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

JAKUBIK W.P., URBANCZYK M., E. MACIAK, PUSTELNY T., STOLARCZYK A.; *Journal de Physique IV* 129 (2005) 121.

JANG J., BAE J.; *Advanced Functional Materials* 15 (2005) 1887.

JOB A.E., CONSTANTINO C.J.L., MENDES T.S.G., TERUYA M.Y., ALVES N., MATTOSO L.H.C.; *Journal of Raman Spectroscopy* 34 (2003) 831.

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

KOMSIYSKA L., TSACHEVA T., TSAKOVA V.; *Thin Solid Films* 493 (2005) 88.

KOMSIYSKA L., TSAKOVA V.; *Electroanalysis* 18 (2006) 807.

LEE Y.S., SONG K.D., HUH J.S., CHUNG W.Y., LEE D.D.; *Sensors and Actuators B-Chemical* 108 (2005) 292.

LECLERC M., GUAY J., DAO L.H.; *Macromolecules*, 22 (1989) 649.

LEZNOFF C.C., LEVER A.B.P.; *Phthalocyanines: properties and applications*, VCH Publishers, v 1-3, 1989.

LIU L., JIN X., YANG S., CHEN Z., LIN X.; *Biosensors and Bioelectronics* 22 (2007) 3210.

LOBO R.F.M., PEREIRA-DA-SILVA M.A., RAPOSO M., FARIA R.M., OLIVEIRA Jr. O.N.; Journal of Nanoscience and Nanotechnology 14 (2003) 101.

LU F., RINTOUL L., SUN X., ARNOLDD.P., ZHANG X., JIANG J.; Journal of Raman Spectroscopy 35 (2004) 860.

MA Y.F., ALI S.R., DODOO A.S., HE H.X.; Journal of Physical Chemistry B 110 (2006) 16359.

MACDIARMID A.G., EPSTEIN A.J.; Synthetic Metals 69 (1995) 85.

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

MARLETTA A., PIOVESAN E., DANTAS N.O., DE SOUZA N.C., OLIVATI C.A., BALOGH D.T., FARIA R.M., OLIVEIRA Jr. O.N.; Journal of Applied Physics 94 (2003) 5592.

MATTOSO L.H.C.; Síntese, Caracterização e Processamento de Polianilinas e seus Derivados; Tese de Doutorado defendida junto a Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP, 1993.

MATTOSO L.H.C., MACDIAMIRD A.G., EPSTEIN A.J.; Synthetic Metals 68 (1994) 1.

MATTOSO L.H.C.; MACDIARMID A.G.; Polyanilines, Oxidation States, In: SALAMONE, J.C. (Org.). *The Polymeric Materials. Enciclopedia*, Boca Raton, 7 (1996) 5505.

MOHAN Y.M., RAJU K.M., SAMBASIVUDU K., SINGH S., SREEDHAR B.; Journal of Applied Polymer Science 106 (2007) 3375.

MORRIN A., NGAMNA O., KILLARD A.J., MOULTON S.E., SMYTH M.R., WALLACE G.G.; *Electronanalysis* 17 (2005) 423.

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

NAKAMOTO K.; *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley & sons, quarta edição, Nova Iorque, 1986.

NISHI K.K., ANTONY M., MOHANAN P.V., ANILKUMAR T.V., LOISEAU P.M., JAYAKRISHNAN A.; Pharmaceutical Research 24 (2007) 971.

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

OZYILMAZ A.T., ERBIL M., YAZICI B.; Applied Surface Science 252 (2005) 2092.

OLIVEIRA Jr. O.N., HE J.A., ZUCOLOTTI V., BALASUBRAMANIAN S., LI L., NALWA H.S., KUMAR J., TRIPATHY S.K., *Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications*, Edited by TRIPATHY S.K., KUMAR J., NALWA H.S., volume 1, 2002.

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

PANHUIS M.I.H., HEURTERMATTE A., SMALL W.R., PAUNOV V.N.; Soft Matter 3 (2007) 840.

PARK M.K., DENG S., ADVINCULA R., Journal of American Chemical Society 126 (2004) 13723.

PATERNI L.G., MATTOSO L.H.C., OLIVEIRA Jr O.N.; Química Nova 24 (2001) 228.

PEREIRA-DA-SILVA J.E., TEMPERINI M.L.A., DE TORRESI S.I.C.; Electrochimica Acta 44 (1999) 1887.

PEREIRA-DA-SILVA J.E., TEMPERINI M.L.A., DE TORRESI S.I.C.; *Macromolecules* 33 (2000) 3077.

PEREIRA-DA-SILVA J.E., TEMPERINI M.L.A., DE TORRESI S.I.C.; *Synthetic Metals* 135 (2003) 133.

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

RAPOSO M.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6 (2006) 1396.

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

RIBEIRO P.A, STEITZ R., LOPIS I.E., HAAS H., DE SOUZA N.C., OLIVEIRA Jr. O.N.,

RIUL Jr. A.; *Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Polianilina Processada com Ácidos Funcionalizados*; Dissertação de Mestrado defendida junto ao Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP, São Carlos/SP, 1995.

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

SALA O.; *“Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho”*, Editora da Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 1º edição, 1996.

SAMUI A.B., PHADNIS S.M.; *Progress in Organic Coatings* 54 (2005) 263.

SESHADRI D.T., BHAT N.V.; *Indian Journal of Fibre and Textile Research* 30 (2005) 204.

SHEN Y.T., HUANG C.L., WU L.; Japanese Journal of Applied Physics Part 1 – Regular Papers Short Notes and Review Papers 44 (2005) 1846.

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

SHRESTHA R.P., YANG D., IRENE E.A.; Thin Solid Films 500 (2006) 252.

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

SIQUEIRA Jr. J.R., CRESPILO F.N., ZUCOLOTTO V., OLIVEIRA Jr O.N.; Electrochemistry Communications 9 (2007) 2676.

SKOOG D.A.; HOLLER F.J.; NIEMAN T.A. “*Princípios de Análise Instrumental*”; Bookman, Toronto, 5ª edição, 2002.

SOMERSET V.S., KLINK M.J., SEKOTA M.M.C., BAKER P.G.L., IWUOHA E.I.; Analytical Letters 39 (2006) 1683.

SOUTO J., GORBUNOVA Y., RODRIGUEZ-MENDEZ M.L., KUDREVICH S., VAN LIER J.E., DE SAJA J.A.; Journal of Raman Spectroscopy 27 (1996) 649.

STORTI F.C.; Estudo da arquitetura molecular de filmes *Layer-by-Layer* de ftalocianina tetrasulfonada de cobre. 2008. Dissertação de mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais, UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2008.

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

TRAVAIN S.A.; Preparação de Filmes de Polianilina pelo Método de Deposição “in situ”; Dissertação de Mestrado defendida junto ao Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP, São Carlos/SP, 2001.

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

VALLIM M.R., FELISBERTI M.I., DE PAOLI M.A.; Journal Of Applied Polymer Science 75 (2000) 677.

VERMA D., DASHA R., KATTI K.S., SCHULZ D.L., CARUSO A.N.; Spectrochimica Acta Part A 70 (2008) 1180. ZHANG J.X., LIU C., SHI G.Q.; Journal of Applied Polymer Science 96 (2005) 732.

WEI Y., FOCKE W.W., WNEK G.N., RAY A., MACDIARMID A.G., Journal of Physical Chemistry 93 (1989) 495.

YAKUPHANOGLU F., BASARAN E., SENKAL B.F., E. SEZER; Journal of Physical Chemistry B 110 (2006) 16908.

YANG Y.F., MU S.L.; Biosensors & Bioelectronics 21 (2005) 74.

YOO D., SHIRATORI S.S., RUBNER M.F.; Macromolecules 31 (1998) 4309.

ZAMPA M.F.; Caracterização Físico-Química e Aplicação de Filmes Automontados Contendo Ftalocianinas de Níquel e Ferro e Gomas Naturais do Chichá (*Sterculia striata*) e da Caraia (*Sterculia urens*), dissertação de mestrado, UFPI, Teresina, 2007. (a)

ZAMPA M.F., de BRITO A.C.F., KITAGAWA I.L., CONSTANTINO C.J.L., OLIVEIRA Jr.O.N., da CUNHA H.N., ZUCOLOTO V., dos SANTOS Jr J.R., EIRAS C.; Biomacromolecules 8 (2007) 3408. (b)

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

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

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

ZUCOLOTTO V., FERREIRA M., CORDEIRO M.R., CONSTANTINO C.J.L., BALOGH D.T., ZANATTA A.R., MOREIRA W.C., OLIVEIRA Jr. O.N.; Journal of Physical Chemistry B 107 (2003) 3733. (a)

ZUCOLOTTO V., FERREIRA M., CORDEIRO M.R., CONSTANTINO C.J.L., MOREIRA W.C., OLIVEIRA Jr. O.N.; Synthetic Metals 137 (2003) 945. (b)

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