UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

LILIAN MARIA PESSÔA DA CRUZ CENTURION

Imobilização de ftalocianinas em filmes nanoestruturados e aplicações em sensores

São Carlos
2010

LILIAN MARIA PESSÔA DA CRUZ CENTURION

Imobilização de ftalocianinas em filmes nanoestruturados e aplicações em sensores

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada.
Orientador: Prof. Dr. Valtencir Zucolotto.

São Carlos – SP
2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Centurion, Lilian Maria Pessôa da Cruz
Imobilização de ftalocianinas em filmes nanoestruturados e aplicações./ Lilian Maria Pessoa da Cruz Centurion; orientador Valtencir Zucolotto-- São Carlos, 2010.
93 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física - Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Metaloftalocianinas. 2. Automontagem. 3. Sensor. 4. Gases. 5. Medidas de variáveis elétricas. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Lilian Maria Pessoa da Cruz Centurion

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.
Área de Concentração: Física Aplicada

Aprovada em: 30/04/2010

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Marcelo Mulato

Instituição: FFCLRP/USP Assinatura_____

Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta

Instituição: IFSC/USP Assinatura_____

Prof. Dr. Valtencir Zucolotto

Instituição: IFSC/USP Assinatura_____

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Valtencir Zucolotto, pelas oportunidades e pela paciência.

À Profa. Dra. Wania da Conceição Moreira, por ter cedido a ftalocianina de cobalto e pelas discussões sobre o material.

Ao amigo Alexandre, pela disposição inesgotável para discutir física e me ajudar.

Ao amigo Ronny, pelas intermináveis discussões sobre SPR.

Aos técnicos dos Grupos de Polímeros Bernhard Gross e de Biofísica Molecular Sérgio Mascarenhas, por todo o suporte burocrático e experimental.

Ao João Possatto, pelo apoio na montagem dos experimentos de medidas elétricas.

Aos colegas dos Grupos de Polímeros Bernhard Gross e Biofísica Molecular Sérgio Mascarenhas, pela boa convivência e pela troca de experiências.

À minha família, especialmente aos meus pais, pela ajuda incondicional ao longo destes anos e pelo estímulo constante à minha formação profissional.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

Resumo

CENTURION, L. M. P. C. **Imobilização de ftalocianinas em filmes nanoestruturados e aplicações em sensores.** 2010. 93 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

As metaloftalocianinas (MPcs) são compostos de coordenação macrocíclicos amplamente estudados, e já utilizados em várias aplicações tecnológicas. Sua estabilidade química e térmica e seu caráter semicondutor as tornam materiais promissores no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. A imobilização deste material através da técnica de automontagem tem proporcionado, nos últimos anos, uma nova alternativa de arquitetura e de interação molecular, principalmente entre analitos e transdutores na área de sensores. Neste trabalho, foram produzidos e estudados filmes automontados com ftalocianina tetrassulfonada de cobalto (CoTsPc) e polímeros – poli(alilamina hidroclorada) (PAH) ou poli(amido amina) geração 4 (PAMAM G4), com os objetivos de investigar a organização estrutural dos polieletrólitos nos filmes e de utilizar estes sistemas como sensores de umidade. A espectroscopia de absorção no UV-visível revelou que a quantidade de CoTsPc adsorvida nos filmes varia linearmente com o número de bicamadas para substratos de vidro. Medidas de FTIR mostraram que os filmes são formados, principalmente, pela atração eletrostática entre os grupos sulfônicos da ftalocianina e as aminas dos policátions. Um estudo abrangente realizado através da técnica de SPR exibiu a dinâmica de crescimento dos filmes e permitiu a estimativa das espessuras das camadas que os compõem. A condutividade elétrica destas nanoestruturas se mostrou muito sensível à presença de vapor de água. Os valores de corrente variaram três ordens de grandeza para um pequeno intervalo de umidade relativa, indicando o grande potencial destes filmes para sensores. Esta sensibilidade acentuada está profundamente associada à organização dos anéis de ftalocianina nas multicamadas, que é ditada pelo método de automontagem. Estes resultados acenam para a alternativa de obter sensores de umidade com ftalocianinas a partir de uma técnica simples de deposição de filmes finos, cujo destaque é promover uma conformação molecular específica, e consequentemente determinar a sensibilidade dos dispositivos.

Palavras-chave: Metaloftalocianinas. Automontagem. Sensor. Gases. Medidas de váriáveis elétricas.

Abstract

CENTURION, L. M. P. C. **Immobilization of phthalocyanines in nanostructured films and sensing applications.** 2010. 93 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Metallophthalocyanines (MPcs) are conjugated macrocyclic compounds that have been widely investigated in different scientific and technological fields. Their chemical and thermal stability, as well as their semiconductor nature make them suitable for the development of electronic devices. Immobilization of MPc molecules in self-assembly films has allowed new possibilities of molecular architecture, from which new, interesting properties may be achieved. This dissertation describes the fabrication of layer-by-layer films obtained from cobalt tetrasulfonated phthalocyanine (CoTsPc) and the polyelectrolytes poly(allylamine hydrochloride) (PAH) and poly(amido amine) generation 4 (PAMAM G4). In addition to the structural investigations that revealed the nanoscale organization of the films, the possibility of using the films as humidity sensors has also been explored. UV-vis spectroscopy showed a linear film growth on glass substrates in both systems, while FTIR measurements provided evidence on the interactions between sulfonate groups from CoTsPc and amines from the polycations. A comprehensive SPR investigation on film growth reproduced dynamically the deposition process and provided an estimation of the layers' thicknesses. The electrical conductivity of the films deposited on interdigitated electrodes was found to be very sensitive to water vapor. This sensitivity is caused by the positioning of the Pc rings along the multilayers, which is a consequence of the self-assembly method. These results point to the development of a phthalocyanine-based humidity sensor obtained from a simple thin film deposition technique, whose outstanding ability to tailor molecular organization was crucial to achieve such high sensitivity.

Keywords: Metallophthalocyanines. Self-assembly. Sensors. Gases. Electrical characterization.

Lista de figuras

Figura 1- Etapas para a obtenção de um filme automontado. O substrato é mergulhado alternadamente nas soluções aniônica (1) e catiônica (3), sendo que cada etapa de deposição é seguida por um processo de lavagem (2 e 4). *A* representa o aparato experimental e *B* esquematiza a adsorção molecular (adaptado de 25)..... **18**

Figura 2 - Estrutura das metaloftalocianinas tetrassulfonadas (adaptado de 52)……..... **23**

Figura 3 - Fórmulas estruturais de algumas ftalocianinas modificadas. Da esquerda para a direita: naftalocianina, antracocianina, superftalocianina e subftalocianina (55)…….. **24**

Figura 4 - Duas moléculas macrocíclicas similares à ftalocianina: tetra(tiadiazol) porfirazina (à esquerda) e fluorantocianina (à direita) (56)……. **25**

Figura 5 - Estrutura de uma ftalocianina modificada com grupos lipofílicos. À esquerda: fórmula estrutural; à direita: organização supramolecular por empilhamento π (55)…… **26**

Figura 6 - Esquema de um dendrímero: as cadeias vermelhas simbolizam o núcleo; a região cinza, no interior, corresponde às diferentes gerações; os grupos funcionais expostos na superfície estão representados em azul; a unidade que compõe a molécula esférica, conhecida como dêndron, está destacada em laranja (adaptado de 78)……..... **33**

Figura 7 - Representação das abordagens divergente e convergente para a síntese de dendrímeros (adaptado de 79)……..... **35**

Figura 8 - Representação das duas reações químicas que originam as PAMAMs: *a* simboliza a alquilação com metil acrilato e *b* corresponde à amidação na presença de etilenoimina (adaptado de 90)……..... **38**

Figura 9 - Esquema da síntese de uma cápsula formada por dendrímero e nanopartícula (DEN); neste exemplo, foram usadas PAMAM e AuNP (modificado de 94)……..... **41**

Figura 10 - Fórmulas estruturais da (a) ftalocianina tetrassulfonada de cobalto (96), (b) poli(alilamina hidroclorada) (97) e (c) poli(amido amina) geração 4 (adaptado de 98)…….. **43**

Figura 11 - Equipamentos utilizados nas medidas elétricas. Em (a) observam-se a câmara com o recipiente contendo água, a fonte e o programa utilizado para coletar os dados, em (b), mostram-se o eletrodo modificado (em azul) e o sensor comercial que monitorou a umidade na câmara……. **47**

Figura 12 - Espectro de absorção na região UV-vis da solução de CoTsPc…….... **48**

Figura 13 - Espectros de absorção referentes ao crescimento dos filmes (a) PAH/CoTsPc e (b) PAMAM/CoTsPc……..... **49**

Figura 14 - Absorção máxima em função do número de bicamadas para os sistemas contendo PAH e PAMAM……... **50**

Figura 15 - Espectros em modo transmissão para os sistemas (a) PAH/CoTsPc e (b) PAMAM/CoTsPc……. **51**

Figura 16 - Espectros em modo reflexão para o sistema PAH/CoTsPc…….. **52**

Figura 17 - Espectros dos filmes PAH/CoTsPc nos modos reflexão e transmissão…... **53**

Figura 18 - Espectros Raman referentes aos filmes contendo PAH……... **56**

Figura 19 - Espectros Raman referentes aos filmes contendo PAMAM…… **56**

Figura 20 - Imagens de microscopia de força atômica para os sistemas (a) $(PAH/CoTsPc)_1$; (b) $(PAH/CoTsPc)_5$; (c) $(PAH/CoTsPc)_{10}$; (d) $(PAMAM/CoTsPc)_1$; (e) $(PAMAM/CoTsPc)_5$; (f) $(PAMAM/CoTsPc)_{10}$... **59**

Figura 21 - Refração da luz na interface de dois meios com índices de refração decrescentes (107)…… **61**

Figura 22 - Relação de dispersão para luz incidente num meio transparente (*a*, *b* e *c*) e em plásmons de superfície (I e II). O meio 1 é composto por vidro, m representa um metal e 3 é o ambiente onde se deposita o filme que será estudado; *a* refere-se a 3, *b* e *c* estão associados a 1, I simboliza a interface m/3 e II, a interface 1/m (107)……... **65**

Figura 23 - Índice de refração efetivo (curva preta) e espessura (curva vermelha) em função do tempo para o sistema $(PAH/CoTsPc)_4$…… **66**

Figura 24 - Índice de refração efetivo (curva preta) e espessura (curva vermelha) em função do tempo para o sistema $(PAMAM/CoTsPc)_4$……. **67**

Figura 25 - Resposta arbitrária em experimento de SPR versus tempo para a primeira camada de CoTsPc sobre a primeira camada de PAH do filme (camada 1)……... **70**

Figura 26 - Resposta arbitrária obtida em experimento de SPR versus tempo para a quarta camada de PAH sobre a terceira camada de CoTsPc do filme (camada 2)…… **70**

Figura 27 - Resposta arbitrária obtida em experimento de SPR versus tempo para a quarta camada de CoTsPc sobre a quarta camada de PAH do filme (camada 3)…… **71**

Figura 28 - Resposta arbitrária obtida em experimento de SPR versus tempo para a primeira camada de PAMAM sobre substrato do filme (camada 4)……... **71**

Figura 29 - Resposta arbitrária obtida em experimento de SPR versus tempo para a primeira camada de CoTsPc sobre a primeira camada de PAMAM do filme (camada 5)…….. **72**

Figura 30 - Resposta arbitrária obtida em experimento de SPR versus tempo para a quarta camada de CoTsPc sobre a quarta camada de PAMAM do filme (camada 6)…… **72**

Figura 31 - Corrente em função do tempo no filme $(PAH/CoTsPc)_{15}$ para umidade relativa variável…… **74**

Figura 32 - Corrente em função do tempo no filme $(PAMAM/CoTsPc)_{15}$ para umidade relativa variável……. **74**

Figura 33 - Curvas de corrente em função do tempo para os filmes $(PAMAM/CoTsPc)_{15}$ e $(PAMAM/CoTsPc)_{15}$ + $(PAMAM)_1$. A umidade relativa variou de 80% a 70%, aproximadamente, no intervalo de zero a 20 segundos…….. **77**

Lista de tabelas

Tabela 1 - Atribuição das principais bandas de FTIR, em cm^{-1}, referentes aos filmes *cast* e automontados de PAH e CoTsPc nos modos transmissão e reflexão..... **54**

Tabela 2 - Atribuição das principais bandas de FTIR, em cm^{-1}, referentes aos filmes *cast* e automontados de PAMAM e CoTsPc no modo transmissão..... **55**

Tabela 3 - Atribuição dos principais picos de espectroscopia Raman, em cm^{-1}, referentes aos filmes *cast* de CoTsPc e automontado de PAH e CoTsPc..... **57**

Tabela 4 - Atribuição dos principais picos de espectroscopia Raman, em cm^{-1}, referentes aos filmes *cast* de CoTsPc e automontado de PAMAM e CoTsPc. **58**

Tabela 5 - Rugosidades dos filmes automontados de CoTsPc..... **59**

Tabela 6 - Valores de espessura obtidos a partir dos experimentos de SPR..... **67**

Tabela 7 - Resultados dos ajustes obtidos a partir da equação 13; cada linha é referente a uma camada adsorvida nos filmes $(PAH/CoTsPc)_4$ e $(PAMAM/CoTsPc)_4$, conforme indicação nas legendas das figuras 25-30; R^2 é o coeficiente de correlação de cada ajuste; os valores de τ são dados em segundos..... **73**

Lista de abreviações

LB	*Langmuir-Blodgett*
ELbL	*Electrostatic layer by layer*
Pc	*Ftalocianina*
CoTsPc	*Ftalocianina tetrassulfonada de cobalto*
PVI	*Poli(vinil imidazol)*
PAA	*Poli(ácido acrílico)*
PAH	*Poli(alilamina hidroclorada)*
PANI	*Polianilina*
PVP	*Poli(vinil pirrolidona)*
PVA	*Poli(vinil álcool)*
PAAm	*Poli(acrilamida)*
PEO	*Poli(óxido de etileno)*
FTIR	*Fourier transform infrared spectroscopy*
PV	*Poliviologênio*
PSS	*Poli(estireno sulfonado)*
PEDOT	*Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)*
PEI	*Poli(etileno imina)*
OLED	*Organic light emitting diode*
MPc	*Metaloftalocianina*
NiPc	*Ftalocianina de níquel*
CuPc	*Ftalocianina de cobre*
FePc	*Ftalocianina de ferro*
VOC	*Volatile organic compound*
FET	*Field effect transistor*
QCM	*Quartz crystal microbalance*
SPR	*Surface plasmon resonance*
CoPc	*Ftalocianina de cobalto*
NiTsPc	*Ftalocianina tetrassulfonada de níquel*

PDAC	*Poli(cloreto de dialildimetil amônio)*
ITO	*Indium tin oxide*
AFM	*Atomic force microscopy*
UV-vis	*Ultravioleta-visível*
AuNP	*Nanopartícula de ouro*
CuTsPc	*Ftalocianina tetrassulfonada de cobre*
LED	*Light emitting diode*
MEH-PPV	*Poli[2-metoxi, 5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno]*
FeTsPc	*Ftalocianina tetrassulfonada de ferro*
CNT	*Carbon nanotube*
PPI	*Poli(propilenoimina)*
PAMAM	*Poli(amido amina)*
MPS-PPV	*Poli(2,5-metoxi propiloxi fenileno vinileno sulfonado)*
NP	*Nanopartícula*
CD	*Ciclodextrina*
DEN	*Dendrimer-encapsulated nanoparticles*
UR	*Umidade relativa*
POMA	*Poli(o-metoxianilina)*

Sumário

Capítulo 1 – Introdução..... 15

Capítulo 2 – Revisão bibliográfica..... 17
2.1 Filmes automontados..... 17
2.1.1 Filmes automontados para aplicação em dispositivos eletrônicos..... 21
2.2 Ftalocianinas..... 22
2.2.1 Imobilização de ftalocianinas em filmes finos..... 26
2.2.2 Imobilização de ftalocianinas em filmes nanoestruturados automontados..... 28
2.3 Dendrímeros..... 33
2.3.1 Imobilização de dendrímeros em filmes nanoestruturados automontados..... 39

Capítulo 3 – Materiais e métodos experimentais..... 43
3.1 Materiais..... 43
3.2 Procedimentos experimentais..... 44
3.2.1 Espectroscopia de absorção no UV-vis..... 44
3.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho..... 45
3.2.3 Espectroscopia Raman..... 45
3.2.4 Microscopia de força atômica..... 45
3.2.5 Medidas de ressonância de plasma de superfície..... 46
3.2.6 Medidas elétricas..... 46

Capítulo 4 – Resultados e discussão..... 48
4.1 Espectroscopia de absorção no UV-vis..... 48
4.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho..... 51
4.3 Espectroscopia Raman..... 56
4.4 Análise morfológica por microscopia de força atômica..... 58
4.5 Medidas de ressonância de plasma de superfície..... 60
4.5.1 Obtenção das espessuras das camadas dos filmes..... 65
4.5.2 Estudo da cinética de crescimento dos filmes..... 68
4.6 Medidas elétricas..... 74

Capítulo 5 – Conclusões..... 78

Capítulo 6 – Propostas para trabalhos futuros..... 80

Referências..... 81

Apêndice A – Publicação gerada no período de mestrado..... 93

Capítulo 1 Introdução

O advento da nanociência e da nanotecnologia representou um grande avanço em pesquisa dos materiais, proporcionando a obtenção de estruturas com propriedades únicas, que não se manifestam quando o material é processado em escalas maiores. As dimensões reduzidas atingidas nestes arranjos supramoleculares promovem efeitos quânticos e potencializam interações entre os materiais, o que explica as propriedades exclusivas exibidas por estes sistemas.

Um dos grandes desafios deste campo de pesquisa é obter nanoestruturas com geometrias e propriedades específicas. Entretanto, nos últimos quinze anos, diversos mecanismos de síntese foram elaborados, de modo que hoje é possível organizar um determinado composto nas mais variadas arquiteturas. Atualmente, elas são classificadas de acordo com sua dimensão principal: existem estruturas denominadas 0D, 1D e 2D (1). A categoria 0D abrange as nanopartículas e nanocápsulas. Os exemplos unidimensionais de maior destaque são os nanotubos e os nanofios. Na classe dos materiais bidimensionais, estão os filmes finos, depositados a partir de diversos tipos de técnicas, e outras estruturas, como os nanodiscos. Estas alternativas tornaram possível trabalhar praticamente todo tipo e classe de material na nanoescala: dos cristais inorgânicos, os primeiros a serem manipulados através de filmes finos, até moléculas de altíssima complexidade estrutural e funcional, como proteínas.

Entre os arranjos citados acima, os filmes finos merecem atenção especial, pelo impacto tecnológico que proporcionaram, representando uma nova maneira de processamento de materiais, e pela sua importância histórica. As primeiras técnicas de deposição de filmes finos, como aquelas baseadas em deposição de vapores e *sputtering*, promoveram um grande desenvolvimento na área de dispositivos eletrônicos, mas comportam principalmente o uso de materiais inorgânicos e exigem um aparato experimental sofisticado e dispendioso. O primeiro método que permitiu controlar a arquitetura dos filmes em escala molecular e estendeu as possibilidades de aplicação à classe dos compostos orgânicos foi o de Langmuir-Blodgett (LB) (2, 3), que consiste na obtenção de camadas monomoleculares de substâncias anfifílicas. O uso de equipamentos específicos e extremamente delicados estimulou o desenvolvimento de técnicas de fácil aplicação. A automontagem por adsorção física, ou automontagem através de interações eletrostáticas (ELbL, do inglês *electrostatic layer by layer*), concebida no início da década de 1960 e recuperada há aproximadamente quinze anos,

despontou então como a mais simples, econômica e versátil maneira de produzir filmes finos com espessura controlada e ordenamento molecular (4-7). Qualquer espécie ionizável pode ser imobilizada neste tipo de filme, desde um polímero linear relativamente simples até células. A espessura das camadas imobilizadas através deste método é extremamente pequena, podendo atingir a ordem de 1 nm, o que confere uma maximização das interações entre as diferentes moléculas que compõem o sistema.

Um dos compostos mais promissores no campo da nanociência são as ftalocianinas (Pcs, do inglês *phthalocyanines*), moléculas artificiais altamente conjugadas, cujas características físicas e químicas as tornaram alvo de pesquisas desde sua síntese acidental (8). Suas propriedades ópticas e eletrônicas foram aproveitadas em diversas aplicações e proporcionaram melhora significativa da performance de muitos dispositivos. Além de serem versáteis, as ftalocianinas têm a vantagem adicional de comportar inúmeras modificações em sua estrutura química básica, através da inclusão de grupos químicos ou da formação de adutos. Muitos trabalhos já foram desenvolvidos imobilizando-se ftalocianinas em filmes finos para a detecção de gases (9-11). Entretanto, há poucos relatos de sensoriamento de vapor de água a partir de dispositivos à base de ftalocianinas (12-19). A grande maioria destes artigos descreve sistemas em que o método de deposição das Pcs é a evaporação a vácuo, que é dispendioso e exige equipamentos específicos para a obtenção dos filmes.

O trabalho descrito nesta dissertação teve como objetivo o desenvolvimento de filmes automontados contendo ftalocianina tetrassulfonada de cobalto (CoTsPc, do inglês *cobalt tetrasulfonated phthalocyanine*) imobilizada em conjunto com polímeros lineares e não convencionais, como os dendrímeros. Além da otimização do processo de adsorção, demonstra-se a possibilidade de obter sensores de umidade cujos elementos ativos são filmes automontados com ftalocianinas imobilizadas. Estes filmes foram investigados através de técnicas espectroscópicas e morfológicas que revelaram como os materiais se organizaram neste tipo de arranjo supramolecular e comprovaram o potencial desta aplicação.

Esta dissertação está organizada em seis capítulos com os seguintes conteúdos:

- **capítulo 2**: revisão bibliográfica sobre a técnica de automontagem, ftalocianinas e dendrímeros;
- **capítulo 3**: descrição dos procedimentos experimentais;
- **capítulo 4**: resultados e discussões detalhadas sobre cada tipo de caracterização;
- **capítulo 5**: conclusões;
- **capítulo 6:** sugestões para o aprimoramento de experimentos futuros.

Capítulo 2 Revisão bibliográfica

2.1 Filmes automontados

A expressão automontagem é empregada na área de filmes finos para designar o processo em que a interação entre os constituintes da estrutura é favorável do ponto de vista termodinâmico, dispensando qualquer intervenção, do ponto de vista de energia, para ocorrer. Na década de 1980, Netzer e colaboradores (20, 21) propuseram a fabricação de filmes finos por automontagem em que os materiais estabeleciam ligações covalentes entre si, denominada quimissorção. O método foi bastante explorado nos anos subsequentes, mas apresentava limitações importantes, como a obrigatoriedade de se utilizar compostos com funcionalidades específicas de modo a garantir a adsorção das camadas posteriores do filme. Além disso, a técnica é dependente da alta eficiência das reações químicas que sustentam o sistema; ela deve ser em torno de 100% para não comprometer a formação dos sítios de ancoragem e introduzir defeitos no ordenamento do filme. A partir de 1992, Decher e Lvov et al. (22-25) retomaram um método originalmente sugerido por Iler em 1966 (26): a adsorção física, baseada em interações eletrostáticas. Iler propôs que a idéia fosse aplicada em partículas coloidais, mas Decher estendeu seu uso a qualquer composto ionizável, ampliando de forma inédita as possibilidades de materiais a serem imobilizados em filmes finos. Atualmente esta versão da automontagem é conhecida como ELbL ou simplesmente LbL.

A obtenção de um filme LbL é extremamente simples. O substrato onde o filme será depositado deve ser submetido a um tratamento que o torne eletricamente carregado. Ele é colocado em contato com a solução aniônica, por exemplo, proporcionando a adsorção de uma camada de material através de forças coulombianas. O sistema é lavado com o solvente do polieletrólito negativo para remoção das moléculas fracamente adsorvidas, mais distantes do substrato. Em seguida, o filme é inserido na solução catiônica, para que o polieletrólito positivo seja adsorvido e a primeira bicamada seja completada. Este processo pode ser repetido quantas vezes forem necessárias, e pode ser executado manualmente ou ser automatizado. A figura 1 esquematiza esta sequência.

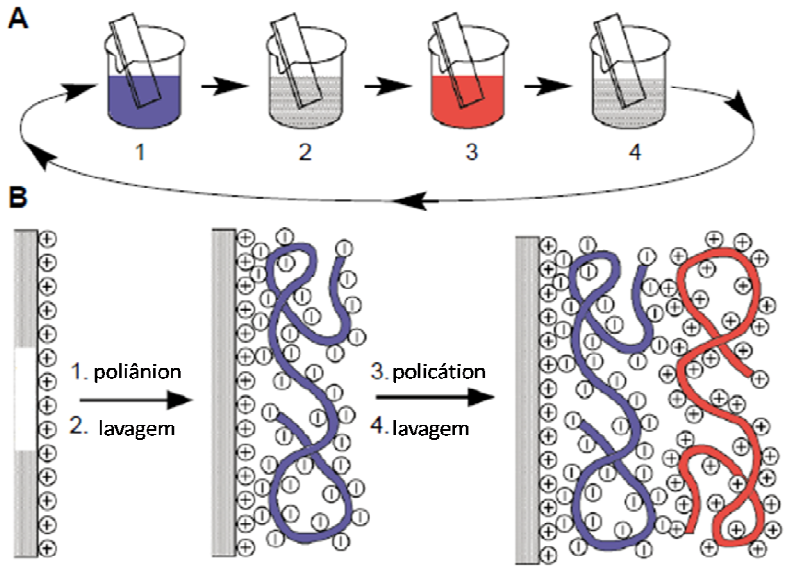


Figura 1 – Etapas para a obtenção de um filme automontado. O substrato é mergulhado alternadamente nas soluções aniônica (1) e catiônica (3), sendo que cada etapa de deposição é seguida por um processo de lavagem (2 e 4). *A* representa o aparato experimental e *B* esquematiza a adsorção molecular (adaptado de 25)

As características estruturais destes filmes foram extensivamente estudadas por inúmeros grupos de pesquisa (25, 27-34). Ao contrário dos filmes LB, que apresentam alto ordenamento molecular, filmes LbL têm caráter mais amorfo. Pequenos defeitos na adsorção não afetam de forma expressiva a aderência da próxima camada, de modo que os efeitos da falha são minimizados conforme novas deposições são realizadas, o que não ocorre no caso da quimissorção. As camadas que compõem os filmes não são necessariamente bem delimitadas, sendo que em algumas estruturas verifica-se interpenetração entre os polieletrólitos.

As principais vantagens da automontagem por adsorção física são o baixo custo e a simplicidade do aparato experimental, a possibilidade de obter filmes sobre substratos de qualquer tamanho ou forma, a variedade de substâncias que podem ser incorporadas aos filmes, a notável estabilidade destas estruturas, devido à força elétrica que as mantém e, sobretudo, o controle de características físicas e químicas determinantes sobre o desempenho dos filmes, como espessura, composição e permeabilidade das espécies envolvidas. Esta regulação é feita através da escolha adequada dos parâmetros relacionados às soluções de polieletrólitos, como pH, força iônica, concentração e tempo de deposição. A desvantagem a ser destacada é o menor grau de organização molecular em relação àquele observado em filmes LB.

Os experimentos desenvolvidos com os mais diferentes tipos de materiais utilizando-se esta técnica ampliaram a gama de interações entre as moléculas imobilizadas e estenderam

o conceito de automontagem. Atualmente, os filmes são classificados em quatro categorias (6, 7), de acordo com o mecanismo principal de sustentação das multicamadas.

A primeira classe de filmes automontados a se expandir na comunidade científica foi aquela baseada em interações entre polieletrólitos altamente carregados. Este tipo de arquitetura corresponde àquela concebida por Decher em seus primeiros trabalhos (22-25). As moléculas formam o filme através de interações eletrostáticas geradas pela concentração de cargas em cada polieletrólito. Estas concentrações são suficientemente altas para que as cadeias dos polieletrólitos depositem-se adotando uma conformação estendida, o que reduz as espessuras a valores da ordem de 1 nm. Filmes obtidos desta forma são bastante estáveis e apresentam camadas homogêneas. Uma importante característica é que a adsorção é autolimitada, ou seja, ela ocorre até que haja um equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas, provocadas pelas camadas já depositadas. A estrutura em forma de camadas foi comprovada para este tipo de filmes através de experimentos de espalhamento de raios X a baixo ângulo e de refletividade de nêutrons (30, 31). O mecanismo de compensação de cargas positivas e negativas é comprovadamente um dos elementos fundamentais na manutenção da estrutura do filme, como mostram as medidas de potencial zeta em filmes de poli(vinil imidazol) (PVI) e poli(ácido acrílico) (PAA) (35). A alteração de grandezas como a força iônica pode permitir algum controle sobre a espessura das camadas do filme, já que um aumento nesse parâmetro pode reduzir a repulsão entre as cargas de um polieletrólito, dando origem a camadas menos compactadas, e consequentemente mais espessas (36).

Diferentemente do que ocorre com filmes automontados produzidos com polieletrólitos altamente carregados, as estruturas contendo polieletrólitos parcialmente carregados tendem a apresentar espessuras maiores, que variam até uma ordem de grandeza em relação ao caso anterior, embora a interação que regula a formação dos filmes ainda seja a eletrostática. Estes polieletrólitos têm valores de pK_a elevados, fato que ocasiona uma ionização apenas parcial das cadeias poliméricas. As regiões que não contêm cargas tendem a adsorver sobre a superfície do filme em forma de *loops*, o que acaba tornando o filme mais espesso. Quando a concentração de cargas é alta, como descrito no item anterior, a conformação exibida pelas moléculas é na forma de *random coils* estendidas. Estudos sistemáticos envolvendo a variação de espessura das bicamadas em função do pH das soluções de polieletrólitos fracos são essenciais caso este seja um parâmetro importante para a aplicação proposta para o filme. Park e colaboradores (37) relataram que a espessura média das camadas de filmes de poli(alilamina hidroclorada) (PAH) e PAA variou de 0,25 a 8 nm a partir de uma alteração mínima do pH das soluções. Zucolotto et al. (38) observaram

variações ainda mais significativas em filmes contendo PAH, com valores de espessura no intervalo de 1 a 24 nm para uma faixa de pH compreendida entre 4 e 10. Shiratori e Rubner (39) também conduziram um estudo com filmes de PAH e PAA e obtiveram espessuras variando de 0,4 a 8 nm por camada numa estreita faixa de pH.

Os filmes cujos constituintes são adsorvidos via interações secundárias podem até ser parcialmente sustentados por força coulombiana, mas esta não é a força motriz para a formação dos filmes. Interações de van der Waals, hidrofóbicas, e ligações de hidrogênio são determinantes na manutenção destas estruturas. Uma diferença marcante em relação aos filmes abordados nos itens anteriores é que as interações secundárias permitem a adsorção não autolimitada (40), ou seja, não existe um limite na quantidade de material adsorvido baseado no número de interações já estabelecidas. O primeiro relato da obtenção de um filme automontado que não era baseado em interações eletrostáticas foi feito por Stockton e Rubner (41); neste caso a interação predominante eram as pontes de hidrogênio. Num trabalho posterior (42), estes mesmos autores relataram a confecção de filmes de polianilina (PANI) com polímeros não iônicos, como poli(vinil pirrolidona) (PVP), poli(vinil álcool) (PVA), poli acrilamida (PAAm) e poli(óxido de etileno) (PEO, do inglês *poly(ethylene oxide)*). A formação dos filmes é possível desde que os polímeros não iônicos apresentem grupos capazes de estabelecer pontes de hidrogênio como os grupos amina e imina da PANI; estas interações foram comprovadas através da espectroscopia de absorção de infravermelho (FTIR, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*).

A forma menos convencional, porém muito eficiente, de obter multicamadas por automontagem é a partir de interações específicas. Este tipo de filme é muito incomum, embora também possa ser classificado como uma variação da automontagem. A união entre as camadas se dá por mecanismos completamente distintos. Um importante exemplo são os filmes construídos a partir da interação entre avidina e poliamina biotinilada (43). As intensas e específicas interações entre avidina e biotina superam e repulsão eletrostática entre os componentes, já que ambos são positivamente carregados. O controle da espessura das camadas foi feito através da variação da geometria da poliamina; quando o composto foi imobilizado na forma de moléculas lineares ou ramificadas, as camadas se apresentavam mais espessas, ao passo que na forma de dendrímero, o composto originou camadas mais delgadas. Shimazaki et al. (44) relataram a obtenção de filmes feitos com os polímeros poli[2-(9-carbazol) etil metacrilato] e poli[2-[(3,5-dinitrobenzoil) oxil] etil metacrilato], cujos grupos laterais atuam, respectivamente, como doadores e receptores de elétrons. Neste caso, a interação que regula a formação do filme é de transferência de carga.

A seguir, são mostrados exemplos de aplicações de filmes automontados na área de dispositivos eletrocrômicos, uma das mais promissoras no ramo de dispositivos eletrônicos nanoestruturados.

2.1.1 Filmes automontados para aplicação em dispositivos eletrônicos

O ramo da eletrônica certamente é um dos mais beneficiados pela arquitetura singular proporcionada pela automontagem, uma vez que uma mínima modificação nos parâmetros de fabricação dos filmes – concentração e força iônica das soluções, tempo de deposição, entre outros – pode alterar drasticamente a morfologia das estruturas depositadas e consequentemente o transporte de portadores de carga em seu interior. O eletrocromismo é um dos fenômenos mais explorados neste campo. Trata-se da mudança de cor de um certo material quando este sofre um processo de oxidação-redução. Esta propriedade, verificada em polímeros e nanopartículas inorgânicas, pode ser aplicada em *displays*, janelas ou tecidos inteligentes e sensores. O primeiro filme LbL eletrocrômico foi produzido por Stepp et al. (45) empregando poliviologênio (PV) como policátion e poli(estireno sulfonado) (PSS, do inglês *poly(styrene sulfonate)*) como poliânion. Experimentos de voltametria demonstraram que havia um alto grau de interpenetração entre as camadas, já que o poliviologênio pode ser oxidado e reduzido mesmo com a presença do PSS, que deveria atuar como um isolante caso o filme se organizasse em camadas muito bem delimitadas.

DeLongchamp e colaboradores (46) relataram o primeiro dispositivo eletrocrômico sólido baseado em um filme automontado, a partir de um colóide de PSS e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e PANI. O PEDOT pode alternar sua estrutura entre um estado oxidado, condutor, de cor clara, e um estado reduzido, isolante e azul quando se aplica uma diferença de potencial. Este sistema gerou um dispositivo com máxima diferença de transmissão (ΔT) de 30% e tempo de transição entre os dois estados de um segundo. Substituindo-se a PANI por poli(hexil viologênio) obteve-se um valor de ΔT de 82,1%, um dois mais elevados já registrados para polímeros eletrocrômicos; os tempos de transição caíram pela metade.

O uso de nanopartículas eletrocrômicas em filmes automontados também tem merecido atenção nos últimos anos. DeLongchamp e Hammond foram os primeiros a descrever a atividade eletrocrômica de nanopartículas negativamente carregadas de

hexacianoferrato férrico, ou *Prussian blue*. Este composto foi imobilizado num filme LbL juntamente com poli(etileno imina) (PEI), fato que resultou em valores de ΔT de 77% e de tempos de transição de cinco segundos (47); a substituição da PEI por PANI fez o tempo de transição cair para 1,5 segundos (48). Este efeito pode ser explicado pelo fato de a PEI ser condutora de íons, enquanto que a PANI é condutora de elétrons, que apresentam menor inércia. Este tipo de filme apresenta a vantagem adicional de poder ser desintegrado, já que o *Prussian blue* se converte em *Prussian brown*, um estado neutro, aplicando-se a diferença de potencial adequada.

2.2 Ftalocianinas

As ftalocianinas (Pcs) são compostos de coordenação macrocíclicos altamente conjugados cujas propriedades físicas e químicas os tornaram alvo de intensa pesquisa nos mais variados campos da ciência. Além da intensa pigmentação, característica que proporcionou sua primeira aplicação como corante, destacam-se as altas estabilidades térmica e química, a não toxicidade, a atividade redox bem definida e a semicondutividade, caráter elétrico predominante nestas moléculas (8, 49). Seu sistema π conjugado, com 18 elétrons, dá origem a bandas de absorção eletrônica nas faixas de 400 nm (banda B, na região ultravioleta) e de 700 nm (banda Q, na região visível). As Pcs são, quando fracamente dopadas, semicondutores do tipo p, com um *gap* de energia de aproximadamente 1,8 eV. Propriedades como estas estimularam a aplicação destes compostos em dispositivos como células de combustível, células fotovoltaicas, transistores orgânicos, diodos emissores de luz orgânicos (OLED's, do inglês *organic light emitting diode*), eletrodos para catálise, sensores de gás, dispositivos eletrocrômicos e de memória óptica (8, 10, 49). No campo da biologia, as ftalocianinas têm sido empregadas como agente fotossensibilizador em terapia fotodinâmica, além de serem amplamente utilizadas em eletroquímica e na fabricação de sensores analíticos (6, 49).

A síntese da ftalocianina ocorreu por acidente em 1907, quando Braun e Tcherniac conduziram um experimento com ftalimida e anidrido acético, que, após reagirem, originavam o-cianobenzamida (50). Esta substância era a ftalocianina, embora seu nome atual só tenha sido usado pela primeira vez em 1933 por Dent e colaboradores (51), cujo grupo de pesquisa foi o primeiro a elucidar parte da composição da molécula, determinando que ela era

constituída por quatro unidades isoindol numa estrutura altamente conjugada. Entre os anos de 1935 e 1940, foram feitos experimentos de difração de raios X neste material e sua estrutura foi desvendada de forma definitiva, como pode ser verificado na figura 2. A região central da molécula, representada em cinza, pode ser ocupada por um par de átomos de hidrogênio ou por setenta tipos de metais, que interagem com o anel através de ligações de coordenação. Quando há uma espécie metálica na região central da molécula, ela passa a ser denominada de metaloftalocianina (MPc).

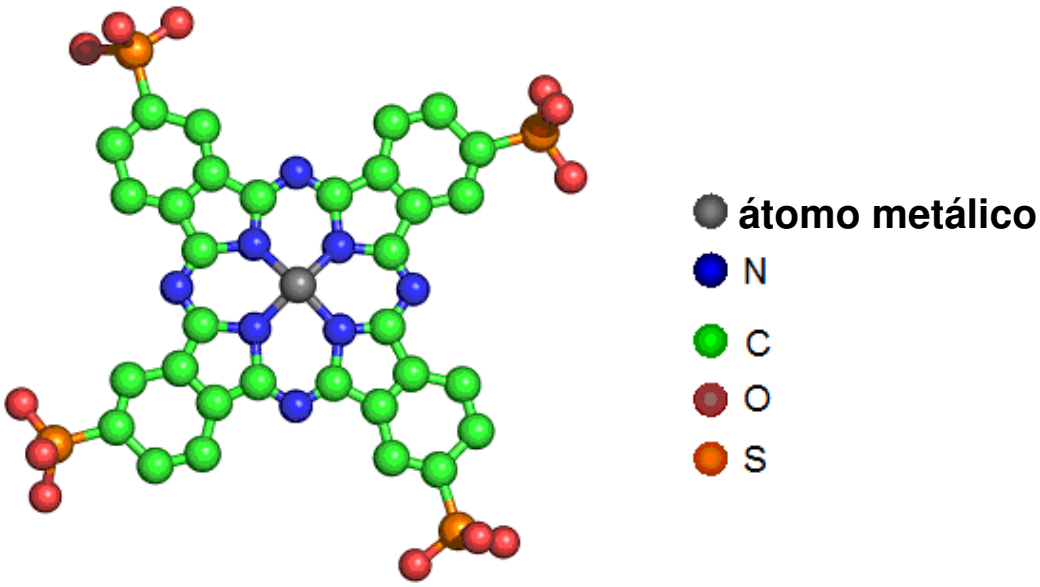


Figura 2 – Estrutura das metaloftalocianinas tetrassulfonadas (adaptado de 52)

A primeira síntese de metaloftalocianina, ou ftalocianina metálica, se deu acidentalmente em 1927, num experimento de de Diesbach e von der Weid, que consistia em aquecer uma mistura de o-dibromobenzeno e cianida de cobre em piridina a 200°C. O produto obtido da reação era a metaloftalocianina de cobre (53). Atualmente, muitos tipos de ftalocianinas metálicas têm sido objeto de estudo, em especial as de níquel (NiPc), cobre (CuPc) e ferro (FePc).

Embora apresentem uma composição química ligeiramente distinta da observada nas ftalocianinas, as metaloftalocianinas herdaram muitas das características do composto original. Trata-se de moléculas que podem ser cristalizadas e sublimadas com facilidade, e que no estágio final de síntese atingem extrema pureza, com uma quantidade de armadilhas variando de 10^{14} a 10^{16} cm^{-3}. Sua degradação por aquecimento começa a temperaturas de 900°C em vácuo e, em caso de atmosfera normal, não se inicia a menos de várias centenas de graus Celsius. Elas podem suportar o contato com ácidos e bases fortes: somente agentes

oxidantes muito poderosos, como dicromato ou sais céricos, podem promover uma reação química e convertê-las em ftalimida ou ácido ftálico. Sua condutividade elétrica, de forma geral, está situada no intervalo de 10^{-14} a 10^{-12} Sm^{-1} – são isolantes quando puras e adquirem natureza semicondutora com dopagem. As MPcs comumente recebem e doam elétrons sem sofrer alterações na sua estrutura básica, o que proporciona atividade redox reversível para muitas delas (54).

Além de serem versáteis isoladamente, as ftalocianinas são moléculas extremamente modificáveis, o que aumenta consideravelmente a gama de aplicações desta categoria de materiais. Inúmeras mudanças na região periférica da estrutura ou na porção central podem ser efetuadas, e como consequência as propriedades eletroquímicas, elétricas e ópticas são radicalmente transformadas. Alguns grupos funcionais periféricos tendem a facilitar a captação de elétrons no anel, como sulfonila, carboxila e radicais contendo flúor. Outros tornam o anel mais propenso a liberar elétrons, como amina, alcóxi e alquila. As quatro subdivisões simétricas da molécula original podem ser estendidas a partir da adição de diferentes grupos, ou o próprio macrociclo pode ser alterado para receber mais ou menos unidades isoindol. Alguns exemplos destas variações são a naftalocianina e a antracocianina na primeira classe (em associação ao naftaleno e ao antraceno, os compostos que são "enxertados" no anel); na figura 3 podem ser vistas as fórmulas estruturais destas duas moléculas e de exemplares das outras duas classes.

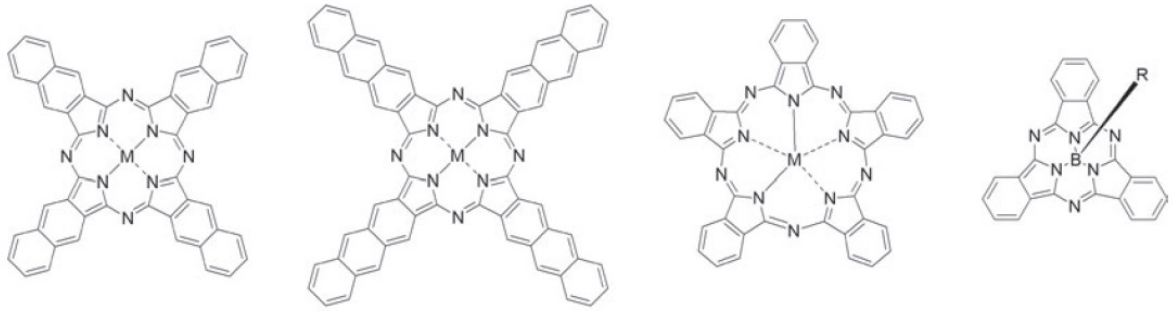


Figura 3 – Fórmulas estruturais de algumas ftalocianinas modificadas. Da esquerda para a direita: naftalocianina, antracocianina, superftalocianina e subftalocianina (55)

Outra forma de modificar este composto é através da inclusão de radicais na composição original do anel. Trata-se de um grupo de moléculas recentemente desenvolvidas, com macrociclos semelhantes ao da Pc. A figura 4 traz dois compostos deste tipo. A tetra(tiadiazol)porfirazina tem potencial para ser usada em terapia fotodinâmica, enquanto que

a fluorantocianina tem bandas de absorção intensa na faixa de 390 a 400 nm e pode ser usada no desenvolvimento de *lasers*. Ambas as espécies foram isoladas em 1998 (56).

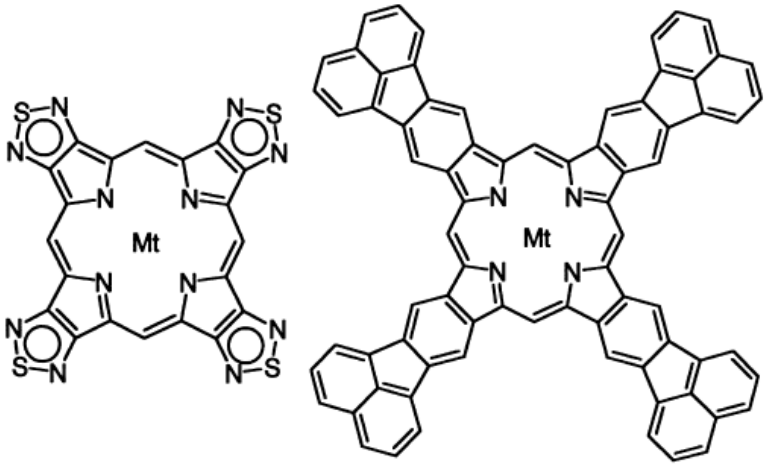


Figura 4 – Duas moléculas macrocíclicas similares à ftalocianina: tetra(tiadiazol)porfirazina (à esquerda) e fluorantocianina (à direita) (56)

A incorporação de Pcs em dendrímeros foi relatada pela primeira vez em 1998, por Kimura e colaboradores (57). Atualmente, a unidade fundamental da Pc pode estar no núcleo ou nas ramificações da molécula polimérica; no primeiro caso, as cadeias que emergem da parte central podem estar ligadas na região periférica do anel ou podem estabelecer interações de coordenação com o átomo metálico.

Há exemplos na literatura de arranjos que combinam as Pcs com outras moléculas independentes, para a otimização de uma determinada função. As Pcs, que têm caráter doador de elétrons, têm sido associadas a fulerenos, uma espécie aceitadora de elétrons, para o uso em células fotovoltaicas (55). Outros arranjos semelhantes já foram relatados, como aqueles feitos com nanotubos de carbono de parede única e perilenodiimida (55). As duas unidades que compõem o conjunto podem estar unidas por interações covalentes ou não, como pontes de hidrogênio.

Não são apenas as muitas vantagens intrínsecas ao macrociclo propriamente dito que fazem das Pcs uma categoria de destaque na ciência dos materiais. A organização supramolecular dos anéis na escala mesoscópica é outro aspecto importante na determinação do comportamento das Pcs, e muitas são as possibilidades de usá-las como nanoblocos. Sabe-se que os anéis apresentam grande tendência a formar agregados, e é comum as Pcs se apresentarem na forma de dímeros, trímeros e oligômeros ainda maiores. O tipo de agrupamento mais encontrado é conhecido como π *stacking* ou empilhamento π, em que dois

ou mais anéis planos ficam superpostos, formando colunas aproximadamente cilíndricas. Esta construção permite a deslocalização dos elétrons ao longo do eixo das colunas devido à superposição dos orbitais π. Os cristais líquidos discóticos são um exemplo muito elegante desta maneira de estruturar os macrociclos. Na periferia da Pc são introduzidos grupos lipofílicos, que favorecem o empilhamento de muitos anéis. Como estas cadeias são isolantes elétricos, o resultado equivale a um fio condutor – a coluna de Pcs – envolto por uma camada hidrocarbônica que isola os portadores de carga (55). Esta geometria é perfeita para diversas aplicações eletrônicas, e pode ser visualizada na figura 5.

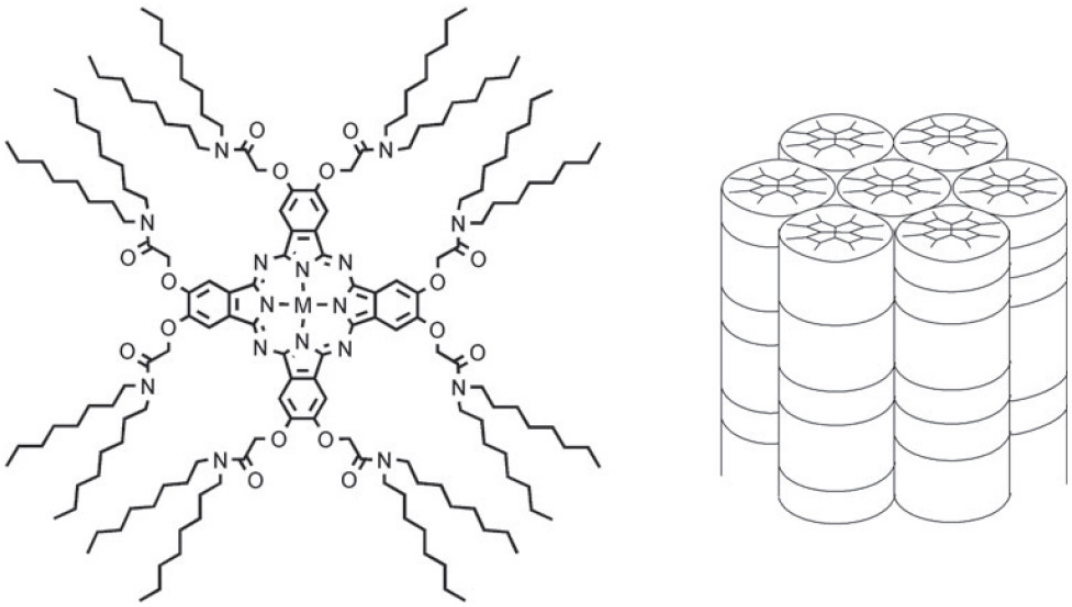


Figura 5 – Estrutura de uma ftalocianina modificada com grupos lipofílicos. À esquerda: fórmula estrutural; à direita: organização supramolecular por empilhamento π (55)

2.2.1 Imobilização de ftalocianinas em filmes finos

As Pcs apresentam baixíssima solubilidade em água. Por isso, as primeiras aplicações envolvendo a imobilização deste composto em filmes finos ocorreram através da obtenção de filmes fabricados a partir de técnicas de deposição a vapor, com os anéis se organizando em estruturas amorfas ou cristalinas. Estes filmes começaram a ser empregados em sensores para a detecção de gases, uma vez que estas pequenas moléculas interagem com o anel da Pc. Desde então, diferentes dispositivos voltados para o sensoriamento de concentrações reduzidas de óxidos de nitrogênio, O_2, O_3, NH_3, vapor de água, Cl_2, Br_2, I_2 e compostos orgânicos voláteis (VOC, do inglês *volatile organic compounds*) têm sido descritos, contendo

diversas variações das Pcs em sua composição (metaloftalocianinas de chumbo, cobre, cobalto e zinco são algumas das espécies usadas com esta finalidade). Um grande número de trabalhos nesta área explora o fato de a resistência elétrica dos filmes se alterar devido à interação entre o macrociclo e os gases. Assim, a maioria das caracterizações destes sensores é feita a partir da construção de FETs (transistores de efeito de campo, do inglês *field effect transistors*) e de sistemas que permitem aferir a resistência ou a capacitância (10, 58).

Ao longo do tempo, outros métodos e outros analitos foram incorporados nos estudos sobre o potencial sensor das Pcs imobilizadas através de métodos de evaporação. Técnicas microgravimétricas, ópticas e eletroquímicas também têm sido usadas para avaliar a concentração de espécies químicas. A microbalança de cristal de quartzo (QCM, do inglês *quartz crystal microbalance*), a ressonância de plasma de superfície (SPR, do inglês *surface plasmon resonance*) e a voltametria cíclica são exemplos de métodos que foram aplicados com sucesso na caracterização destes dispositivos.

As biftalocianinas de terras raras – estruturas diméricas com propriedades elétricas muito distintas das metaloftalocianinas, por serem intrinsecamente muito mais condutoras – já foram amplamente empregadas em filmes finos obtidos por evaporação para o sensoriamento de HCl, Cl_2, H_2S, SO_2, NO_2 e trimetilamina (58).

Um passo posterior no desenvolvimento de filmes finos com Pcs imobilizadas foi a obtenção de estruturas em que os anéis eram depositados direta ou indiretamente sobre os substratos, como eletrodos para medidas eletroquímicas, ou mesmo o estudo da atividade redox deste material em solução. Diversos tipos de eletrodos modificados já foram relatados na literatura, como os de grafite pirolítico comum, grafite pirolítico altamente orientado, de pasta de grafite, de polipirróis eletropolimerizados na presença de MPcs, de fibra de carbono impregnada com Pcs obtidos por impressão, de carbono vítreo e de negro de fumo (54). As Pcs são simplesmente colocadas em contato com os eletrodos, em forma de filme ou de solução, ou são adicionadas durante o processo de fabricação dos eletrodos. A ftalocianina de cobalto (CoPc) merece destaque especial nesta área de aplicação, pois os íons de cobalto que coordenam com o anel de Pc (Co^{+2} e Co^{+3}) são muito reativos e apresentam forte tendência a ser reduzidos ou oxidados. Este tipo de imobilização já mostrou o potencial das ftalocianinas para a detecção de inúmeros analitos, como cisteína, dopamina, tióis, glutationa, coenzima A, penicilamina, ácido oxálico, dinucleotídeo de adenina e dicotinamina, hidrazina, entre outros (54).

Em 1983, o primeiro filme LB contendo Pcs foi descrito num trabalho de Baker e colaboradores (59). Desde então, muitos artigos já foram publicados sobre filmes de Pcs feitos

a partir desta técnica. As substâncias que podem ser detectadas são as mais variadas, como NO_2, CO, SO_2, HCl, Cl_2, NH_3, herbicidas, fumaça gerada por tabaco e óleos de oliva. Como estes filmes têm suas propriedades alteradas com a presença de VOCs na atmosfera, já está em curso o desenvolvimento de um sensor capaz de reconhecer padrões de odor ou de sabor (nariz e língua eletrônicos), que pode ser empregado na indústria alimentícia. Recentemente, Rodriguez-Mendez e de Saja divulgaram a obtenção de um filme LB eletrocrômico de bisftalocianina de praseodímio (60). Variando-se o potencial aplicado de -2V a 2V, a coloração do dispositivo passou de azul a vermelho, com os estados intermediários verde e amarelo. O método LB é especialmente adequado para a fabricação de sensores, uma vez que permite a organização em nível molecular de camadas muito delgadas de material, e a interação entre o elemento ativo do filme e o analito é quase sempre um fenômeno de interface. Porém, ele apresenta a desvantagem de, na maioria dos casos, necessitar de moléculas anfifílicas com solubilidade razoável em solventes orgânicos. Esta limitação fez com que apenas duas classes de Pcs se tornassem úteis neste tipo de nanoestrutura: as bisftalocianinas e as ftalocianinas substituídas (58).

Com a evolução da síntese das ftalocianinas modificadas, tornou-se possível adicionar um grupo sulfônico a cada extremidade da molécula original. Este foi um grande avanço na manipulação em nanoescala deste tipo de composto, porque permitiu sua solubilização em água e posterior imobilização através da técnica de automontagem. Na seção seguinte, são reunidos alguns exemplos de como esta arquitetura peculiar pode modelar as propriedades dos filmes com Pcs e de aplicações na área de sensores.

2.2.2 Imobilização de ftalocianinas em filmes nanoestruturados automontados

Os primeiros trabalhos que relataram a imobilização de metaloftalocianinas em filmes automontados foram conduzidos por Lutt et al. e Li et al. (61-63). A partir do sistema formado por bicamadas de ftalocianina tetrassulfonada de níquel (NiTsPc) e poli(cloreto de dialildimetil amônio) (PDAC, do inglês *poly(diallyl dimethyl ammonium) chloride*), foram feitos estudos ópticos, elétricos e sobre a estrutura e o processo de formação das bicamadas. Neste último caso (61), medidas de refletividade de raios X revelaram que filmes crescidos sobre substrato de vidro apresentam bicamadas com espessura aproximadamente constante, em torno de 1 nm, enquanto que filmes feitos sobre silício tornam-se mais finos ao se

aumentar o número de bicamadas. Nas primeiras deposições, o valor médio de espessura da bicamada foi 2 nm; já para bicamadas mais distantes do substrato este valor decresceu para 0,8 nm. Experimentos de espectroscopia de infravermelho (FTIR) associaram este efeito à posição da molécula de ftalocianina em relação ao substrato: nas primeiras bicamadas, a molécula é imobilizada perpendicularmente ao substrato; nas bicamadas subsequentes, ela assume uma conformação paralela ao substrato. Em outro trabalho (62), medidas de elipsometria mostraram que o índice de refração do sistema PDAC/NiTsPc varia entre 1,6 e 1,8.

Estes filmes foram utilizados em medidas elétricas (63) que demonstraram a possibilidade de controlar a função trabalho de um eletrodo de TiO_2 ou de ITO (do inglês, *indium tin oxide*) através da alternância da última camada depositada. A variação da função trabalho seria de 500 mV ou de 100 mV se a camada mais externa do filme fosse constituída, respectivamente, de PDAC ou NiTsPc.

Diversos estudos têm sido conduzidos com o intuito não somente de produzir dispositivos contendo as metaloftalocianinas, mas também de elucidar como estas moléculas se organizam em estruturas nanométricas e interagem com outras substâncias. Este tipo de investigação é de extrema importância, especialmente para moléculas com alto grau de anisotropia. Doherty III e colaboradores (64), por exemplo, fabricaram filmes automontados com ftalocianina tetrassulfonada de cobre e o corante *alcian blue* – uma ftalocianina de cobre modificada – sobre substratos de grafite pirolítico altamente orientado, e submeteram este sistema às análises por microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Foi concluído que a primeira bicamada é quase suficiente para recobrir o substrato, sendo que na terceira bicamada a superfície já apresenta defeitos que revelam a superfície das camadas anteriormente depositadas. Os polieletrólitos se organizaram de forma estratificada, e os anéis de ftalocianina se orientaram paralelamente ao plano do substrato nas primeiras bicamadas. Para mais bicamadas, os anéis começaram a sofrer algum grau de inclinação, devido à desordem na estrutura do filme, que tende a aumentar conforme este se torna mais espesso.

Li e colaboradores (65) usaram filmes automontados como uma plataforma para a obtenção de estruturas mantidas por ligações covalentes. Primeiramente, foram feitas multicamadas de diazoresina e hexanossulfonato binuclear de ftalocianina de cobalto, que eram unidas por interações eletrostáticas; em seguida, os filmes foram irradiados com luz ultravioleta, que promoveu a formação de ligações covalentes entre os polieletrólitos. Estas novas estruturas foram caracterizadas com espectroscopias UV-vis (ultravioleta-visível) e

FTIR, difração de raios X e eletroquímica, entre outras técnicas. Comprovou-se, assim, a formação de filmes extremamente estáveis e estratificados, com notável atividade eletroquímica.

O primeiro trabalho envolvendo a imobilização de ftalocianina tetrassulfonada de cobalto em filmes automontados foi proposto por Lvov et al. (66). Filmes contendo CoTsPc e PDAC foram fabricados até a quinta bicamada sobre um substrato de ouro, e suas propriedades eletroquímicas foram investigadas. Os experimentos de voltametria cíclica revelaram um processo redox reversível para o par Co^{+2}/Co^{+1} num intervalo de velocidade de 0,1 a 1 Vs^{-1}, mesmo para filmes contendo uma única bicamada. O crescimento dos filmes foi monitorado por microbalança de cristal de quartzo, e foi concluído que as camadas de ambos os polieletrólitos apresentavam aproximadamente 0,6 nm de espessura, o que é compatível com uma inclinação dos anéis de ftalocianina. Os autores observaram que os processos redox são regidos por difusão de cargas, e que o coeficiente de difusão para os íons da solução eletrolítica para filmes com cinco bicamadas era 1.10^{-13} cm^2s^{-1}.

A estrutura básica dos filmes automontados contendo ftalocianinas, que consiste na imobilização alternada desta molécula com um policátion, pode ser minimamente modificada e gerar dispositivos com propriedades drasticamente distintas daquelas observadas nos filmes originais. Um exemplo simples, mas muito significativo desta possibilidade que a automontagem oferece, está presente no trabalho de Alencar e colaboradores (67). Os autores produziram filmes a partir de soluções de ftalocianina tetrassulfonada de níquel e de PAH, na qual se introduziu um precursor de nanopartículas de ouro (AuNP); neste caso, a PAH atuava como polieletrólito para a formação dos filmes e como agente estabilizante para a síntese das nanopartículas. Foram conduzidos experimentos com filmes contendo as nanopartículas (PAH-AuNP/NiTsPc) e filmes que serviram como controle (PAH/NiTsPc). A adição das nanopartículas de ouro provocou um aumento significativo das correntes de oxidação e redução associadas aos processos ($[TsPc]^{-6}/[TsPc]^{-5}$) e Ni^{+2}/Ni^{+3}; os autores atribuíram este efeito ao fato de os sítios redox da ftalocianina estarem mais disponíveis com a presença das nanopartículas. Este sistema também apresentou uma atividade catalítica na oxidação de peróxido de hidrogênio.

A imobilização de ftalocianinas em filmes automontados tem permitido o aprimoramento de dispositivos eletrônicos e ópticos. Locklin e colaboradores (68) fabricaram multicamadas de *alcian blue*, positivamente carregado, e ftalocianina tetrassulfonada de cobre (CuTsPc), negativamente carregada. Filmes com números distintos de bicamadas foram obtidos sobre um dielétrico (óxido de silício). Desta forma, obteve-se um “transistor bipolar”,

devido à presença dos íons com os dois tipos de carga. Verificou-se, por exemplo, que a técnica de automontagem contribuiu para o funcionamento do transistor, entre outras razões, pelo simples fato de introduzir água na camada semicondutora. Sabe-se que aproximadamente 20% da massa de um filme automontado é composto pelo solvente dos polieletrólitos. Quando os filmes nos transistores foram secos sob vácuo durante 24 horas, tanto a atividade tipo p quanto a tipo n cessaram nos dispositivos. Uma nova exposição à umidade ambiente foi capaz de restaurar o comportamento elétrico verificado antes da secagem. Isto pode ser explicado pelo fato de os anéis de ftalocianina se organizarem paralelamente ao substrato, espalhando-se de forma aleatória nos planos de cada camada; em outras palavras, a conformação π *stacking* praticamente inexiste nestes filmes. Se ela de fato fosse comum neste sistema, a atividade elétrica poderia ser observada mesmo em filmes secos. Outra informação importante obtida neste estudo é que a mobilidade dos portadores de carga é maior quando as camadas são depositadas a partir de soluções contendo sais (em comparação ao que se observa com soluções contendo apenas água).

A injeção de portadores de carga pode ser significativamente melhorada com a adição de filmes automontados com ftalocianinas em dispositivos como LEDs, por exemplo. Santos et al. (69) construíram um LED contendo poli[2-metoxi, 5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno] (MEH-PPV) como camada emissiva e eletrodos de ITO e alumínio; entre o eletrodo de ITO e a camada de MEH-PPV foi depositado um filme de PANI e NiTsPc, de espessura variável. A influência deste filme automontado nas características do dispositivo foi estudada por medidas de corrente *versus* tensão e por espectroscopia de impedância. O primeiro método revelou que a presença do filme de PANI/NiTsPc reduziu a voltagem de operação do LED, que se tornou mínima para um filme com cinco bicamadas. A segunda técnica mostrou que a injeção de buracos é facilitada quando o filme é depositado sobre o eletrodo de ITO, reduzindo, consequentemente, a resistência da camada emissiva, já que mais portadores de carga são transportados no volume de MEH-PPV. A inclusão de filmes automontados com ftalocianinas pode ser, então, uma alternativa viável para facilitar a injeção de portadores de carga nas camadas ativas de dispositivos eletrônicos.

Vale a pena ressaltar que a interação que une as camadas de ftalocianina aos policátions em quase todos os filmes automontados é a atração eletrostática entre os grupos sulfônicos presentes nos anéis de Pc e os grupos amina das camadas positivamente carregadas. Entretanto, pelo menos uma nova forma de manter estes dois tipos de polieletrólitos unidos já foi descoberta. Zucolotto e colaboradores (70) relataram a presença de uma interação de complexação entre o átomo de ferro da FeTsPc e os grupos amina não

protonados da PAH que, juntamente com a atração eletrostática mencionada acima, mantinha a estrutura das multicamadas.

Grupos de pesquisa têm se dedicado à fabricação de filmes LbL que atuem como sensores. Fu et al. (71) desenvolveram filmes contendo CoTsPc e diazoresina a partir das etapas convencionais de preparação da técnica de automontagem. Em seguida, a irradiação deste sistema com luz ultravioleta fez com que as camadas se ligassem através de interações covalentes. Estes filmes se mostraram aptos a detectar alguns tipos de ânions, com destaque para o iodeto, que provavelmente estabelece um complexo com o íon de cobalto da Pc. O limite de detecção deste dispositivo foi de $3{,}5.10^{-6}$ M, e ele exibiu reprodutibilidade, estabilidade e tempos reduzidos de resposta. Li e colaboradores (72) relataram um sistema praticamente idêntico usado como sensor de hidrazina.

Neurotransmissores também podem ser quantificados em filmes automontados de MPcs, conforme mostrou Siqueira Junior em dois trabalhos distintos (73, 74). No primeiro, filmes de quitosana e metaloftalocianinas de cobre, ferro e níquel foram caracterizados eletroquimicamente. Observou-se que as multicamadas mais estáveis eram as de NiTsPc, mas apenas as de CuTsPc e FeTsPc tinham a capacidade de distinguir dopamina de ácido ascórbico, um interferente natural. Já no segundo caso, o elemento ativo dos sensores era formado por deposições alternadas de nanotubos de carbono (CNTs, do inglês *carbon nanotubes*) dispersos em poli(amido amina) e NiTsPc. Novamente, foi possível realizar a detecção de dopamina na presença de ácido ascórbico. A adição de CNT aumentou três vezes a magnitude das correntes de oxidação e redução da dopamina.

Imobilizar ftalocianinas tetrassulfonadas não é a única forma de utilizar estes macrociclos em filmes LbL. Pillay e colaboradores (75) propuseram uma arquitetura inédita para a obtenção de sensores eletroquímicos. Os elementos que constituíam os filmes eram CNTs e ftalocianinas de ferro e as multicamadas eram sustentadas por interações eletrostáticas, sobre um substrato de 2-dimetilaminoetanotiol; entretanto, o tratamento dado às Pcs antes de depositá-las neste tipo de filme é inédito. Em vez de adicionar grupos sulfônicos, os autores optaram por sintetizar agregados de nanopartículas de FePc, positivamente carregados, que se uniam aos CNTs funcionalizados com poli(ácido m-aminobenzenosulfônico). Verificou-se que o aumento no número de bicamadas nesta estrutura amplificou a resposta eletroquímica na detecção de peróxido de hidrogênio.

2.3 Dendrímeros

No final da década de 1970, quando a química supramolecular estava começando a emergir como um ramo promissor da ciência dos materiais, uma estrutura polimérica inédita foi criada por Vögtle e colaboradores (78). Tratava-se de uma molécula globular, repleta de ramificações fractais unidas num núcleo. Surgia, assim, uma nova classe de moléculas que, em 1985, recebeu a denominação de dendrímeros por D. A. Tomalia, em referência à palavra grega *dendron*, que significa árvore. A analogia vem do fato de as ramificações das cadeias serem idênticas às encontradas no vegetal. A figura 6 exibe um esquema geral da geometria deste tipo de composto.

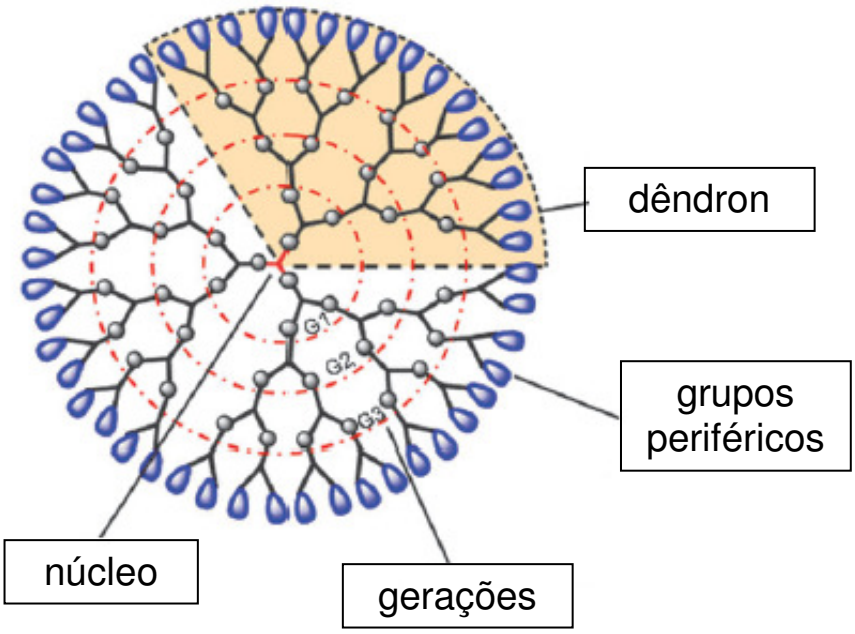


Figura 6 – Esquema de um dendrímero: as cadeias vermelhas simbolizam o núcleo; a região cinza, no interior, corresponde às diferentes gerações; os grupos funcionais expostos na superfície estão representados em azul; a unidade que compõe a molécula esférica, conhecida como dêndron, está destacada em laranja (adaptado de 78)

Todos os dendrímeros apresentam quatro elementos básicos em sua estrutura: i) o núcleo, na parte central, de onde partem todas as cadeias; ii) os dêndrons, as ramificações que se unem diretamente ao núcleo; iii) a região periférica, cujos grupos químicos ficam expostos ao ambiente e são os principais responsáveis pela interação da molécula com o meio; e iv) os espaços compreendidos entre as cadeias poliméricas. Estes últimos podem atuar como hospedeiros de pequenos corpos e contribuem, assim, para a funcionalização destes compostos. Uma característica marcante dos dendrímeros é que cada ramificação reproduz, de

forma duplicada, a cadeia anterior. A morfologia globular pode ser comparada a uma esfera em cuja superfície podem ser acrescentadas camadas idênticas ao material que já existe, mas em quantidade duas vezes maior. Cada uma destas camadas é conhecida como uma geração. Como o número de grupos químicos expostos na superfície, também chamados de grupos funcionais, aumenta em progressão geométrica, é fácil prever uma das principais razões pelas quais estas nanoestruturas se tornaram tão disseminadas nos últimos anos: poucos arranjos moleculares exibem uma densidade de sítios de interação tão elevada quanto a superfície dos dendrímeros.

A própria geometria peculiar já sugere caminhos para a síntese destas substâncias. É possível escolher um núcleo e construir as gerações sobre ele, camada a camada, ou realizar a rota oposta, ou seja, reunir um conjunto de grupos funcionais e montar os dêndrons, e só então introduzir o núcleo para uni-los. Estas estratégias ficaram conhecidas como abordagens divergente e convergente, respectivamente (78). A primeira foi proposta no início dos anos 1980 por Tomalia e Newkome et al. Para que ela seja bem sucedida, é necessário unir as cadeias que constituem a próxima geração e ativar os grupos funcionais da geração anterior, já depositada sobre o núcleo. Isto equivale a controlar as etapas do processo de modo que os grupos funcionais se tornem reativos apenas no exato momento em que novas ramificações são introduzidas. Embora este método pareça bastante acurado e controlado, há nele sérias limitações de ordem prática. Quanto maior é a geração em questão, maior é o número de reações consecutivas que devem ocorrer na superfície de uma única molécula. Além disso, purificar o produto de cada etapa é um grande desafio tecnológico, uma vez que as espécies defeituosas apresentam quase a mesma massa, o mesmo tamanho e as mesmas propriedades que as moléculas perfeitas, especialmente para gerações mais elevadas.

Uma tentativa de solucionar estes problemas surgiu quando Hawker e Fréchet criaram a abordagem convergente; neste caso, a síntese se inicia pela periferia do dendrímero e evolui para as regiões menos ramificadas, até que os dêndrons estejam totalmente formados e possam ser ligados ao núcleo. Esta rota elimina duas desvantagens da síntese divergente: o número de reações simultâneas é menor e a purificação é mais eficaz, já que as espécies presentes antes e depois da formação das cadeias poliméricas são razoavelmente distintas. Entretanto, quando as ramificações se aproximam do núcleo conforme a síntese se desenrola, o impedimento estérico reduz a reatividade das cadeias. As etapas principais dos dois mecanismos são mostradas na figura 7.

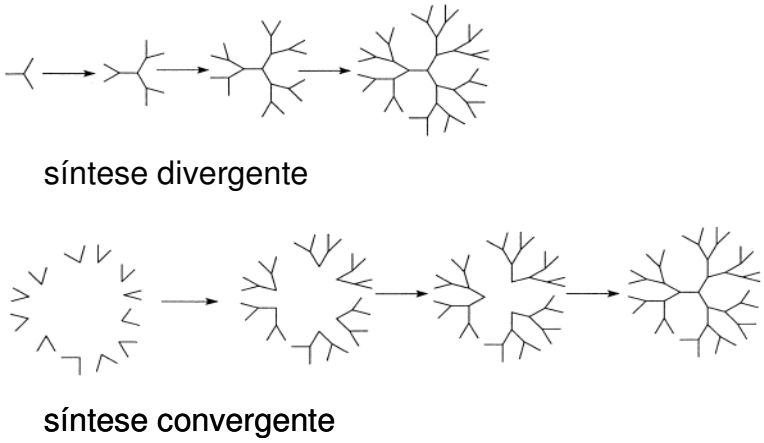


Figura 7 – Representação das abordagens divergente e convergente para a síntese de dendrímeros (adaptado de 79)

Com a disseminação desta classe de materiais nas mais diversas aplicações, outros métodos de produção foram elaborados, com o objetivo de reduzir o tempo de síntese e os custos. Podem ser destacadas as abordagens conhecidas como crescimento duplo e exponencial e aquela baseada na *click chemistry* (77).

Muitas características especiais diferenciam os dendrímeros dos polímeros convencionais, lineares ou ramificados. Sua estrutura é previsível e, se a purificação for realizada de forma correta após a síntese, obtém-se um material com massa molecular uniforme, o que implica propriedades bastante regulares. O formato de cápsula, com uma superfície densa e um interior parcialmente preenchido com um núcleo e cadeias poliméricas, favorece o armazenamento e o transporte de pequenas moléculas ou organismos. O fato de a estrutura ser montada por etapas permite a escolha exata dos componentes, tanto no núcleo quanto nas ramificações - já há relatos de dendrímeros cujas gerações alternam dois tipos de polímeros (77). Esta gama de possibilidades faz com que as interações destes compostos com o meio sejam muito mais controláveis. Por exemplo, pode-se aprisionar uma nanoestrutura nas regiões vazias do interior de um dendrímero e determinar o momento certo de liberá-la para o ambiente através do ajuste do pH e da força iônica deste local e do grau de hidrofobicidade do núcleo, da região periférica e do material a ser transportado.

Várias áreas científicas já se beneficiaram da aplicação dos dendrímeros. Sua geometria exclusiva fez com que Tomalia propusesse o uso destas moléculas como guias ou blocos para a formação de estruturas nanoscópicas ou mesoscópicas com capacidade de auto-organização, cujas interações entre as unidades são regidas por pontes de hidrogênio, interações de van der Waals, hidrofóbicas e eletrostáticas. A partir desta idéia, elas começaram a ser empregadas como modelos para a síntese de micelas e vesículas. A alta

capacidade de funcionalização dos dendrímeros faz deles excelentes agentes para comunicação entre interfaces, especialmente quando eles são imobilizados na forma de filmes nanoestruturados. Este tipo de arranjo supramolecular pode ser aproveitado, entre outras aplicações, em sensores e na produção de membranas e superfícies adesivas. Um exemplo típico foi relatado por Tokuhisa e colaboradores (80). As monocamadas dendríticas atuavam como membranas seletivas: para valores reduzidos de pH, ânions penetravam facilmente no filme, enquanto que cátions eram bloqueados; se o meio se tornasse básico, o comportamento oposto era observado.

O campo da fotônica também tem se beneficiado muito com a versatilidade dos dendrímeros. Uma vez que estas moléculas podem ser montadas passo a passo, surgiu a idéia de construir um dendrímero contendo cromóforos em suas ramificações e um corante no núcleo que fluoresce assim que recebe a energia coletada na periferia do composto por estes grupos funcionais. Os pioneiros neste tipo de *design* foram Gilat e colaboradores (81), ao descreverem a síntese de um dendrímero com os pigmentos coumarina-2 no núcleo e coumarina-343 nas cadeias periféricas. O mesmo princípio pode ser copiado para a obtenção de dendrímeros eletroluminescentes, embora este tipo de arquitetura não seja o único a apresentar esta propriedade. Já foram relatados LEDs formados a partir de dendrímeros conjugados, contendo porfirinas ou antracenos em seu núcleo, misturados a poli(piridina) (82). A imobilização de azobenzenos nestes compostos pode contribuir para a obtenção de moléculas com permeabilidade seletiva, como foi citado anteriormente. Junge et al. (83) adicionaram azobenzenos ao núcleo de um dendrímero de poli(benzil éter) que modificava sua conformação de acordo com o estado do corante: no estado *trans* o dendrímero assumia uma estrutura aberta, que permitia a entrada de moléculas nos espaços entre as ramificações, e no estado *cis* o dendrímero se tornava impermeável.

Certamente, umas das aplicações mais bem sucedidas para os dendrímeros foi o mecanismo batizado de caixa dendrítica. Esta expressão foi disseminada depois que Jansen e Meijer divulgaram a síntese de um dendrímero de poli(propileno imina) (PPI) envolto por uma camada densa, lacrada através de pontes de hidrogênio (84). Desta forma, pequenas moléculas podem ser aprisionadas na pequena esfera e liberadas quando a camada é hidrolisada.

Nenhum campo da tecnologia se beneficiou tanto da ciência dos dendrímeros quanto a área biomédica. Inúmeras aplicações já foram elaboradas, referentes aos mais variados ramos, como transporte e liberação controlada de fármacos, terapia de transferência gênica, transporte entre membranas, obtenção de contrastes para medicina diagnóstica, síntese de

fármacos para quimioterapia, terapia fotodinâmica e terapia de captura de nêutrons por boro, biomimetização e regenereção de tecidos, entre outras (78, 85).

A grande similaridade entre a morfologia desta classe de polímeros e algumas biomoléculas, como o glicogênio, a amilopectina, os proteoglicanos e, em menor grau, as proteínas, impulsionou a criação de micelas e vesículas artificias (86). A seleção correta dos componentes do dendrímero pode resultar num composto muito mais robusto do que os próprios corpúsculos naturais: a integridade destes arranjos sintéticos se mantém mais facilmente quando parâmetros como pH, concentração, força iônica e temperatura do ambiente sofrem pequenas alterações. Os polímeros ideais para a confecção destas nanoestruturas são os anfifílicos, como aqueles à base de poli(amido aminas) (PAMAM), poli(amidas), poli(éteres) e poli(ésteres).

Como consequência deste grande crescimento no número e na variedade de aplicações, o tópico da biocompatibilidade destas substâncias veio à tona. Já que são inúmeras as possibilidades de composição para este tipo de composto, dado que a síntese é toda divida em etapas, é relativamente difícil organizar todas as combinações disponíveis atualmente em classes com base na sua capacidade de interagir com meios biológicos. Entretanto, é possível mencionar algumas tendências gerais observadas no decorrer de alguns estudos. Por exemplo, sabe-se que dendrímeros contendo grupos amina nas ramificações e na periferia tendem a exibir citotoxicidade dependente da concentração e da geração (87). Também é reconhecida a maior influência dos grupos periféricos em relação à do núcleo sobre o material biológico (85). Para reduzir o efeito deletério do contato do dendrímero com células e tecidos, são usadas estruturas de geração elevada, maior do que 4, para que os grupos funcionais sofram impedimento estérico e não tenham tanta reatividade com o meio.

O transporte de fármacos é a mais desenvolvida entre as aplicações dos dendrímeros, dada a geometria sugestiva deste material. Já foram descritos estudos que mostram a viabilidade de administrar fármacos encapsulados em dendrímeros por via transdérmica, oral, ocular e pulmonar. O grande diferencial destas estruturas é que uma única molécula pode desempenhar três papéis muito importantes ao mesmo tempo: transportar o contraste para a obtenção de uma imagem, que fornece informações sobre a localização da cápsula no organismo; reconhecer o tecido alvo e armazenar e liberar o fármaco de forma exata. Esta abordagem permitiria um tratamento com menos efeitos colaterais e menos desperdício de medicamentos. Um exemplo desta multifuncionalidade pode ser conferido no trabalho proposto por Choi et al. (88). Células tumorais expressam em grande quantidade uma proteína que atua como receptor de ácido fólico. No experimento em questão moléculas de PAMAM

foram unidas a este ácido e isotiocianato de fluoresceína como sonda para a localização das células tumorais e agente de contraste, respectivamente. Uma vez nas células, estes dois compostos se ligam a oligonucleotídeos, que foram avaliados *in vitro* posteriormente. O acesso ao material genético através dos dendrímeros pode permitir o desenvolvimento de novos tratamentos altamente localizados e específicos no futuro.

Atualmente, há aproximadamente 100 famílias de dendrímeros sendo comercializadas, mas nenhuma delas foi tão bem caracterizada e disseminada quanto a das poli(amido aminas). Estes dendrímeros foram os primeiros a ser produzidos pela indústria e até hoje respondem pela grande maioria do volume de vendas desta classe de polímeros. O método utilizado para sua síntese é o divergente, e a ramificação máxima atingida em escala industrial corresponde à geração 10. Em geral, as espécies escolhidas como núcleos das PAMAMs são a etilenodiamina, a cistamina e a amônia; as duas primeiras apresentam quatro sítios para a ligação dos dêndrons; já a última tem um sítio a menos. A rota de síntese consiste em repetir duas reações básicas tantas vezes quantas foram necessárias: a alquilação das aminas primárias com metilacrilato (adição de Michael) e a amidação de grupos éster na presença de etilenodiamina para a produção de aminas primárias nas regiões terminais das cadeias (89). Esta sequência iterativa pode ser vista na figura 8.

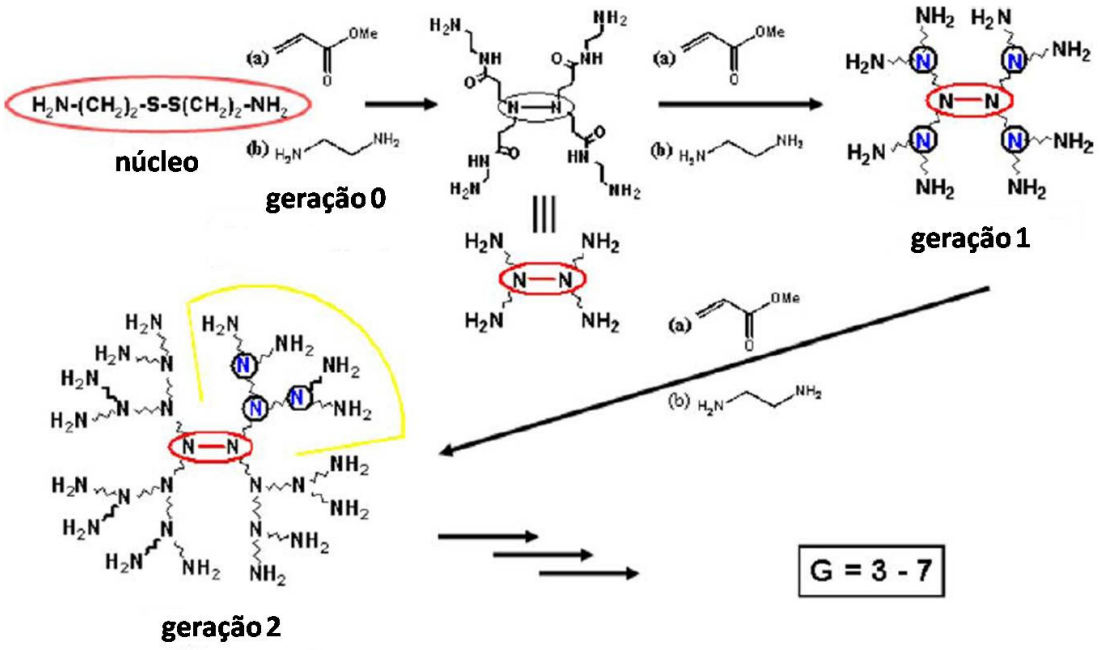


Figura 8 – Representação das duas reações químicas que originam as PAMAMs: *a* simboliza a alquilação com metil acrilato e *b* corresponde à amidação na presença de etilenoimina (adaptado de 90)

2.3.1 Imobilização de dendrímeros em filmes nanoestruturados automontados

Tsukruk et al. foram alguns dos primeiros a relatar a imobilização de dendrímeros em filmes automontados (90). As multicamadas descritas em seu trabalho eram feitas de gerações inteiras de PAMAM (G4, G6 e G10) e gerações truncadas ao meio (G3,5, G5,5 e G9,5); foram feitos três tipos de filme com a estrutura $(A_xB_{x-0,5})_n$, em que A representa o policátion de geração inteira (x), B simboliza o poliânion de geração truncada imediatamente menor (x-0,5) e n é o número de bicamadas do filme. Estas estruturas foram investigadas através de microscopia de varredura e refletividade de raios X, que permitiram elucidar algumas características estruturais dos filmes. Observou-se que a espessura das camadas era menor do que o diâmetro de uma molécula de dendrímero com geometria esférica, idealizada. Ficou claro, então, que estes blocos se apresentam na forma de discóides compactados, achatados na direção perpendicular a do substrato. Os autores atribuíram este fenômeno a uma forte atração entre os grupos periféricos de cargas opostas em camadas adjacentes, interações de van der Waals de curto alcance e forças de capilaridade de longo alcance. Verificou-se também que a espessura variava conforme a geração imobilizada – de 1,8 nm para G4 a 5,6 nm para G10. Este é um exemplo da versatilidade estrutural das moléculas deste material: a presença de regiões vazias em seu interior as transforma em blocos flexíveis para o arranjo supramolecular.

Khopade e Caruso (91) obtiveram filmes de PAMAM e PSS, que foram analisados através de espectroscopia de absorção eletrônica, microbalança de cristal de quartzo, microscopia de força atômica e elipsometria. Estas técnicas revelaram algumas informações sobre as interações entre os polieletrólitos. Foi verificado que o progresso da deposição envolve uma dinâmica de adsorção-desorção do PSS que não chega a comprometer a sustentação da estrutura, pois a quantidade de material que resta sobre o filme é suficiente para promover o crescimento da camada adjacente. Esta cinética de crescimento se revelou fortemente dependente de fatores como a geração da PAMAM, o peso molecular do PSS, as concentrações, forças iônicas e pH das soluções. Os autores também mostraram que o uso de soluções novas em cada etapa de deposição origina filmes mais regulares do que aqueles fabricados com uma única solução de cada polieletrólito. Para o filme PAMAM G4/PSS, a espessura média das bicamadas medida por elipsometria foi de 3,9±0,2 nm, enquanto que as imagens de AFM de um filme de 10 bicamadas mostraram filmes com rugosidade muito reduzida – 0,6±0,1 nm.

Variações do processo original de deposição podem ser propostas, como ocorreu com Johal e colaboradores (92). Eles fabricaram filmes automontados com PPI e o polímero fotoluminescente poli(2,5-metoxi propiloxi fenileno vinileno sulfonado) (MPS-PPV) com camadas feitas por *spin coating*, com rotação de 3000 rpm. De forma geral, foi relatada uma redução da eficiência quântica de fotoluminescência com o aumento do número de camadas, provocada pela absorção da luz pelo próprio material que compõe o filme. A influência da estrutura dendrítica na última camada dos filmes também foi estudada. Para tanto, utilizou-se um filme com uma única bicamada do tipo (PPI/MPS-PPV) como plataforma para a deposição de uma camada extra de dendrímero. Estes filmes com tricamadas exibiram eficiência quântica muito mais elevada do que os primeiros, com bicamadas convencionais. Variando-se a geração, diferentes aumentos foram registrados: 14, 18 e 8 vezes para G3, G4 e G5, respectivamente. Uma possível explicação para este efeito positivo é a maior área de contato entre o MPS-PPV e o dendrímero.

Além de polieletrólitos convencionais, outras nanoestruturas, como as nanopartículas (NPs), podem ser utilizadas na fabricação de filmes automontados contendo dendrímeros. Alguns artigos relatam a imobilização destes dois nanoblocos, formando um compósito orgânico/inorgânico. Crespo-Biel e colaboradores (93) obtiveram um filme automontado de PPI G5 com adamantila na região superficial e nanopartículas de ouro cobertas com β-ciclodextrina (CDAuNPs) sobre uma monocamada de β-ciclodextrina. A composição das camadas foi elaborada desta forma pelo fato de a interação não covalente adamantila-ciclodextrina ser muito específica e intensa – a região esférica do grupo adamantila fica presa à cavidade da β-ciclodextrina. Experimentos de SPR envolvendo soluções com concentrações 10 vezes maiores de ambos os polieletrólitos mostraram que a quantidade de material adsorvido foi apenas 1,5 vezes maior, uma evidência de que a interação que sustenta a multicamada é mesmo a associação adamantila-ciclodextrina.

Uma outra forma de empregar a automontagem na imobilização destas duas nanoestruturas é a construção de cápsulas dendríticas que armazenam NPs, as chamadas DENs (do inglês, *dendrimer-encapsulated nanoparticles*). Basicamente, elas são obtidas complexando-se íons metálicos com dendrímeros e reduzindo-se este conjunto, que se torna zerovalente. Wu et al. (94) relataram um exemplo típico deste procedimento, envolvendo PAMAM e nanopartículas de ouro. Primeiramente, as cadeias ramificadas da PAMAM foram sintetizadas sobre um núcleo de sílica, cuja função era apenas servir como molde para a formação da esfera; as ramificações atingiram a quarta geração. Em seguida, foram

preparadas as nanopartículas, a partir de uma solução de ácido cloroáurico ($HAuCl_4$) contendo íons Au(III). Esta solução foi misturada aos núcleos de sílica modificados com PAMAM, sendo que após 24 horas de agitação em ambiente escuro houve complexação dos íons metálicos com os grupos amina ou amida do dendrímero. Por fim, os íons foram reduzidos adicionando-se uma solução 0,1M de boroidreto de sódio ($NaBH_4$) em 0,3M de hidróxido de sódio (NaOH) às cápsulas. As nanopartículas neutras ficaram localizadas na parte mais externa das ramificações poliméricas. Terminada a etapa de construção da cápsula, foi realizada a deposição de multicamadas de PAH e PSS na região periférica da esfera. A adsorção destes polieletrólitos foi feita agitando-se suas soluções com as DENs, até que a sexta bicamada estivesse aderida. Só então os núcleos de sílica foram retirados a partir da adição de ácido fluorídrico (HF), dando origem a estruturas ocas. A sequência de eventos que leva à construção das cápsulas está esquematizada na figura 9. Estas estruturas únicas atuaram como agentes catalisadores da redução de 4-nitrofenol para 4-aminofenol, sendo o agente redutor o boroidreto de sódio. Como vantagem adicional, verificou-se que estas DENs são reutilizáveis.

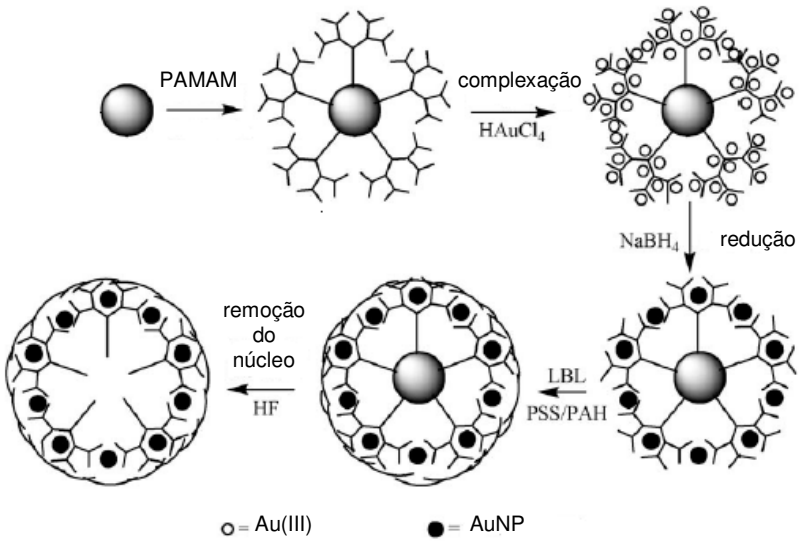


Figura 9 – Esquema da síntese de uma cápsula formada por dendrímero e nanopartícula (DEN); neste exemplo, foram usadas PAMAM e AuNP (modificado de 94)

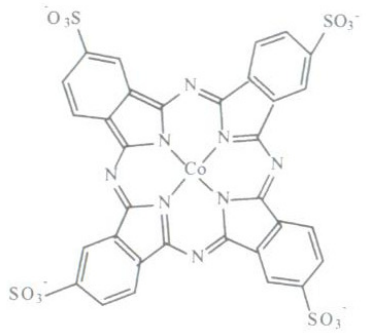
Um último exemplo da versatilidade que a automontagem proporciona na fabricação de filmes com dendrímeros pode ser conferido no trabalho descrito por Blasini e colaboradores (95). Neste caso, as multicamadas compostas por PAMAM funcionalizada com terpiridina e íons cobalto eram unidas através de complexos metálicos. Trata-se de uma alternativa para a confecção destes filmes, o que aumenta ainda mais as possibilidades de

arquitetura e funcionalização destes sistemas. Estudos de eletroquímica e refletividade e fluorescência de raios X revelaram algumas características sobre a organização estrutural destes polieletrólitos. As medidas mostraram a formação de camadas bem definidas, com dendrímeros bastante comprimidos na direção perpendicular à do substrato. Quanto maior a geração envolvida, menor era a espessura da camada polimérica, e consequentemente mais achatadas as moléculas estavam. Novamente, este efeito foi associado a fortes interações entre as espécies de cargas opostas em camadas adjacentes, interações de van der Waals de curto alcance e forças de capilaridade de longo alcance. A formação do complexo metálico, que une dois grupos terpiridina e um íon Co^{+2}, facilita a sustentação do filme; nem todas as ramificações poliméricas estão ligadas aos íons, devido ao impedimento estérico e à repulsão eletrostática, mas o número de complexos formados é suficiente para contribuir com a deformação da geometria esférica dos dendrímeros.

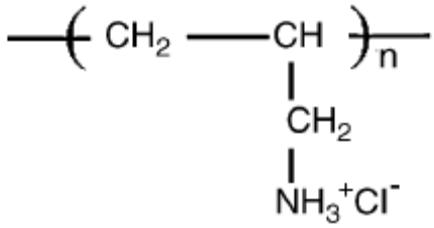
Capítulo 3 Materiais e métodos experimentais

3.1 Materiais

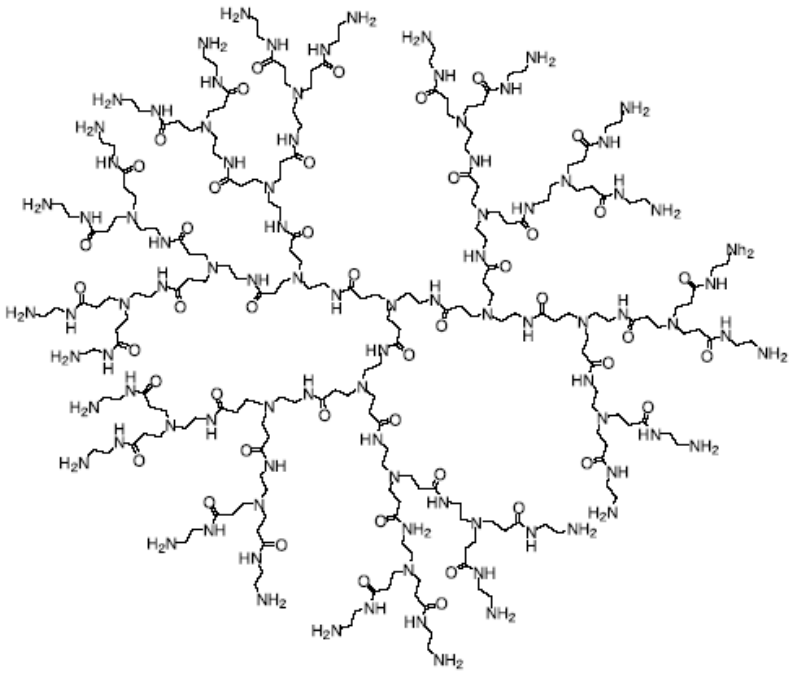
Foram usados três compostos na obtenção dos filmes automontados deste estudo: a ftalocianina tetrassulfonada de cobalto (CoTsPc), empregada como poliânion, poli(alilamina hidroclorada) (PAH), e o dendrímero poli(amido amina) geração 4 (PAMAM G4), ambos com caráter catiônico. As estruturas destas moléculas podem ser conferidas na figura 10.



(a)



(b)



(c)

Figura 10 – Fórmulas estruturais da (a) ftalocianina tetrassulfonada de cobalto (96), (b) poli(alilamina hidroclorada) (97) e (c) poli(amido amina) geração 4 (adaptado de 98)

A ftalocianina tetrassulfonada de cobalto foi sintetizada pelo grupo da professora Wania da Conceição Moreira, do Departamento de Química da UFSCar, conforme o método elaborado por Weber e Busch (99). A síntese consiste basicamente numa mistura de ácido sulfoftálico-trissódico, cloreto de amônio, uréia, heptamolibdato de amônio e sulfato de cobalto dissolvida em nitrobenzeno. Após aquecimento a 190ºC sob agitação por 6 horas, o precipitado é lavado e purificado.

PAH e PAMAM foram adquiridas da Aldrich Co. e usadas sem modificações. Suas massas moleculares são, respectivamente, 15000 e 14214,17 Da. O núcleo usado para a síntese da PAMAM foi a etilenodiamina.

3.2 Procedimentos experimentais

Os filmes automontados estudados tiveram como poliânion a CoTsPc, enquanto que os policátions foram PAH ou PAMAM G4. As multicamadas foram obtidas manualmente, com número variável de bicamadas, dependendo do tipo de caracterização. Os filmes foram depositados a partir de soluções aquosas com pH 8 e concentração 1 gL^{-1}, exceto a solução de CoTsPc usada para preparar os filmes empregados na caracterização elétrica, cuja concentração foi 0,25 gL^{-1}. O tempo de deposição para todos os eletrólitos foi de 5 minutos.

3.2.1 Espectroscopia de absorção no UV-vis

Medidas de espectroscopia de absorção na região UV-vis foram utilizadas para monitorar a etapa de crescimento dos filmes assim como as soluções empregadas. Foram estudados filmes com até 20 bicamadas de PAH/CoTsPc e PAMAM/CoTsPc, sendo que as medidas foram realizadas a cada duas bicamadas. Foi monitorada a banda Q da metaloftalocianina, com o intuito de avaliar a quantidade de material depositado. Os filmes foram feitos sobre substratos de vidro BK7 limpos através do método RCA (100). O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Hitachi U-2001.

3.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho

As medidas de FTIR foram realizadas nos modos reflexão e transmissão, obtendo-se espectros para filmes *cast* e automontados para cada um dos casos. A comparação dos resultados destas duas técnicas de deposição teve como objetivo detectar interações entre os polieletrólitos, registradas nos deslocamentos das bandas em relação aos espectros dos materiais puros. As lâminas de silício usadas no modo transmissão foram limpas em ultrassom durante dez minutos em uma solução 2% KOH + 10% água + etanol e enxaguadas em água Milli-Q. Os substratos empregados no modo reflexão foram metalizados com uma camada de 100 nm de ouro depositada sobre 30 nm de cromo. As lâminas foram tratadas apenas com imersão em álcool isopropílico. Para cada modo, foram feitos filmes *cast* e automontados com 35 bicamadas. As medidas foram realizadas num espectrômetro Nicolet 470 Nexus e foram precedidas por um fluxo de nitrogênio para descontaminação da atmosfera.

3.2.3 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram feitas num espectrógrafo micro Raman Renishaw pertencente ao laboratório do Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino, do Departamento de Física, Química e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Unesp, em Presidente Prudente. O sistema possui também um microscópio Leica com um estágio XYZ cuja finalidade é determinar a região de incidência do feixe de laser – neste caso, foi utilizado um laser de 633 nm. As resoluções espacial e espectral do equipamento são de 1 μm^2 e 3 cm^{-1}, respectivamente. Para estas análises foram produzidos filmes automontados de uma e 10 bicamadas formadas sobre substratos de vidro BK7, previamente limpos pelo método RCA.

3.2.4 Microscopia de força atômica

As imagens obtidas por AFM foram coletadas de filmes com uma, cinco e 10 bicamadas depositadas sobre substratos de vidro BK7 submetidos ao mesmo tratamento

utilizado nas lâminas de silício. As imagens foram coletadas pelo modo *tapping* de operação de um equipamento SPM Multimode – Nanoscope III e analisadas com o *software* Nanoscope III, ambos da Digital Instruments. A partir do registro da morfologia dos filmes foi possível calcular, com este *software*, a rugosidade média das superfícies.

3.2.5 Medidas de ressonância de plasma de superfície

Para as medidas de SPR, foi utilizado um equipamento do tipo SensiQ Discovery, da Nomadics, Inc. O experimento consiste em produzir um fluxo com as soluções de polieletrólitos sobre o sensor de ouro, simulando o procedimento para fabricação de filmes automontados. Foram obtidos filmes de quatro bicamadas dos tipos PAH/CoTsPc e PAMAM/CoTsPc. Estas estruturas foram usadas na obtenção das espessuras das camadas e na análise de cinética de crescimento.

3.2.6 Medidas elétricas

Medidas elétricas DC, foram realizadas utilizando-se eletrodos interdigitados compostos por trilhas de ouro de 20 micrômetros de largura e 100 nm de espessura depositadas sobre lâminas de vidro. Sobre esses eletrodos foram depositados filmes com 15 bicamadas dos tipos PAH/CoTsPc e PAMAM/CoTsPc, armazenados em atmosfera ambiente. Estes eletrodos modificados foram introduzidos numa câmara de vidro onde se ajustava o valor da umidade relativa (UR); sua magnitude era elevada introduzindo-se um recipiente com 1200 mL de água na câmara, o que proporcionou valores de UR de aproximadamente 80%. A atmosfera da câmara foi submetida então a um fluxo de nitrogênio que retirava gradualmente as moléculas de água do ambiente. Os valores mínimos de UR ficaram em torno de 30%. A corrente nos eletrodos foi registrada simultaneamente à queda de umidade, a partir da aplicação de uma diferença de potencial de 4 V por uma fonte Keithley 2612A. Os valores de umidade e temperatura no interior da câmara foram registrados com um sensor Sensirion SHT75. A figura 11 mostra o aparato experimental envolvido na aquisição dos dados

elétricos: a câmara com atmosfera controlada, onde se colocavam a cuba de água, o filme automontado e o sensor de referência e a fonte de tensão.

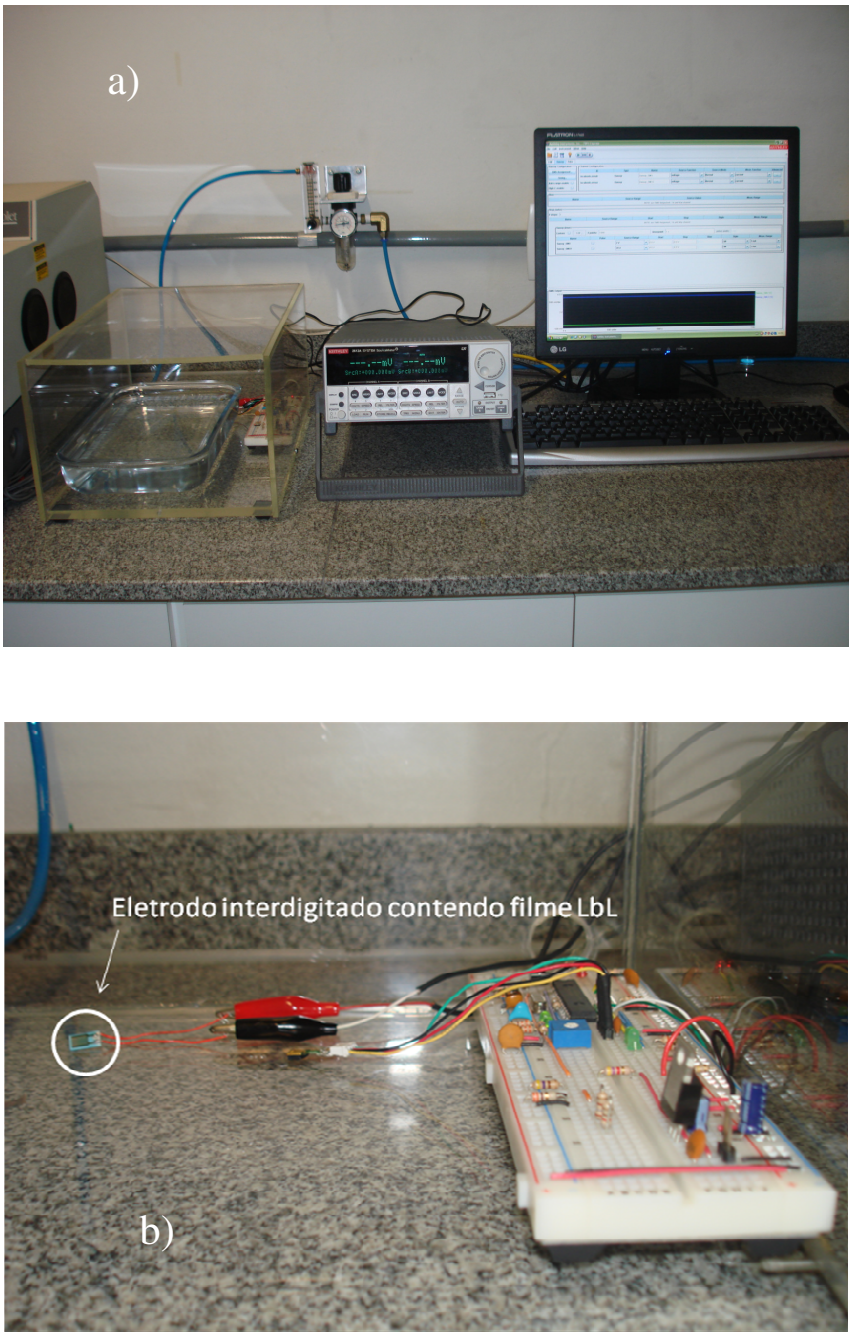


Figura 11 – Equipamentos utilizados nas medidas elétricas. Em (a) observam-se a câmara com o recipiente contendo água, a fonte e o programa utilizado para coletar os dados; em (b), mostram-se o eletrodo modificado (em azul) e o sensor comercial que monitorou a umidade na câmara

Capítulo 4 Resultados e discussão

4. 1 Espectroscopia de absorção no UV-vis

A figura 12 mostra o espectro de absorção da solução de CoTsPc, em que pode ser vista a banda Q, na região de 600 a 750 nm (101). Dois picos de absorção de intensidade semelhante são observados em 625 nm e 665 nm, correspondendo, respectivamente, às espécies diméricas e monoméricas. Este resultado mostra que estas espécies estão presentes na solução em concentrações muito próximas.

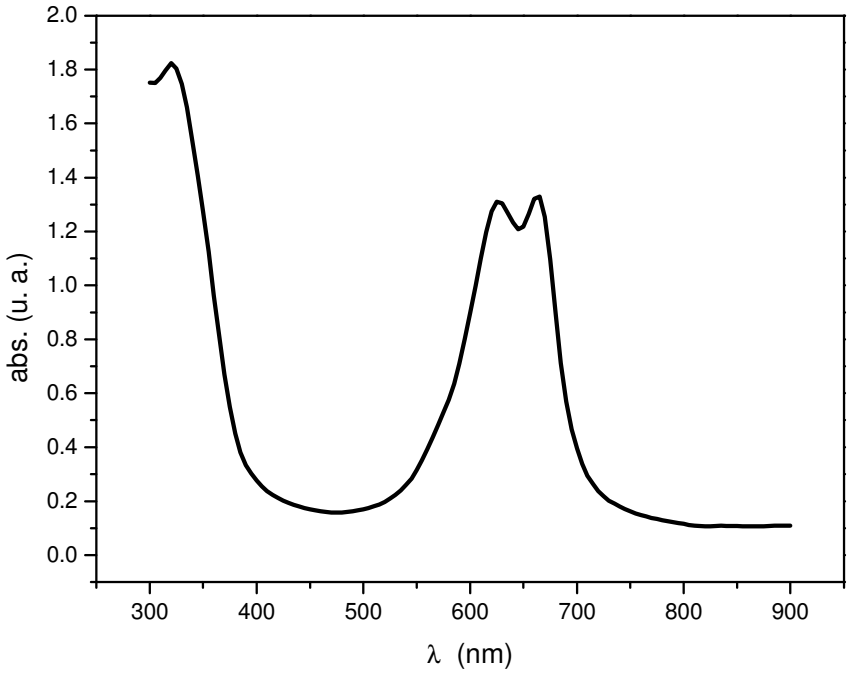
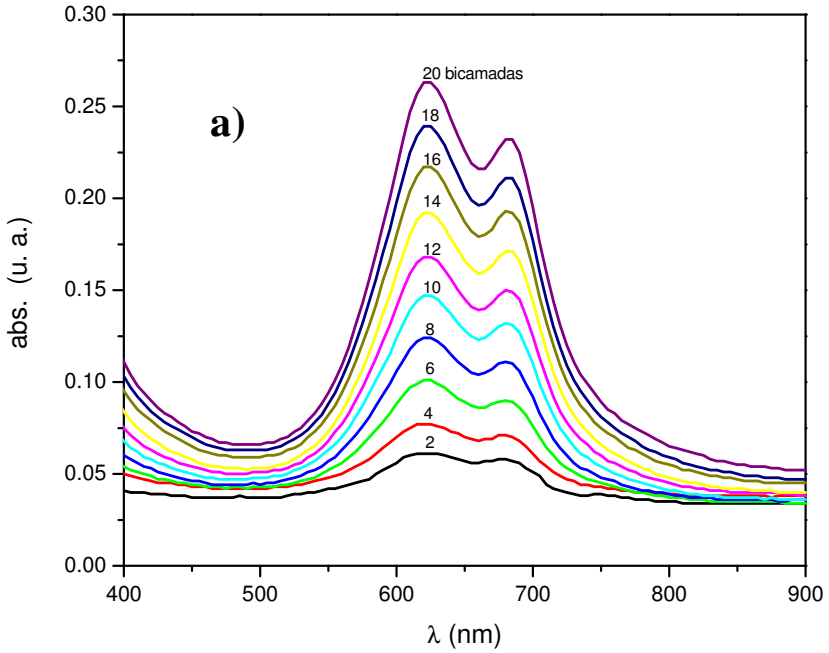


Figura 12 – Espectro de absorção na região UV-vis da solução de CoTsPc

Na figura 13 são mostrados os espectros de absorção dos filmes PAH/CoTsPc e PAMAM/CoTsPc para várias bicamadas. A figura 14 exibe a máxima absorção de cada filme em função do número de bicamadas. Verifica-se um deslocamento dos picos das espécies monoméricas em relação aos observados para a solução, enquanto que para as espécies diméricas, os picos não sofrem alteração. Em ambos os filmes, o pico associado aos

monômeros foi deslocado para 685 nm. Nota-se, ainda, que no primeiro filme há o predomínio de espécies diméricas, enquanto que no segundo as espécies monoméricas estão presentes em maior concentração. Estes deslocamentos são uma evidência da interação da metaloftalocianina com cada um dos policátions ou de um ordenamento específico promovido pela deposição por automontagem. A quantidade de metaloftalocianina adsorvida em cada bicamada é constante, o que é ilustrado pela linearidade das curvas na figura 14. Estas observações são compatíveis com trabalhos anteriores desenvolvidos no nosso grupo com outras ftalocianinas metálicas (70, 73).

Estes resultados podem estar associados a uma característica estrutural importante das ftalocianinas, a formação de dímeros sustentados por uma ligação de coordenação envolvendo a molécula de O_2 e o átomo central metálico (8). Esta configuração é uma das principais causas da presença de dímeros em soluções de Pc e é observada em diferentes metaloftalocianinas, como a de ferro e a de cobalto.



continua

continuação

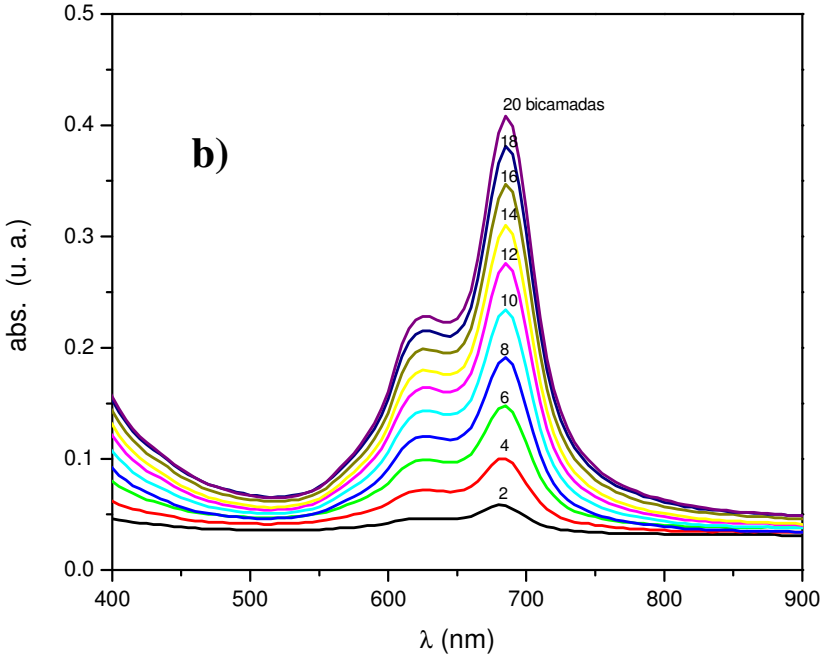


Figura 13 – Espectros de absorção referentes ao crescimento dos filmes (a) PAH/CoTsPc e (b) PAMAM/CoTsPc

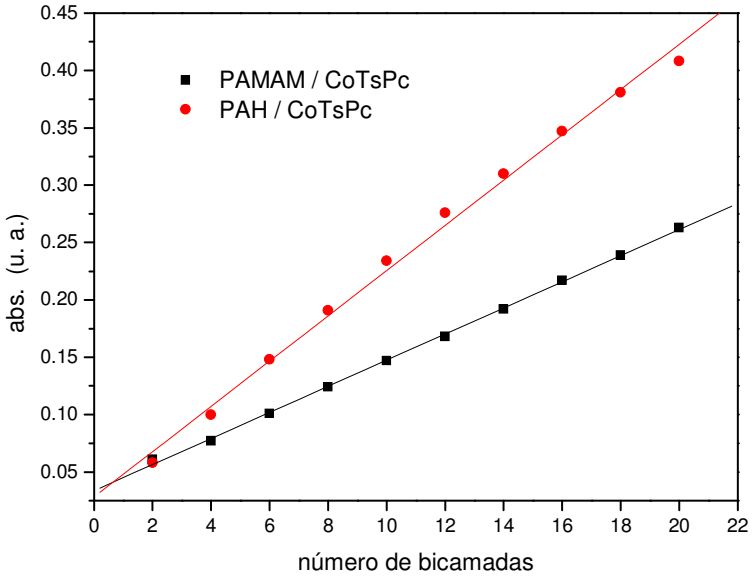


Figura 14 – Absorção máxima em função do número de bicamadas para os sistemas contendo PAH e PAMAM

4.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Nas análises de espectroscopia de absorção no infravermelho, os gráficos foram organizados de modo que o efeito da arquitetura dos filmes automontados fosse comparado ao material puro, depositado na forma de filme *cast*. As figuras 15a e 15b ilustram os espectros obtidos no modo transmissão para os filmes PAH/CoTsPc e PAMAM/CoTsPc, respectivamente.

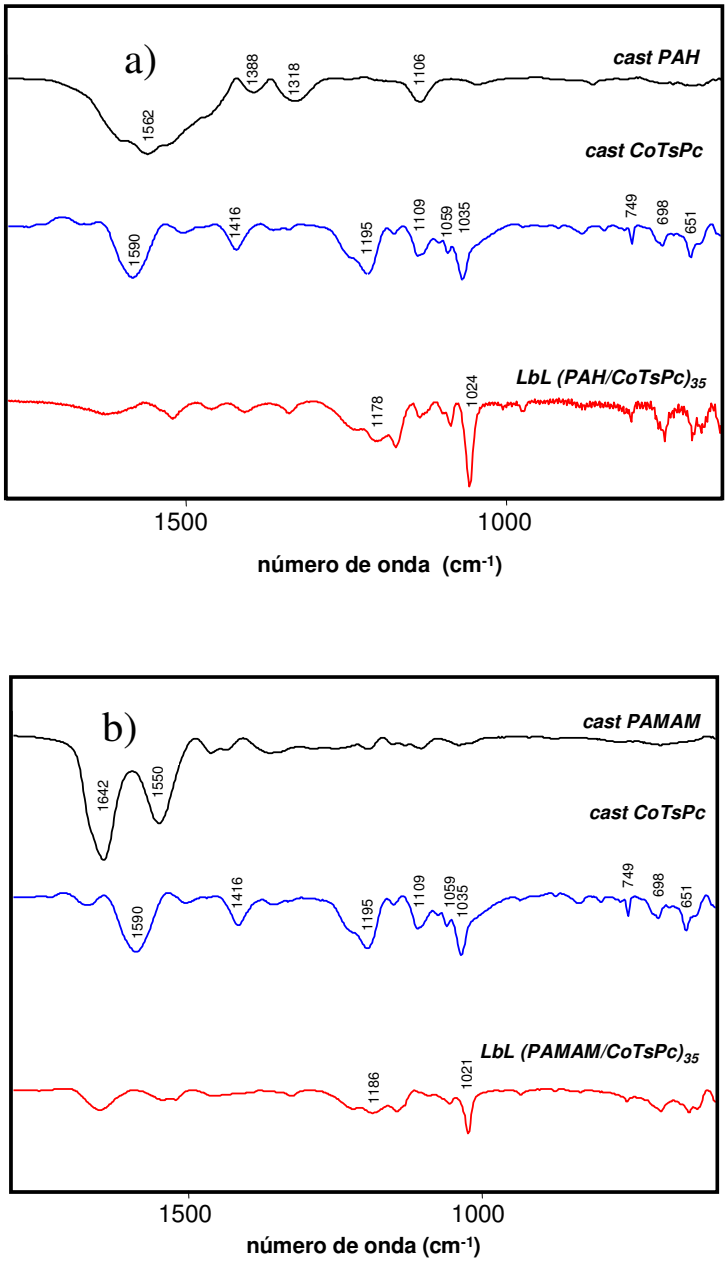


Figura 15 – Espectros em modo transmissão para os sistemas (a) PAH/CoTsPc e (b) PAMAM/CoTsPc

Observa-se na figura 15 que a banda referente ao estiramento SO^-_3 localizada em 1035 cm^{-1} no modo transmissão nas medidas do filme *cast* de CoTsPc sofreu um deslocamento significativo nos espectros dos filmes automontados: 1024 cm^{-1} para o filme contendo PAH e 1021 cm^{-1} para o filme contendo PAMAM. Este deslocamento para comprimentos de onda maiores evidencia a interação dos grupos sulfônicos SO^-_3 da metaloftalocianina com grupos amina protonados NH^+_3 da PAH e da PAMAM. Este resultado corrobora o que já havia sido observado em trabalhos anteriores (70, 73). Tal interação é promovida pela arquitetura originada pelo método LbL, que promove um contato íntimo entre os polieletrólitos, muitas vezes com interpenetração entre as camadas.

A figura 16 ilustra os espectros dos sistemas contendo PAH obtidos no modo reflexão. O crescimento do filme PAMAM/CoTsPc não foi verificado sobre ouro, impossibilitando o estudo no modo reflexão.

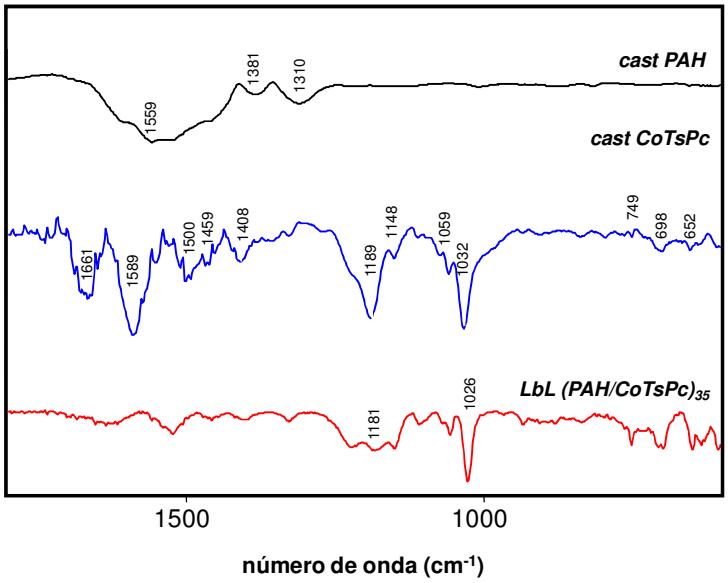


Figura 16 – Espectros em modo reflexão para o sistema PAH/CoTsPc

Os espectros obtidos por reflexão são similares aos obtidos por transmissão. Um ponto a ressaltar é que novamente observa-se o deslocamento das bandas de estiramento SO^-_3 de 1032 cm^{-1} para 1026 cm^{-1} comparando-se os filmes *cast* e LbL, evidenciando a formação de pontes entre os grupos SO^-_3 do poliânion e NH^+_3 do policátion, como descrito acima.

Outra informação importante que pode ser obtida a partir da análise dos espectros de infravermelho é a orientação das moléculas de ftalocianina sobre o substrato. As bandas em

700 e 750 cm^{-1} são associadas à deformação angular C-H perpendicular ao plano da molécula, enquanto que as bandas em 1100 e 1150 cm^{-1} são referentes à deformação angular C-H paralela ao plano. No modo transmissão, o vetor campo elétrico resultante do feixe incidente é paralelo ao plano da amostra (plano do substrato), ao passo que no modo reflexão, o campo resultante é perpendicular a este plano. Dessa maneira, analisando os espectros acima, pode-se observar que as moléculas de Pc não estão todas orientadas numa mesma direção, mas uma orientação preferencial pode ser inferida, já que a banda em 1148 cm^{-1} é mais intensa no modo transmissão e a banda em 750 cm^{-1} é mais intensa no modo reflexão. Através destas informações, fica claro que há uma grande quantidade de moléculas Pc inclinadas, porém mais próximas do plano paralelo ao substrato do que daquele perpendicular à amostra. As bandas analisadas podem ser verificadas na figura 17.

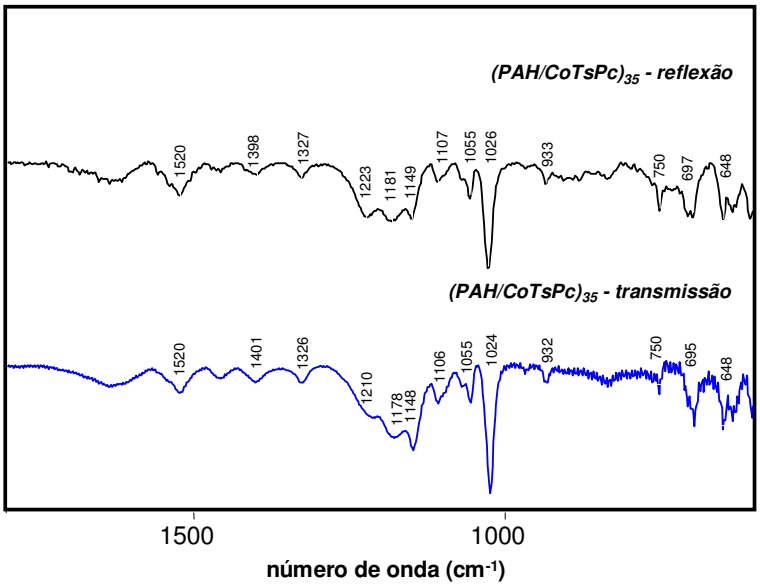


Figura 17 – Espectros dos filmes PAH/CoTsPc nos modos reflexão e transmissão

As tabelas 1 e 2 trazem as atribuições das principais bandas observadas nas análises de FTIR, e seus grupos vibracionais correspondentes. As bandas relativas aos filmes *cast* foram observadas no modo transmissão.

Tabela 1 – Atribuição das principais bandas de FTIR, em cm^{-1}, referentes aos filmes *cast* e automontados de PAH e CoTsPc nos modos transmissão e reflexão

Atribuição	PAH cast	CoTsPc cast	PAH/CoTsPc transmissão	PAH/CoTsPc reflexão
Vibração macrociclo		600	600	608
Vibração macrociclo		638	636	636
Vibração macrociclo		652	652	652
Vibração macrociclo		702	698	700
Vibração macrociclo		752	754	754
Respiração anel Pc		766	766	
Vibração macrociclo		800		
Vibração macrociclo		836	836	836
Co - Pc		934	934	934
Estiramento SO_3		1036	1026	1026
Estiramento SO_3		1062	1058	1058
Estiramento SO_3		1076	1072	1072
Deformação angular C-H		1112	1109	1110
Deformação angular C-H		1153	1149	1151
Estiramento SO_3		1197	1181	1183
Deformação angular C-H	1318			
Estiramento pirrol		1329	1329	1329
Deformação angular C-H	1387			
Estiramento isoindol		1417	1403	1403
Deformação angular C-H	1467			
Estiramento isoindol		1469	1459	1459
C=C, C=N Estiramento pirrol		1507	1523	1523
Deformação angular N-H	1527			
Deformação angular N-H	1564			
Deformação angular N-H		1593		
Estiramento benzeno			1633	1633
Estiramento benzeno	1611			
Estiramento benzeno		1671		
Co – ligante axial		1734		

Tabela 2 – Atribuição das principais bandas de FTIR, em cm^{-1}, referentes aos filmes *cast* e automontados de PAMAM e CoTsPc no modo transmissão

Atribuição	PAMAM cast	CoTsPc cast	PAMAM/CoTsPc transmissão
Vibração macrociclo		600	598
Vibração macrociclo		638	634
Vibração macrociclo		652	648
Vibração macrociclo		702	699
Vibração macrociclo		752	754
Respiração anel Pc		766	
Vibração macrociclo		800	
Vibração macrociclo		836	836
Co – Pc		934	936
Estiramento SO_3		1036	1024
Estiramento SO_3		1062	1058
Estiramento SO_3		1076	1093
Deformação angular C-H		1112	1111
Deformação angular C-H		1153	1147
Estiramento SO_3		1197	1187
Estiramento pirrol		1329	1325
Estiramento isoindol		1417	
Estiramento isoindol		1469	1459
C=C, C=N Estiramento pirrol		1507	1523
C=C, C=N Estiramento pirrol			1545
Deformação angular N-H	1551		
Deformação angular N-H		1593	
C=O de amidas	1648		
Estiramento benzeno			1652
Estiramento benzeno		1671	
Co – ligante axial		1734	

4.3 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman são mostradas nas figuras 18 e 19, para os sistemas com PAH e PAMAM, respectivamente. Os principais picos de espalhamento Raman para os dois sistemas são atribuídos nas tabelas 3 e 4.

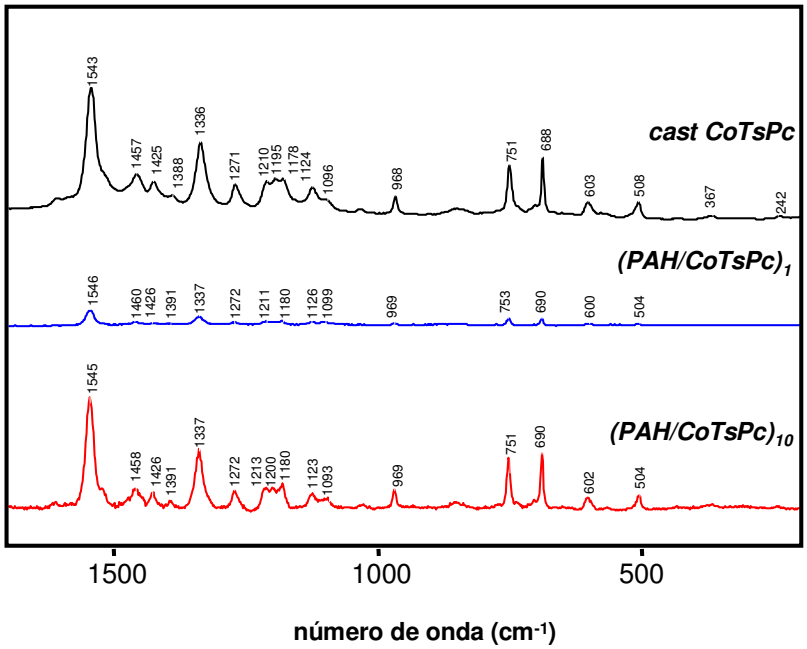


Figura 18 – Espectros Raman referentes aos filmes contendo PAH

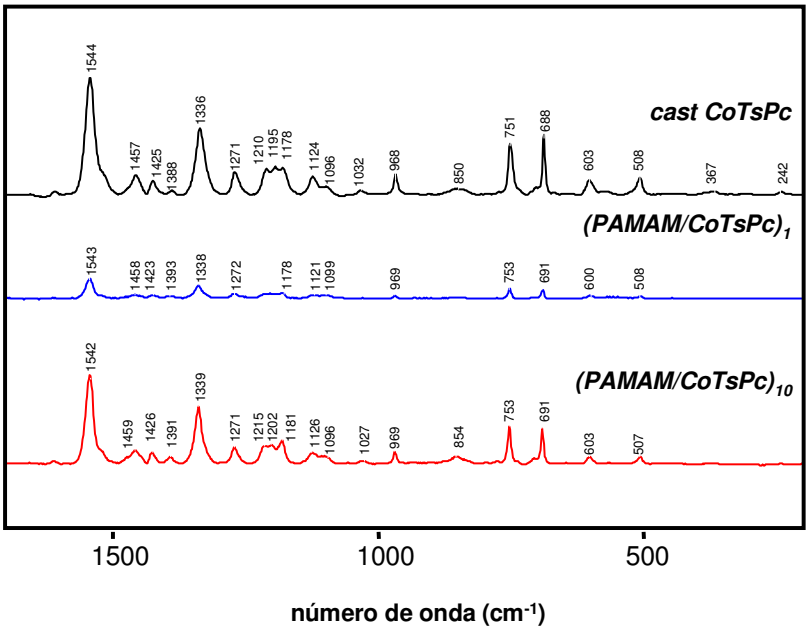


Figura 19 – Espectros Raman referentes aos filmes contendo PAMAM

Tabela 3 – Atribuição dos principais picos de espectroscopia Raman, em cm^{-1}, referentes aos filmes *cast* de CoTsPc e automontado de PAH e CoTsPc

Atribuição	CoTsPc cast	PAH/CoTsPc
Deformação isoindol	506	506
Vibração macrociclo	600	600
Vibração macrociclo	686	686
Vibração macrociclo	750	750
Respiração benzeno	852	852
Deformação angular C-H	966	968
Estiramento SO_3	1181	1181
Estiramento SO_3	1193	1195
Estiramento C-H	1211	1209
Estiramento pirrol	1335	1335
Estiramento isoindol	1389	1389
Estiramento isoindol	1425	1425
Estiramento C-N	1459	1457
Estiramento benzeno	1610	1608

Tabela 4 – Atribuição dos principais picos de espectroscopia Raman, em cm^{-1}, referentes aos filmes *cast* de CoTsPc e automontado de PAMAM e CoTsPc

Atribuição	CoTsPc cast	PAMAM/CoTsPc
Deformação isoindol	506	504
Vibração macrociclo	600	600
Vibração macrociclo	686	690
Vibração macrociclo	750	752
Respiração benzeno	852	850
Deformação angular C-H	966	968
Estiramento SO_3	1181	1181
Estiramento SO_3	1193	1201
Estiramento C-H	1211	1215
Estiramento pirrol	1335	1339
Estiramento isoindol	1389	1391
Estiramento isoindol	1425	1425
Estiramento C-N	1459	1457
Estiramento benzeno	1610	1614

A análise dos espectros Raman mostra que a medida é sensível à quantidade de material depositada no filme, como mostrado para filmes contendo uma e 10 bicamadas. Outro aspecto importante é que, ao contrário do que foi observado nas medidas de FTIR, não há diferenças significativas entre os espectros da Pc pura e após imobilização nos filmes automontados. Este fato mostra a complementaridade das técnicas de espectroscopia FTIR e Raman no entendimento das interações entre os polieletrólitos que formam as multicamadas.

4.4 Análise morfológica por microscopia de força atômica

As imagens obtidas por microscopia de força atômica são mostradas na figura 20.

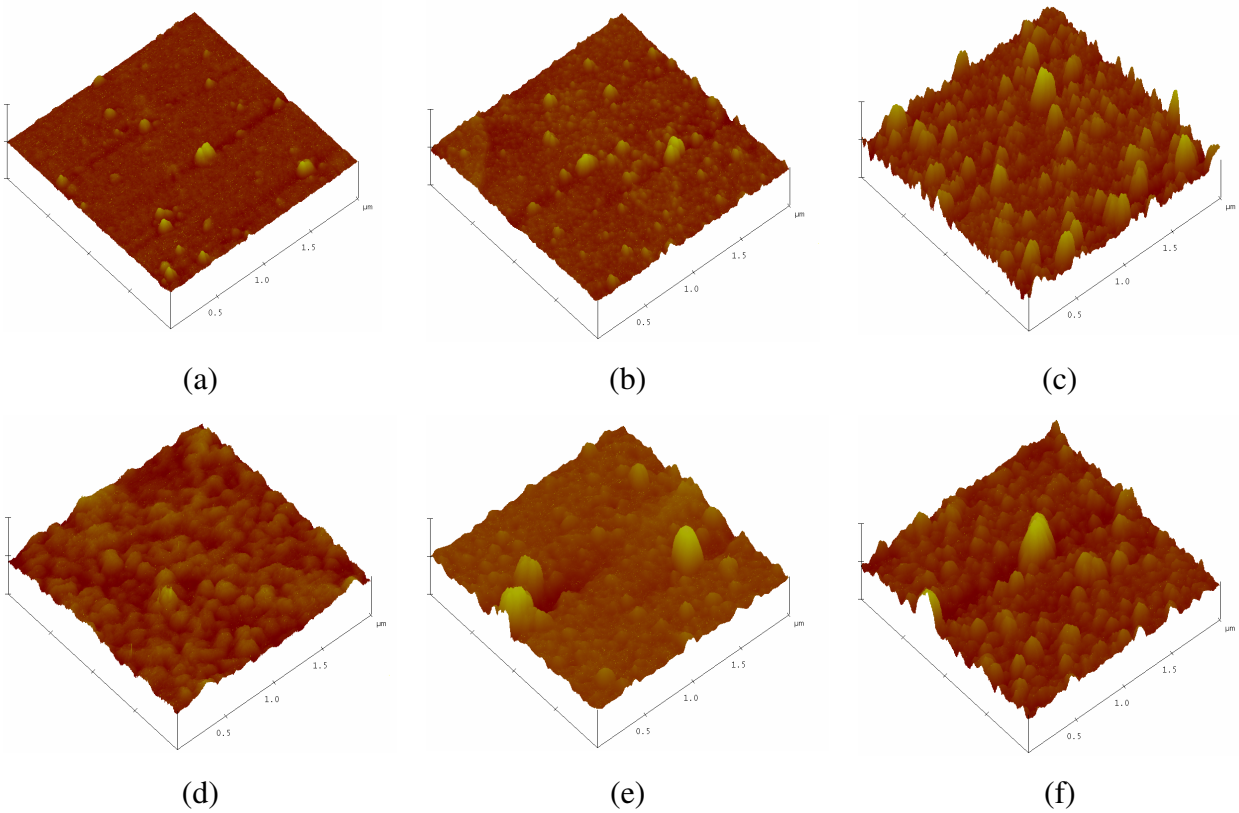


Figura 20 – Imagens de microscopia de força atômica para os sistemas (a) $(PAH/CoTsPc)_1$; (b) $(PAH/CoTsPc)_5$; (c) $(PAH/CoTsPc)_{10}$; (d) $(PAMAM/CoTsPc)_1$; (e) $(PAMAM/CoTsPc)_5$; (f) $(PAMAM/CoTsPc)_{10}$

Os valores de rugosidade média para os filmes analisados estão reunidos na tabela 5.

Tabela 5 – Rugosidades dos filmes automontados de CoTsPc

Filme	Rugosidade rms (nm)
$(PAH/CoTsPc)_1$	1,1
$(PAH/CoTsPc)_5$	1,9
$(PAH/CoTsPc)_{10}$	5,7
$(PAMAM/CoTsPc)_1$	2,9
$(PAMAM/CoTsPc)_5$	5,5
$(PAMAM/CoTsPc)_{10}$	6,0

As imagens de AFM revelam que, à medida que o número de bicamadas aumenta, surgem estruturas em forma de grão e protuberâncias elevadas. Este fenômeno é conhecido como crescimento colunar, e é verificado principalmente no sistema contendo PAMAM.

Também é possível inferir que os sistemas com PAMAM são muito mais rugosos do que aqueles com PAH. Neste último caso, o crescimento do filme a partir da quinta bicamada provocou um aumento significativo da sua rugosidade. Já para o filme de PAMAM, a rugosidade tende a se estabilizar com o número de camadas, variando relativamente pouco da quinta para a décima bicamada. O aumento da área superficial do sensor é uma característica extremamente desejável, uma vez que eleva as chances de o analito e o transdutor interagirem.

4.5 Medidas de ressonância de plasma de superfície

A técnica de ressonância de plasma de superfície tornou-se, nos últimos anos, uma das ferramentas mais utilizadas no estudo de multicamadas e das interações que regulam sua formação (102-105). Trata-se de uma medida da mudança do índice de refração do ambiente sobre uma superfície metálica, em geral de ouro ou prata. Experimentos realizados a partir deste método monitoram o processo de formação dos filmes finos, proporcionando uma investigação dinâmica e em tempo real sobre a formação e a dissociação de camadas, incluindo informações sobre a cinética do processo, a afinidade entre as espécies e a degradação do filme. A quantidade de material imobilizada é pequena, o que torna a técnica ainda mais vantajosa, pois muitas vezes há restrições na disponibilidade de reagentes. Além disso, não há necessidade de incorporar marcadores moleculares, que poderiam interferir nas interações entre os compostos e prejudicar a interpretação dos dados. Qualquer tipo de estrutura que possa ser depositada sobre uma superfície metálica pode ser estudado através deste método; entretanto, na última década, a grande maioria dos artigos que relatam o uso de SPR dedica-se à aplicação de compostos biológicos (102). As interações específicas típicas de moléculas que apresentam grande complexidade estrutural, como as proteínas e os ácidos nucléicos, podem ser melhor compreendidas com esta ferramenta, em especial sistemas do tipo antígeno-anticorpo, proteína-ligante, proteína-DNA, DNA-DNA e RNA-RNA.

A possibilidade de empregar a ressonância de plasma de superfície na construção de sensores e biossensores foi considerada no final da década de 1970. Porém, só muitos anos mais tarde seu uso foi amplamente disseminado. Atualmente, a configuração experimental predominante dos equipamentos, desenvolvida por Kretschmann (106), baseia-se no fenômeno de reflexão interna total para a excitação dos plásmons.

A sequência de eventos físicos que leva a uma medida de ressonância de plasma de superfície começa com a refração de um feixe de luz monocromática numa interface de dois meios 1 e 2 com índices de refração n_1 e n_2, sendo n_1 maior do que n_2. A figura 21 esquematiza esta configuração experimental, mostrando os ângulos de incidência α e de refração β da luz, assim como o vetor de onda **k** decomposto em suas componentes em cada um dos meios.

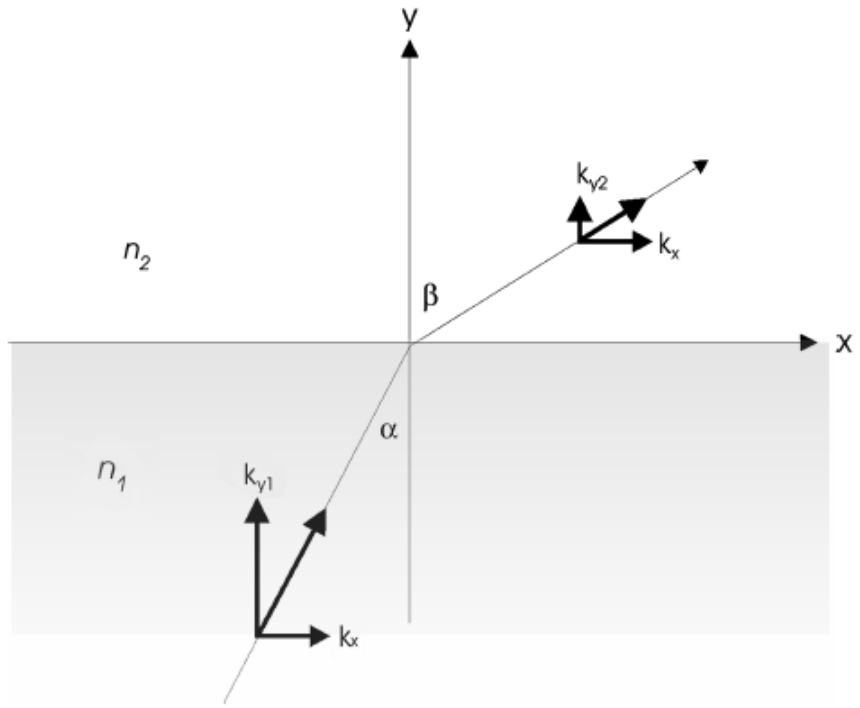


Figura 11 – Refração da luz na interface de dois meios com índices de refração decrescentes (107)

O vetor de onda k é definido como

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2} = n\frac{2\pi}{\lambda} = n\frac{\omega}{c} \qquad (1)$$

em que λ é o comprimento de onda da luz, ω é sua frequência angular e c é a velocidade de propagação da luz no vácuo. Para facilitar os cálculos, considera-se, sem qualquer prejuízo, que o vetor de onda tem componentes apenas nas direções x e y.

De acordo com a lei de Snell, os índices de refração dos dois meios e os ângulos de incidência e de refração estão relacionados da seguinte forma:

$$n_1 \text{sen}\alpha = n_2 \text{sen}\beta \qquad (2)$$

do que se conclui que as componentes de k na direção x assumem a forma

$$k_{x1} = k_{x2} = k_x \tag{3}$$

e que a componente na direção y no meio 2 apresenta o valor

$$k_{y2}^2 = n_1^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \left(\frac{n_2^2}{n_1^2} - \text{sen}^2 \alpha \right) \tag{4}$$

Assumindo-se que n_1 é maior do que n_2, conclui-se que, se sen α for maior do que n_2/n_1, k_{y2} é um número puramente imaginário. Neste caso, embora ocorra a reflexão interna total para ângulos maiores do que o ângulo crítico, uma pequena fração da energia incidente é transmitida para o meio 2 na forma de um campo evanescente, propagando-se na direção x e com amplitude decaindo exponencialmente na direção y. A equação para o campo elétrico E no meio 2 fica

$$E_2 = E_0 e^{-\kappa_{y2} y} e^{(i\omega t - i k_x x)} \tag{5}$$

em que E_0 é a amplitude do campo não atenuado, t é o tempo, x é a coordenada nesta direção e $\kappa_{y2} = ik_{y2}$.

O comprimento de penetração deste campo é dado por $1/\kappa_{y2}$, e este é o limite de espessura para o filme depositado através desta técnica: se as moléculas que são objeto de estudo estiverem fora do alcance deste campo, os plásmons não serão excitados e não produzirão resposta. Como uma regra prática, pode-se dizer que a espessura do filme não deve ultrapassar metade do comprimento de onda da luz incidente.

Na técnica de SPR, é crucial que os plásmons de superfície entrem em ressonância com o campo elétrico incidente: é a partir desta interação que se torna possível aferir o índice de refração dos analitos. A análise da equação de Fresnell possibilita um melhor entendimento deste processo de transferência de energia. Segundo esta expressão, o coeficiente de reflexão complexa r_p para a luz p-polarizada é dado por

$$r_p = \frac{E_r}{E_i} = |r_p| e^{i\varphi} = \left| \frac{\tan(\alpha - \beta)}{\tan(\alpha + \beta)} \right| e^{i\varphi} \tag{6}$$

sendo que E_r e E_i são as magnitudes dos campos elétricos refletido e incidente, respectivamente, e φ é a diferença de fase entre eles. A refletância, por sua vez, é definida como

$$R_p = |r_p|^2 \tag{7}.$$

Existe uma situação particular em que os ângulos de incidência e refração satisfazem a equação α - β = $\pi/2$. Quando esta condição se verifica, o numerador da equação 7 tende a infinito, assim como a refletância. Em termos físicos, isto equivale a observar um campo elétrico refletido de valor significativo a partir da incidência de uma quantidade ínfima de energia. Manipulando-se as equações anteriores, conclui-se que, para este caso específico, as componentes do vetor de onda assumem os valores

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \tag{8}$$

para ambos os materiais e

$$k_{yi} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_i^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \tag{9}$$

com i = 1 ou i = 2 dependendo de qual meio está sendo abordado. A grandeza ε é a constante dielétrica, que está relacionada ao índice de refração através da igualdade $\varepsilon = n^2$.

A expressão 8, que fornece o valor da componente paralela à interface do vetor de onda, é a que proporciona o índice de refração do meio que é o objeto de estudo – o meio 2 na figura 21. Como já foi mencionado, a magnitude de $\mathbf{k_x}$ permanece constante nos dois meios. Assim sendo, a expressão 8, válida apenas quando a condição de ressonância é cumprida, pode ser igualada à equação geral para a componente:

$$n_1 \frac{\omega}{c} \text{sen}\alpha = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \qquad (10).$$

Admite-se, agora, que o meio 2 seja metálico. Para um campo elétrico com frequência angular menor do que a frequência de plasma $\omega_p = (4\pi n_e e^2/m_e)^{1/2}$, a constante dielétrica do metal ε_2 é dada por

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \qquad (11),$$

sendo n_e a densidade de elétrons, e a sua carga e m_e sua massa. A substituição desta expressão nas equações 8 e 9 revela que, nesta circunstância, k_x é sempre real, enquanto que k_{yi} é sempre imaginário. Desta forma, é possível obter um campo elétrico intenso e confinado na região de interface entre os dois meios.

A substituição da equação 11 nas expressões 8 e 9 permite visualizar a relação de dispersão de SPR, cuja curva está representada na figura 22. Se o aparato experimental consistir em um substrato metálico onde se incide luz diretamente, as curvas de dispersão da luz incidente e do metal não coincidem para nenhum valor de vetor de onda. Introduzindo-se um prisma entre o filme metálico e o meio que a luz incidente atravessa, a magnitude do vetor de onda aumenta o suficiente para que ocorra intersecção entre as curvas, e nesta condição a ressonância pode ser observada.

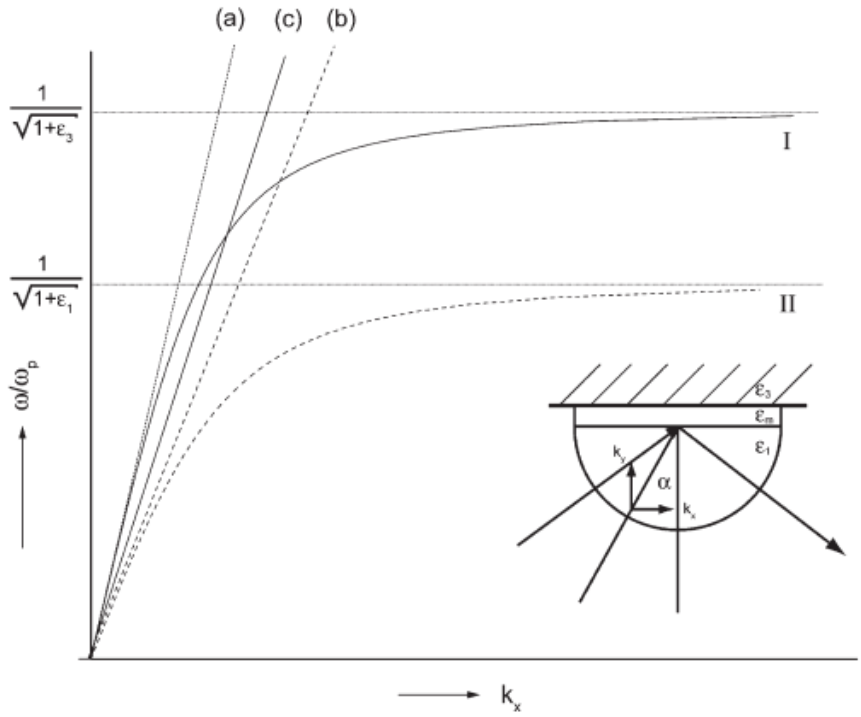


Figura 22 – Relação de dispersão para luz incidente num meio transparente (*a*, *b* e *c*) e em plásmons de superfície (I e II). O meio 1 é composto por vidro, m representa um metal e 3 é o ambiente onde se deposita o filme que será estudado; *a* refere-se a 3, *b* e *c* estão associados a 1, I simboliza a interface m/3 e II, a interface 1/m (107)

A célula em que se desenvolve o experimento é composta por uma estrutura de vidro sobre a qual se deposita a camada metálica, normalmente de ouro. Esta superfície será submetida ao fluxo das soluções de polieletrólitos para a formação do filme automontado que se deseja estudar. A primeira camada do filme é feita diretamente sobre o metal ou é montada sobre uma outra camada orgânica, previamente depositada, que atua como sítio de ancoragem para o polieletrólito. A última camada do filme fica exposta ao ar, dentro do compartimento onde as soluções são injetadas.

4.5.1 Obtenção das espessuras das camadas dos filmes

Alguns modelos matemáticos já foram propostos para interpretar os dados fornecidos pela técnica de SPR. Jung e colaboradores (108) sugeriram uma análise quantitativa que proporciona, entre outros resultados, os seguintes valores de espessura *d* para filmes adsorvidos sobre a superfície do sensor:

$$d = -\left(\frac{l_d}{2}\right)\ln\left(1 - \frac{\eta_{eff} - \eta_s}{\eta_a - \eta_s}\right) \tag{12}$$

sendo que $l_d = \frac{\left(\lambda/2\pi\right)}{\mathrm{Re}\left[-\eta_{eff}^4/(\eta_{eff}^2 + \varepsilon_m)\right]^{1/2}}$. l_d é denominado comprimento de decaimento da luz incidente no sensor; η_{eff}, η_s e η_a são os valores de índice de refração do material adsorvido (obtidos dos experimentos), do solvente da solução e do material puro para cada camada de filme; λ é o comprimento de onda da luz incidente e vale 850 nm; ε_m é a constante dielétrica do metal no sensor (ε_m = -24,8 para ouro com λ = 800 nm (109)) . Os índices de refração dos polieletrólitos são η_{CoTsPc} = 2,6 para λ = 800 nm (110), η_{PAH} = 1,624 para λ = 589 nm (111, 112) e η_{PAMAM} = 1,45 (113); o solvente usado foi água Milli-Q e portanto η_s = 1,33. Os resultados destes cálculos são apresentados nas figuras 23 e 24.

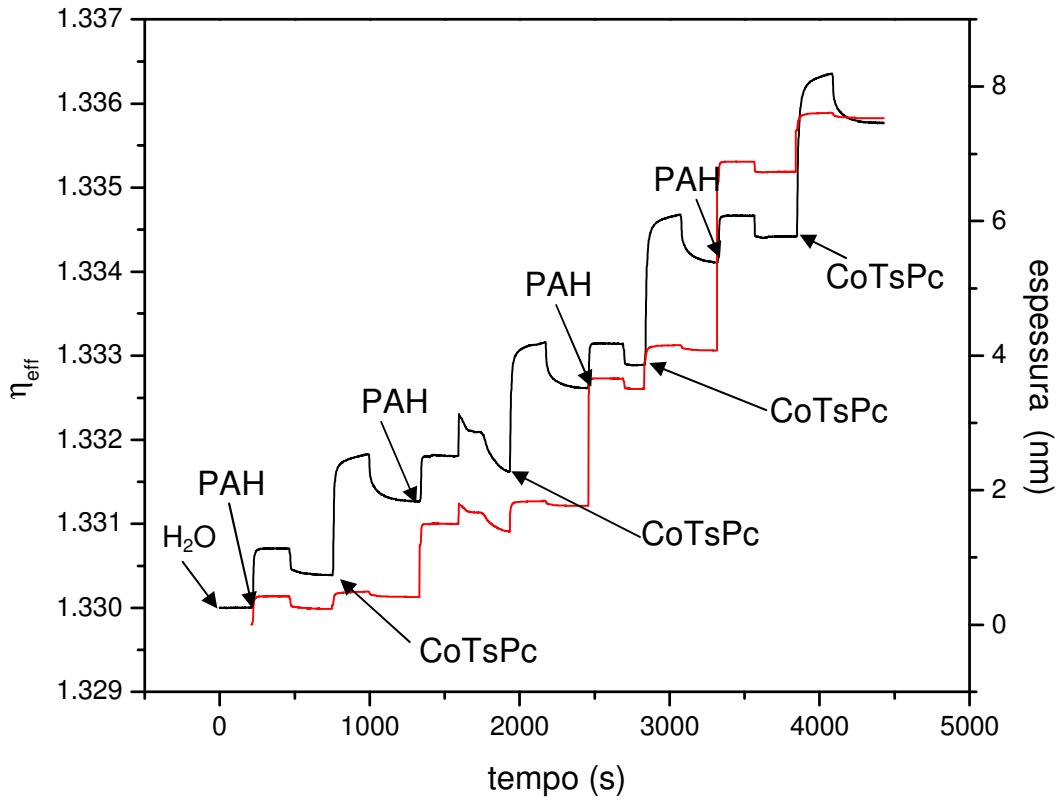


Figura 23 – Índice de refração efetivo (curva preta) e espessura (curva vermelha) em função do tempo para o sistema $(PAH/CoTsPc)_4$

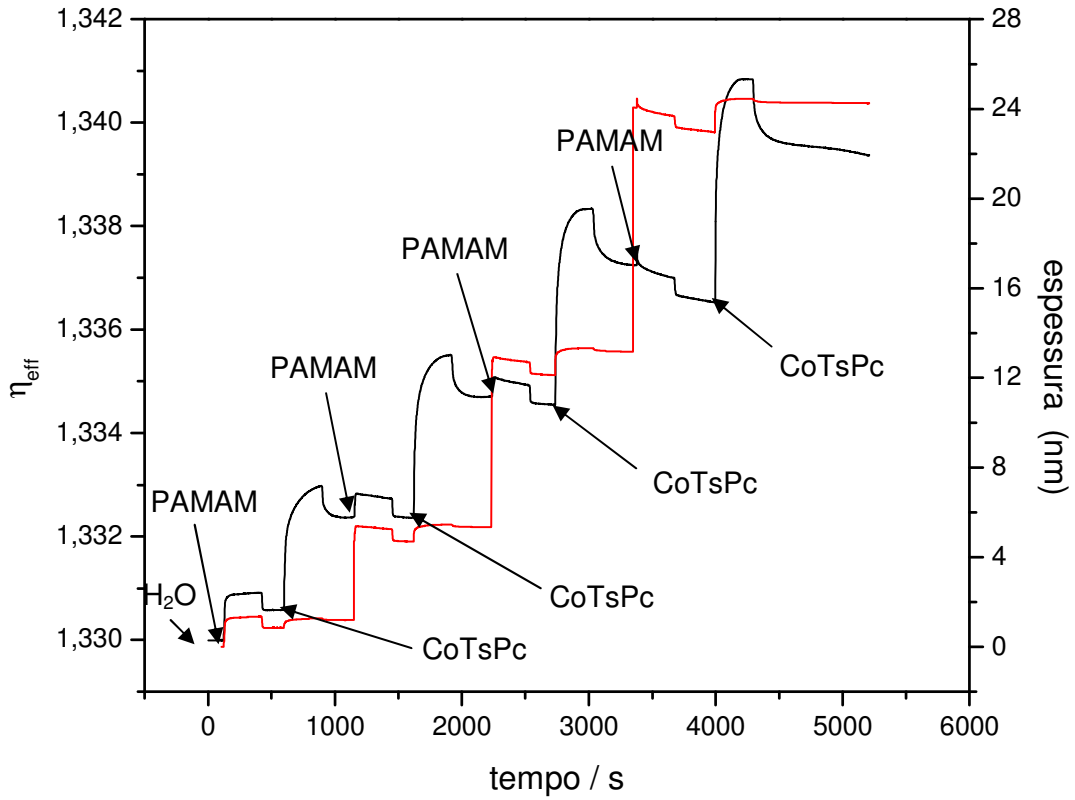


Figura 24 – Índice de refração efetivo (curva preta) e espessura (curva vermelha) em função do tempo para o sistema $(PAMAM/CoTsPc)_4$

A leitura das curvas vermelhas nas figuras 23 e 24 permite obter as informações sobre a espessura das camadas, resumidas na tabela 6.

Tabela 6 – Valores de espessura obtidos a partir dos experimentos de SPR

	espessura (nm)	
Filme	**$(PAH/CoTsPc)_4$**	**$(PAMAM/CoTsPc)_4$**
2ª camada de policátion	0,99	3,50
2ª camada de CoTsPc	0,37	0,65
3ª camada de policátion	1,74	6,83
3ª camada de CoTsPc	0,57	1,00
4ª camada de policátion	2,66	9,78
4ª camada de CoTsPc	0,80	1,29

Os valores de espessura revelam uma dinâmica de adsorção completamente diferente daquela observada sobre vidro. No vidro, cada camada de ftalocianina contém a mesma quantidade de material; sobre ouro, observam-se massas maiores à medida que a camada em questão se distancia do substrato. Isto pode estar relacionado ao fato de as duas superfícies diferirem em relação à hidrofobicidade: o vidro é hidrofílico; o ouro é hidrofóbico. Outro fator que pode explicar estes resultados é que, conforme o número de deposições aumenta, a rugosidade da superfície mais externa do filme cresce, levando à formação de camadas cada vez mais desorganizadas e espessas. Deve-se ressaltar que, embora o modelo em questão forneça apenas uma estimativa das espessuras das camadas, uma característica marcante da automontagem é destacada: a possibilidade de sintetizar estruturas com espessuras nanométricas a partir de quantidades mínimas de material.

Estas medidas corroboram as informações sobre o arranjo das moléculas de ftalocianina obtidas por FTIR. Sabe-se que a altura de um anel de ftalocianina na posição vertical é em torno de 1,5 nm; nesta conformação, o anel é perpendicular ao plano do substrato. Se a molécula estiver na posição horizontal, ela está paralela à direção do substrato e, neste caso, a altura da molécula não ultrapassa 0,4 nm (63). De acordo com os resultados, as espessuras das camadas de CoTsPc em ambos os sistemas são comparáveis à dimensão da geometria horizontal, o que reforça a idéia de que o anel está paralelo ao substrato; alguns valores de espessura para as camadas de CoTsPc sugerem até que a adsorção tenha sido monomolecular. As camadas mais distantes do substrato são mais espessas, indicando que o aumento de rugosidade faz com que os anéis de Pc tendam a mudar para a posição vertical, ou agregarem-se. É importante notar que, como esperado, o filme contendo dendrímero é significativamente mais espesso, devido à morfologia globular destas moléculas, que possuem um volume hidrodinâmico de 4 nm para a geração 4 (90).

4.5.2 Estudo da cinética de crescimento dos filmes

As curvas dos experimentos de SPR exibem a formação dos filmes até a quarta bicamada sem interrupções. Como a frequência de aquisição de dados pelo equipamento é alta - 1 hertz, ou seja, um ponto por segundo - , o gráfico resultante revela todas as etapas de crescimento de uma determinada camada, inclusive na região em que há uma adsorção rápida e súbita, logo que o polieletrólito atinge o substrato. Assim, curvas como as das figuras 23 e

24 foram fracionadas e injeções específicas foram isoladas num único gráfico, para que a formação de algumas camadas fosse analisada mais detalhadamente. Em geral, a técnica empregada para a realização deste tipo de estudo é a espectroscopia de absorção no UV-vis, que apresenta algumas desvantagens. Para que as medidas sejam executadas, é preciso que o crescimento dos filmes seja interrompido quando a adsorção de material ainda não atingiu o equilíbrio, o que pode interferir nas etapas subsequentes e prejudicar a dinâmica molecular original. Além disso, somente materiais que apresentem absorção na região ultravioleta ou visível podem ser empregados, enquanto que praticamente qualquer material pode ser imobilizado no sensor de SPR.

O modelo usado para descrever a cinética de crescimento dos filmes é uma equação inicialmente empregada para o estudo de um sistema contendo poli(o-metoxianilina), POMA (114). Trata-se de uma composição de uma equação exponencial de primeira ordem e da equação de Johnson-Mehl-Avrami:

$$A = k_1\left(1-\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right)+k_2\left(1-\exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^n\right)\right) \qquad (13)$$

em que A é qualquer parâmetro proporcional à adsorção de polieletrólitos, k_1, k_2 e n são constantes, t é o tempo e τ_1 e τ_2 são tempos característicos de cada parcela – 5 a 10 segundos para a primeira, 100 a 350 segundos para a segunda. A seguir encontram-se os gráficos com as curvas experimentais e os ajustes obtidos a partir da equação 13 para algumas camadas dos filmes de (PAH/CoTsPc) e (PAMAM/CoTsPc). A resposta, neste caso, é aquela obtida pelo equipamento de SPR antes da conversão para unidades de índice de refração.

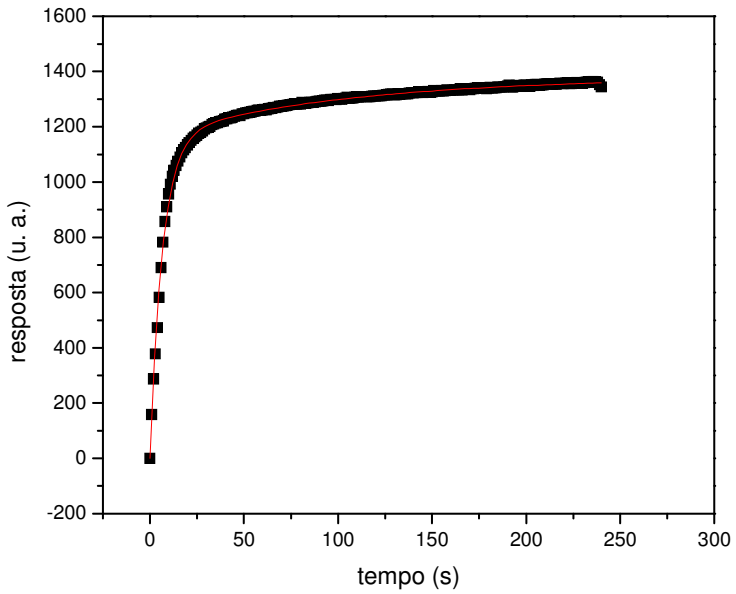


Figura 25 – Resposta arbitrária em experimento de SPR versus tempo para a primeira camada de CoTsPc sobre a primeira camada de PAH do filme (camada 1)

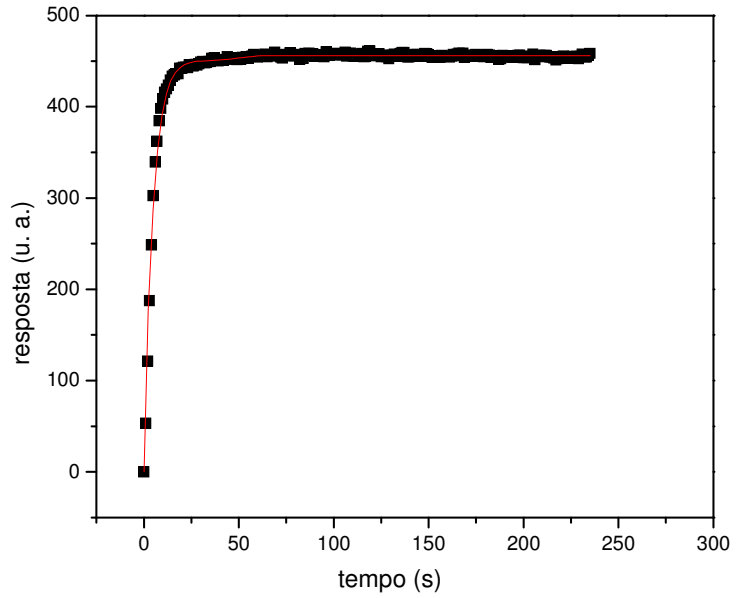


Figura 26 – Resposta arbitrária obtida em experimento de SPR versus tempo para a quarta camada de PAH sobre a terceira camada de CoTsPc do filme (camada 2)

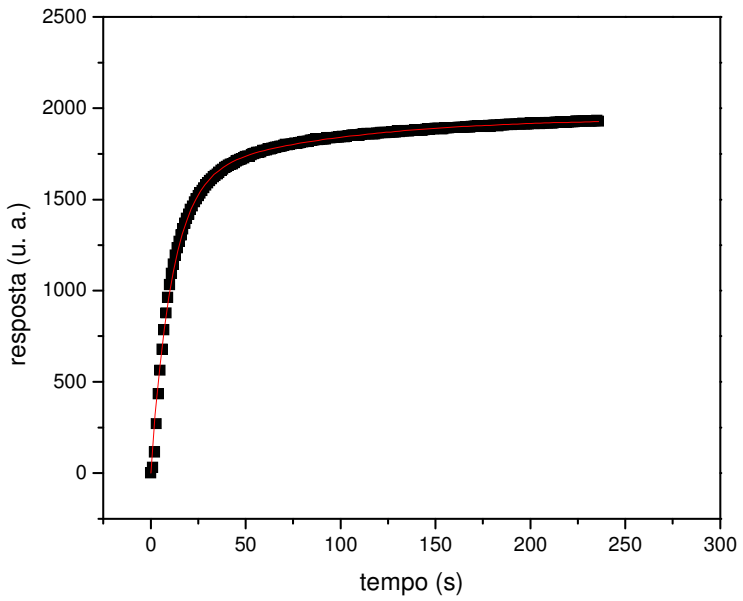


Figura 27 – Resposta arbitrária obtida em experimento de SPR versus tempo para a quarta camada de CoTsPc sobre a quarta camada de PAH do filme (camada 3)

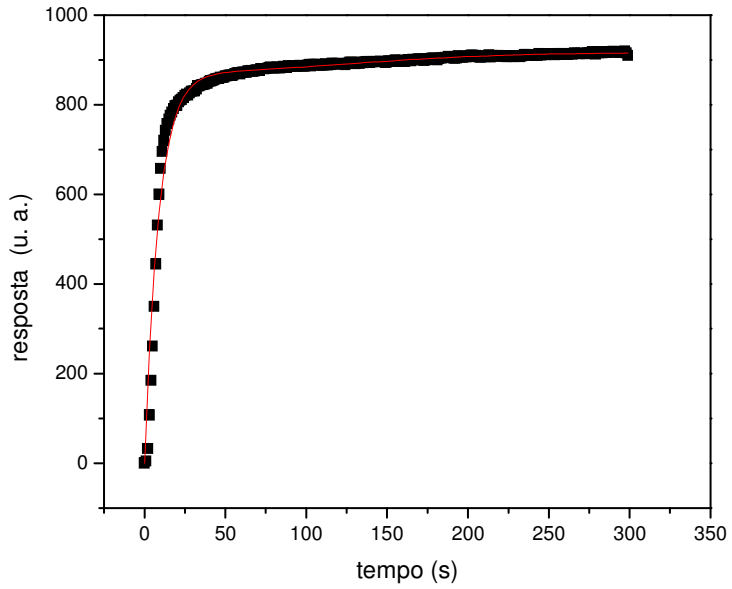


Figura 28 – Resposta arbitrária obtida em experimento de SPR versus tempo para a primeira camada de PAMAM sobre substrato do filme (camada 4)

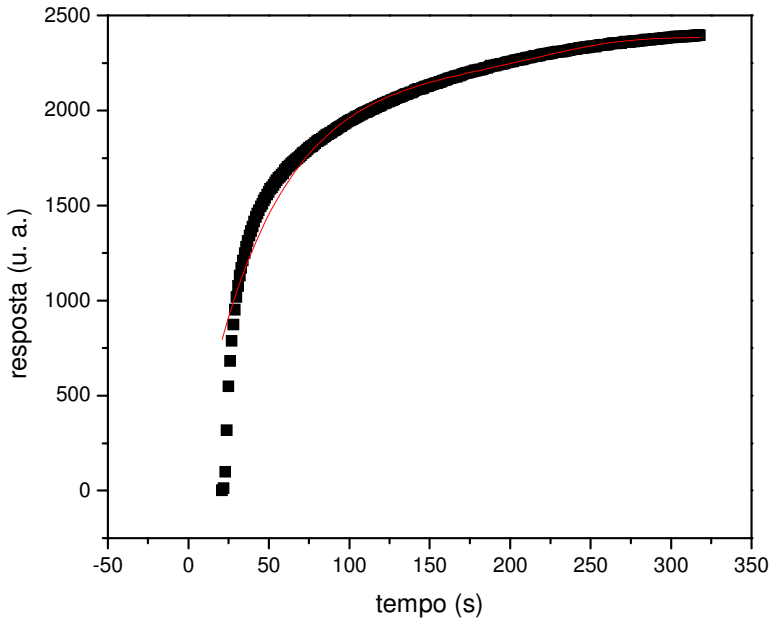


Figura 29 – Resposta arbitrária obtida em experimento de SPR versus tempo para a primeira camada de CoTsPc sobre a primeira camada de PAMAM do filme (camada 5)

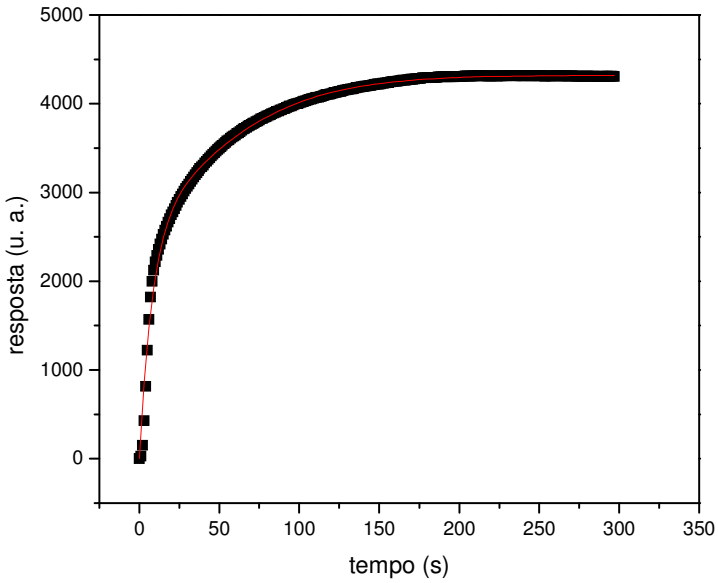


Figura 30 – Resposta arbitrária obtida em experimento de SPR versus tempo para a quarta camada de CoTsPc sobre a quarta camada de PAMAM do filme (camada 6)

Tabela 7 – Resultados dos ajustes obtidos a partir da equação 13; cada linha é referente a uma camada adsorvida nos filmes $(PAH/CoTsPc)_4$ e $(PAMAM/CoTsPc)_4$, conforme indicação nas legendas das figuras 25-30; R^2 é o coeficiente de correlação de cada ajuste; os valores de τ são dados em segundos

	k_1	τ_1	k_2	τ_2	N	R^2
camada 1	1154,45±20,28	6,64±0,09	225,91±30,21	98,58±5,88	0,96±0,16	0,99781
camada 2	450,87±1,15	4,72±0,06	5,10±1,21	52,81±5,38	7,74±8,39	0,99221
camada 3	1628±74,25	11,07±0,34	314,61±88,26	90,23±14,48	1,13±0,34	0,99694
camada 4	871,42±6,71	8,80±0,22	45,06±11,43	161,67±22,35	2,16±0,96	0,97257
camada 5	2234,31±31,95	47,66±1,73	152,04±41,72	235,13±14,82	6,27±3,30	0,94128
camada 6	2722,09±107,76	8,10±0,38	1599,68±111,32	68,50±3,74	1,33±0,10	0,99475

A interpretação da equação 13 é, basicamente, feita da seguinte forma: o primeiro processo, descrito pela primeira parcela, é mais rápido e corresponde à adsorção das moléculas sobre o substrato, em geral por atração eletrostática. O segundo processo, simbolizado pela equação de Johnson-Mehl-Avrami, é mais lento e responde pelo rearranjo das espécies de modo que as energias de ligação sejam minimizadas. As duas etapas também são conhecidas, respectivamente, como nucleação e crescimento.

As camadas cujo comportamento é melhor descrito pela equação 13 são aquelas representadas nas figuras 25, 27, 28 e 30, embora em todos os casos se observe uma diferença significativa entre os valores de τ_1 e τ_2, sendo que a primeira etapa é sempre mais rápida do que a segunda. As diferentes camadas de CoTsPc analisadas – primeira e quarta – não mostram semelhanças em relação à cinética de deposição para o filme contendo PAMAM. No sistema com PAH os valores encontrados para os cinco parâmetros são muito parecidos. A observação das figuras 23 e 24 sugere, de fato, que as partes das curvas referentes a estas camadas estão coerentes com os resultados dos ajustes. No filme com PAH, as injeções em questão têm altura e formato semelhantes; no filme com PAMAM, o crescimento da primeira camada de CoTsPc é mais lento, o que está compatível com os parâmetros calculados.

4.6 Aplicação dos filmes como sensores de umidade

Foram realizadas medidas de corrente em função do tempo (i x t) utilizando-se os filmes depositados sobre eletrodos interdigitados alocados numa câmara com variação da umidade, como descrito na seção experimental. Os resultados são mostrados nas figuras 31 e 32.

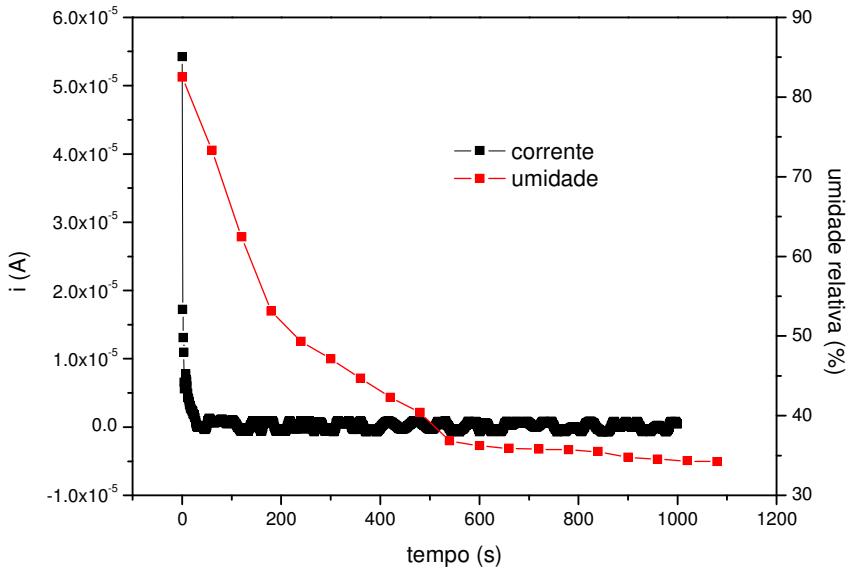


Figura 31 – Corrente em função do tempo no filme $(PAH/CoTsPc)_{15}$ para umidade relativa variável

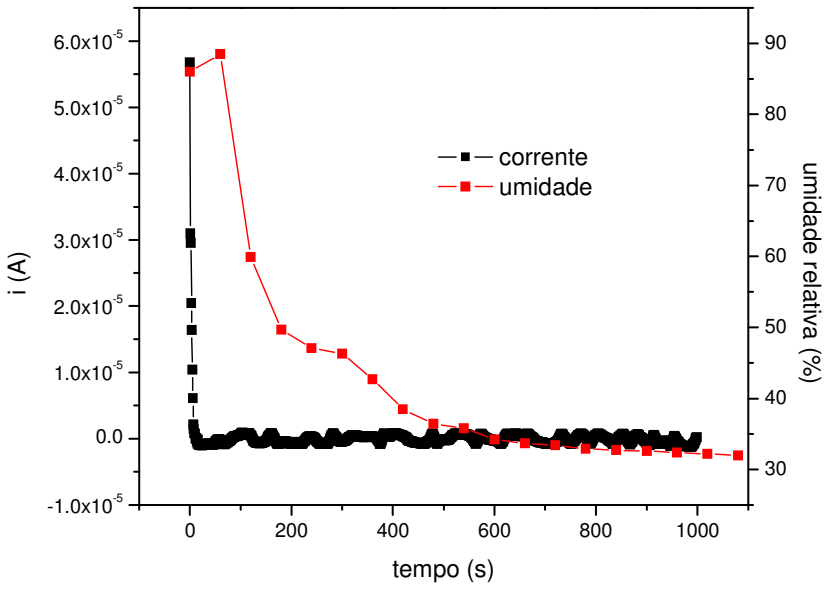


Figura 32 – Corrente em função do tempo no filme $(PAMAM/CoTsPc)_{15}$ para umidade relativa variável

Pela análise das figuras acima, pode-se observar que os valores de corrente foram da ordem de 10^{-9} A, próximas ao limite de aferição do equipamento. Os resultados das análises de FTIR e SPR podem explicar, pelo menos em parte, por que estas correntes são tão baixas: Ambas as técnicas forneceram evidências de que a organização preferencial dos anéis de Pc nestes filmes é a conformação "deitada", ou seja, o macrociclo se apresenta com seu plano paralelo ao plano do substrato, que, por sua vez, é paralelo ao campo elétrico na geometria dos eletrodos interdigitados. Este fato não propicia a superposição de orbitais que dá origem à deslocalização eletrônica – o empilhamento π – e, consequentemente, a mobilidade dos portadores fica prejudicada. No início do desenvolvimento deste projeto, foram feitos testes com eletrodos depositados sobre o filme, numa geometria sanduíche, em que o filme fica paralelo aos eletrodos. Neste caso, verificou-se que as correntes apresentaram magnitude muito maior. Embora nenhuma técnica tenha comprovado a formação de aglomerados do tipo empilhamento π, as medidas com este sistema sanduíche proporcionam uma evidência importante de que os anéis de fato estão organizados desta forma nos filmes PAH/CoTsPc e PAMAM/CoTsPc. Deve-se ressaltar, no entanto, que a geometria sanduíche apresenta a desvantagem de várias ocorrências de curto-circuito, e por isso foram utilizados os eletrodos interdigitados nas medidas de sensoriamento.

As baixas correntes dificultaram o desenvolvimento de um estudo voltado para a compreensão da dinâmica dos portadores de carga, mas favorecem a aplicação dos filmes como sensores de gases. Alguns artigos já abordaram a interação destas pequenas moléculas com as ftalocianinas. Passard e colaboradores (115), num artigo sobre o efeito de O_2 e NO_2 em filmes de ftalocianina modificada de alumínio, propuseram um modelo para a adsorção de gases em que dois estágios são claramente reconhecidos: o primeiro, em geral lento, compreende a adsorção e a difusão do gás na superfície em que os macrociclos estão distribuídos; o segundo, mais rápido, está associado à transferência eletrônica da Pc para o gás, o que torna o anel positivamente carregado, e à posterior deslocalização da lacuna gerada na Pc. Isso significa que a presença de vapor de água tem o potencial de tornar um filme fino contendo ftalocianinas muito mais condutor, exatamente como foi observado nos experimentos. Portanto, a aplicação de filmes de Pc como sensores de umidade é beneficiada com uma arquitetura molecular que diminua a mobilidade dos portadores de carga no estado seco, para que a sensibilidade do sensor seja maior.

Observa-se nos gráficos anteriores que o comportamento elétrico dos filmes é praticamente idêntico nos dois sistemas, com correntes variando de 10^{-5} A a 10^{-8} A para um pequeno intervalo de umidade. Esta é uma evidência de que o componente ativo no

sensoriamento é de fato a ftalocianina, tendo o policátion pouca ou nenhuma influência na interação entre o gás e o macrociclo e na dinâmica dos portadores de carga. Percebe-se também que o tempo de resposta dos eletrodos modificados é muito baixo, o que é um aspecto desejável para o desenvolvimento de um dispositivo comercial.

Para que a variação de corrente fosse menos brusca no intervalo de umidade obtido experimentalmente, foram conduzidos experimentos com a finalidade de construir uma barreira que dificultasse o contato do vapor com a Pc. Os filmes originais foram cobertos com algumas bicamadas do tipo policátion (PAH ou PAMAM)/PSS. No caso do filme com PAH, observou-se que uma única bicamada PAH/PSS foi suficiente para bloquear o acesso das moléculas de água aos anéis de Pc, já que as correntes registradas caíram a 10^{-8} A quando o filme era exposto a umidade relativa elevada. Esta era exatamente a ordem de grandeza verificada nos filmes $(PAH/CoTsPc)_{15}$ secos, o que indica que a interação macrociclo-gás não estava ocorrendo. Já no caso do sistema contendo dendrímero, constatou-se que a adição de uma camada de PAMAM reduziu ligeiramente a variação de corrente do sistema. Neste caso, o uso de dendrímero é mais vantajoso, pois a presença de espaços intra e intermoleculares proporcionou o contato dos anéis com o gás de forma um pouco mais lenta, enquanto que o emaranhado compacto das cadeias de PAH impediu totalmente que o analito atingisse a Pc. Este resultado sugere que o número de bicamadas não é um parâmetro tão relevante no desempenho do dispositivo, uma vez que o fenômeno que rege a geração de portadores de carga parece ser superficial. A arquitetura do filme deve ser planejada de modo que os anéis sejam a última camada do filme, sobre a qual é depositado apenas o material bloqueador. Uma comparação entre as curvas observadas nos dois tipos de filmes com PAMAM – com e sem a camada bloqueadora – pode ser conferida na figura 33.

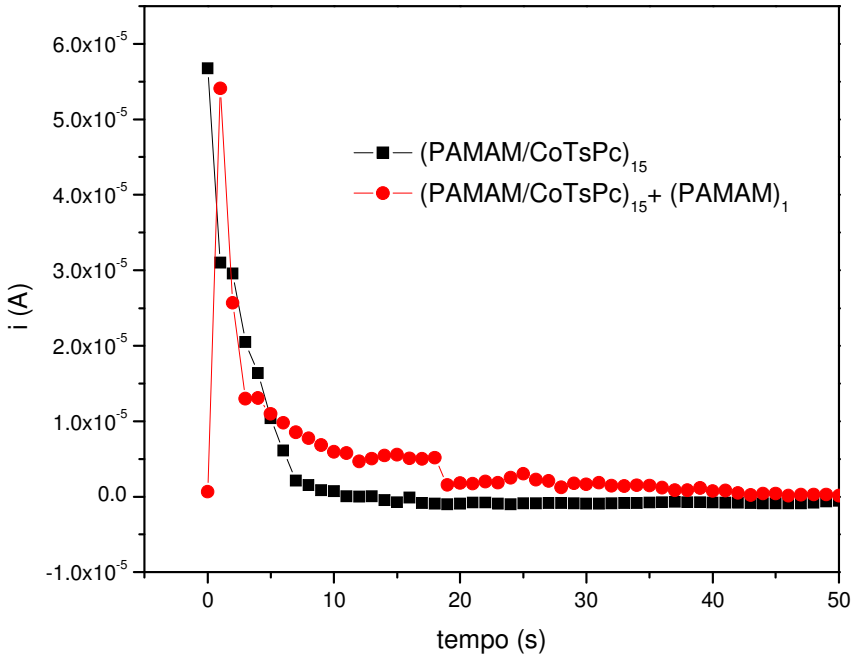


Figura 33 – Curvas de corrente em função do tempo para os filmes $(PAMAM/CoTsPc)_{15}$ e $(PAMAM/CoTsPc)_{15}$ + $(PAMAM)_1$. A umidade relativa variou de 80% a 70%, aproximadamente, no intervalo de zero a 20 segundos

Um ponto a ser ressaltado é que, em geral, o contato de filmes finos com vapor de água é extremamente indesejável, uma vez que estas moléculas geram armadilhas que reduzem a mobilidade dos portadores. Nos filmes automontados descritos nesta dissertação, as moléculas de água são justamente o fator que provocou o aumento da corrente, devido à formação de lacunas. Isto aponta para a importância da ftalocianina, em detrimento dos outros polieletrólitos, na constituição dos dispositivos.

Capítulo 5 Conclusões

As principais contribuições deste trabalho foram demonstrar a possibilidade de imobilização de CoTsPc em dois sistemas distintos, um com polímero convencional e um com dendrímero, através da técnica de automontagem, e exemplificar uma aplicação preliminar destes filmes através de seu uso no sensoriamento de vapor de água.

As análises espectroscópicas e morfológicas forneceram informações sobre a organização dos polieletrólitos nas multicamadas, um fator crucial para o desempenho de dispositivos elétricos e sensores. Verificou-se que a adsorção de ftalocianina em ambos os sistemas é linear, e que a interação entre os grupos sulfônicos e as aminas é o principal fator responsável pela sustentação dos filmes. A banda em 1035 cm^{-1}, associada à vibração dos grupos sulfônicos, exibiu um deslocamento para aproximadamente 1024 cm^{-1}, o que é uma evidência de que este grupamento químico está interagindo com os policátions através da atração eletrostática. A rugosidade das superfícies dos filmes tende a aumentar com o número de bicamadas, uma característica desejável para a confecção de sensores. Estimativas das espessuras de cada camada revelaram que os constituintes se organizam de forma praticamente monomolecular, uma das grandes vantagens proporcionadas pela técnica de automontagem. Sobre uma superfície de ouro, filmes com quatro bicamadas apresentaram espessuras aproximadas de 7 nm e 23 nm, respectivamente, para as multicamadas com PAH e PAMAM. A cinética de deposição das camadas é regida pela dinâmica de Johnson-Mehl-Avrami, em que a adsorção de polieletrólitos ocorre em duas etapas distintas – a primeira, rápida, associada à atração entre as espécies da solução e o substrato, e a segunda, mais lenta, referente ao rearranjo das moléculas já adsorvidas, para que a entropia do sistema seja reduzida. Os tempos característicos foram 15 e 118 segundos, em média, para cada um destes processos. Os resultados evidenciaram que a arquitetura molecular observada nos filmes foi um dos fatores mais significativos na obtenção de sensores com tamanha sensibilidade, com correntes variando de 10^{-5} A a 10^{-8} A. Além disso, o método LbL oferece a vantagem adicional de moldar finamente a interação vapor-Pc através da adição de camadas extras sobre a superfície do filme, que podem regular o acesso das moléculas de gás aos anéis macrocíclicos.

Neste trabalho, retomou-se também a primeira e mais explorada aplicação das ftalocianinas na área de sensores, que é a detecção de gases. Entretanto, este estudo

apresentou como diferencial a imobilização das Pcs através da técnica de automontagem para a fabricação dos filmes finos usados como plataformas para a interação com o analito. Entre as técnicas utilizadas atualmente para o desenvolvimento de sensores de gás à base de ftalocianinas, certamente nenhuma proporciona a obtenção de filmes de forma tão simples, com aparato experimental de baixo custo e de fácil implementação.

Capítulo 6 Propostas para trabalhos futuros

Diversos aspectos deste trabalho podem ser melhorados ou aprofundados. Algumas sugestões para experimentos posteriores estão listadas abaixo:

- estudo do desempenho do dispositivo sensor para umidade crescente;
- estudo do desempenho do dispositivo sensor em função da temperatura;
- melhora do aparato experimental para estender a faixa de umidade estudada;
- otimização da variação de corrente elétrica com a umidade, através da adição de camadas bloqueadoras adequadas, que tornem a interação do vapor de água com a ftalocianina mais lenta;
- caracterização elétrica detalhada, envolvendo medidas de corrente contínua e alternada, com a aplicação da geometria "sanduíche" para a investigação do comportamento dos portadores de carga nos filmes.

Referências

1 WANG, Y.; ANGELATOS, A. S.; CARUSO, F. Template synthesis of nanostructured materials via layer-by-layer assembly. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 3, p. 848-858, 2008.

2 BLODGETT, K. B. Monomolecular films of fatty acids on glass. *Journal of the American Chemical Society*, v. 56, n. 2, p. 495, 1934.

3 DYNAROWICZ-LATKA, P.; DHANABALAN, A.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Modern physicochemical research on Langmuir monolayers. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 91, n. 2, p. 221-293, 2001.

4 HAMMOND, P. T. Form and function in multilayer assembly: new applications at the nanoscale. *Advanced Materials*, v. 16, n.15, p. 1271-1293, 2004.

5 ARIGA, K.; HILL, J. P.; JI, Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, n. 19, p. 2319-2340, 2007.

6 FERREIRA, M.; ZUCOLOTTO, V.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; WOHNRATH, K. Layer-by-layer and Langmuir-Blodgett films from nanoparticles and complexes. In: NALWA, H. S. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. Los Angeles-CA: American Scientific Publishers. 2004. v. X, p. 1-25.

7 OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; HE, J. A.; ZUCOLOTTO, V.; BALASUBRAMANIAN, S.; LI, L.; NALWA, H. S.; KUMAR, J.; TRYPATHY, S. K. Layer-by-layer polyelectrolyte films for electronic and photonic applications. In: KUMAR, J.; NALWA, H. S. *Handbook of polyelectrolytes and their applications*. Los Angeles-CA: American Scientific Publishers. 2002. v. 1, cap.1, p. 1-37.

8 KASUGA, K.; TSUTSUI, M. Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 32, n. 1, p. 67-95, 1980.

9 ZHOU, R.; JOSSE, F.; GÖPEL, W.; ÖZTURK, Z. Z.; BEKAROGLU, O. Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors. *Applied Organometallic Chemistry*, v. 10, n. 8, p. 557-577, 1996.

10 GUILLAUD, G.; SIMON, J.; GERMAIN, J. P. Metallophthalocyanines - gas sensors, resistors and field effect transistors. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 178-180, parte 2, p. 1433-1484, 1998.

11 RODRIGUEZ-MENDEZ, M. L.; DE SAJA, J. A. Nanostructured thin films based on phthalocyanines: electrochromic displays and sensors. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, v. 13, n. 4-5, p. 606-615, 2009.

12 REBIERE, D.; PISTRE, J.; HOUMMADY, M.; HAUDEN, D.; PLANADE, R. A study of CuPC/water interactions using surface acoustic wave devices. *Sensors and Actuators A – Physical*, v. 37-38, p. 352-356, 1993.

13 GU, C. Z.; SUN, L. Y.; ZHANG, T.; LI, T.; HIRATA, M. A gas-humidity sensor fabricated with phthalocyanine Langmuir-Blodgett film. *Thin Solid Films*, v. 244, n. 1-2, p. 909-912, 1994.

14 BASSOUL, P.; TOUPANCE, T.; SIMON, J. Semiconductivity and gas-sensing properties of crown-ether-substituted lutetium bisphthalocyanines. *Sensors and Actuators B – Chemical*, v. 26-27, n. 1-3, p. 150-152, 1995.

15 MOSKALEV, P. N.; SIBILEV, A. I. Action of gaseous ammonia and water on neodymium diphthalocyanine. *Russian Chemical Bulletin*, v. 47, n. 7, p. 1406-1408, 1998.

16 SCHLETTWEIN, D.; MEYER, J. P.; JAEGER, N. I. Intermolecular interactions and electrical properties in thin films of tetrapyridotetraazaporphyrinatozinc (II). *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, v. 3, n. 6-7, p. 611-619, 1999.

17 MILLER, K. A.; YANG, R. D.; HALE, M. J.; PARK, J.; FRUHBERGER, B.; COLESNIUC, C. N.; SCHULLER, I. K.; KUMMEL, A. C.; TROGLER, W. C. Electrode independent chemoresistive response for cobalt phthalocyanine in the space charge limited conductivity regime. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 1, p. 361-366, 2006.

18 KARIMOV, K. S.; QAZI, I.; KHAN, T. A.; DRAPER, P. H.; KHALID, F. A.; MAHROOF-TAHIR, M. Humidity and illumination organic semiconductor copper phthalocyanine sensor for environmental monitoring. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 141, n. 1-3, p. 323-328, 2008.

19 PARRA, V.; BOUVET, M.; BRUNET, J.; RODRIGUEZ-MENDEZ, M. L.; DE SAJA, J. A. On the effect of ammonia and wet atmospheres on the conducting properties of different lutetium bisphthalocyanine thin films. *Thin Solid Films*, v. 516, n. 24, p. 9012-9019, 2008.

20 NETZER, L.; SAGIV, J. A new approach to construction of artificial monolayer assemblies. *Journal of the American Chemical Society*, v. 105, n. 3, p. 674-676, 1983.

21 NETZER, L.; ISCOVICI, R.; SAGIV, J. Adsorbed monolayers versus Langmuir-Blodgett monolayers – why and how? I: from monolayer to multilayer, by adsorption. *Thin Solid Films*, v. 99, n. 1-3, p. 235-241, 1983.

22 DECHER, G.; HONG, J. D.; SCHMITT, J. Build-up of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 3: consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin Solid Films*, v. 210, n. 1-2, p. 831-835, 1992.

23 LVOV, Y.; HAAS, H.; DECHER, G.; MÖHWALD, H. Assembly of polyelectrolyte molecular films onto plasma-treated glass. *Journal of Physical Chemistry*, v. 97, n. 49, p. 12835-12841, 1993.

24 LVOV, Y.; DECHER, G.; MÖHWALD, H. Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfonate) and poly(allylamine). *Langmuir*, v. 9, n. 2, p. 481-486, 1993.

25 DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: towards layered polymeric multicomposites. *Science*, v. 277, n. 5330, p. 1232-1237, 1997.

26 ILER, R. Multilayers of colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 21, n. 6, p. 569-594, 1966.

27 LÖSCHE, M.; SCHMITT, J.; DECHER, G.; BOUWMAN, W. G.; KJAER, K. Detailed structure of molecularly thin polyelectrolyte multilayer films on solid substrates as revealed by neutron reflectometry. *Macromolecules*, v. 31, n. 25, p. 8893-8906, 1998.

28 HOOGEVEEN, N. G.; COHEN-STUART, M. A.; FLEER, G. J.; BÖHMER, M. R. Formation and stability of multilayers of polyelectrolytes. *Langmuir*, v. 12, n. 15, p. 3675-3681, 1996.

29 DIZIAIN, S.; DEJEU, J.; BUISSON, L.; CHARRAUT, D.; MEMBREY, F.; FOISSY, A. Investigations in the initial build-up stages of polyelectrolyte multilayers by laser reflectometry and atomic force microscopy. *Thin Solid Films*, v. 516, n. 1, p. 1-7, 2007.

30 KELLOGG, G. J.; MAYES, A. M.; STOCKTON, W. B.; FERREIRA, M.; RUBNER, M. F.; SATIJA, S. K. Neutron reflectivity investigations of self-assembled conjugated polyion multilayers. *Langmuir*, v. 12, n. 21, p. 5109-5113, 1996.

31 DECHER, G.; LVOV, Y.; SCHMITT, J. Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films. *Thin Solid Films*, v. 244, n. 1-2, p. 772-777, 1994.

32 SCHÖNHOFF, M. Layered polyelectrolyte complexes: physics of formation and molecular properties. *Journal of Physics - Condensed Matter*, v. 15, n. 49, p. R1781-R1808, 2003.

33 SCHÖNHOFF, M. Self-assembled polyelectrolyte multilayers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 8, n. 1, p. 86-95, 2003.

34 HAMMOND, P. T. Recent explorations in electrostatic multilayer thin film assembly. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 4, p. 430-442, 2000.

35 HOOGEVEEN, N. G.; COHEN-STUART, M. A.; FLEER, G. J.; BÖHMER, M. R. Formation and stability of multilayers of polyelectrolytes. *Langmuir*, v. 12, n. 15, p. 3675-3681, 1996.

36 LVOV, Y. M.; DECHER, G. Assembly of multilayer ordered films by alternating adsorption of oppositely charged macromolecules. *Crystallography Reports*, v. 39, p. 628-647, 1994.

37 PARK, S. Y.; BARRETT, C. J.; RUBNER, M. F.; MAYES, A. M. Anomalous adsorption of polyelectrolyte layers. *Macromolecules*, v. 34, n. 10, p. 3384-3388, 2001.

38 ZUCOLOTTO, V.; STRACK, P. J.; SANTOS, F. R.; BALOGH, D. T.; CONSTANTINO, C. J. L.; MENDONÇA, C. R.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Molecular engineering strategies to control photo-induced birefringence and surface-relief gratings on layer-by-layer films of an azopolymer. *Thin Solid Films*, v. 453-454, p. 110-113, 2004.

39 SHIRATORI, S. S.; RUBNER, M. F. pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes. *Macromolecules*, v. 33, n. 11, p. 4213-4219, 2000.

40 PONTES, R. S.; RAPOSO, M.; CAMILO, C. S.; DHANABALAN, A.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Non-equilibrium adsorbed polymer layers via hydrogen bonding. *Physica Status Solid A – Applied Research*, v. 173, n. 1, p. 41-50, 1999.

41 STOCKTON, W. B., RUBNER, M. F. Electrically conducting compatible blends of polyaniline poly(vinyl pyrrolidone). In: GARITO, A. F.; JEN, A. K. Y.; LEE, C. Y. C.; DALTON, L. R. *Electrical, optical and magnetic properties of organic solid state materials*.

Pittsburgh-PA: Materials Research Society. 1994. p. 257-262. (Materials research society symposium proceedings. v. 328.)

42 STOCKTON, W. B.; RUBNER, M. F. Molecular-level processing of conjugated polymers. 4: layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions. *Macromolecules*, v. 30, n. 9, p. 2717-2725, 1997.

43 ANZAI, J.; KOBAYASHI, Y.; NAKAMURA, N.; NISHIMURA, M.; HOSH, T. Layer-by-layer construction of multilayer thin films composed of avidin and biotin-labeled poly(amine)s. *Langmuir*, v. 15, n. 1, p. 221-226, 1999.

44 SHIMAZAKI, Y.; MITSUISHI, M.; ITO, S.; YAMAMOTO, M. Preparation of the layer-by-layer deposited ultrathin film based on the charge-transfer interaction. *Langmuir*, v. 13, n. 6, p. 1385-1387, 1997.

45 STEPP, J.; SCHLENOFF, J. B. Electrochromism and electrocatalysis in viologen polyelectrolyte multilayers. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 144, n. 6, p. L155-L157, 1997.

46 DELONGCHAMP, D. M.; HAMMOND, P. T. Layer-by-layer assembly of PEDOT/polyaniline electrochromic devices. *Advanced Materials*, v. 13, n. 19, p. 1455-1459, 2001.

47 DELONGCHAMP, D. M.; HAMMOND, P. T. High-contrast electrochromism and controllable dissolution of assembled prussian blue/polymer nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, v. 14, n. 3, p. 224-232, 2004.

48 DELONGCHAMP, D. M.; HAMMOND, P. T. Multiple-color electrochromism from layer-by-layer assembled polyaniline/Prussian blue nanocomposite thin films. *Chemistry of Materials*, v. 16. n. 23, p. 4799-4805, 2004.

49 LEVER, A. B. P.; MILAEVA, E. R.; SPEIER, G. The redox chemistry of metallophthalocyanines in solution. In: LEZNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P. *Phthalocyanines – properties and applications*. New York-NY: John Wiley & Sons. 1989. v. 3, cap. 1, p. 5.

50 BRAUN, A.; TCHERNIAC, J. The products of the action of acet-anhydride on phthalamide. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, v. 40, parte 2, p. 2709-2714, 1907.

51 DENT, C. E.; LINSTEAD, R. P.; LOWE, A. R. Phthalocyanines part VI: the structure of the phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society*, parte 2, p. 1033-1039, 1934. **DOI:** 10.1039/JR9340001027.

52 CRESPILHO, F. N.; SILVA, W. C.; ZUCOLOTTO, V. Supramolecular assemblies of metallophthalocyanines: physicochemical properties and applications. In: NANTES, I. L.; BROCHSZTAIN, S. *Catalysis and photochemistry in heterogeneous media.* Trivandrum-Kerala: Research SignPost. 2007. v. 1, cap. 3, p. 59-73.

53 DE DIESBACH, H.; VON DER WEID, E. Some salt complexes of o-dinitriles with copper and pyridine. *Helvetica Chimica Acta*, v. 10, p. 886-888, 1927.

54 LEVER, A. B. P. The phthalocyanines – molecules of enduring value; a two-dimensional analysis of redox potentials. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, v. 3, n. 6-7, p. 488-499, 1999.

55 CLAESSENS, C. G.; HAHN, U.; TORRES, T. Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications. *Chemical Record*, v. 8, n. 2, p. 75-97, 2008.

56 KOBAYASHI, N. Phthalocyanines. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 4, n. 4, p. 345-353, 1999.

57 KIMURA, M.; NAKADA, K.; YAMAGUCHI, Y.; HANABUSA, K.; SHIRAI, H.; KOBAYASHI, N. Dendritic metallophthalocyanines: synthesis and characterization of a zinc (II) phthalocyanine $[8]^3$-arborol. *Chemical Communications*, v. 4, n. 13, p.1215-1216, 1997.

58 DE SAJA, J. A.; RODRIGUEZ-MENDEZ, M. L. Sensors based on double-decker rare earth phthalocyanines. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 116, n. 1-3, p. 1-11, 2005.

59 BAKER, S.; ROBERTS, G. G.; PETTY, M. C. Phthalocyanine Langmuir-Blodgett film gas detector. *IEE Proceedings – I Communications Speech and Vision*, v. 130, n. 5, p. 260-263, 1983.

60 RODRIGUEZ-MENDEZ, M. L.; DE SAJA, J. A. Nanostructured thin films based on phthalocyanines: electrochromic displays and sensors. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, v. 13, n. 4-5, p. 606-615, 2009.

61 LUTT, M.; FITZSIMMONS, M. R.; LI, D. Q. X-ray reflectivity study of self-assembled thin films of macrocycles and macromolecules. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 2, p. 400-405, 1998.

62 LI, D. Q.; LUTT, M.; FITZSIMMONS, M. R.; SYNOWICKI, R.; HAWLEY, M. E.; BROWN, G. W. Preparation, characterization and properties of mixed organic and polymeric self-assembled multilayers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 120, n. 34, p. 8797-8804, 1998.

63 LI, D. Q.; BISHOP, A.; GIM, Y.; SHI, X. B.; FITZSIMMONS, M. R.; JIA, Q. X.; Conduction properties of metal/organic monolayer/semiconductor heterostructures. *Applied Physics Letters*, v. 73, n. 18, p. 2645-2647, 1998.

64 DOHERTY III, W. J.; FRIEDLEIN, R.; SALANECK, W. R. Layer-by-layer deposition of copper phthalocyanine from aqueous solution: molecular orientation, ordering parameters, and electronic structure. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 6, p. 2724-2729, 2007.

65 LI, X.; ZHAO, S.; YANG, M.; SUN, C.; GUO, L. Covalently attached multilayer assemblies of diazo-resins and binuclear cobalt phthalocyanines. *Thin Solid Films*, v. 478, n. 1-2, p. 310-317, 2005.

66 LVOV, Y. M.; KAMAU, G. N.; ZHOU, D. L.; RUSLING, J. F. Assembly of electroactive ordered multilayer films of cobalt phthalocyanine tetrasulfonate and polycations. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 212, n. 2, p. 570-575, 1999.

67 ALENCAR, W. S.; CRESPILHO, F. N.; MARTINS, M. V. A.; ZUCOLOTTO, V.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; SILVA, W. C. Synergistic interaction between gold nanoparticles and nickel phthalocyanine in layer-by-layer (LbL) films: evidence of constitutional dynamic chemistry (CDC). *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 11, n. 25, p. 5086-5091, 2009.

68 LOCKLIN, J.; SHINBO, K.; ONISHI, K.; KANEKO, F.; BAO, Z.; ADVINCULA, R. C. Ambipolar organic thin film transistor-like behavior of cationic and anionic phthalocyanines fabricated using layer-by-layer deposition from aqueous solution. *Chemistry of Materials*, v. 15, n. 7, p. 1404-1412, 2003.

69 SANTOS, J. C. B.; PATERNO, L. G.; DIRANI, E. A. T.; FONSECA, F. J.; ANDRADE, A. M. Influence of polyaniline and phthalocyanine hole-transport layers on the electrical performance of light-emitting diodes using MEH-PPV as emissive material. *Thin Solid Films*, v. 516, n. 10, p. 3184-3188, 2008.

70 ZUCOLOTTO, V.; FERREIRA, M.; CORDEIRO, M. R.; CONSTANTINO, C. J. L.; BALOGH, D. T.; ZANATTA, A. R.; MOREIRA, W. C.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Unusual interactions binding iron tetrasulfonated phthalocyanine and poly(allylamine hydrochloride) in layer-by-layer films. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 16, p. 3733-3737, 2003.

71 FU, Y.; WU, T.; LI, B.; SUN, C. Fabrication of a covalently attached multilayer film electrode containing cobalt phthalocyanine and its application as a potentiometric sensor of iodide ion. *Analytica Chimica Acta*, v. 455, n. 1, p. 61-68, 2002.

72 LI, X.; ZHANG, S.; SUN, C. Fabrication of a covalently attached multilayer film electrode containing cobalt phthalocyanine and its electrocatalytic oxidation of hydrazine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 553, p. 139-145, 2003.

73 SIQUEIRA JUNIOR, J. R.; GASPAROTTO, L. H. S.; CRESPILHO, F. N.; CARVALHO, A. J. F.; ZUCOLOTTO, V.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Physicochemical properties and sensing ability of metallophthalocyanines/chitosan nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 45, p. 22690-22694, 2006.

74 SIQUEIRA JUNIOR, J. R.; ABOUZAR, M. H.; BACKER, M.; ZUCOLOTTO, V.; POGHOSSIAN, A.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; SCHONING, M. J. Carbon nanotubes in nanoestructured films: potential application as amperometric and potentiometric field-effect (bio-)chemical sensors. *Physica Status Solid A – Applications and Materials Science*, v. 206, n. 3, p. 462-467, 2009.

75 PILLAY, J.; OZOEMENA, K. I. Layer-by-layer self-assembled nanostructured phthalocyaninatoiron (II)/SWCNT-poly(m-aminobenzenesulfonic acid) hybrid system on gold surface: electron transfer dynamics and amplification of H_2O_2 response. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 22, p. 5053-5059, 2009.

76 MATTHEWS, O. A.; SHIPWAY, A. N.; STODDART, J. F. Dendrimers – branching out from curiosities into new technologies. *Progress in Polymer Science*, v. 23, n. 1, p. 1-56, 1998.

77 CARLMARK, A.; HAWKER, C.; HULT, A.; MALKOCH, M. New methodologies in the construction of dendritic materials. *Chemical Society Reviews*, v. 38, n. 2, p. 352-362, 2009.

78 JANG, W. D.; SELIM, K. M. K.; LEE, C. H.; KANG, I. K. Bioinspired application of dendrimers: from bio-mimicry to biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, v. 34, n. 1, p. 1-23, 2009.

79 FROEHLING, P. E. Dendrimers and dyes – a review. *Dyes and Pigments*, v. 48, n. 3, p. 187-195, 2001.

80 TOKUHISA, H.; ZHAO, M.; BAKER, L. A.; PHAN, V. T.; DERMODY, D. L.; GARCIA, M. E.; PEEZ, R. F.; CROOKS, R. M.; MAYER, T. M. Preparation and characterization of dendrimer monolayers and dendrimer-alkanethiol mixed monolayers adsorbed to gold. *Journal of the American Chemical Society*, v. 120, n. 18, p. 4492-4501, 1998.

81 GILAT, S. L.; ADRONOV, A.; FRÉCHET, J. M. J. Modular approach to the accelerated convergent growth of laser dye-labeled poly(aryl ether) dendrimers using a novel hypermonomer. *Journal of Organic Chemistry*, v. 64, n. 20, p. 7474-7484, 1999.

82 HALIM, M.; SAMUEL, I. D. W.; PILLOW, J. N. G.; MONKMAN, A. P.; BURN, P. L. Control of colour and charge injection in conjugated dendrimer polypyridine bilayer LEDs. *Synthetic Metals*, v. 102, n. 1-3, p. 1571-1574, 1999.

83 JUNGE, D. M.; MCGRATH, D. V. Photoresponsive dendrimers. *Chemical Communications*, n. 9, p. 857-858, 1997.

84 JANSEN, J. F. G. A.; MEIJER, E. W.; BRABANDER-VAN DEN BERG, E. M. M. The dendritic box: shape-selective liberation of encapsulated guests. *Journal of the American Chemical Society*, v. 117, n. 15, p. 4417-4418, 1995.

85 WOLINSKY, J. B.; GRINSTAFF, M. W. Therapeutic and diagnostic applications of dendrimers for cancer treatment. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 60, n. 9, p. 1037-1055, 2008.

86 ESFAND, R.; TOMALIA, D. A. Poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers: from biomimicry to drug delivery and biomedical applications. *Drug Discovery Today*, v. 6, n. 8, p. 427-436, 2001.

87 DUNCAN, R.; IZZO, L. Dendrimer biocompatibility and toxicity. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 57, n. 15, p. 2215-2237, 2005.

88 CHOI, Y.; THOMAS, T.; KOTLYAR, A.; ISLAM, M. T.; BAKER, J. R. Synthesis and functional evaluation of DNA-assembled polyamidoamine dendrimer clusters for cancer cell-specific targeting. *Chemistry & Biology*, v. 12, n. 1, p. 35-43, 2005.

89 TOMALIA, D. A. Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic polymer chemistry. *Progress in Polymer Science*, v. 30, n. 3-4, p. 294-324, 2005.

90 TSUKRUK, V. V.; RINDERSPACHER, F.; BLIZNYUK, V. N. Self-assembled multilayer films from dendrimers. *Langmuir*, v. 13, n. 8, p. 2171-2176, 1997.

91 KHOPADE, A. J.; CARUSO, F. Investigation of the factors influencing the formation of dendrimer/polyanion multilayer films. *Langmuir*, v. 18, n. 20, p. 7669-7676, 2002.

92 JOHAL, M. S.; HOWLAND, M.; ROBINSON, J. M.; CASSON, J. L.; WANG, H. L. Photoluminescent studies of spin-assembled MPS-PPV/dendrimer multilayers. *Chemical Physics Letters*, v. 383, n. 3-4, p. 276-281, 2004.

93 CRESPO-BIEL, O.; DORDI, B.; REINHOUDT, D. N.; HUSKENS, J. Supramolecular layer-by-layer assembly: alternating adsorptions of guest- and host-functionalized molecules and particles using multivalent supramolecular interactions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 20, p. 7594-7600, 2005.

94 WU, H.; LIU, Z.; WANG, X.; ZHAO, B.; ZHANG, J.; LI, C. Preparation of hollow capsule-stabilized gold nanoparticles through the encapsulation of the dendrimer. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 302, n. 1, p. 142-148, 2006.

95 BLASINI, D. R.; FLORES-TORRES, S.; SMILGIES, D. M.; ABRUÑA, H. D. Stepwise self-assembly of ordered supramolecular assemblies based on coordination chemistry. *Langmuir*, v. 22, n. 5, p. 2082-2089, 2006.

96 ZHANG, X.; SUN, J.; SHEN, J. Layered nanoarchitectures based on electro- and photo-active building blocks. In: DECHER, G.; SCHLENOFF, J. B. *Multilayer thin films.* Weinheim: Wiley-VCH. 2003. cap. 11, p. 303.

97 KIM, J. H.; FUJITA, S.; SHIRATORI, S. Design of a thin film for optical applications, consisting of high and low refractive index multilayers, fabricated by a layer-by-layer self-assembly method. *Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 284, p. 290-294, 2006.

98 AULENTA, F.; HAYES, W.; RANNARD, S. Dendrimers: a new class of nanoscopic containers and delivery devices. *European Polymer Journal*, v. 39, n. 9, p. 1741-1771, 2003.

99 WEBER, J. H.; BUSCH, D. H. Complexes derived from strong field ligands. 19: magnetic properties of transition metal derivatives of 4, 4', 4'', 4'''-tetrasulfophthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, v. 4, n. 4, p. 469-471, 1965.

100 KERN, W. Purifying Si and SiO_2 surfaces with hydrogen peroxide. *Semiconductor International*, v. 7, n. 4, p. 94, Apr. 1984.

101 LEVER, A. B. P.; MILAEVA, E. R.; SPEIER, G. The redox chemistry of metallophthalocyanines in solution. In: LEZNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P. *Phthalocyanines – properties and applications*. New York-NY: John Wiley & Sons. 1989. v. 3, cap. 1, p. 8.

102 CARVALHO, R. M.; RATH, S.; KUBOTA, L. T. SPR: uma nova ferramenta para biossensores. *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 97-104, 2003.

103 COOPER, M. A. Label-free screening of biomolecular interactions. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 377, n. 5, p. 834-842, 2003.

104 HOMOLA, J. Present and future of surface plasmon resonance biosensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 377, n. 3, p. 528-539, 2003.

105 KARLSSON, R. SPR for molecular interaction analysis: a review of emerging application areas. *Journal of Molecular Recognition*, v. 17, n. 3, p. 151-161, 2004.

106 KRETSCHMANN, E.; KROGER, E. Reflection and transmission of light by a rough surface, including results for surface plasmon effects. *Journal of the Optical Society of America*, v. 65, n. 2, p. 150-154, 1975.

107 KOOYMAN, R. P. H. Physics of surface plasmon resonance. In: SCHASFOORT, R. B. M.; TUDOS, A. J. *Handbook of surface plasmon resonance.* Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 2008. v. 1, cap. 2.

108 JUNG, L. S.; CAMPBELL, C. T.; CHINOWSKY, T. M.; MAR, M. N.; YEE, S. S. Quantitative interpretation of the response of surface plasmon resonance sensors to adsorbed films. *Langmuir*, v. 14, n. 19, p. 5636-5648, 1998.

109 INNES, R. A.; SAMBLES, J. R. Optical characterization of gold using surface plasmon-polaritons. *Journal of Physics F – Metal Physics,* v. 17, n. 1, p. 277-287, 1987.

110 CHEN, Q. Y.; GU, D. H.; GAN, F. X. Ellipsometric spectra of cobalt phthalocyanine films. *Physica B*, v. 212, n. 2, p. 189-194, 1995.

111 MANUAL de produtos químicos finos. São Paulo: Aldrich Chemistry, 2009-2010. p. 2173.

112 FEYNMAN, R. *Lectures on physics*. 2nd ed. Reading-MA: Addison-Wesley Publishing Company Inc. 1966. v. 2, cap. 32, p. 32-8-32-9.

113 WU, X. C.; BITTNER, A. M.; KERN, K. Spatially selective electroless deposition of cobalt on oxide surfaces directed by microcontact printing of dendrimers. *Langmuir*, v. 18, n. 12, p. 4984-4988, 2002.

114 RAPOSO, M.; PONTES, R. S.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Kinetics of adsorption of poly(o-methoxyaniline) self-assembled films. *Macromolecules*, v. 30, n. 20, p. 6095-6101, 1997.

115 PASSARD, M.; PAULY, A.; BLANC, J. P.; DOGO, S.; GERMAIN, J. P.; MALEYSSON, C. Doping mechanisms of phthalocyanines by oxidizing gases: application to gas sensors. *Thin Solid Films*, v. 237, n. 1-2, p. 272-276, 1994.

Apêndice A – Publicação gerada no período de mestrado

CENTURION, L. M. P. C.; MOREIRA, W. C.; ZUCOLOTTO, V. *Thin films containing immobilized cobalt phthalocyanine for sensing applications*. Em preparação.