



Universidad de Valladolid

Universidade Estadual Paulista – UNESP

Universidad de Valladolid - UVa



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

Priscila Aléssio

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Clarissa de Almeida Olivati

Directora: Prof^ª. Dr^ª. María Luz Rodríguez Méndez

Presidente Prudente

Setembro de 2012

Lista de figuras

- Figura 1:** isoterma esquemática mostrando as três fases de compressão até a formação do filme de Langmuir..... 23
- Figura 2:** (a) circuito equivalente para um eletrodo metálico coberto com material fracamente condutor e imerso em um eletrólito; (b) esquema ilustrando cada processo considerado no modelo..... 27
- Figura 3:** curvas teóricas de capacitância (C) e perda dielétrica (G/ω) para o circuito equivalente mostrado na Figura 2..... 28
- Figura 4:** estruturas químicas dos compostos FePc, PTCD-COOH, e PTCD-NH₂.
..... 31
- Figura 5:** estrutura química do polieletrólito PAH e do neurotransmissor dopamina..... 35
- Figura 6:** estrutura química do fosfolipídio DMPA e do antioxidante catecol. ... 36
- Figura 7:** espectros de absorção no UV-Vis para a solução (linha tracejada) e para os filmes evaporados com espessuras de 10, 50, 100 e 150 nm para (a) PTCD-COOH (b) PTCD-NH₂. Os detalhes mostram a dependência da absorbância no UV-Vis em 500 nm com a espessura dos filmes..... 41
- Figura 8:** representação dos deslocamentos de energia para os agregados moleculares J e H para a transição eletrônica do estado fundamental (E_f) para o estado excitado (E_e). 42
- Figura 9:** espectros de RRS obtidos para o pó e os filmes PVD contendo 10 nm e 150 nm sobre vidro e 10 nm sob 6 nm de AgNPs para o laser em 514,5 nm para (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂..... 44
- Figura 10:** espectros Raman e SERS obtidos utilizando a linha de laser em 633nm para os filmes PVD com 10 nm de espessura e 10 nm sob 6 nm AgNPs para o (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂ e (c) espectros de fluorescência para os filmes PVD com 150 nm de espessura com intensidade normalizada para ambos PTCD-COOH e PTCD-NH₂ 45
- Figura 11:** ilustração da direção do campo elétrico incidente nas medidas de FTIR nos modos de transmissão e reflexão, e de uma molécula de PTCD orientada sobre o substrato mostrando o momento de dipolo da vibração C=O antissimétrico. 48
- Figura 12:** espectros FTIR para o pó (pastilha de KBr), filme PVD contendo 150 nm nos modos de transmissão (em ZnSe) e reflexão (em espelho prata) para (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂ 48

- Figura 13:** ilustração da orientação preferencial encontrada através de medidas de FTIR nos modos de reflexão e transmissão para as moléculas de (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂ nos filmes PVD. 50
- Figura 14:** imagem de microscopia óptica contendo a linha mapeada por Raman e mapeamento de linha Raman em 3D para o filme PVD contendo 150 nm de espessura para (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂..... 51
- Figura 15:** imagens de AFM com 5µm x 5µm para os filmes PVD contendo 10 nm de espessura para os perilenos (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂. e imagens de MEV-FEG usando ampliação de 20.000X para os filmes PVD contendo 100 nm de espessura para os perilenos (c) PTCD-COOH e (d) PTCD-NH₂..... 52
- Figura 16:** espectros de absorção no UV-Vis para os filmes PVD de FePc com diferentes espessuras e para a solução de FePc em clorofórmio. No detalhe: absorbância em 630 nm vs espessura do filme PVD..... 54
- Figura 17:** (a) espectros de espalhamento Raman ressonante obtidos para a FePc na forma de pó e filmes PVD contendo 10 nm e 100 nm sobre vidro e 10 nm sobre 6 nm AgNPs para o laser em 633 nm mostrados com intensidade normalizada. Em (b) os espectros dos filmes com 10 nm sobre vidro e 10 nm sobre 6 nm AgNPs são mostrados em escala. 56
- Figura 18:** espectros de absorção FTIR no modo transmissão para o pó da FePc disperso em pastilha de KBr, e nos modos transmissão e reflexão para os filmes PVD de FePc com 36 nm..... 58
- Figura 19:** (a) a imagem óptica contendo a linha mapeada e o mapeamento micro-Raman de linha em 3D para o filme PVD de FePc com 100 nm, (b) imagem de AFM com área de 5 µm x 5 µm para o filme PVD de FePc com 10 nm e (c) imagem de MEV-FEG com área de 30 µm x 30 µm para o filme PVD de FePc com 100 nm..... 60
- Figura 20:** espectro de absorção no UV-Vis obtidos para (a) o filme PVD 100 nm FePc, 6 nm AgNPs e filme co-PVD 6 nm FePc + AgNPs, (b) filme PVD 100 nm PTCD-COOH e filme co-PVD 6 nm PTCD-COOH + AgNPs e (c) filme PVD 100 nm PTCD-NH₂ e filme co-PVD 6 nm PTCD- NH₂ + AgNPs. Os vetores representam a linha de laser utilizado para os experimentos de espalhamento Raman. 62
- Figura 21:** (a) imagens ópticas obtidas com uma lente objetiva de 50x para os filmes co-PVD de 6 nm mostrando a linha mapeada de 100 µm, (b) espectros SERRS obtidos ponto a ponto (passo de 1 µm), formando mapeamentos de linha em 3D para os filmes co-PVD de 6 nm. 65
- Figura 22:** imagens de MEV-FEG obtidas para os filmes co-PVD 6 nm FePc+AgNPs com ampliações 25.000 X; 60.000 X X e 200.000X, e PTCD-

COOH+AgNPs e PTCD-NH ₂ +AgNPs com ampliações de 10.000 X; 50.000 X e 200.000 X.....	66
Figura 23: espectro SERRS obtido para o filme co-PVD 6 nm FePc+AgNPs, espectro RRS obtido para o filme PVD 100 nm FePc e espectro RRS para a FePc na forma de pó.....	68
Figura 24: espectro SERRS do filme co-PVD 6 nm de FePc+AgNPs e espectro RRS do filme PVD 100 nm FePc plotados na mesma escala. O espectro SERRS foi obtido com 1% da potência nominal máxima do laser na amostra e o espectro RRS com potência de 50%. Laser 633 nm, 100% da potência nominal na amostra é de aproximadamente 0,4 mW.	69
Figura 25: (a) espectro SERRS para o filme co-PVD 6 nm PTCD-COOH+AgNPs e espectros RRS para o pó e filme PVD 100 nm PTCD-COOH, em escala. O espectro SERRS foi obtido utilizando 1% da potência máxima nominal na amostra e o espectro RRS, com potência de 50% (10% no caso do pó). (b) Espectro SERRS para o filme co-PVD 6 nm PTCD-NH ₂ +AgNPs e espectros RRS para o pó e filme 100 nm PVD PTCD- NH ₂ , em escala. O espectro SERRS foi obtido utilizando 5% da potência máxima nominal na amostra e o espectro RRS com potência de 50% (10% para pó). (c) Espectros SERRS para ambos os filmes co-PVD PTCD-COOH+AgNPs e PTCD-NH ₂ +AgNPs mostrando as frequências dobradas e combinações (p =% da potência máxima nominal na amostra). Para o laser 514,5 nm, 100% de potência nominal na amostra é de aproximadamente 0,35 mW.....	70
Figura 26: resposta elétrica (a) dos eletrodos sem filmes depositados, imersos em água ultrapura e (b) de um eletrodo sem filme depositado e dos eletrodos recobertos com filmes, imersos em água ultrapura.	72
Figura 27: respostas elétricas em água ultrapura e em soluções de dopamina com concentrações de 1x10 ⁻⁷ M, 5x10 ⁻⁷ M e 1x10 ⁻⁶ M para todas as unidades sensoriais, a constar: eletrodo sem recobrimento, filme PVD 10 nm de FePc, filme PVD 10 nm de PTCD-COOH, filme PVD 10 nm de PTCD-NH ₂ , filme co-PVD 6 nm de FePc, filme co-PVD 6 nm de PTCD-COOH, filme co-PVD 6 nm de PTCD-NH ₂	74
Figura 28: PCA gerado utilizando as curvas inteiras (contendo todas as frequências analisadas) das medidas de capacitância obtidas para todas as unidades sensoriais em água ultrapura e nas concentrações de dopamina de 1x10 ⁻⁷ M, 5x10 ⁻⁷ M e 1x10 ⁻⁶ M.....	76
Figura 29: espectro de absorção no UV-Vis de filmes LbL de PAH/FePc contendo diferentes números de bicamadas. A linha tracejada (- - -) mostra o espectro de absorção no UV-Vis da solução de FePc em clorofórmio. Os detalhes mostram as estruturas moleculares da PAH (mero) e da FePc, e a dependência linear da absorbância a 760 nm em função do número de bicamadas de PAH/FePc depositadas.....	79

- Figura 30:** espectro de absorção no UV-Vis de filmes LbL de PAH/FePc/AgNPs contendo diferentes números de tricamadas. Os detalhes mostram a dependência linear da absorbância em (a) 760nm e (b) 410 nm em função do número de tricamadas PAH/FePc/AgNPs depositadas e (c) o espectro de absorção no UV-Vis para a solução de FePc em clorofórmio e para o colóide de Ag..... 81
- Figura 31:** espectros Raman obtidos utilizando a linha de laser em 633 nm para o pó FePc (RRS) e filmes LbL contendo duas bicamadas de PAH/FePc (RRS) e duas tricamadas de PAH/FePc/AgNP (SERRS). (A) e (B) referem-se a espectros SERRS obtidos em diferentes regiões dos filmes LbL. 85
- Figura 32:** espectros Raman obtidos com a linha de laser 514,5 nm para os filmes LbL com 10 bicamadas de PAH/FePc (RS) e 1 tricamada de PAH/FePc/AgNPs (SERS). 89
- Figura 33:** (a) espectros Raman para o pó de FePc e para duas bicamadas dos filmes LbL de FePc/FePc e PAH/FePc usando o laser em 633 nm, (b) voltametria cíclica em KCl 0,1M dos filmes LbL FePc/FePc e PAH/FePc contendo 12 bicamadas e (c) voltametria cíclica dos filmes citados em (b) em KCl 0,1M mais 11µM de dopamina. 91
- Figura 34:** (a) imagem óptica obtida usando uma câmera digital para o filme LbL contendo 30 bicamadas de PAH/FePc (superior) e usando um microscópio óptico (aumento 50x) para o filme LbL contendo 10 bicamadas de PAH/FePc (abaixo). Filme LbL contendo 10 bicamadas de PAH/FePc: (b) imagem óptica obtida utilizando um microscópio óptico (aumento de 500x), (c) mapeamento Raman em linha construído coletando espectros com laser de 514,5 nm ao longo de uma linha de 100 µm com passo de 2 µm exibido em 3D (superpostas à imagem óptica em 2b existe a linha cujos pontos mapeados brilhantes representam os sinais mais intensos da banda em 1515 cm⁻¹), (d) espectros Raman obtidos a partir do mapeamento de linha mostrado na Figura 34(c); (e) Imagem de MEV-FEG registradas com ampliação de 5000x, (f) esquema que representa a distribuição dos agregados de FePc no filme LbL - os agregados de FePc presentes na solução de clorofórmio são adsorvidas nas camadas de PAH dirigidas pela interação com os grupos NH₂. 93
- Figura 35:** imagens de MEV-FEG obtidas para filmes LbL contendo 10 tricamadas de PAH/FePc/AgNP com ampliações de (a) 5000X (escala = 20 µm) e (b) 50.000X (escala = 2 µm). (c) Zoom da imagem de MEV-FEG mostrada em (b), (d) visão tridimensional da imagem de MEV-FEG mostrada em (b). 95
- Figura 36:** espectros de FTIR no modo de transmissão para a FePc na forma de pastilha de KBr e filme LbL PAH/FePc contendo 12 bicamadas. Detalhes: (A) zoom na região de baixa frequência (B) organização molecular no filme LbL de PAH/FePc. 97

- Figura 37:** voltamogramas cíclicos obtidos em 0,1 M KCl utilizando velocidade de varredura de 100 mV/s para (a) ITO e filmes LbL de (PAH/FeTsPc)₅, (PAH/FePc)₅ e (PAH/FePc/AgNPs)₅, (b) filme LbL de (PAH/FePc)₅ na presença de dopamina com concentrações de 2.0x10⁻⁶ até 2.75x10⁻⁴ M; c) corrente em 0,16 V vs concentração molar de dopamina; d) ITO e filmes LbL de (PAH/FeTsPc)₅, (PAH/FePc)₅ e (PAH/FePc/AgNP)₅ na presença de dopamina com concentração de 2.75x10⁻⁴ M. 100
- Figura 38:** isotermas II-A para filmes de Langmuir a 22 ° C usando uma solução tampão fosfato (pH 7,0 e 0,1 M) com NaCl (0,1 mM) como subfase. (a) FePc, DMPA e a mistura FePc + DMPA (1: 1 mol), (b) LuPc₂, DMPA e LuPc₂ + DMPA (1: 1 mol). O detalhe na figura b mostra os parâmetros de geometria da molécula de LuPc₂ e o esquema de uma possível organização molecular em subfase de água. 104
- Figura 39:** espectro de absorção no UV-Vis para o filmes LB mistos de (a) FePc+DMPA e (b) LuPc₂+DMPA de 1 até 10 camadas depositadas em substrato de quartzo. As linhas tracejadas correspondem aos espectros de absorção no UV-Vis das soluções mistas em clorofórmio. 108
- Figura 40:** espectros FTIR dos filmes *cast* (puros e mistos) e filmes LB mistos contendo 20 camadas, depositados em ZnSe para (a) FePc+DMPA e (b) LuPc₂+ DMPA. 110
- Figura 41:** voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes *cast* (a) FePc, DMPA e FePc+DMPA e (b) LuPc₂, DMPA e LuPc₂+DMPA, usando KCl 0,1 M como eletrólito e velocidade de varredura de 0,1 V/s..... 113
- Figura 42:** voltamogramas cíclicos obtidos com diferentes velocidades de varredura variando entre 0,005-0,5 V/s, usando 0,1 M de KCl como eletrólito, para os filmes LB mistos de (a) FePc+DMPA e (b) LuPc₂+DMPA. c) intensidades do pico de redução vs raiz quadrada da velocidade de varredura para FePc+DMPA em -0,77 V e para LuPc₂+DMPA em -0,89 V..... 115
- Figura 43:** voltamogramas cíclicos obtidos usando 0,1 M KCl como eletrólito e velocidade de varredura de 0,1 V/s, em diferentes concentrações de catecol (3-144 µM) para os filmes LB mistos de a) FePc+DMPA e b) LuPc₂+DMPA. c) intensidade do pico oxidação vs concentração de catecol para FePc+DMPA em 0,22 V e d) intensidade do pico oxidação vs concentração de catecol para LuPc₂+DMPA em 0,14 V. As barras de erro foram estimadas pela média de três medições para cada amostra. 116

Lista de acrônimos e siglas

AFM	microscopia de força atômica
AgNPs	nanopartículas de prata
co-PVD	deposição física de vapor por co-evaporação térmica em vácuo
DMPA	ácido dimiristoil fosfatídico
FePc	ftalocianina de ferro
FeTsPc	ftalocianina tetrassulfonada de ferro
FTIR	absorção no infravermelho com transformada de Fourier
LB	Langmuir Blodgett
LbL	<i>Layer-by-Layer</i>
LD	limite de detecção
LuPc₂	bis-ftalocianina de lutécio
LQ	limite de quantificação
MEV-FEG	microscopia eletrônica de varredura com emissão de elétrons por efeito de campo
MO	microscopia óptica
PAH	polialilamina hidrocloreada
PTCDs	derivados de perileno tetracarboxílico
PTCD-COOH	perileno bis (2-carboxietilimido)
PTCD-NH₂	perileno (n-butylimidoetilenamina)
PVD	deposição física de vapor por evaporação térmica em vácuo
RS	espalhamento Raman
RRS	espalhamento Raman ressonante
SEF	fluorescência amplificada em superfície
SERS	espalhamento Raman amplificado em superfície
SERRS	espalhamento Raman ressonante amplificado em superfície
UV-Vis	ultravioleta-visível
VC	voltametria cíclica
Π-A	pressão de superfície por área molecular média

Sumário

Capítulo I – Motivação e objetivos.....	12
Capítulo II – Introdução.....	14
2.1 Semicondutores orgânicos: perilenos e ftalocianinas	14
2.2 Filmes PVD	15
2.3 Filmes LbL	18
2.4 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)	20
2.5 SERS	24
2.6 Sensores.....	25
Capítulo III – Materiais e métodos.....	31
3.1 Fabricação dos filmes PVD	31
3.2 Fabricação dos filmes LbL	33
3.3 Fabricação dos filmes de Langmuir e LB	35
3.4 Caracterização dos filmes.....	36
Capítulo IV – Filmes PVD	40
4.1 Filmes evaporados de perilenos.....	40
4.2 Filmes evaporados de ftalocianina de ferro.....	54
4.3 Nanoestruturas de metal–semicondutor orgânico para SERS.....	62
4.3 Filmes PVD e co-PVD de perilenos e ftalocianina como sensores de dopamina via espectroscopia de impedância	72
Capítulo V – Filmes LbL.....	79
Ftalocianina de ferro em meio não aquoso formando filmes LbL: mecanismo de crescimento, arquitetura molecular e aplicações	79
Capítulo VI – Filmes LB.....	104
Detecção de catecol usando filmes de Langmuir–Blodgett mistos de um fosfolípido e ftalocianinas como sensor voltamétrico	104
Capítulo VII – Conclusões.....	120
Chapter VIII – Conclusions	125

RESUMO

Esta tese de doutorado apresenta os resultados obtidos no período de agosto de 2008 a setembro de 2012 (50 meses). O trabalho foi realizado em sua maioria nos laboratórios do Departamento de Física, Química e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNESP, campus de Presidente Prudente, inicialmente sob orientação do Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino e posteriormente sob orientação da Prof^a. Dr^a. Clarissa de Almeida Olivati. Um estágio de doutorado sanduíche financiado pela CAPES foi desenvolvido durante um ano no Departamento de Química Inorgânica da Escola Técnica Superior de Engenheiros Industriais da Universidade de Valladolid, na Espanha. Tendo em vista a contribuição de tal período neste trabalho, deu-se origem à co-tutela de Tese. Como grande parte dos resultados obtidos durante o período aqui reportado foi publicada em periódicos na forma de artigos científicos, a divisão da monografia foi baseada nestes. Dessa forma, cada capítulo baseia-se em um artigo, no que se refere a resultados e discussão (Capítulos IV, V e VI).

A tese está dividida em sete capítulos que serão brevemente descritos a seguir. No Capítulo I são estabelecidos as motivações e os objetivos do trabalho. O Capítulo II trás uma introdução aos principais tópicos estudados contendo revisão da literatura para cada um deles, a citar: semicondutores orgânicos: perilenos e ftalocianinas; filmes via deposição física de vapor (PVD); filmes Layer-by-Layer (LbL); filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB); espelhamento Raman amplificado em superfície (SERS) e sensores. No capítulo III são descritos os principais procedimentos e técnicas experimentais utilizados. Nos capítulos seguintes seguem os resultados e discussão. O Capítulo IV, que trata dos filmes PVD, foi subdividido em quatro seções. Na primeira seção é reportada a fabricação e a caracterização estrutural dos filmes de semicondutores orgânicos obtidos pela técnica PVD de dois derivados de perileno (PTCDs), o perileno bis (2-carboxietilimido) (PTCD-COOH) e o perileno (n-

butilimidoetilenamina) (PTCD-NH₂). As técnicas de caracterização utilizadas foram as espectroscopias de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis), espalhamento Raman (RS), espalhamento Raman ressonante RRS, SERS, espalhamento Raman ressonante amplificado em superfície (SERRS) e absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e as microscopias óptica (MO), de força atômica (AFM) e eletrônica de varredura com emissão de elétrons por efeito de campo (MEV-FEG). A segunda seção trata da fabricação e caracterização estrutural dos filmes PVD de ftalocianina de ferro (FePc). Na terceira seção do capítulo IV é reportada a fabricação e caracterização estrutural utilizando as espectroscopias de absorção no UV-Vis, RRS e SERRS e microscopia MO e SEM de filmes híbridos de metal-semicondutor orgânico (PTCD-COOH, PTCD-NH₂ e FePc) na forma de filmes co-evaporados (co-PVD) usando a técnica PVD. Na quarta e última seção são apresentados os resultados da aplicação dos filmes PVD e co-PVD como elementos transdutores de sinal em sensores para a detecção de dopamina, utilizando impedância elétrica.

No capítulo V uma metodologia alternativa para produzir filmes LbL contendo FePc em meio não aquoso (clorofórmio) foi abordada. Neste capítulo são apresentados os resultados da fabricação, caracterização via espectroscopias de absorção no UV-Vis, RS, RRS, FTIR, SERS e SERRS e microscopia MO e SEM. Estes filmes foram ainda aplicados como sensores eletroquímicos na detecção de catecol através de medidas de voltametria cíclica. No capítulo VI, filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB), contendo o fosfolípido ácido dimiristoil fosfatídico (DMPA) misturado com FePc ou com bis-ftalocianina de lutécio (LuPc₂) foram estudados. Os filmes LB foram caracterizados via espectroscopias de absorção no UV-Vis e FTIR e aplicados como sensores eletroquímicos na detecção de catecol, usando medidas de voltametria cíclica. No capítulo VII são destacadas as principais conclusões desta tese, sendo estas divididas em tópicos.

Abstract

This thesis presents the results obtained from August 2008 to September 2012 (50 months). The work was done mostly in the laboratories of the Department of Physics, Chemistry and Biology, Faculty of Science and Technology, UNESP, campus of Presidente Prudente, initially under the supervision of Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino and later under the guidance of Prof. Dr. Clarissa de Almeida Olivati. A doctoral internship funded by CAPES was developed during a year at the Department of Inorganic Chemistry of the Higher Technical School of Industrial Engineering, University of Valladolid, Spain. Considering the great contribution of such period on this work gave raise the co-supervision of this thesis under guidance of Prof. Dr. María Luz Rodríguez Méndez. Great part of the results obtained during the period, reported here, has been published in journals in the form of scientific papers, therefore the division of the monograph was based on these. Thus, each chapter is based on an article, concerning the results and discussion (chapters IV, V and VI).

The thesis consists of seven chapters that are briefly described below. In Chapter I the motivations and objectives of the work are established. Chapter II brings an introduction to key topics studied here, containing literature review for each of them, quote: organic semiconductor: perylene and phthalocyanine; films via physical vapor deposition (PVD); films Layer-by-Layer (LbL); films Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB); surface enhanced Raman scattering (SERS) and sensors. In Chapter III are described the main experimental techniques and procedures used. In the following chapters follow the results and discussion. Chapter IV, which deals with PVD films, was divided into four sections. The first section is reported the manufacturing and structural characterization of the organic semiconductor film obtained by the PVD technique of two derivatives of perylene (PTCDs), the bis (2-carboxyethylimido) perylene (PTCD-COOH) and (n-butylimidoethylenamine) perylene

(PTCD -NH₂). The characterization techniques were the ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis), Raman scattering (RS), resonant Raman scattering RRS, surface enhanced Raman scattering SERS, surface enhanced resonant Raman scattering (SERRS) and infrared absorption with Fourier transform (FTIR). The microscopy was optical microscopy (OM), atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy with electrons emission by field effect (FEG-SEM). The second section presents the fabrication and structural characterization of PVD films of iron phthalocyanine (FePc). In the third section of Chapter IV is reported the fabrication and structural characterization using spectroscopy in the UV-Vis absorption, RRS and SERRS and MO and SEM microscopes of hybrid films of metal-organic semiconductor (PTCD-COOH,-NH₂ and PTCD FePc) in the form of co-evaporated films (co-PVD) using the PVD technique. The fourth and final section presents the results of the application of PVD and co-PVD films as signal transducers elements for sensors to detect dopamine, using electrical impedance.

In Chapter V an alternative methodology to produce LbL films containing FePc in non-aqueous media (chloroform) was presented. This chapter shows the results of the fabrication, characterization via absorption in the UV-Vis spectroscopy, RS, RRS, FTIR, SERS and SERRS and MO and SEM microscopes. These films were applied as electrochemical sensors for the detection of catechol by measures of cyclic voltammetry. In Chapter VI, Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB) containing the phospholipid dimyristoyl phosphatidic acid (DMPA) mixed with FEPC or lutetium bis-phthalocyanine (LuPc₂) were studied. LB films were characterized via absorption in the UV-vis and FTIR spectroscopes and applied as electrochemical sensors for the detection of catechol, using cyclic voltammetry measurements. In Chapter VII are highlighted the conclusions of this thesis, and these are divided into topics.

Resumen

En esta tesis se presentan los resultados obtenidos entre agosto de 2008 y septiembre de 2012 (50 meses). El trabajo fue realizado en su mayoría en los laboratorios del Departamento de Física, Química y Biología, Facultad de Ciencia y Tecnología, UNESP, Campus de Presidente Prudente, inicialmente bajo la dirección del Prof. Dr. Carlos Leopoldo José Constantino y más tarde bajo la dirección de la Prof^a. Dr^a. Clarissa de Almeida Olivati. Una estancia doctoral financiada por CAPES se desarrolló durante un año en el Departamento de Química Inorgánica de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de la Universidad de Valladolid, España bajo la dirección de la Prof^a. Dr^a. María Lúz Rodríguez Méndez. Teniendo en cuenta la gran contribución de dicho período para este trabajo se dio lugar a la cotutela de tesis. Como los resultados obtenidos durante el doctorado se ha publicado en revistas en forma de artículos científicos, la división de la Tesis se basa en los mismos. Así, cada capítulo está basado en un artículo, en relación con los resultados y discusión (capítulos IV, V y VI).

La tesis se divide en siete capítulos que se describen brevemente a continuación. En el Capítulo I se establecen las motivaciones y los objetivos del trabajo. Capítulo II tras una introducción a los temas fundamentales estudiados con revisión de la literatura específica para cada uno de ellos, cito: semiconductor orgánico: perileno y ftalocianina; películas a través de la deposición física de vapor (PVD); películas de capa por capa o (LbL); películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett (LB); espectroscopia Raman amplificada en superficie (SERS) y sensores. En el Capítulo III se describen las principales técnicas experimentales y procedimientos utilizados. En los siguientes capítulos siguen los resultados y discusión. El capítulo IV, que trata de películas PVD, se dividió en cuatro secciones. La primera sección presenta la fabricación y caracterización estructural de las películas de semiconductor orgánico obtenidas mediante la técnica de PVD de dos derivados de perileno (PTCDs), el bis

perileno (2-carboxietilimido) (PTCD-COOH) y perileno (n-butylimidoetilenamina) (PTCD - NH₂). Las técnicas de caracterización utilizadas fueron la espectroscopia de absorción de ultravioleta visible (UV-Vis), dispersión Raman (RS), dispersión Raman resonante RRS, , dispersión Raman amplificado en superficie (SERS), dispersión Raman resonante amplificado en superficie (SERRS) y absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), Las microscopias fueran microscopía óptica (OM), de fuerza atómica (AFM) y de barrido de electrones con emisión de electrones por efecto de campo (FEG-SEM). La segunda sección trata de la fabricación y caracterización estructural de las películas PVD de ftalocianina de hierro (FePc). En la tercera sección del capítulo IV se reporta la fabricación y caracterización estructural mediante espectroscopia en el UV-Vis de absorción, RRS y SERRS y microscopía MO y SEM de películas híbridas de metal-semiconductor orgánico (PTCD-COOH, PTCD-NH₂ y FePc) en la forma de películas co-evaporadas (co-PVD), utilizando la técnica de PVD. La cuarta y última sección se presentan los resultados de la aplicación de películas PVD y co-PVD como elementos transductores de señal para sensores para detectar dopamina, utilizando impedancia eléctrica.

En el capítulo V una metodología alternativa para producir películas LbL de FePc en medios no acuosos (cloroformo) se abordó. En este capítulo se presentan los resultados de la fabricación, la caracterización mediante espectroscopia de absorción en el UV-Vis, RS, RRS, FTIR, SERS y SERRS y microscopía MO y SEM. Estas películas se aplicaron como sensores electroquímicos para la detección de catecol por medidas de voltametría cíclica. En el Capítulo VI, las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett (LB) que contiene el fosfolípido dimiristoil ácido fosfatídico (DMPA) mezclado con FePc o bis-ftalocianina de lutecio (LuPc₂) fueron estudiadas. Las películas LB se caracterizaron mediante espectroscopia de absorción UV-vis y FTIR y se aplicaron como sensores electroquímicos para la detección de catecol, utilizando mediciones de voltametría cíclica. En el capítulo VII se destacan las principales

conclusiones de esta Tesis, y estas se dividen en temas de acuerdo con los capítulos arriba mencionados.

Capítulo 1 - Motivação e objetivos

Capítulo 1 – Motivação e objetivos

A motivação para este estudo vem da grande sensibilidade encontrada para sensores do tipo língua eletrônica via espectroscopia de impedância que ainda não é completamente compreendida. A língua eletrônica é formada por um conjunto de unidades sensoriais que são utilizadas na detecção de um analito de interesse. Cada unidade sensorial é formada por um eletrodo recoberto com um material químico-sensível na forma de filme fino. Os diferentes materiais químico-sensíveis utilizados nas unidades sensoriais que formam uma língua eletrônica proporcionam diferentes características, o que contribui para a seletividade global do conjunto. A sensibilidade proporcionada por esses sensores permite detectar concentrações de analitos da ordem de μM a pM .

Neste trabalho são estudados os filmes finos, com nanômetros de espessura, que formam os elementos transdutores de sinal nas unidades sensoriais. O objetivo é investigar como diferentes arquiteturas moleculares induzidas nos filmes finos através de diferentes técnicas de fabricação influenciam no desempenho destes sensores quando tais filmes são os elementos transdutores de sinal. O conceito de arquitetura molecular neste sentido abrange informações do crescimento, morfologia, organização e cristalinidade dos filmes. Neste estudo, a técnica de espalhamento Raman amplificado em superfície (SERS) é indicada como principal ferramenta de investigação, uma vez que ela proporciona a obtenção de informações estruturais não somente do filme, mas também das interfaces do filme com os metais dos eletrodos ou com as soluções contendo os analitos de interesse. Outras técnicas de caracterização usadas proporcionam importantes informações da arquitetura molecular dos filmes finos que compõe os sensores.

Capítulo II - Introdução

Capítulo 11 – Introdução

2.1 Semicondutores orgânicos: perilenos e ftalocianinas

O interesse na pesquisa básica e tecnológica de semicondutores orgânicos vem de seu potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos e bio-eletrônicos, considerando baixo custo, fácil processamento e compatibilidade com substratos flexíveis e grandes áreas. Entre os semicondutores orgânicos destacamos as ftalocianinas e os perilenos. A ftalocianina foi descoberta em 1907,¹ mas foi sintetizada, caracterizada e teve sua estrutura química determinada apenas em 1934 por Linstead e co-autores.^{2,3} As ftalocianinas são formadas por quatro unidades isoindol conectadas umas às outras por átomos de nitrogênio. As ftalocianinas têm como características gerais uma estrutura molecular plana, centro-simétrica de fórmula geral $C_{32}H_{16}N_8$ e exibem várias formas polimórficas.⁴ São de difícil solubilidade em solventes orgânicos convencionais, mas esta propriedade pode ser melhorada introduzindo-se grupos funcionais ao macrociclo, como é o caso das ftalocianinas tetrassulfonadas, que são solúveis em água.⁴ A substituição de átomos de hidrogênio por um átomo central de metal conduz a formação de complexos de ftalocianinas metálicas (MPcs).

Entre as diversas características das MPcs, a alta estabilidade térmica e química são destacadas. Além disso, a estrutura eletrônica altamente conjugada com 18 elétrons π que absorvem na região do visível, combinada com propriedades como eletroatividade, semicondutividade, fotocondutividade, atividade fotoquímica, eletrocromismo, luminescência, óptica não-linear e armazenamento óptico garante a essa classe de moléculas grande potencialidade para diversas aplicações.^{5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12} Particularmente importante é a possibilidade de formação de filmes finos de ftalocianinas através de diferentes técnicas, já que muitos dispositivos orgânicos utilizam o elemento transdutor na forma de filmes finos. As técnicas que podem ser citadas são: LbL,^{13, 14} deposição física de vapor (PVD), quer por

evaporação térmica,^{15, 16} ou *sputtering*,¹⁷ e ainda LB,^{18, 19} eletrodeposição,²⁰ *spin-coating*²¹ e *casting*.²² Promissoras aplicações tecnológicas têm sido sugeridas para ftalocianinas na forma de filmes finos em diodos emissores de luz,²³ transistores,²⁴ células solares,¹³ cristais líquidos,²⁵ células combustíveis²⁶ e sensores.^{27, 28}

Os perilenos também se destacam dentre os semicondutores orgânicos, pelas suas propriedades ópticas, elétricas e estabilidades química e térmica. Além disso, os perilenos podem ter tais propriedades alteradas através de modificações controladas da estrutura química da molécula.^{29, 30, 31, 32, 33} Na prática, tais materiais são utilizados em dispositivos na forma de filmes finos, para os quais os grupos laterais ao cromóforo do perileno desempenham um importante papel. Esses grupos laterais podem influenciar na organização molecular e nas propriedades físicas e químicas (transporte de carga (elétrons e buracos)) dos dispositivos a base destes filmes finos.²⁹ Complementarmente, moléculas orgânicas planares, como é o caso dos perilenos, e que apresentem uma forte interação do tipo π - π têm se mostrado um modelo adequado no estudo das propriedades ópticas e elétricas de filmes finos.³⁴ Particularmente relevante para aplicações no caso deste trabalho é sua possibilidade de formar filmes, tanto LB,³⁵ como PVD.³⁶ Os perilenos tem sido utilizados com sucesso na área de ótica não-linear,^{37, 38} detecção de uma única molécula via espalhamento Raman.^{39, 40} e sensores, seja na distinção de diferentes paladares,⁴¹ seja na detecção de metais pesados.^{42, 43,}
⁴⁴ Atualmente, perilenos têm sido aplicados também como sensores de Hg^{+2} e Na^+ por meio de medidas de fluorescência.^{45, 46}

2.2 Filmes PVD

A tecnologia de filmes finos tem atraído muito interesse como uma ferramenta para o processamento de materiais em estado sólido, incluindo metais, compostos orgânicos, polímeros e mais recentemente materiais biológicos. Existem várias opções de

processamento de materiais na forma de filmes finos, evaporação térmica,⁴⁷ *sputtering*,⁴⁸ Langmuir e LB,⁴⁹ *spin-coating* e *dip-coating*,⁵⁰ LbL⁵¹ entre outras. A escolha da técnica a ser utilizada é baseada nas características do material a ser processado, além da aplicação final desejada. Em especial, a deposição física de vapor por evaporação térmica (PVD) é muito utilizada principalmente em pesquisa e desenvolvimento de semicondutores, metais e cerâmicas avançadas. Esta técnica pode ser utilizada para materiais altamente insolúveis em solventes orgânicos e produz filmes de boa qualidade em termos morfológicos.

O primeiro relato de deposição térmica de vapor foi feito por Faraday em 1857 quando investigava as relações experimentais da luz com depósitos finos de ouro e outros metais sobre um bulbo.⁵² A partir deste estudo, a fabricação e caracterização de filmes PVD de diversos materiais foram desenvolvidas. Em 1917 e 1918 Reinders e Hamburger reportaram estudos de microscopia de filmes obtidos por evaporação térmica em vácuo de sais e metais.^{53,54} No que se refere aos materiais orgânicos, os primeiros trabalhos parecem surgir quando as ftalocianinas foram pela primeira vez sintetizadas por Linstead, em 1934.² Neste ano, uma série de trabalhos liderados por ele abordando a síntese de diferentes derivados metálicos de ftalocianinas, investigações do peso molecular, da estrutura e purificação destas moléculas por sublimação em vácuo foram publicados.

A partir do estudo de purificação da ftalocianina de cobre reportado por Dent e Linstead em 1934,³ onde os autores citam que “*O sublimado é maravilhosamente cristalino e analiticamente puro*”, os primeiros filmes evaporados foram obtidos. O termo *filme* foi utilizado em 1952 por Karasek e Delsius⁵⁵ para se referir ao sublimado de Linstead em seu trabalho que aborda observações sobre as modificações polimórficas cristalinas das ftalocianinas quando submetidas a tal processo. White reportou a fabricação de filmes finos poliméricos utilizando o método de evaporação a vácuo de polietileno (também chamado políteno) e sua análise morfológica utilizando microscopia eletrônica em 1965.⁵⁶ Em 1968 o

mesmo autor reportou a degradação térmica do polietileno e politetrafluoretileno durante o processo de evaporação térmica através de análises de espectroscopia de massa. Ácidos graxos também puderam ser depositados na forma de filmes finos evaporados em vácuo e foram reportados em 1971 por Baker.⁵⁷

Uma vez estabelecida a tecnologia de fabricação de filmes PVD, vários trabalhos utilizando a técnica para aperfeiçoar a fabricação para diferentes materiais e desenvolver dispositivos, principalmente ópticos e elétricos como FETs,⁵⁸ transistores⁵⁹ e sensores⁶⁰ entre outros foram reportados. Neste contexto, um dos trabalhos mais importantes para a área de eletrônica orgânica foi o de Tang em 1986.⁶¹ Tang reportou a fabricação de uma célula fotovoltaica orgânica com alta eficiência para a época (1%) utilizando duas camadas de filme PVD, uma de ftalocianina e outra de perileno. Este trabalho possui mais de 1880 citações.⁶²

Os processos de deposição física de vapor são processos nos quais o material é vaporizado a partir de uma fonte sólida (ou líquida). Na forma de átomos ou moléculas esse vapor é transportado através de vácuo ou gás em baixa pressão (ou plasma) até o substrato, onde é condensado.⁴⁷ Normalmente a técnica de PVD é usada para depositar filmes de materiais termicamente estáveis, com espessura de alguns nanômetros a centenas de nanômetros. Contudo, ela pode ser usada para produzir multicamadas e outras estruturas como as co-evaporadas orgânico-orgânico⁶³ ou orgânico-inorgânico.⁶⁴ Os substratos podem ter forma e tamanhos variados e ainda podem ser flexíveis. Geralmente a deposição é feita em uma atmosfera com pressão de 10^{-5} a 10^{-10} Torr. Técnicas comuns de aquecimento para evaporação/sublimação com finalidade de formação de filmes PVD incluem aquecimento resistivo, aquecimento indutivo por radiofrequência e feixes de elétrons de alta e baixa energia.⁴⁷ Alguns fatores podem afetar as propriedades do filme fabricado usando a técnica PVD. Dentre eles podemos citar: i) condições da superfície do substrato como limpeza e tratamentos químicos; ii) geometria do sistema de deposição e detalhes do processo de

deposição como ângulo de incidência do fluxo, temperatura do substrato, taxa de deposição; iii) processamentos pós-deposição e reações químicas da superfície do filme com o meio ou ainda tratamentos da superfície do filme.^{47, 65}

2.3 Filmes LbL

O método de preparação de filmes com camadas alternadas foi inicialmente proposto por Iler⁶⁶ em 1966 usando partículas coloidais carregadas positiva e negativamente. Duas décadas depois, Netzer e Sagiv⁶⁷ desenvolveram uma abordagem para construir multicamadas com base na auto-associação e auto-organização através de interações químicas, geralmente por ligações covalentes. No início de 1990, Decher⁶⁸ e co-autores relataram a preparação de filmes multicamadas através do processo de auto-montagem com a adsorção alternada de polieletrólitos aniônicos e catiônicos em superfícies carregadas. Este conceito foi expandido no grupo de Rubner por Ferreira⁶⁹ e co-autores para poliíons conjugados e por Cheung⁷⁰ e co-autores para polímeros condutores. Denominada de diferentes maneiras como automontagem (*self-assembly*), camada por camada ou *layer-by-layer* (LbL), a técnica é aplicada para uma ampla gama de sistemas, incluindo diferentes classes de materiais.^{71,72,73,74,75,76,77,78}

Muitos estudos básicos sobre a otimização do processo de fabricação dos filmes LbL tem sido publicados. Por exemplo, a influência do pH⁷⁹, força iônica e temperatura⁸⁰ das soluções nas propriedades ópticas e morfológicas do filme têm sido estudada. Os filmes produzidos têm sido utilizados para diferentes aplicações, como células combustível,⁸¹ OLEDs,⁸² e células fotovoltaicas.⁸³ Contudo, trabalhos estudando a aplicação destes filmes como sensores^{84,85,86} e biossensores^{87,88,89} são maioria. No caso dos biossensores, biomoléculas como enzimas ou DNA são adsorvidos nos filmes para gerar especificidade. Dentre os biossensores reportados podemos citar os sensores para glicose,⁸⁹ uréia,⁹⁰

colesterol,⁸⁸ catecol⁸⁷ que utilizam enzimas no reconhecimento molecular. Outra classe de biossensores é a que utiliza reconhecimento molecular baseado em sistemas específicos antígeno/anticorpo como, por exemplo, os sensores desenvolvidos para discriminar falsos positivos da doença de Chagas e leishmaniose.⁹¹

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

A grande maioria desses filmes LbL é baseada em interações eletrostáticas envolvendo espécies iônicas em meio aquoso, o que implica em algumas restrições no que se refere aos materiais que podem ser estudados. Este é o caso de ftalocianinas, para o qual a técnica LbL é basicamente aplicada a moléculas funcionalizados que são solúveis em meios aquosos. Apesar de todas as ftalocianinas metálicas (MPcs) disponíveis, por exemplo, as mais comumente encontradas formando filmes LbL são as substituídas: FePc,^{14,92, 93,94} NiPc,^{78,94,95} CuPc,^{13,96,97} e CoPc.⁹⁸ Mais recentemente, Yang⁹⁹ e co-autores relataram o uso da técnica LbL para produzir filmes de tetraaminoftalocianina de cobalto (CoTAPc) catiônica e tungstofosfato (P₂W₁₈) aniônico em meio de DMF.

2.4 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)

A formação de um filme de Langmuir pode ser descrita como o espalhamento de um material insolúvel em água em uma interface gás-líquido, ou especificamente ar-água. Esse material espalhado forma uma película sobre a água que altera sua tensão superficial. A primeira observação deste fenômeno foi feita por Benjamim Franklin em 1773. No século XIX, Agnes Pockles também estudou a influência de impurezas na tensão de superfície da água.¹⁰⁰ Somente no século XX o sistema formado por um filme na superfície da água foi estudado sistematicamente por Irving Langmuir. No trabalho de Langmuir publicado em 1917¹⁰¹ ele faz uma longa consideração sobre as forças químicas e físicas atuando sobre sólidos e líquidos, a relação entre os sólidos e os líquidos e os filmes de óleo em água.

Neste artigo Langmuir aborda as questões do espalhamento das moléculas de óleo sobre a superfície da água, além da orientação dessas sobre a água, estudos de tensão de superfície para diversos ácidos graxos alterando parâmetros como temperatura, pH e sais na subfase aquosa. Ainda neste artigo, Langmuir mostra o primeiro aparato experimental para estudos de filme de Langmuir com uma balança que mede a diferença e não a magnitude da tensão superficial da água, como outros métodos adotados na época. Langmuir propõe também a espessura dos filmes monomoleculares formados. Por estes estudos Irving Langmuir foi agraciado com o prêmio Nobel de química em 1932. Em 1934 e 1935 a assistente de Langmuir, Katharine Blodgett, publicou dois trabalhos onde ela reporta um passo à frente nos estudos de filmes sobre a superfície da água. Nestes artigos ela relata o método que desenvolveu para depositar filmes de Langmuir sobre superfícies sólidas na forma de mono ou multicamadas.^{102, 103} Dessa foram surgiram os filmes Langmuir-Blodgett (LB), assim chamados em homenagem a ambos os pesquisadores.

A partir desses estudos e com a evolução da técnica muitos trabalhos centrados em filmes de Langmuir e LB foram e continuam sendo desenvolvidos. No caso dos filmes de

Langmuir, outras classes de moléculas, que não ácidos graxos, foram testadas e mostraram comportamento adequado para tais estudos. Hoje, sabe-se que os filmes de Langmuir podem ser estudados para corantes,¹⁰⁴ complexos organometálicos,¹⁰⁵ polímeros,¹⁰⁶ biomoléculas¹⁰⁷ e ainda híbridos cerâmicos,^{108,109} entre outros. Um ramo muito interessante e específico de pesquisa é o estudo da interação entre moléculas de interesse,¹¹⁰ inclusive biomoléculas,¹⁰⁷ através de filmes de Langmuir. Isso pode ser feito de duas maneiras: i) co-espalhamento na interface ar/água de dois materiais insolúveis em água, ii) dissolução do material solúvel em água na subfase e espalhamento do material insolúvel em água na interface ar/água.

A deposição dos filmes de Langmuir dá origem aos filmes LB, que podem ser obtidos com eficiente controle de espessura, organização e estruturação molecular.^{49,103,111} O controle das arquiteturas moleculares oferecido por meio da técnica LB possibilitou avanços em estudos experimentais onde o controle de espessura na ordem de monocamadas eram necessários. Além disso, a técnica permitiu também o desenvolvimento de protótipos de dispositivos orgânicos onde a sinergia pode ser alcançada através da combinação de materiais distintos, inclusive híbridos orgânico-inorgânicos.^{112,113,114} O estudo da dependência da amplificação Raman no efeito SERS com a distância entre molécula alvo e AgNPs é um exemplo. Para isso, Aroca e co-autores utilizaram camadas LB espaçadoras para calcular a dependência de SERS com distâncias nanométricas.¹¹⁵ O efeito da organização molecular obtida em filmes LB de azocorantes sobre suas propriedades ópticas foi investigado por Oliveira e co-autores.¹¹⁶ Outro exemplo é a melhora no desempenho de materiais usados como camada emissiva em PLEDs na forma de filmes LB reportada por Olivati e co-autores.¹¹⁷

A formação dos filmes de Langmuir se dá basicamente quando uma solução é espalhada sobre a subfase de água ultrapura (18,2 MΩ cm) e, após a evaporação do solvente, as moléculas são comprimidas formando uma monocamada. O sistema experimental utilizado na fabricação

destes filmes finos é conhecido como cuba de Langmuir. Esse aparato é constituído basicamente por uma cuba de teflon onde é colocada a subfase líquida ultrapura, duas barreiras móveis para a compressão do filme com velocidade controlada, um sensor para determinar a pressão de superfície e um braço mecânico empregado na transferência do filme de Langmuir para um substrato sólido. A caracterização dos filmes de Langmuir é realizada na forma de isotermas de pressão de superfície vs área molecular média (isotermas Π -A). Tal isoterma revela informações quanto à estruturação da monocamada, bem como transições de fase relacionadas às reorientações moleculares durante a compressão. A pressão de superfície representa a variação na tensão superficial da água ultrapura pela presença da monocamada seguindo a equação abaixo:⁴⁹

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma$$

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

Quando um gás é submetido a um aumento de pressão ele eventualmente condensa, primeiro para um líquido e depois para um sólido. A cada fase a molécula de gás exibe menor compressibilidade e muda sua ordenação. Similarmente, os filmes de Langmuir exibem diferentes fases baseadas na aplicação de pressão. Uma maneira de pensar o efeito da pressão é que a aplicação de pressão efetivamente muda a área disponível para cada molécula. Os efeitos da pressão aplicada nos filmes de Langmuir são ilustrados na Figura 1. Quando a área por molécula é grande, uma fase desordenada chamada fase gasosa é formada. A fase é chamada gasosa em analogia a um gás, que não possui ordem de pequeno ou longo alcance e onde pouca interação existe entre as moléculas. Assim que a área é diminuída a transição de fase ocorre para a fase líquida. Líquidos são menos compressíveis do que gases e exibem ordem em pequeno alcance. No caso de ácidos graxos nessa fase fluídica as cadeias não estão rígidas e contribuem para a desordem do filme. Um novo decréscimo na área

comprime o filme para uma fase sólida. Nesta fase as moléculas apresentam um maior grau de ordenamento e no caso dos ácidos graxos as moléculas estão organizadas com a cabeça hidrofílica voltada para a interface ar-água e a cauda hidrofóbica rígida posicionada a 90° em relação à interface ar-água. A área limite que pode ser ocupada por uma molécula que não pode ser mais comprimida é chamada área extrapolada. A área extrapolada pode ser obtida traçando uma linha na região da fase sólida extrapolada ao eixo $x=0$, como indicado na Figura 1.⁴⁹

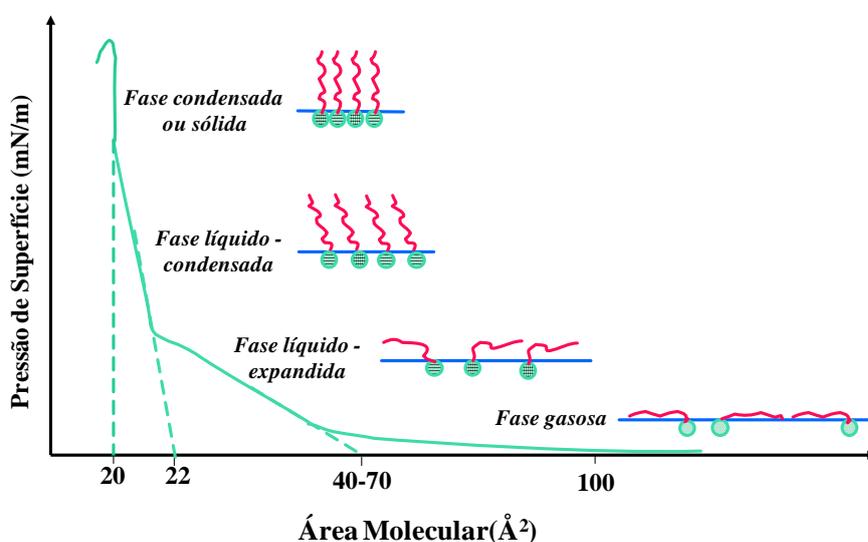


Figura 1: isoterma esquemática mostrando as três fases de compressão até a formação do filme de Langmuir.

O filme LB é fabricado pela transferência dos filmes de Langmuir na fase sólida para um substrato sólido.^{102,103} Podem-se obter, de acordo com a forma de deposição, três tipos de filmes LB, denominados filmes tipo X, Y ou Z. O tipo Y implica na deposição de uma camada a cada imersão e a cada retirada do substrato. No tipo Z as camadas são depositadas somente nas retiradas do substrato, enquanto que no tipo X as camadas são depositadas somente nas imersões.⁴⁹

2.5 SERS

Sabe-se que a pequena seção de choque do espalhamento Raman é uma limitação para a aplicação desta técnica para filmes finos com espessuras que variam de monocamadas a nanômetros. No entanto, a deposição destes filmes finos em certas superfícies metálicas rugosas promove uma melhoria, ou amplificação do sinal Raman por um fator entre 10^3 e 10^7 , em média.^{118,119,120} Contando com esta amplificação, informações estruturais desses filmes finos puderam então ser obtidas. Este processo é chamado de espalhamento Raman amplificado em superfície (SERS) e foi primeiramente observado por Fleischmann e co-autores trabalhando com eletrodos de prata em 1973¹²¹ e 1974.¹²² No entanto, implicações importantes dessa conquista não foram reconhecidas até 1977. Foi quando dois grupos, Jeanmaire e Van Duyne¹²³ e Albrecht e Creighton,¹²⁴ relataram independentemente resultados experimentais indicando uma amplificação do sinal Raman de cerca de 4 a 6 ordens de magnitude para piridina em eletrodos de prata.

Em 1979 Van Duyne¹²⁵ fez uma revisão dos trabalhos deste período e vários estudos têm sido publicados sobre este fenômeno desde então. O mecanismo de amplificação pode ser atribuído a uma intensificação do campo eletromagnético associado com as ressonâncias de plasmons de superfície das partículas de metal. Neste caso o mecanismo é chamado de mecanismo eletromagnético.^{118,126,127,128} A amplificação depende basicamente da função dielétrica das partículas de metal na frequência de excitação, da constante dielétrica do meio circundante que envolve a partícula de metal e da forma, tamanho e empacotamento das partículas de metal. Para a radiação no visível os metais nobres (ouro, prata e cobre) são aplicados. Em alguns casos é possível que ocorra algumas mudanças nas propriedades ópticas das espécies adsorvidas nas partículas de metal. Essas mudanças são atribuídas à interação da espécie com o meio em seu entorno ou mesmo com a partícula de metal. Este

último pode também contribuir para a amplificação de sinal Raman, o que é chamado de mecanismo químico.¹²⁹

Além do fator de amplificação médio de até 10^7 , o efeito do campo eletromagnético intenso nos interstícios das nanopartículas de metal pode levar a um fator de amplificação no sinal SERS de até 10^{10} .¹³⁰ Estes pontos são chamados *hot spots* e, combinados com a alta sensibilidade dos modernos espectrógrafos Raman, a detecção de uma única molécula (*single molecule detection* - SMD) através da técnica SERS é alcançada hoje em dia.^{39,131,132} Justamente porque os maiores fatores de amplificação são obtidos com agregados, vários estudos têm sido realizados sobre o efeito do tamanho e forma de estruturas de nanopartículas no sinal SERS.^{133,134,135,136,137,138} No entanto, uma abordagem para construir nanoestruturas que permitam a obtenção de fatores de amplificação que possam alcançar SMD de uma forma previsível e reproduzível ainda é um grande desafio. Diferentes estratégias têm sido desenvolvidas para produzir substratos ativos SERS com média (até 10^7) ou alta (até 10^{10}) amplificação. Isso envolve desde os métodos mais tradicionais, como colóides,¹³⁹ grandes agregados de nanopartículas,¹³¹ filmes finos evaporados termicamente¹⁴⁰ e eletrodeposição¹⁴¹ até formas mais sofisticadas, tais como auto-montagem usando nanopartículas de ouro (AuNPs) com diferentes diâmetros formando uma matriz,¹⁴² filmes LbL de dendrímero/nanowires de prata,¹⁴³ filmes de AgNPs formados por reação *in-situ*,¹⁴⁴ AuNPs encapsuladas com polímeros por auto-montagem,¹⁴⁵ AuNPs distribuídas ao longo de nano-canais,¹⁴⁶ entre outros.¹⁴⁷

2.6 Sensores

Muitos dos sensores atualmente desenvolvidos são uma tentativa de imitar o olfato e o paladar dos seres vivos, chamados sentidos químicos.¹⁴⁸ Especificamente no caso do paladar, o desenvolvimento do conceito de sensores do tipo língua eletrônica deve ser citado. A

língua eletrônica é análoga à língua humana no que se refere à seletividade global, ou seja, a identificação individual da composição química de uma amostra não é tão importante quanto o reconhecimento de um padrão global de respostas fornecido por um conjunto de sensores não específicos.¹⁴⁹ Dessa forma, o dispositivo utiliza diversas unidades sensoriais e a partir da combinação das respostas individuais de cada uma é possível obter um padrão de respostas único das amostras analisadas. De forma geral, estes padrões de reconhecimento permitem a identificação de sabores ou contaminantes em sistemas líquidos.¹⁴⁹ O primeiro sistema do tipo língua eletrônica para análises líquidas baseado em multissensores foi apresentado em 1985 por Otto e Thomas.¹⁵⁰ Desde então dezenas de dispositivos do tipo língua eletrônica têm sido apresentados. Esses sensores são direcionados a análises automáticas de amostras de composição complexa, para a detecção das suas propriedades características. Geralmente eles são destinados para rápidas análises qualitativas. Distintas técnicas de medidas elétricas podem ser utilizadas em aplicações de sensores do tipo língua eletrônica, destacando-se os métodos potenciométricos, voltamétricos e ainda baseados em espectroscopia de impedância.¹⁴⁹

O sensor do tipo língua eletrônica baseado em medidas de espectroscopia de impedância foi desenvolvido em 2002 por Riul e co-autores.¹⁵¹ Essa conceito de língua eletrônica utiliza eletrodos interdigitados recobertos com filmes finos de diferentes materiais para formar as unidades sensoriais.^{151,152,153,154,155,156} A técnica consiste em medidas elétricas utilizando-se uma tensão alternada *ac* na entrada do circuito em estudo (unidades sensoriais neste caso) para se obter valores de impedância como resposta.¹⁵¹ A varredura de impedância ocorre para uma faixa de frequência relativamente ampla (geralmente entre 1 Hz e 1 MHz), em que a condutância (*G*) pode ser convertida em perda dielétrica (G/ω), permitindo a detecção de dispersões características dos materiais que recobrem os eletrodos interdigitados (filmes LB, LbL ou PVD neste caso), e variações provocadas pelas substâncias adsorvidas

nestes materiais.¹⁵¹ Taylor e MacDonald¹⁵⁷ apresentaram um circuito elétrico equivalente que descreve as características elétricas de um sistema muito similar, ou seja, um eletrodo metálico coberto com um material pouco condutor imerso em um eletrólito. A Figura 2 mostra o circuito equivalente de Taylor e um desenho mostrando os processos considerados.

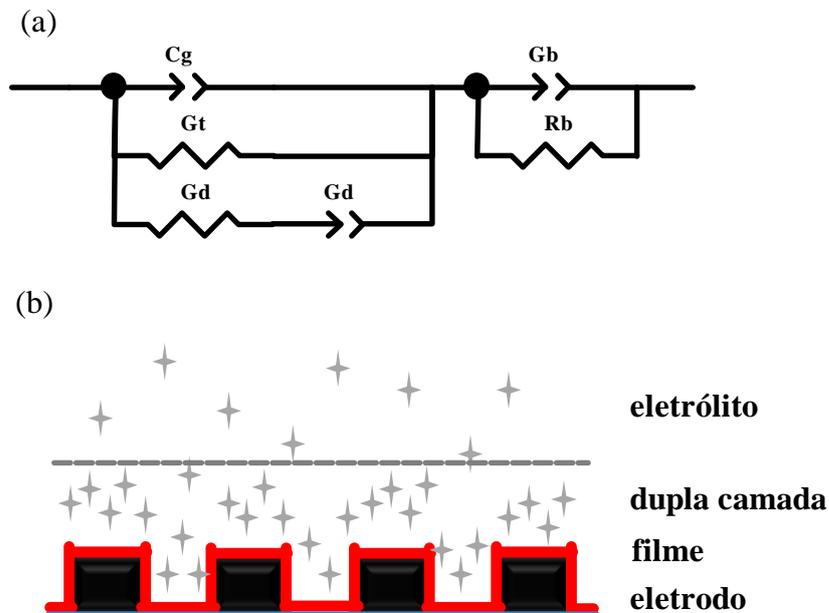


Figura 2: (a) circuito equivalente para um eletrodo metálico coberto com material fracamente condutor e imerso em um eletrólito; (b) esquema ilustrando cada processo considerado no modelo.

O circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 2 (a) leva em conta os processos que contribuem para a impedância total do sistema. Neste circuito equivalente mostrado, a presença do filme que recobre os eletrodos é descrita através da combinação em paralelo de C_b e G_b . Estes dois componentes estão em série com a impedância do eletrólito, composta por três componentes: a capacitância geométrica do arranjo de eletrodos utilizados imersos em um eletrólito (C_g); da dupla camada elétrica (C_d) que surge devido à adsorção espontânea de íons sobre a interface eletrodos/eletrólito, que é carregada através da condutância da solução (G_d); e da condutância total do eletrólito representada por (G_d+G_t) . G_t neste caso permite a transferência de carga através da interface filme/eletrólito. A Figura 3 é uma

simulação da dependência global da capacitância (C) e perda dielétrica (G/ω) em uma ampla faixa de frequência do circuito equivalente apresentado na Figura 2

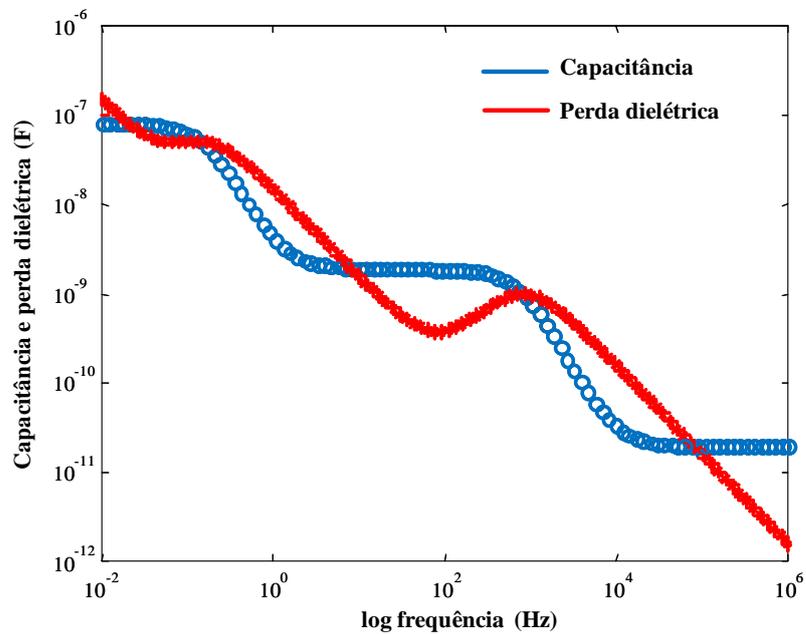


Figura 3: curvas teóricas de capacitância (C) e perda dielétrica (G/ω) para o circuito equivalente mostrado na Figura 2

Nas curvas de capacitância e perda dielétrica vs frequência da tensão alternada mostradas na Figura 3, a região de baixas frequências (< 50 Hz) é dominada pelos efeitos da dupla camada elétrica. Os efeitos do filme sobre os eletrodos aparecem na região entre 10^2 Hz e 10^4 Hz. Em frequências acima de 10^5 Hz a impedância do sistema é dominada pela capacitância geométrica da configuração de eletrodos adotada.

Desde que foi reportada a utilização de espectroscopia de impedância em sensores tem se mostrado uma ferramenta poderosa para investigar interações entre os analitos e os materiais que constituem as unidades sensoriais. Os materiais quimio-sensíveis que recobrem os eletrodos formando as unidades sensoriais foram inicialmente depositados sobre eletrodos interdigitados utilizando a técnica LB.^{41,151,158} Hoje diferentes técnicas são utilizadas, como

LbL^{93,161} e PVD.⁹³ Nos primeiros trabalhos diferentes conjuntos de unidades sensoriais foram provados na diferenciação dos sabores básicos, mas logo a aplicação deste sistema na detecção de diferentes substâncias foram reportadas. Por exemplo, filmes LB de derivados de perileno foram aplicados para a determinação de pesticidas e metais pesados^{41,42,43} enquanto quitosana e poliestireno sulfonado foram utilizados na distinção de amostras de vinho.¹⁵⁹ Polímeros condutores e complexos de rutênio foram usados na detecção de sabores básicos, bebidas e águas minerais.^{154,160} Em 2005 esse sistema de língua eletrônica via espectroscopia de impedância foi utilizado pela primeira vez no desenvolvimento de biosensores enzimáticos.⁸⁷ Hoje outros biosensores foram estudados, como o caso de filmes de fosfolipídios na detecção de fármacos¹⁶¹ e ainda sistemas anticorpo/antígeno para detecção de *pasteurellosis*¹⁶² e doença de Chagas ou leishmaniose.⁹¹

Capítulo III - Materiais e métodos

Capítulo III – Materiais e métodos

3.1 Fabricação dos filmes PVD

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

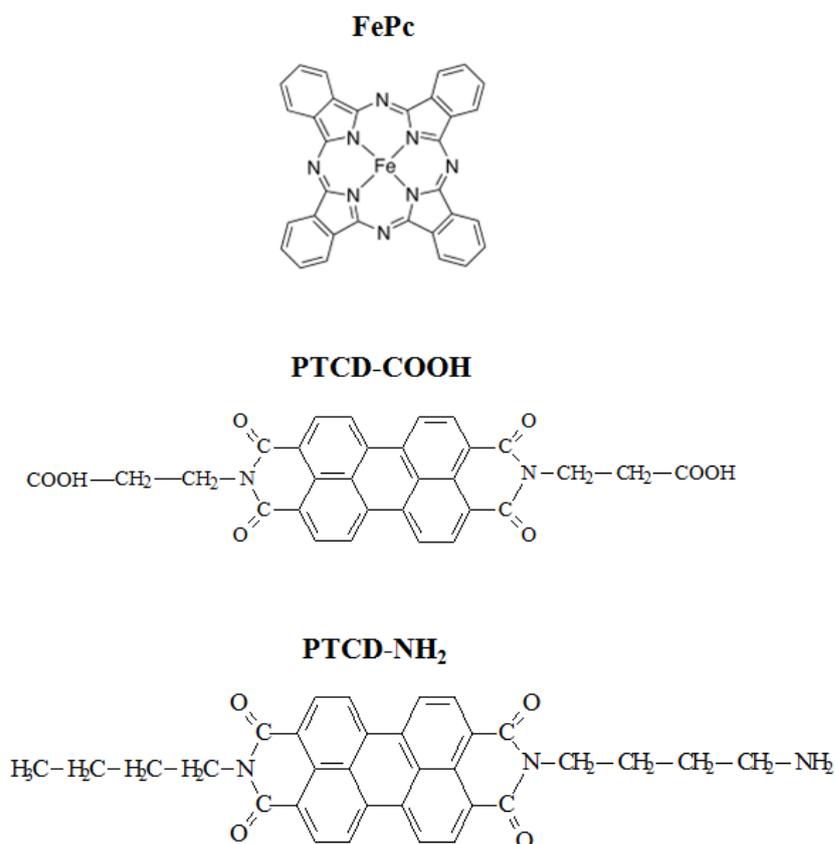


Figura 4: estruturas químicas dos compostos FePc, PTCD-COOH, e PTCD-NH₂.

A espessura dos filmes PVD foi monitorada com uma balança de cristal de quartzo utilizando densidade de 1,1 g/cm³ para os três materiais orgânicos. Para a fabricação dos filmes PVD cerca de 5,0 mg do pó foram colocados em uma barquinha metálica de tântalo

(ponto de fusão de 3017 °C), que foi aquecido por uma corrente elétrica sob atmosfera de vácuo de 10^{-6} Torr. A corrente elétrica foi ajustada lentamente até aproximadamente 1,5 A (10 V). Neste ponto os materiais orgânicos começavam a evaporar com um “*shutter*” posicionado à frente do substrato enquanto uma taxa de evaporação constante não era estabelecida. Assim, quando a taxa de evaporação alcançou cerca de 0,1-0,6 nm/s para PTCD-NH₂, 0,1-0,3 nm/s para PTCD-COOH e 0,1-0,5 para a FePc, o “*shutter*” foi aberto, permitindo a deposição do filme na superfície do substrato adequado dependendo da caracterização a ser realizada. Para as análises de absorção no UV-Vis os filmes foram depositados sobre substrato de quartzo, sendo para ambos os PTCDs utilizadas as espessuras de 10, 50, 100 e 150nm e para a FePc 10, 30, 50 e 100nm. Filmes PVD com espessura de 150nm para ambos os PTCDs e 36 nm para a FePc foram depositados sobre substratos de seleneto de zinco (ZnSe) e espelho de prata para as medidas de FTIR nos modos transmissão e reflexão, respectivamente.

Para os filmes co-PVD praticamente o mesmo procedimento descrito anteriormente, para os filmes PVD, foi utilizado. A prata na forma granular (1-3 mm de tamanho e 99,99% de pureza) foi adquirida da Aldrich e usada como recebida. A espessura dos filmes evaporados foi monitorada com uma balança de cristal de quartzo utilizando densidade da prata de 10,5 g/cm³. No caso dos filmes co-PVD de FePc ou PTCDs com AgNPs, o pó de FePc ou PTCDs (aproximadamente 1mg) e algumas esferas de prata foram colocadas na barquinha de Ta, permitindo a evaporação da FePc ou PTCDs (primeira etapa). Durante este período, o “*shutter*” foi mantido fechado. Após a evaporação do FePc ou PTCDs, a corrente foi aumentada lentamente até 4,0 A. Nesse ponto, a prata começa a evaporar (segunda etapa). Assim, quando a taxa de evaporação atingiu um valor constante (0,05 nm/s neste caso), o “*shutter*” foi aberto, permitindo a deposição dos filmes co-PVD. A espessura de 6 nm foi mantida para todos os filmes co-evaporados fabricados, baseado na espessura ótima encontrada para o efeito SERS.¹¹⁵

3.2 Fabricação dos filmes LbL

Na fabricação dos filmes LbL de FePc em meio não-aquoso foi utilizado, além da FePc (molécula mostrada na Figura 4) o polieletrólito polialilamina hidroclorada (PAH). A estrutura química do mero do PAH é mostrada na Figura 5. Os filmes LbL (PAH/FePc)_n foram crescidos a partir da solução aquosa de PAH (Aldrich) com concentração de 0,5 mg/mL preparada com água ultrapura (resistividade 18,2 MΩ.cm) de um sistema Milli-Q modelo *simplicity* e uma solução com concentração de 0,5 mg/mL de FePc em clorofórmio (CHCl₃-Merck). Além disso, filmes LbL em tricamadas (PAH/FePc/AgNPs) foram fabricados utilizando AgNPs coloidais obtidas através da redução de nitrato de prata com citrato de sódio, seguindo o método proposto por Lee e Meisel em 1982,¹⁶³ e utilizado como sintetizado. O citrato de sódio (C₆H₅Na₃O₇·2H₂O e MM = 294,1 g/mol) e o nitrato de prata (AgNO₃ e MM = 169,88 g/mol) foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

Basicamente, o colóide de AgNPs é preparado pela dissolução de 90 mg de nitrato de prata em 500 mL de água ultrapura, com posterior aquecimento até a ebulição. Então, a solução é agitada e 10 mL de uma solução aquosa de citrato de sódio a 1% w/v (por exemplo, 0,1 g de citrato de sódio em 10 mL de água ultrapura) é adicionado. A solução é mantida em ebulição e agitada por 1 h. A concentração final do colóide de AgNPs é de cerca de 1,0x10⁻³ mol/L. Seguindo este método as AgNPs coloidais obtidas são carregadas negativamente com um potencial zeta de aproximadamente -45 mV, em pH 5,6 (água ultrapura). As nanopartículas apresentam preferencialmente a forma esférica (estruturas diferentes, tais como discos, prismas, placas hexagonais e alguns agregados também são encontrados) com uma distribuição de tamanho de diâmetro variando de 25 a 130 nm com um máximo de distribuição entre 30 e 40 nm.¹⁶³

Os filmes LbL multicamadas foram fabricados pela imersão do substrato por 3 min alternadamente em soluções de PAH e FePc, no caso de bicamadas, e soluções de PAH, FePc e AgNPs no caso de tricamadas. Após cada etapa de deposição os filmes foram lavados com água ultrapura e então deixados secar ao ar por mais 3 min. A velocidade de retirada do substrato foi controlada a 8,5 mm/min usando um braço mecânico. O número de bicamadas (ou tricamadas) e o substrato para cada filme foi diferente em função dos métodos de caracterização. É importante observar que menos de 3 minutos já é suficiente para atingir o equilíbrio em termos de formação de uma camada de FePc em clorofórmio. Temos observado que o principal fator que afeta esse equilíbrio é a velocidade do substrato quando é removido da solução FePc. A mais rápida evaporação do clorofórmio, quando comparado com a água (geralmente utilizados na técnica de LbL) pode ser a origem deste efeito.

Filmes com 10 bicamadas (PAH/FePc) e 7 tricamadas (PAH/FePc/AgNPs) foram fabricados em quartzo para a espectroscopia de absorção no UV-Vis, enquanto 10 bicamadas e 10 tricamadas foram depositadas sobre um substrato de vidro para microscopia eletrônica de varredura. Neste caso, os substratos de vidro foram tratados termicamente a 600°C por 2 h para minimizar a sua rugosidade, que foi encontrada abaixo de 2 Å. Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados para os filmes LbL com 5 bicamadas de PAH/FePc e 5 tricamadas de PAH/FePc/AgNPs sobre substrato de óxido de índio-estanho (ITO) e filmes LbL com 5 bicamadas de PAH/FeTsPc fabricados em meio aquoso foram utilizados para efeito de comparação.

A razão pela qual diferentes números de camadas foram utilizadas para caracterizar os filmes LbL com distintas técnicas foi alcançar a sensibilidade requerida por essas técnicas. Todos os substratos foram previamente limpos com detergente neutro sendo extensivamente lavados com água ultrapura, acetona (10 min de sonicação), clorofórmio (10 min de sonicação) e finalmente água ultrapura (10 min de sonicação). Este procedimento já foi

suficiente para ativar as superfícies do substrato para a adsorção da camada de PAH sendo possível evitar a utilização de outros tratamentos drásticos, como por exemplo, a solução piranha (uma mistura de ácido sulfúrico concentrado e peróxido de hidrogênio). É importante comentar que também é possível crescer o filme LbL de FePc-FePc por imersão e secagem sem o uso de PAH. No entanto, os resultados preliminares que obtivemos apontam para uma menor qualidade desses filmes em termos de arquitetura molecular. Os filmes de PAH/FePc, PAH/FePc/AgNPs e PAH/FeTsPc foram aplicados como sensores de dopamina, um importante neurotransmissor. A estrutura química da dopamina é também dada na Figura 5.

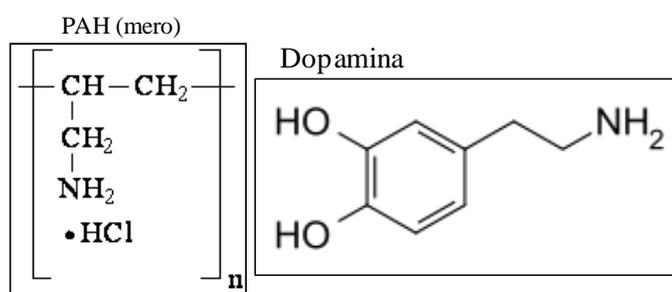


Figura 5: estrutura química do polieletrólito PAH e do neurotransmissor dopamina

3.3 Fabricação dos filmes de Langmuir e LB

Os filmes de Langmuir foram produzidos usando uma cuba KSV 2000 equipada com uma placa de Wilhelmy. O DMPA da marca Aldrich (614,8 g/mol) foi dissolvido em 70% clorofórmio e 30% metanol na concentração de 0,70 mg/mL. A estrutura química do DMPA é mostrada na Figura 6. A FePc utilizada foi a mesma citada nas seções 3.1 e 3.3, da marca Kodak e a LuPc₂ (1200 g/mol) foi sintetizada como descrito nas referências.^{164,165} Ambas as ftalocianinas foram dissolvidas em CHCl₃, nas concentrações de 0,50 e 1,55 mg/mL para FePc e LuPc₂, respectivamente. Soluções mistas de FePc+DMPA e LuPc₂+DMPA foram preparadas pela mistura das soluções esteque para obter a razão molar 1:1. A solução mista foi cuidadosamente espalhada em uma subfase de solução tampão fosfato 0,01 M (com NaCl

0,1 M), que foi preparada com água ultrapura e mantida em temperatura ambiente (22°C). Depois de espalhar as soluções foram aguardados 15 minutos para permitir a evaporação do solvente. Assim, o filme de Langmuir foi formado pela compressão simétrica das barreiras com velocidade de 10 mm/min. Embora não se possa fabricar filmes LB de LuPc₂ pura, monocamadas de Langmuir puras de cada material (FePc, LuPc₂ e DMPA) foram estudadas para comparações.

Os filmes LB foram produzidos através da transferência dos filmes de Langmuir da interface ar/água para substratos sólidos mantendo a pressão de superfície em 40 mN/m. As monocamadas foram transferidas somente durante o movimento ascendente do substrato, levando a formação de filmes LB tipo Z. A velocidade do braço mecânico durante a deposição variou de 8 mm/min para a primeira camada a 0,5 mm/min para as últimas para manter a taxa de transferência (TR) próxima de 1. Filmes LB foram depositados em substratos de quartzo para espectroscopia de absorção no UV-Vis (até 10 camadas), em ZnSe para as medidas de FTIR (20 camadas) e sobre ITO para voltametria cíclica (10 camadas). Os filmes foram aplicados como sensores de catecol, um importante antioxidante. A estrutura química do catecol é dada na Figura 6.

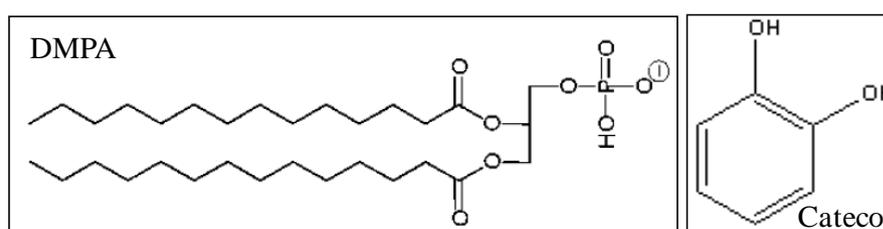


Figura 6: estrutura química do fosfolípido DMPA e do antioxidante catecol.

3.4 Caracterização dos filmes

A espectroscopia de absorção no UV-Vis foi realizada utilizando um espectrofotômetro Varian modelo Cary 50. Os espectros Raman foram obtidos com um sistema micro-Raman Renishaw modelo in-Via equipado com um microscópio óptico Leica, o que permite a

aquisição de mapeamentos espectrais ponto a ponto com resolução espacial de aproximadamente $1 \mu\text{m}^2$ usando uma lente objetiva de 50x e detector CCD. As linhas de laser em 514,5 nm e 633 nm foram usadas com rede de difração de 1800 linhas/mm resultando em uma resolução espectral de aproximadamente 4 cm^{-1} . Imagens Raman puderam ser obtidas através de uma plataforma automática XYZ e coletando espectros ao longo de uma área ou linha anteriormente escolhida para o mapeamento. A organização molecular foi determinada usando filmes depositados em substratos de ZnSe e espelho de prata por espectroscopia FTIR usando os modos de transmissão e reflexão. As medidas de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Bruker modelo Vector 22, com resolução espectral 4 cm^{-1} e 124 *scans*, usando um detector DTGS. Os espectros no modo de reflexão foram obtidos com um ângulo do feixe de radiação incidente em 80° usando um acessório Bruker A118. As imagens de AFM foram obtidas utilizando um microscópio de força atômica *nanosurf* modelo easyScan 2 no modo contato com resolução de 512 linhas/área e analisadas no programa Gwiddon. As imagens de MEV-FEG foram obtidas usando um microscópio FEI, modelo Quanta 200F, sob baixo vácuo (1,0 Torr) e sem metalização da superfície do filme.

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas utilizando um analisador Solartron, modelo 1260A. A faixa de frequência analisada foi de 1 Hz até 1 MHz. As unidades sensoriais foram imersas em água ultrapura ou nas diferentes concentrações do analito dopamina (Aldrich) mantidas em temperatura ambiente (23°C). As unidades sensoriais foram os eletrodos interdigitados de platina recobertos por 10 nm de filmes PVD (PTCD-COOH, PTCD-NH₂ e FePc) e 6 nm de filmes co-PVD (co-COOH, co-NH₂ e co-FePc). Os eletrodos interdigitados de platina contêm 50 pares de dígitos com 10 μm de largura, 0,5 mm de comprimento e 100 nm de espessura cada, que são espaçados 10 μm um do outro.

A voltametria cíclica foi realizada utilizando um potenciostato/galvanostato EG&G PARC 263A (programa M270) com uma cela de três eletrodos convencionais. O eletrodo de

referência foi um eletrodo Ag|AgCl/KCl saturado e o contra-eletrodo foi uma placa de platina. Os voltamogramas cíclicos foram registrados em uma faixa de potenciais de -1,0 até 1,0 V a uma taxa de varredura de 100 mV/s, iniciando em 0,0 V. No caso dos filmes LbL (capítulo V), os sensores fabricados foram imersos em solução aquosa de KCl 0,1 M com a dopamina sendo adicionada em várias etapas levando a concentrações em $2,0 \times 10^{-6}$, até $2,75 \times 10^{-4}$ M.

Para os filmes *cast* e LB (capítulo VI), os sensores fabricados foram inicialmente imersos em uma solução aquosa de KCl 0,1 M e os voltamogramas cíclicos foram obtidos. Um estudo da cinética também foi realizado utilizando uma solução aquosa de KCl 0,1 M para os filmes LB, com a velocidade de varredura variando de 5-500 mV/s. Para as medidas de detecção, catecol (Panreac, > 99%) foi adicionado à solução aquosa de KCl 0,1M em vários passos que conduziram a concentrações de $2,0 \times 10^{-6}$ até $2,75 \times 10^{-4}$ M.

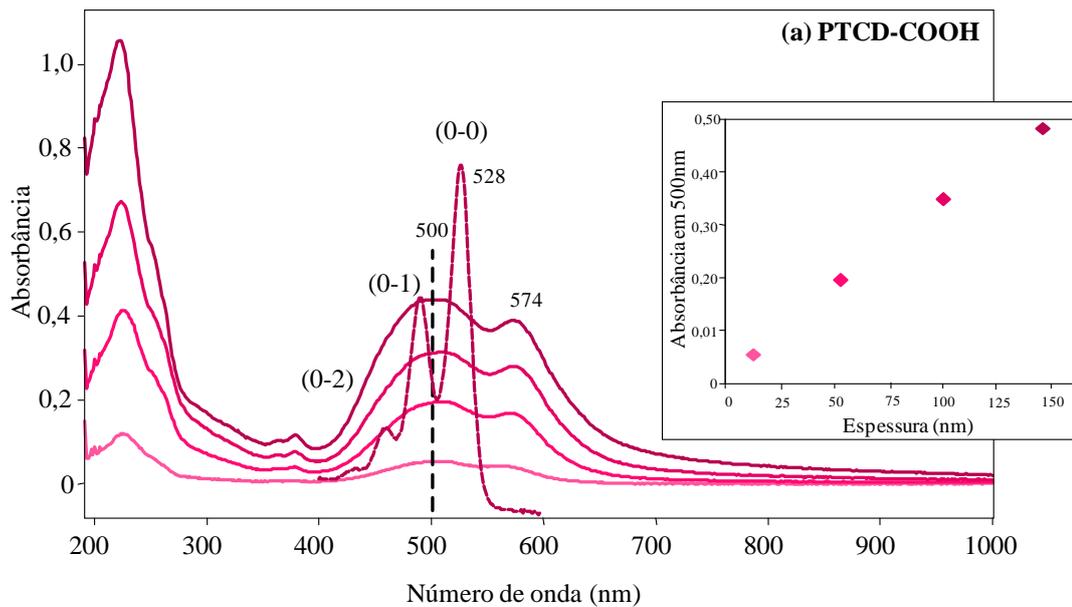
Capítulo IV - Filmes PVD

Capítulo IV - Filmes PVD

4.1 Filmes evaporados de perilenos

Crescimento dos filmes

O primeiro fator a ser controlado para obtenção de filmes reproduzíveis e com arquitetura molecular definida é o crescimento deste filme. O crescimento dos filmes evaporados foi monitorado através da técnica de absorção no UV-Vis. A Figura 7 mostra os espectros de absorção obtidos para os filmes dos perilenos PTCO-COOH e PTCO-NH₂ para espessuras de 10, 50, 100 e 150 nm.



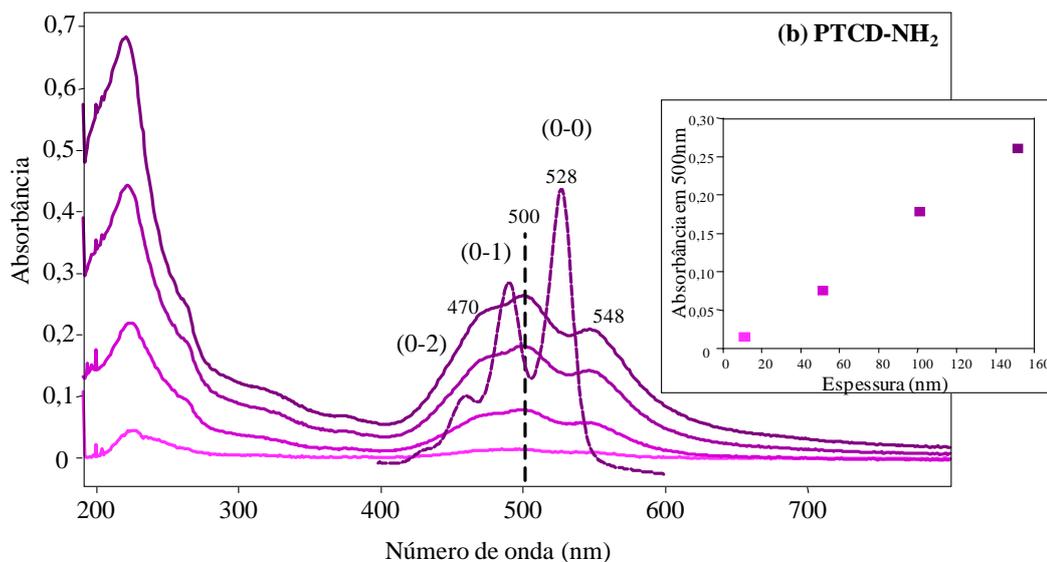


Figura 7: espectros de absorção no UV-Vis para a solução (linha tracejada) e para os filmes evaporados com espessuras de 10, 50, 100 e 150 nm para (a) PTCD-COOH (b) PTCD-NH₂. Os detalhes mostram a dependência da absorbância no UV-Vis em 500 nm com a espessura dos filmes.

Como pode ser observado nos detalhes das Figura 7 (a) e (b), a absorbância em 500 nm aumenta linearmente com a espessura, para ambos os filmes. Este comportamento linear indica que a mesma quantidade de material está sendo depositada no substrato para cada passo de evaporação. Sendo assim podemos inferir que o processo de evaporação e conseqüentemente o crescimento do filme pode ser controlado para ambos os perilenos.¹⁶⁶ É sabido que os espectros de absorção no UV-Vis de derivados de perileno tetracarboxílico em solução usualmente exibem uma estrutura vibrônica associada às transições $\pi-\pi^*$ (ν_{0-0}) dos hidrocarbonetos aromáticos.¹⁶⁷ Os espectros de solução mostrados nas Figura 7 (a) e (b) confirmam esta informação, e o máximo de absorção relacionada à transição $\pi-\pi^*$ (ν_{0-0}) é observado em 528 nm para ambos. São ainda observados outros dois máximos de absorção denominados (ν_{0-1}) e (ν_{0-2}) referentes aos diferentes níveis vibracionais do primeiro estado excitado.¹⁶⁷ Vale ressaltar que o perileno PTCD-COOH é parcialmente solúvel no solvente utilizado (10% TFA - 90% CHCl₃). Ainda pode ser observado nas Figura 7 (a) e (b), que no caso das moléculas em estado sólido o espectro é diferente daquele obtido em solução.

Deslocamentos do máximo de absorção para maior (574 nm para o PTCD-COOH e 548 nm para o PTCD-NH₂) e menor (500 nm para o PTCD-COOH e para o PTCD-NH₂) comprimento de onda são observados em relação ao espectro da solução. No caso do PTCD-NH₂ pode ser observado também a formação de um ombro em 470 nm. Esses deslocamentos são explicados pela teoria de Kasha segundo a qual J ou H agregados podem ser formados em função do ângulo (α) entre os dipolos eletrônicos e o eixo molecular do agregado, como visto na Figura 8.¹⁶⁸

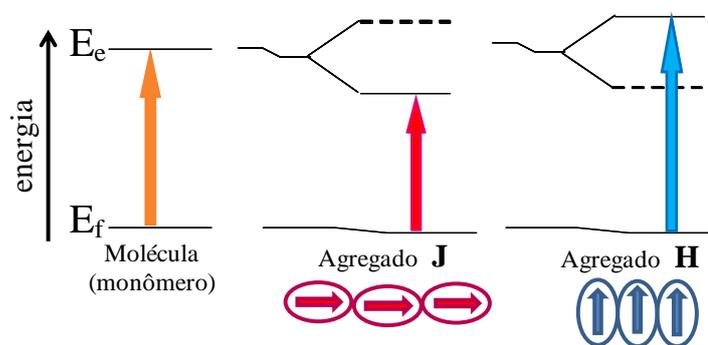


Figura 8: representação dos deslocamentos de energia para os agregados moleculares J e H para a transição eletrônica do estado fundamental (E_f) para o estado excitado (E_e).

Os J agregados se caracterizam por um deslocamento para o vermelho (batocrômico) em comparação com a banda de absorção do monômero e poderiam produzir geometrias de empilhamento cabeça-cauda (os momentos de dipolo das moléculas estão alinhados no mesmo plano). Em contrapartida, nos espectros de absorção de H agregados um deslocamento para o azul (hipsocrômico) é observado e as moléculas agregadas são dispostas paralelamente uma em relação à outra (os momentos de dipolo das moléculas estão alinhados em planos paralelos).¹⁶⁸ No caso de filmes PVD organizados, onde moléculas estão dispostas umas sobre as outras em multicamadas formando estruturas moleculares em planos paralelos, podemos extrapolar a presença de ambos os agregados, dando origem a ambas as bandas J e H.¹⁶⁶ Essas informações sugerem que os filmes PVD para ambos os derivados de perileno podem

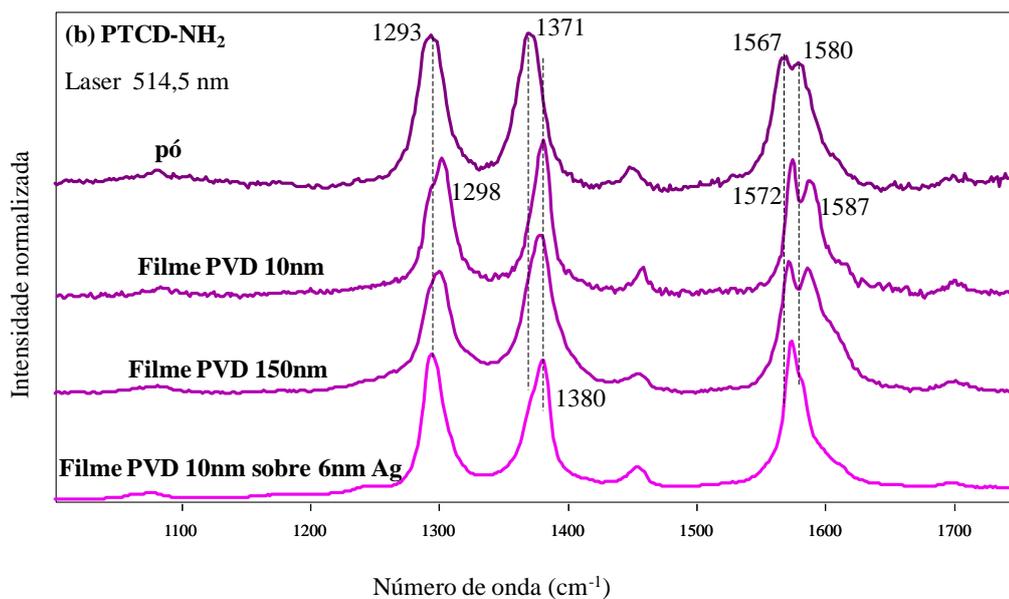


Figura 9: espectros de RRS obtidos para o pó e os filmes PVD contendo 10 nm e 150 nm sobre vidro e 10 nm sob 6 nm de AgNPs para o laser em 514,5 nm para (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂.

Comparando os espectros RRS para o pó e para os filmes PVD de 10 e 150 nm, mostrados na Figura 9 (a) e (b) para ambos os PTCDs, podemos observar grande semelhança entre os espectros do filme e do pó. Isso mostra a integridade química da molécula quando formando filmes evaporados. Além disso, podemos observar também que o espectro é completamente dominado pelos modos vibracionais do cromóforo perileno.^{169,170} As diferenças vistas comparando os espectros dos pós e filmes são relacionadas a deslocamentos das bandas. Para ambos os perilenos, as bandas nos espectros dos filmes são deslocadas para maiores frequências. Essa mudança está relacionada com a mudança no empacotamento das moléculas.¹⁷¹ Os espectros para os filmes PVD com espessuras de 10 e 150 nm são muito semelhantes, o que sugere que nenhuma mudança estrutural significativa é causada com o aumento da espessura dos filmes. Esse resultado corrobora os resultados obtidos por UV-Vis. Os espectros de Raman ressonante amplificado em superfície (SERRS) mostrados na Figura 9 (a) e (b) foram obtido a partir da deposição de um filme PVD de 10 nm sobre um substrato com 6 nm de AgNPs, para ambos os PTCDs. Esses espectros mostram as características

esperadas, onde as três bandas atribuídas aos modos de vibração do macrociclo perileno são amplificadas.¹⁷²

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

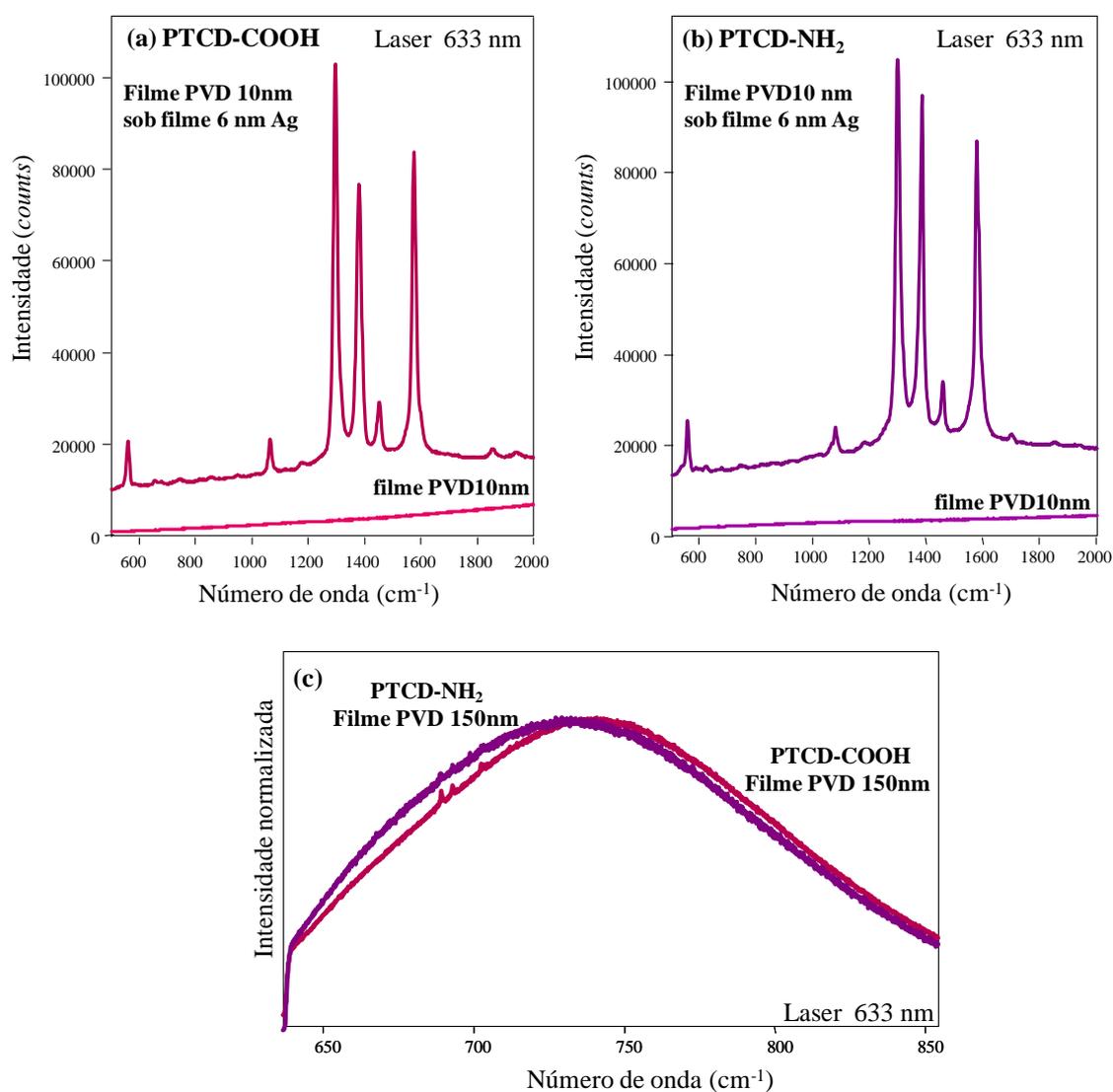


Figura 10: espectros Raman e SERS obtidos utilizando a linha de laser em 633nm para os filmes PVD com 10 nm de espessura e 10 nm sob 6 nm AgNPs para o (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂ e (c)

espectros de fluorescência para os filmes PVD com 150 nm de espessura com intensidade normalizada para ambos PTCD-COOH e PTCD-NH₂

A fluorescência apresentada pelas moléculas de derivados perileno quando excitadas com alguns comprimentos de onda se sobressaem ao espalhamento Raman. Esse efeito foi observado quando utilizamos a linha de laser em 633 nm para estudar os filmes PVD. A Figura 10 mostra os espectros de fluorescência obtidos utilizando a linha de laser em 633 nm para os filmes PVD contendo 10 nm e SERS para o filmes de 10 nm sob 6 nm AgNPs para ambos (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂. Para melhor visualização da fluorescência, a Figura 10 (c) trás os espectros para os filmes PVD contendo 150 nm para ambos os perilenos. Os filmes PVD contendo 10 nm ou 150 nm de ambos os PTCDs exibem uma larga e intensa banda de fluorescência com máximos em 742 nm e 731 nm, para PTCD-COOH e PTCD-NH₂, respectivamente. Essa fluorescência é característica dos perilenos e é atribuída à emissão dos excímeros.³⁰ A emissão de excímeros torna-se predominante em filmes de PTCDs com espessuras maiores que duas monocamadas.³⁰ Essa emissão é ainda facilitada pela orientação molecular propiciada pela formação dos filmes finos, onde os cromóforos estão preferencialmente arranjados paralelamente um em relação ao outro.¹⁶⁶

O resultado observado quando AgNPs foram depositadas sobre os filmes PVD de 10 nm de ambos os PTCDs foi o espectro SERS mostrado nas Figura 10 (a) e (b) para os perilenos PTCD-COOH e PTCD-NH₂, respectivamente. Este resultado mostra que a fluorescência do filme foi suprimida pela presença das AgNPs e a amplificação do espalhamento Raman foi então observada. É sabido que perilenos podem ser usados em estudos de fluorescência amplificada em superfície (SEF).^{166,173} Porém, para tal é necessário que o cromóforo do perileno não esteja em contato com as AgNPs para evitar o efeito de supressão da fluorescência.¹⁷³ Como no caso deste trabalho o supressão foi observado, podemos sugerir duas hipóteses: i) que as moléculas de perileno estão orientadas de forma a deixar exposto o

anel macrociclo, o que implica na deposição das AgNPs sobre os cromóforos e então o efeito de supressão, ou ii) as AgNPs depositadas via método PVD adentraram no volume dos filmes PVD dos PTCDs o suficiente para encostar nos macrociclos e favorecer a amplificação SERS e não SEF.

Organização molecular – espectroscopia de absorção do infravermelho

Podemos inferir sobre a organização molecular de moléculas em um filme quando analisamos os modos de vibração fundamentais das moléculas no filme obtidas nos modos de transmissão e reflexão no FTIR. Essa análise pode ser realizada de acordo com as regras de seleção, que estão ilustradas na Figura 11 e podem ser resumidamente descritas considerando^{174, 175}: (i) a intensidade da absorção no infravermelho (I) para uma dada molécula depende do produto escalar entre o campo elétrico da radiação incidente (\vec{E}) e a variação do momento de dipolo ($\vec{\mu}$) de cada modo vibracional da molécula; (ii) para a absorção no modo de transmissão, o campo elétrico incidente é paralelo ao plano do substrato e para o modo de reflexão o campo elétrico incidente é perpendicular ao plano do substrato. Dessa forma, a análise de organização molecular é feita considerando algumas bandas chaves, aquelas cuja variação do momento de dipolo é paralelo (no plano) ou perpendicular (fora do plano) ao macrociclo do perileno. Dessa forma, olhando para a orientação da molécula e o momento de dipolo da vibração C=O mostrada na Figura 11, podemos concluir, de acordo com as regras de seleção descritas acima, que a banda correspondente a esta vibração teria intensidade máxima quando medida no modo transmissão.

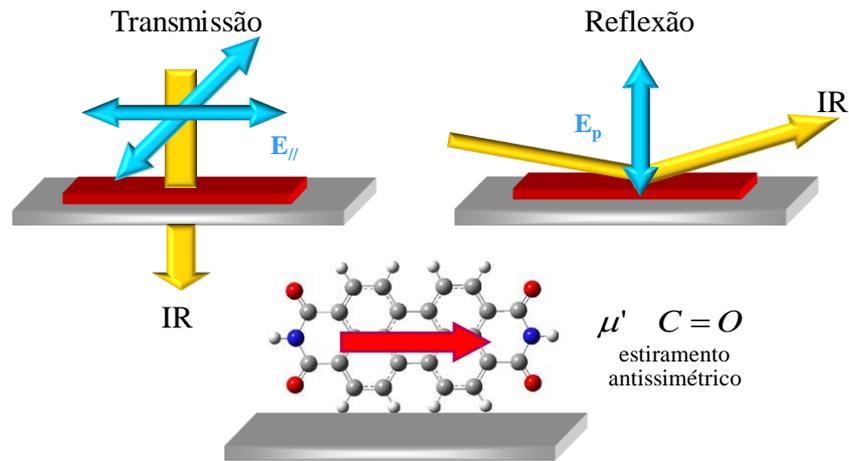


Figura 11: ilustração da direção do campo elétrico incidente nas medidas de FTIR nos modos de transmissão e reflexão, e de uma molécula de PTCD orientada sobre o substrato mostrando o momento de dipolo da vibração $C=O$ antissimétrica.

Os espectros FTIR obtidos nos modos de transmissão para o pó em pastilha de KBr e o filme sobre ZnSe e reflexão para o filme sobre substrato de espelho de prata são mostrados nas Figura 12 (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂.

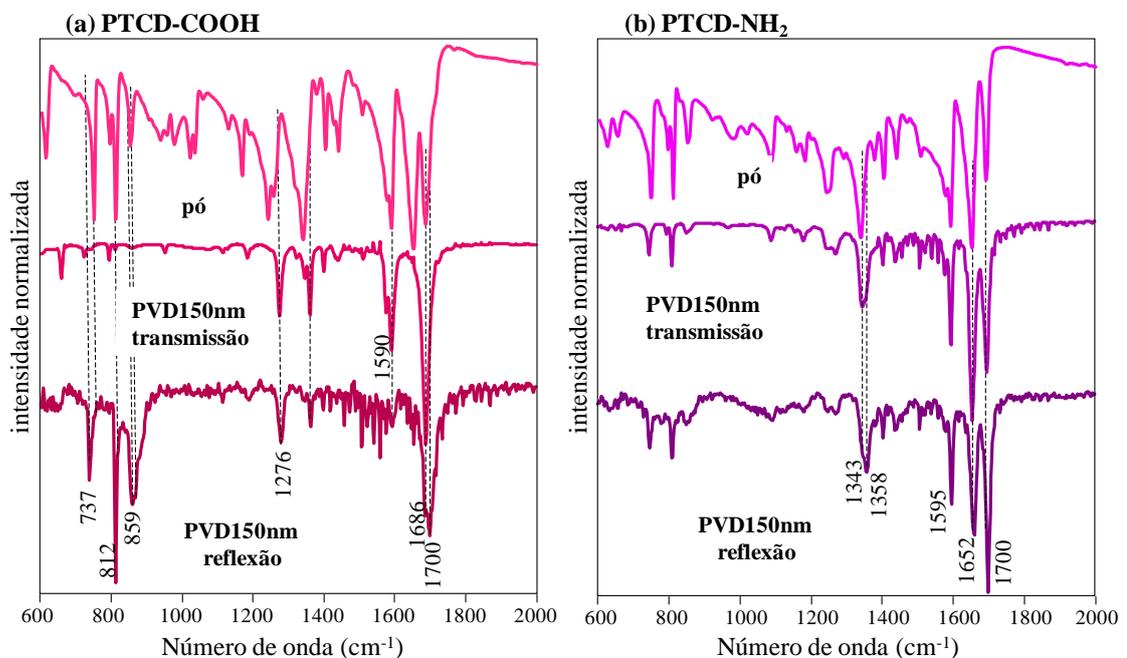


Figura 12: espectros FTIR para o pó (pastilha de KBr), filme PVD contendo 150 nm nos modos de transmissão (em ZnSe) e reflexão (em espelho prata) para (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂.

Uma primeira análise comparando os espectros mostrados na Figura 12 no modo de transmissão para o pó e o filme revela diferenças nas intensidades relativas das bandas de absorção. Essas diferenças por si revelam a existência de anisotropia nos filmes em termos da organização molecular. No caso do PTCO-COOH (Figura 12 (a)), considerando os espectros do filme nos modos de transmissão e reflexão, a banda em 812 cm^{-1} aparece com intensidade relativa dominante no espectro no modo de reflexão, mas aparece pouco intensa no espectro de transmissão. Esta banda é atribuída a deformação angular dos C-H do macrociclo perileno^{172,176} e tem momento de dipolo perpendicular ao plano da molécula (macrociclo), ou seja, fora do plano. As bandas em 737 e 859 cm^{-1} , atribuídas também as deformações angulares dos C-H perpendiculares ao plano da molécula^{172,176}, apresentam o mesmo comportamento. Dessa forma, pelas regras de seleção a molécula deveria estar com o plano do macrociclo paralelo ao substrato (deitado) de forma a proporcionar este resultado. De fato, esta suposição é confirmada quando analisamos as diferenças nas intensidades relativas da banda em 1686 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento C=O simétrico.¹⁷⁶ O momento de dipolo efetivo deste modo de vibração está ao longo do eixo menor do perileno, no plano da molécula, e como esperado, a intensidade relativa é máxima no espectro registrado no modo transmissão. Essas atribuições confirmam que no filme PVD as moléculas de PTCO-COOH estão orientadas preferencialmente com o plano do macrociclo paralelo ao substrato, como ilustrado na Figura 13 (a).

No caso do PTCO-NH₂ (Figura 12 (b)), novamente comparando os espectros do pó e do filme sobre ZnSe no modo de transmissão, podemos notar algumas diferenças. Podemos notar ainda que as bandas atribuídas às vibrações fora do plano não são favorecidas tanto no modo de transmissão como no modo de reflexão. Isso revela que a orientação do plano do macrociclo paralelo ao substrato (deitado) não existe neste caso. Além disso, normalizando os espectros podemos ver que as intensidades relativas das bandas não são alteradas. Isso pode

indicar que as vibrações estão posicionadas em um ângulo de 45° e, portanto não são favorecidas pela polarização do campo elétrico. Porém existe uma inversão de intensidade relativa entre as bandas em 1700 cm^{-1} (forte reflexão) e 1652 cm^{-1} (forte na transmissão), atribuídas ao estiramento simétrico C=O com um momento de dipolo resultante ao longo do eixo maior do perileno e ao estiramento C=O anti-simétrico com um momento de dipolo resultante ao longo do eixo menor do perileno, respectivamente.¹⁷⁶ Com base nestas atribuições podemos sugerir que as moléculas de PTCD-NH₂ estão preferencialmente orientadas apoiadas sobre o eixo menor do macrociclo, com o plano do macrociclo inclinado com um ângulo próximo de 45° em relação ao substrato, como ilustrado na Figura 13 (b). Dessa forma, podemos concluir que os grupos laterais presentes nas moléculas de perileno influenciam na organização molecular do filme fabricado com tais moléculas. Conseqüentemente, como comentado na seção do crescimento dos filmes, tal organização influencia nas propriedades ópticas, como a absorção no UV-Vis, o que está de acordo com o modelo de Kasha.¹⁶⁸

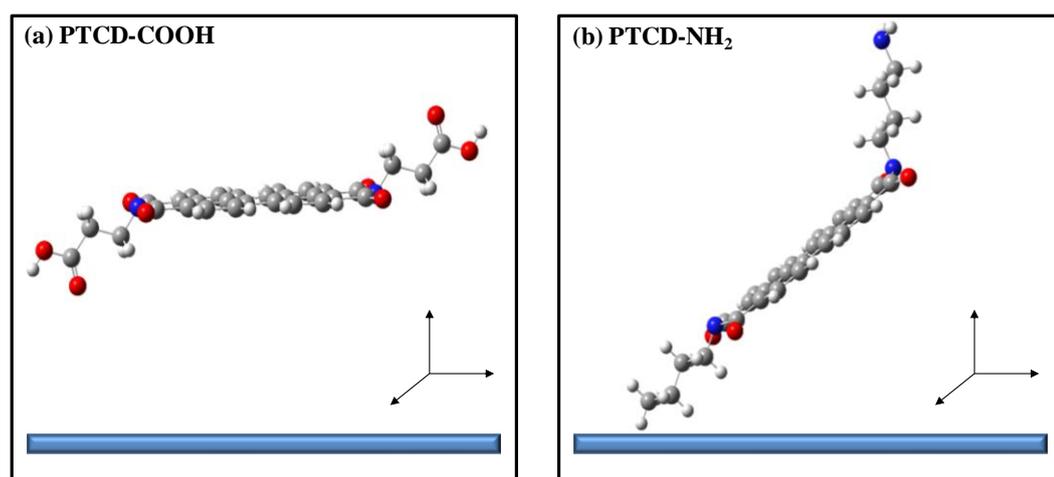


Figura 13: ilustração da orientação preferencial encontrada através de medidas de FTIR nos modos de reflexão e transmissão para as moléculas de (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂ nos filmes PVD.

Morfologia –mapeamento micro-Raman AFM e MEV-FEG

A morfologia dos filmes foi estudada em escala micrométrica através de microscopia óptica acoplada com mapeamento Raman, o que promove a junção de informação morfológica e química. No mapeamento Raman um espectro é obtido a cada micrometro ao longo de uma linha pré-definida com o auxílio de uma plataforma móvel automática em XY. Neste caso, foi mapeada uma linha com 100 μm de comprimento e passo de 1 μm . Os estudos de microscopia óptica acoplada a mapeamento Raman foram realizados em filmes PVD contendo 150 nm e podem ser vistos nas Figura 14 (a) para o PTCD-COOH e (b) para o PTCD-NH₂.

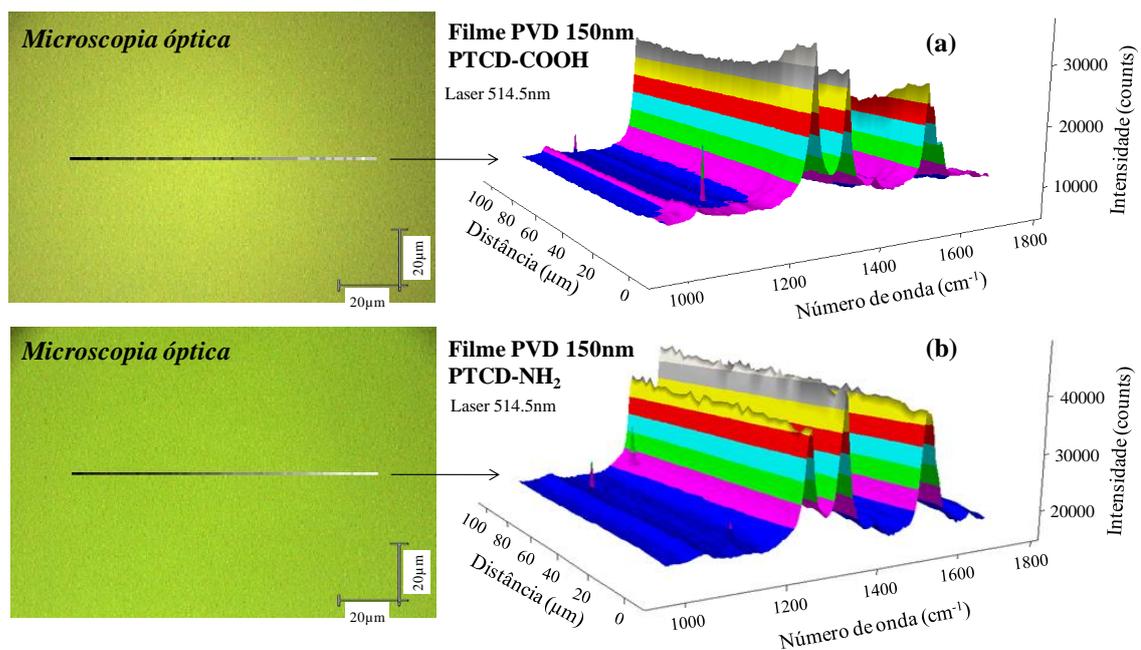


Figura 14: imagem de microscopia óptica contendo a linha mapeada por Raman e mapeamento de linha Raman em 3D para o filme PVD contendo 150 nm de espessura para (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂.

Nas Figura 14 (a) e (b) podemos observar uma grande homogeneidade da superfície dos filmes PVD fabricados, uma vez que tanto a ausência de agregados na imagem óptica como as

regularidades na intensidade do sinal e no espectro Raman mostrado no mapeamento estão em concordância. Em escala reduzida, o estudo morfológico foi realizado através de medidas de MEV-FEG e AFM. As Figura 15 (a) e (b) mostram as imagens de MEV-FEG para os filmes PVD contendo 100 nm de espessura para os perilenos PTCD-COOH e PTCD-NH₂, respectivamente. As Figura 15 (c) e (d) mostram as imagens de AFM obtidas para os filmes PVD contendo 10 nm de espessura para os perilenos PTCD-COOH e PTCD-NH₂, respectivamente.

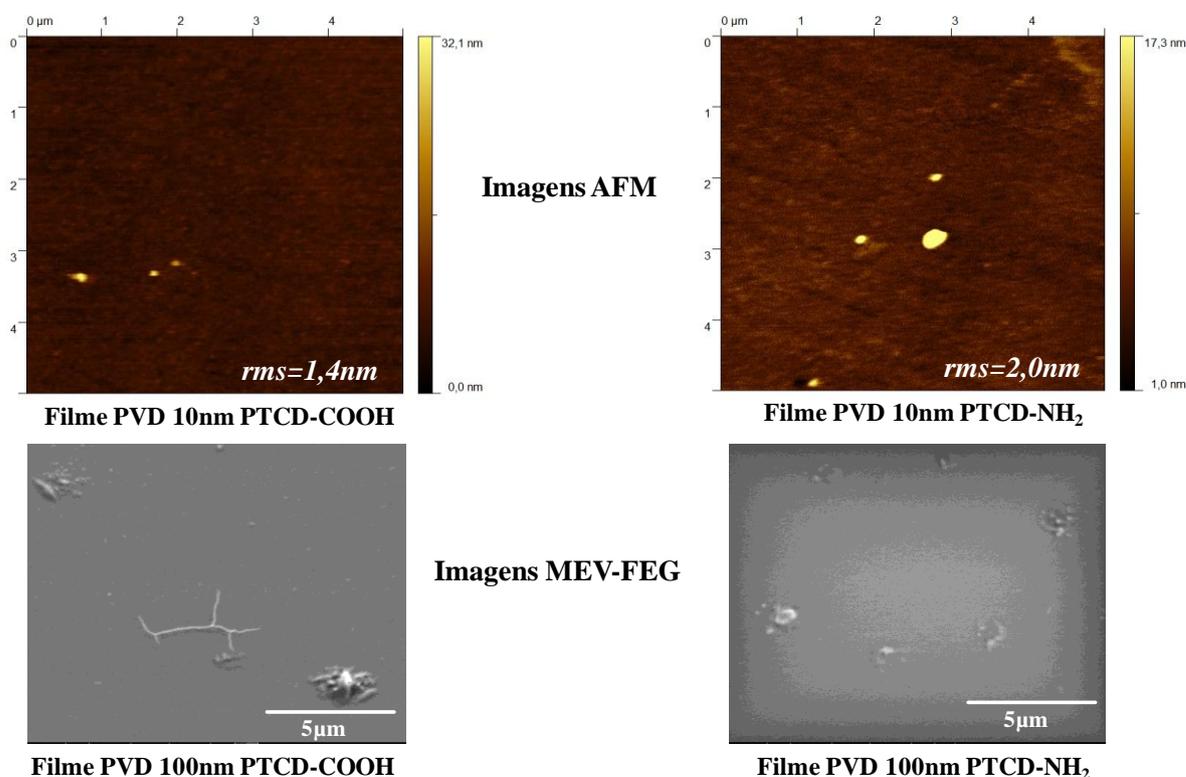


Figura 15: imagens de AFM com 5 μm x 5 μm para os filmes PVD contendo 10 nm de espessura para os perilenos (a) PTCD-COOH e (b) PTCD-NH₂ e imagens de MEV-FEG usando ampliação de 20.000X para os filmes PVD contendo 100 nm de espessura para os perilenos (c) PTCD-COOH e (d) PTCD-NH₂

Como pode ser visto nas imagens de AFM apresentadas nas Figura 15 (a) e (b), a superfície dos filmes evaporados para ambos os perilenos são muito homogêneas, porém

apresentando alguns agregados isolados. Os valores de rugosidade média (rms) obtidos para as imagens mostradas indicam uma superfície lisa e homogênea, sendo os valores de 1,4 nm e 2,0 nm para os filmes de PTCD-COOH e PTCD-NH₂, respectivamente. Os diâmetros dos agregados observados nas medidas de AFM ficam em torno de 150 – 250 nm para o PTCD-COOH e entre 200 – 350 nm para o PTCD-NH₂.

As imagens de MEV-FEG para os filmes com espessura de 100 nm apresentadas nas Figura 15 (c) para o PTCD-COOH e (d) PTCD-NH₂ mostram regiões lisas e alguns agregados para ambos os perilenos, seguindo o mesmo padrão observado nas medidas de AFM. O diâmetro médio dos agregados observados é maior nestes filmes do que os agregados encontrados nos filmes com espessura de 10 nm, discutidos nas figuras de AFM. Esse comportamento deve estar associado à espessura do filme, uma vez que os filmes mais finos apresentam menores agregados e os filmes mais espessos maiores agregados. Os pequenos agregados formados ainda nos filmes mais finos (primeiras camadas) podem servir como um núcleo de crescimento, e dessa forma, quanto maior a quantidade de material depositado maior o tamanho do agregado.

4.2 Filmes evaporados de ftalocianina de ferro

Crescimento dos filmes

O crescimento do filme PVD de FePc foi monitorado com espectroscopia de absorção no UV-Vis e os espectros obtidos tanto para os filmes com 10, 30, 50 e 100 nm como para a solução de FePc em clorofórmio são mostrados na Figura 16.

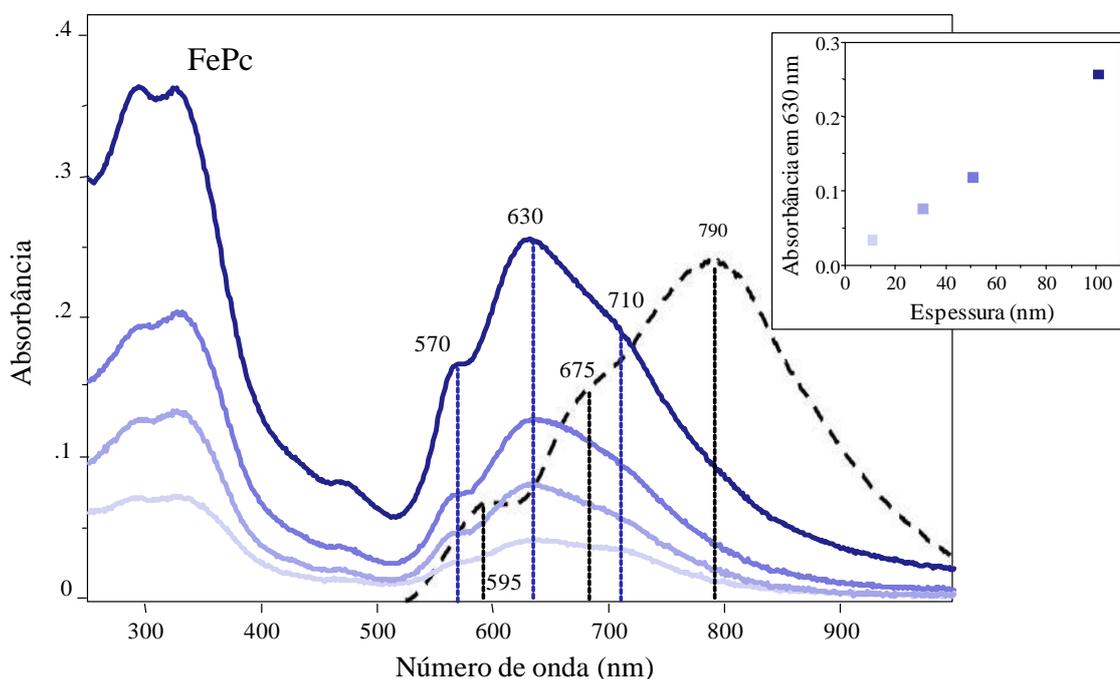


Figura 16: espectros de absorção no UV-Vis para os filmes PVD de FePc com diferentes espessuras e para a solução de FePc em clorofórmio. No detalhe: absorbância em 630 nm vs espessura do filme PVD.

Como pode ser visto na Figura 16, os filmes PVD de FePc apresentaram um crescimento linear da absorbância com a espessura do filme depositado. O gráfico no detalhe da Figura 16, da absorbância em 630 nm frente à espessura depositada, comprova o comportamento linear. Isso mostra que a quantidade de material transferida para o substrato por estágio de deposição pode ser controlada, o que assegura um crescimento uniforme dos filmes PVD. Ainda podemos observar que o perfil dos espectros de absorção é o mesmo para

os filmes com diferentes espessuras. Isso mostra que a estruturação molecular é a mesma, independentemente da espessura. Pode ser visto ainda na Figura 16 que a FePc, tanto na solução como na forma de filmes finos, exhibe as bandas de absorção características B em menores comprimentos de onda e Q em maiores comprimentos de onda, atribuídas as transições π - π^* .⁴ A banda Q, na região entre 500 e 900 nm nos espectros de FePc, exhibe uma sobreposição de três bandas principais (ombros), com máximos em 570, 630 e 710 nm para o filme PVD e 595, 675 e 790 nm para a solução em clorofórmio. Normalmente, quando há apenas duas bandas na faixa de comprimento de onda considerado acima, a banda com menor comprimento de onda é atribuído a dímeros ou agregados, enquanto a outra é atribuída a monômeros.^{4,177} No nosso caso, a presença de um terceiro máximo e a diferença de energia entre esses máximos de absorção (dentro décimos de eV) sugerem transições a partir do nível fundamental para diferentes níveis vibracionais do primeiro estado eletrônico excitado. Além disso, o deslocamento para o azul dos máximos de absorção do filme PVD em relação aos máximos de absorção para a solução sugere uma organização molecular nos filmes e ainda formação de agregados moleculares tipo agregados H.^{16,19,168}

Espalhamento Raman e espalhamento Raman amplificado em superfície

A Figura 17 mostra os espectros Raman (excitação a 633nm) obtidos para o pó e para os filmes PVD de FePc com espessura de 10 nm e 100 nm sobre vidro e 10 nm sobre 6 nm AgNPs. No caso da FePc, a radiação incidente do laser em 633 nm utilizado para essas medidas também pode ser absorvida pelas moléculas de FePc, e dessa forma o espalhamento Raman é denominado RRS, como descrito anteriormente.

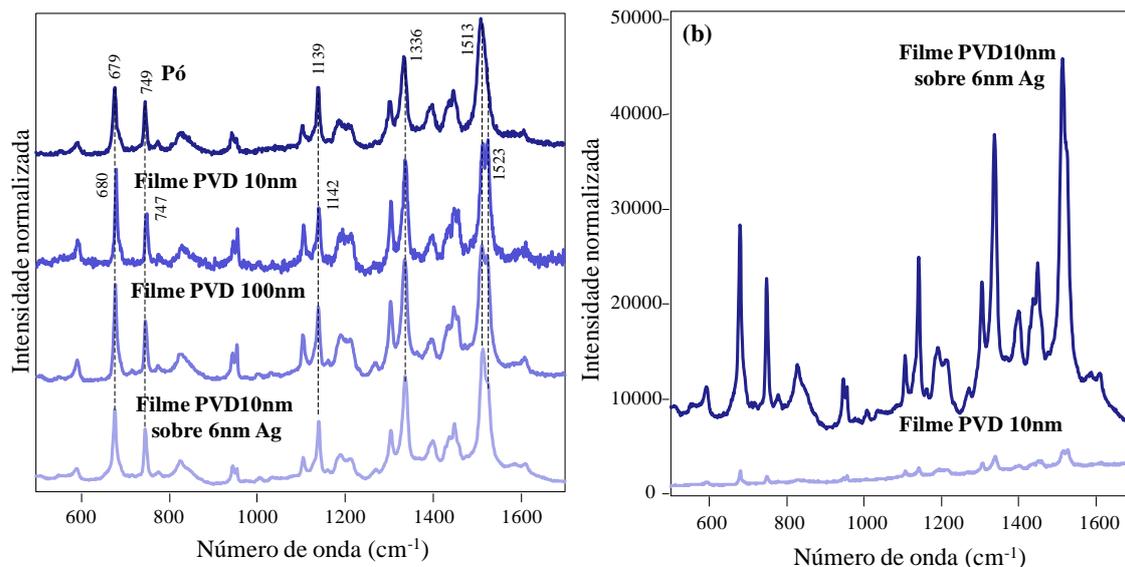


Figura 17: (a) espectros de espalhamento Raman ressonante obtidos para a FePc na forma de pó e filmes PVD contendo 10 nm e 100 nm sobre vidro e 10 nm sobre 6 nm AgNPs para o laser em 633 nm mostrados com intensidade normalizada. Em (b) os espectros dos filmes com 10 nm sobre vidro e 10 nm sobre 6 nm AgNPs são mostrados em escala.

Em primeira análise, podemos ver na Figura 17 (a) que os espectros obtidos para o pó e para os filmes de FePc apresentam grande semelhança. Isso mostra que apesar do processamento térmico, a molécula de FePc mantém sua integridade química nos filmes PVD. Os espectros para os filmes PVD com diferentes espessuras de 10 e 100 nm são iguais, o que sugere que nenhuma mudança estrutural significativa é causada com o aumento da espessura dos filmes. Esse resultado corrobora os resultados obtidos por UV-Vis. Os deslocamentos em frequência observados para algumas bandas comparando os espectros Raman do pó e dos filmes devem estar relacionadas aos diferentes empacotamentos moleculares da ftalocianina no pó e nos filmes.¹⁷⁸ Por exemplo, em vários trabalhos na literatura são reportados os efeitos da fabricação de filmes pela técnica PVD na estruturação molecular da ftalocianina. As moléculas de ftalocianina metálica na forma de pó geralmente apresentam mais de uma forma polimórfica, principalmente as formas α e β , enquanto que na forma de filme geralmente somente uma forma polimórfica está presente.^{178,179} No caso específico da FePc pode ser

encontrado que na forma de pó as fase α e β estão presentes, enquanto que nos filmes PVD somente a fase α é encontrada.^{180, 181} Dessa forma, algumas pequenas alterações nos espectros Raman são esperadas uma vez que a técnica é sensível a diferenças de fase.^{178,171}

Na Figura 17 (b) os espectros dos filmes com 10 nm sobre vidro e 10 nm sobre 6 nm AgNPs são mostrados em escala. O filme depositado sobre 6 nm AgNPs apresenta um espectro SERRS. Nenhuma alteração significativa é encontrada nos espectros em termos de deslocamento ou intensidade relativa das bandas, o que indica que a adsorção das moléculas de FePc sobre 6 nm AgNPs é basicamente uma adsorção física. Uma vez que as mesmas condições experimentais foram utilizadas na obtenção dos espectros mostrados na Figura 17 (b), o fator de amplificação pode ser estimado. A relação da intensidade da banda em 1513 cm^{-1} foi utilizada, sendo a intensidade considerada como a altura do topo até a base da banda e uma amplificação em torno de 20 vezes foi obtida. Como o laser em 633 nm está em ressonância com a absorção da FePc, como dito anteriormente, amplificações como estas são esperadas.¹¹⁹ Na Tabela I abaixo são mostradas resumidamente as atribuições das principais bandas da FePc, baseadas nas referências (14, 16, 182, 183).

Tabela I: principais bandas Raman e atribuições para a FePc

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

Organização molecular – espectroscopia de absorção no infravermelho

Na Figura 18 são mostrados os espectros FTIR para os filmes PVD de FePc com 36 nm de espessura nos modos transmissão e reflexão, e para a FePc em pastilhas de brometo de potássio (KBr) no modo transmissão como padrão de um sistema desorganizado.

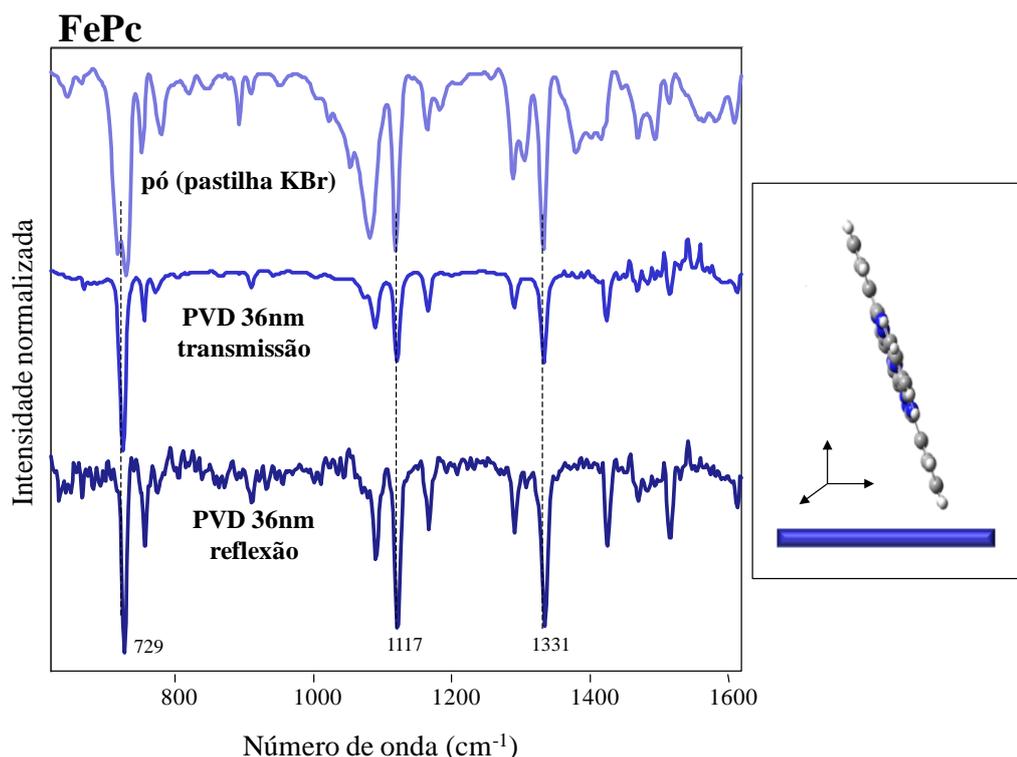


Figura 18: espectros de absorção FTIR no modo transmissão para o pó da FePc disperso em pastilha de KBr, e nos modos transmissão e reflexão para os filmes PVD de FePc com 36 nm.

Na Figura 18, comparando os espectros obtidos no modo transmissão para o pó na forma de pastilha de KBr e para o filme sobre ZnSe, notamos algumas diferenças que sugerem uma anisotropia na organização molecular da FePc nos filmes PVD. Tal organização pode ser determinada a partir das regras de seleção de superfície^{174,184,185,186}, como descritas brevemente na seção anterior. Estão destacadas na Figura 18 as bandas em 729 cm^{-1} , atribuída à deformação angular C-H fora do plano do macrociclo da FePc, 1117 e 1331 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, à deformação angular C-H no plano e aos modos de vibração do grupo pirrol

(estiramentos C=C ou C=N), também no plano do macrociclo da FePc.^{16,105,187} Pode-se observar que a deformação angular C-H no plano é relativamente intensa em todos os espectros (pastilha de KBr e filmes PVD), porém, destaca-se o seu domínio no espectro de FTIR no modo reflexão. Portanto, a partir das considerações das regras de seleção e da variação das intensidades relativas das bandas mencionadas acima para a transmissão e a reflexão, pode-se inferir que no filme PVD as moléculas de FePc estão posicionadas preferencialmente com o plano do macrociclo inclinado entre 45° e 90° em relação à horizontal, como ilustrado no detalhe da Figura 18. A diminuição da intensidade relativa da banda em 729 cm⁻¹ no espectro de reflexão, ou, sob outra interpretação possível, o aumento da intensidade relativa dos modos 1117 e 1331 cm⁻¹ contidos no plano do macrociclo da FePc no espectro de reflexão confirmam a tendência das moléculas de FePc estruturarem-se inclinadas entre 45° e 90° em relação à horizontal nos filmes PVD.

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

Na Figura 19 são mostradas as imagens obtidas para a análise morfológica dos filmes. A Figura 19 mostra: (a) a imagem óptica contendo a linha mapeada e o mapeamento micro-Raman de linha em 3D, (b) imagem de AFM com área de 5 µm x 5 µm e (c) imagem de MEV-FEG com área de 30 µm x 30 µm.

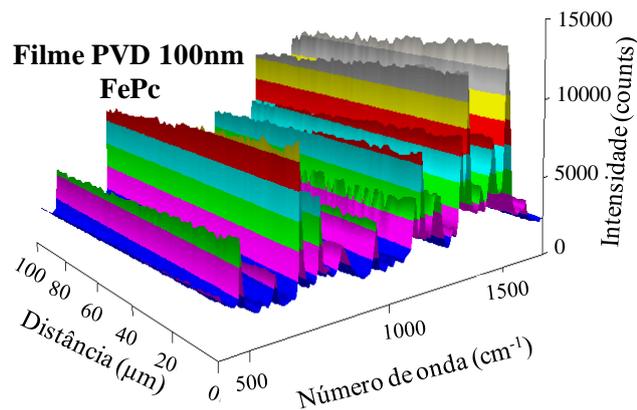
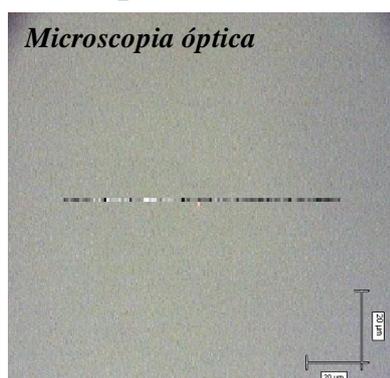
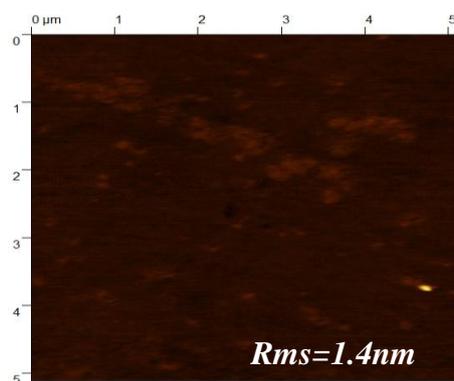
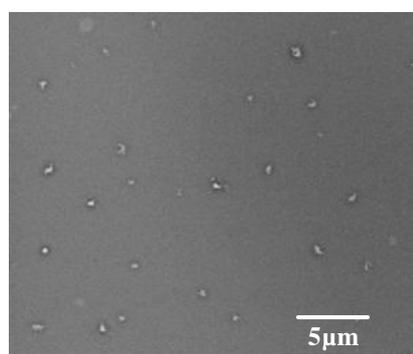
(a) Mapeamento Raman**(b) AFM****Filme PVD 10nm FePc****(c) MEV-FEG****Filme PVD 100nm FePc**

Figura 19: (a) a imagem óptica contendo a linha mapeada e o mapeamento micro-Raman de linha em 3D para o filme PVD de FePc com 100 nm, (b) imagem de AFM com área de 5 μm x 5 μm para o filme PVD de FePc com 10 nm e (c) imagem de MEV-FEG com área de 30 μm x 30 μm para o filme PVD de FePc com 100 nm.

Como pode ser observado na imagem óptica da Figura 19 (a), a superfície do filme PVD de FePc com 100 nm apresenta superfície altamente homogênea em escala micrométrica. Podemos ver ainda que o mapeamento Raman em 3D corrobora este resultado. O mapeamento 3D mostra também que ao longo de toda a linha mapeada, com 100 μm de comprimento, todos os espectros apresentam o mesmo perfil e intensidade próxima. Isso mostra que além da homogeneidade morfológica, o filme apresenta também homogeneidade química. Em escala reduzida, podemos observar nas imagens de AFM para o filme PVD de FePc com 10 nm na Figura 19 (b), um comportamento similar ao observado em escala

micrométrica. As imagens de AFM mostram também uma superfície altamente homogênea. Nesta imagem um agregado com diâmetro médio de 150 nm foi observado. Para o filme mais espesso, com 100 nm, a imagem de MEV-FEG foi obtida e é mostrada na Figura 19 (c). Na imagem de MEV-FEG podemos ver a presença de vários pequenos agregados. O diâmetro médio destes agregados é de 200 a 750 nm. Esse comportamento é o mesmo observado para ambos os perilenos, ou seja, quanto maior a espessura do filme maior é o tamanho e quantidade dos agregados.

4.3 Nanoestruturas de metal-semicondutor orgânico para SERS

Absorção no UV-Vis

O espectro de absorção no UV-Vis dos filmes orgânicos PVD de FePc, PTCD-COOH e PTCD-NH₂ contendo 100 nm de espessura e dos filmes metal-orgânicos co-PVD contendo 6 nm espessura são mostrados na Figura 20 (o espectro do filme PVD de 6 nm de AgNPs é dado na Figura 20 (a)).

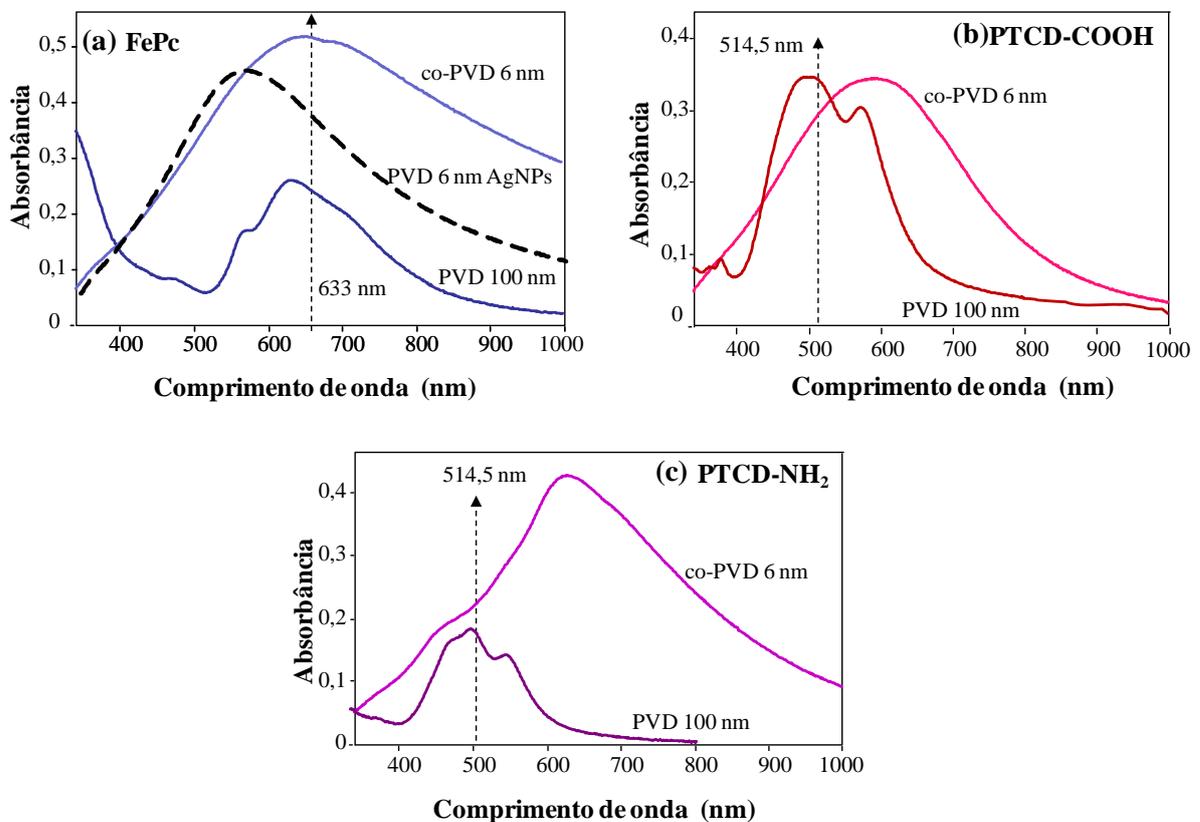


Figura 20: espectro de absorção no UV-Vis obtidos para (a) o filme PVD 100 nm FePc, 6 nm AgNPs e filme co-PVD 6 nm FePc + AgNPs, (b) filme PVD 100 nm PTCD-COOH e filme co-PVD 6 nm PTCD-COOH + AgNPs e (c) filme PVD 100 nm PTCD-NH₂ e filme co-PVD 6 nm PTCD-NH₂ + AgNPs. Os vetores representam a linha de laser utilizado para os experimentos de espalhamento Raman.

Pode ser visto nos espectros de absorção no UV-Vis dos filmes co-PVD (Figura 20 (a)-(c)) que, embora dominada pela absorção de *plasmon*, o espectro é composto basicamente de uma superposição de ambos os espectros de absorção, confirmando a mistura do metal com os semicondutores orgânicos nos filmes co-PVD. Na Figura 20 (a) o espectro de absorção no UV-Vis do filme PVD de AgNPs contendo 6 nm é característica do *plasmon* das nanoestruturas com uma ampla distribuição das AgNPs em termos de tamanho e forma e a absorção em maiores comprimentos de onda (800-1000 nm) é devido aos agregados de AgNPs.¹⁸⁸

O espectro de absorção no UV-Vis da FePc apresenta a banda B em comprimentos de onda mais baixos e da banda Q em comprimentos de onda mais elevados, que são atribuídos às transições HOMO→LUMO (envolvendo os elétrons π).¹⁸⁹ Os espectros de absorção no UV-Vis característico de filmes PVD de PTCDs (Figura 20 (b) e (c)), são observadas para ambos PTCD-COOH e PTCD-NH₂, respectivamente. O espectro de absorção UV-Vis de PTCDs têm sido estudados por Adachi e co-autores¹⁹⁰ e Mercadante¹⁶⁷ e co-autores. Os espectros de absorção visível de PTCDs consistem em uma única transição π - π^* do cromóforo e sua estrutura vibrônica. No mesmo trabalho, Mercadante e co-autores¹⁶⁷ estudaram a influência de grupos substituintes no espectro de absorção de PTCDs através de cálculos de orbitais moleculares. Neste trabalho eles verificaram que para substituintes que não apresentam conjugação, uma variação máxima de aproximadamente 0,70 eV foi encontrado para o *gap* de energia HOMO-LUMO. Portanto, pode-se esperar apenas um grau menor de diferença entre propriedades como afinidade eletrônica, potencial de ionização e frequência da primeira transição eletrônica. No caso dos resultados apresentados aqui, podemos verificar somente pequenas diferenças nos espectros de absorção no UV-Vis dos filmes co-PVD de PTCDs, que podem estar associadas com diferentes níveis de interação

entre o metal (Ag) e os materiais semicondutores orgânicos (PTCD-COOH e PTCD-NH₂) nas estruturas.

Imagens micro-Raman

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

Os resultados dos mapeamentos de linha são mostrados na Figura 21. Para maior clareza, a Figura 21 (a) mostra as imagens ópticas obtidas com lente objetiva de 50x para todos os co-PVD mostrando sobre ela a linha de 100 µm, de onde foram obtidos os espectros SERRS, ponto a ponto, com passo de 1 µm. Dessa forma, um total de 101 espectros para cada filme de co-PVD são apresentados em 3-dimensões na Figura 21 (b).

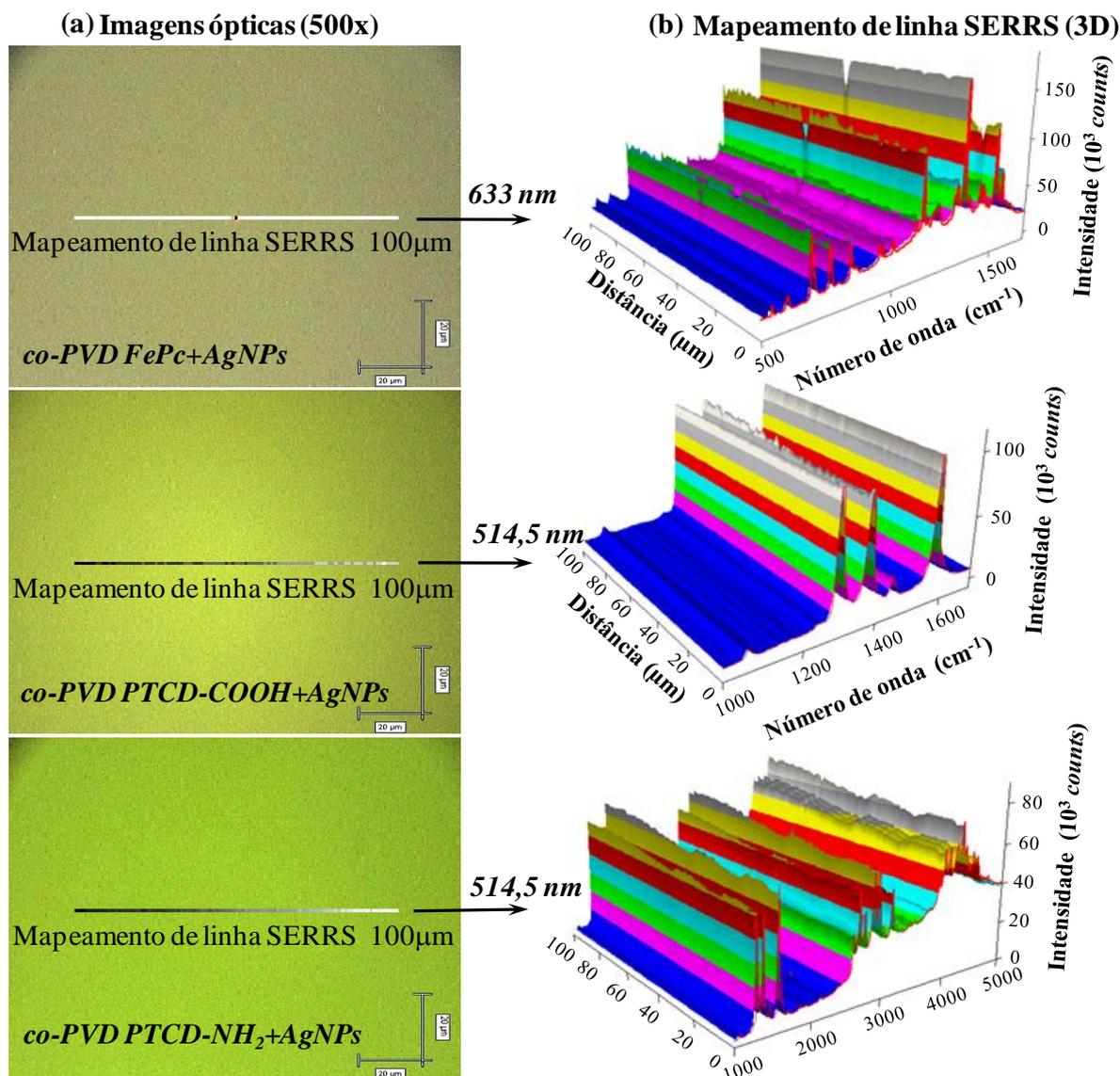


Figura 21: (a) imagens ópticas obtidas com uma lente objetiva de 50x para os filmes co-PVD de 6 nm mostrando a linha mapeada de 100 μm , (b) espectros SERRS obtidos ponto a ponto (passo de 1 μm), formando mapeamentos de linha em 3D para os filmes co-PVD de 6 nm.

Na Figura 21 podemos verificar duas propriedades importantes dos espectros que devem ser apontadas: i) para os materiais altamente fluorescentes (PTCDs), a fluorescência é completamente suprimida pelas nanoestruturas metal-orgânico; ii) a intensidade absoluta do sinal SERRS é notavelmente homogênea nos substratos fabricados (como pode ser visto na Figura 21 (b)). Isso indica que o fator médio de amplificação¹¹⁹ é bastante semelhante e

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

Imagens de MEV-FEG

A morfologia dos filmes co-PVD foi examinada através da técnica de MEV-FEG e as imagens para os filmes co-PVD obtidas com diferentes ampliações (25.000 X; 60.000 X e 200.000X para o filme co-PVD FePc+AgNPs e 10.000 X; 50.000 X e 200.000 X para os filmes co-PVD de ambos PTCDs) são mostrados na Figura 22.

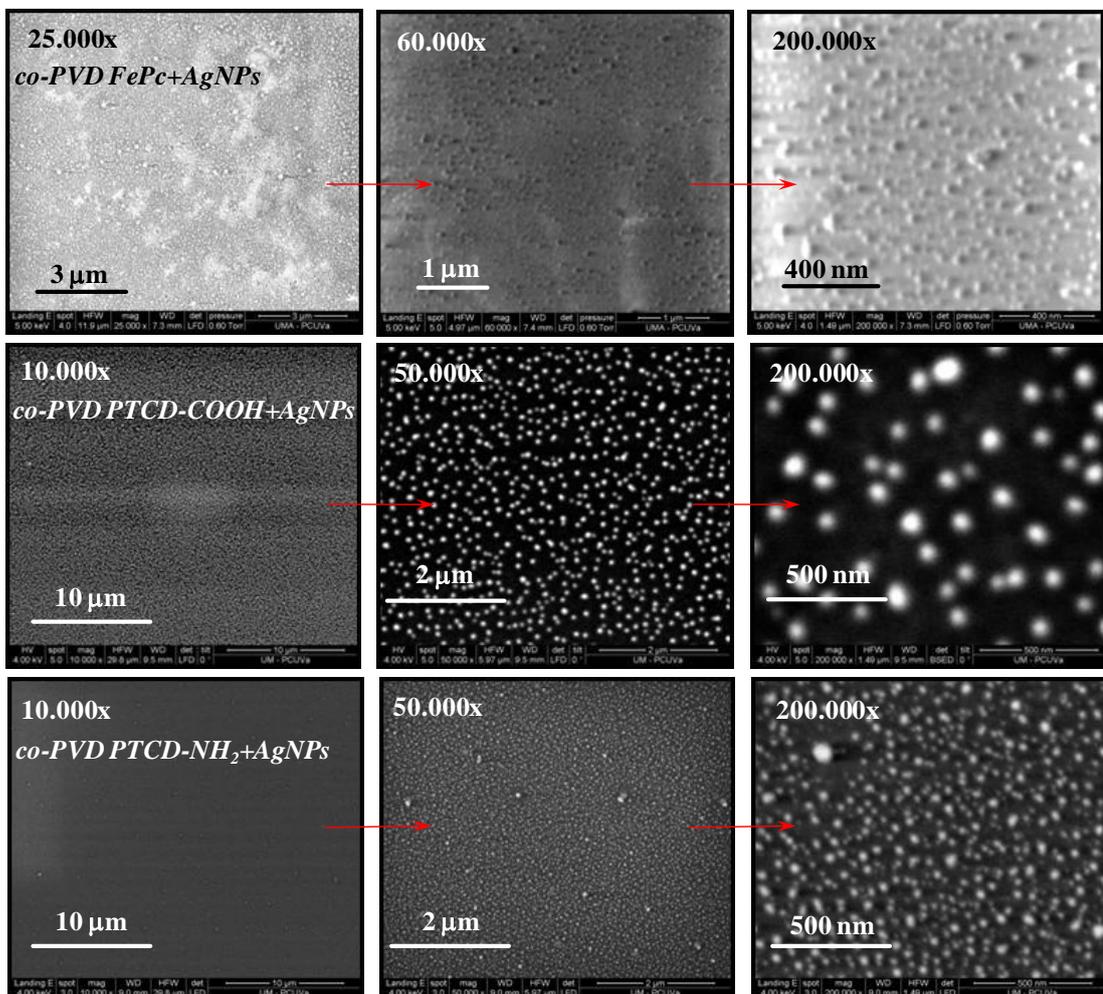


Figura 22: imagens de MEV-FEG obtidas para os filmes co-PVD 6 nm FePc+AgNPs com ampliações 25.000 X; 60.000 X X e 200.000X, e PTCd-COOH+AgNPs e PTCd-NH₂+AgNPs com ampliações de 10.000 X; 50.000 X e 200.000 X.

AgNPs de diferentes tamanhos e formas, e também agregados, são claramente vistos para todos os filmes co-PVD, o que está em plena concordância com os resultados de absorção no UV-Vis previamente discutidos na Figura 20. Além disso, as AgNPs também estão bem dispersas no filme, o que é consistente com a observação de fatores de amplificação regulares nos resultados de SERRS. Isso porque, para alcançar mapeamentos SERRS com pequenas variações de intensidade do sinal é necessário que haja nanopartículas homogeneamente distribuídas do longo da área ou linha mapeada. Especificamente, no caso do PTCds, as AgNPs em geral são menores em tamanho e espacialmente mais concentradas para os filmes co-PVD contendo PTCd-NH₂. Estas características devem ser a principal razão para as diferenças encontradas nos espectros de absorção no UV-Vis para estes dois filmes co-PVD (Figura 20 (b) e (c)).

Espalhamento Raman - SERRS

A caracterização dos materiais semicondutores orgânicos nos filmes co-PVD é importante para avaliar a integridade química do componente orgânico. Primeiro, uma comparação dos espectros RRS com os espectros SERRS foi realizada utilizando como referência o RRS do filme orgânico, ou o sólido, sempre que possível. Por exemplo, a Figura 23 mostra os espectros RRS do pó para a FePc e do filme PVD com 100 nm puro de FePc em vidro para serem comparados com o espectro SERRS dos filme co-PVD com 6 nm de FePc/AgNPs, todos obtidos com a linha de laser em 633 nm.

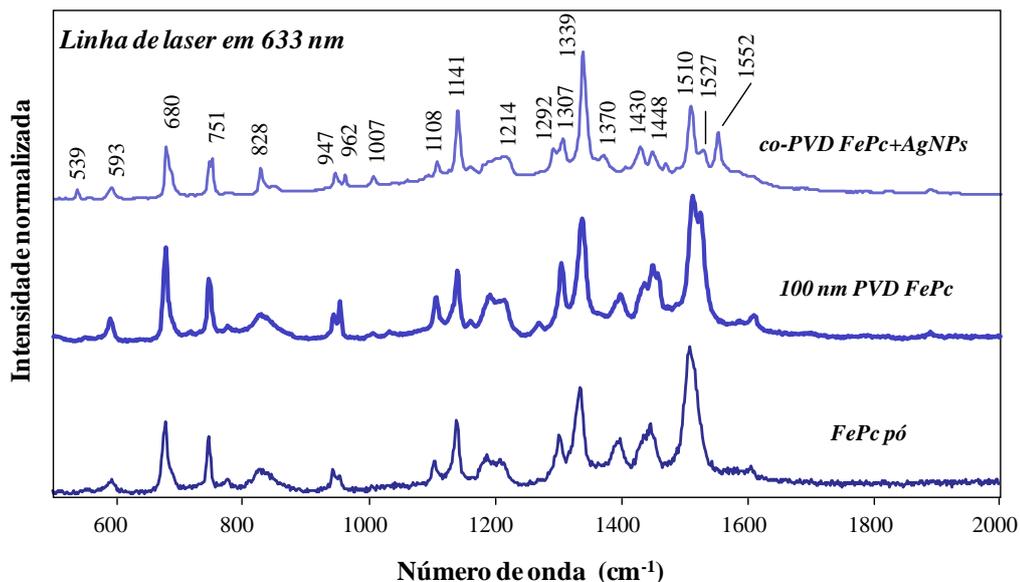


Figura 23: espectro SERRS obtido para o filme co-PVD 6 nm FePc+AgNPs, espectro RRS obtido para o filme PVD 100 nm FePc e espectro RRS para a FePc na forma de pó.

Pode ser visto na Figura 23 que as frequências (números de onda) para as bandas vibracionais são conservadas para todas as amostras, com variação nas intensidades relativas no espectro SERRS, mostrando que a FePc não é degradada quando é evaporada, e que a interação entre FePc e AgNPs é principalmente estabelecida por adsorção física. A ausência de uma interação química entre AgNPs e FePc também foi observada em nosso grupo trabalhado com filmes Langmuir-Blodgett de FePc depositados sobre filmes PVD de AgNPs e na literatura podemos encontrar ainda este mesmo comportamento em filmes *drop-cast* de FePc sobre AgNPs eletrodepositadas.¹⁸² Mudanças nas intensidades relativas no espectro SERRS poderiam estar associadas com o acoplamento molécula-metal, que afeta a densidade eletrônica na interface da molécula.

Uma estimativa aproximada do fator de amplificação¹⁹¹ para o filme co-PVD de 6 nm foi obtida considerando a relação de intensidade do sinal Raman SERRS/RRS onde RRS é o espectro obtido para o filme PVD de FePc de 100 nm sobre vidro. A Figura 24 mostra os

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

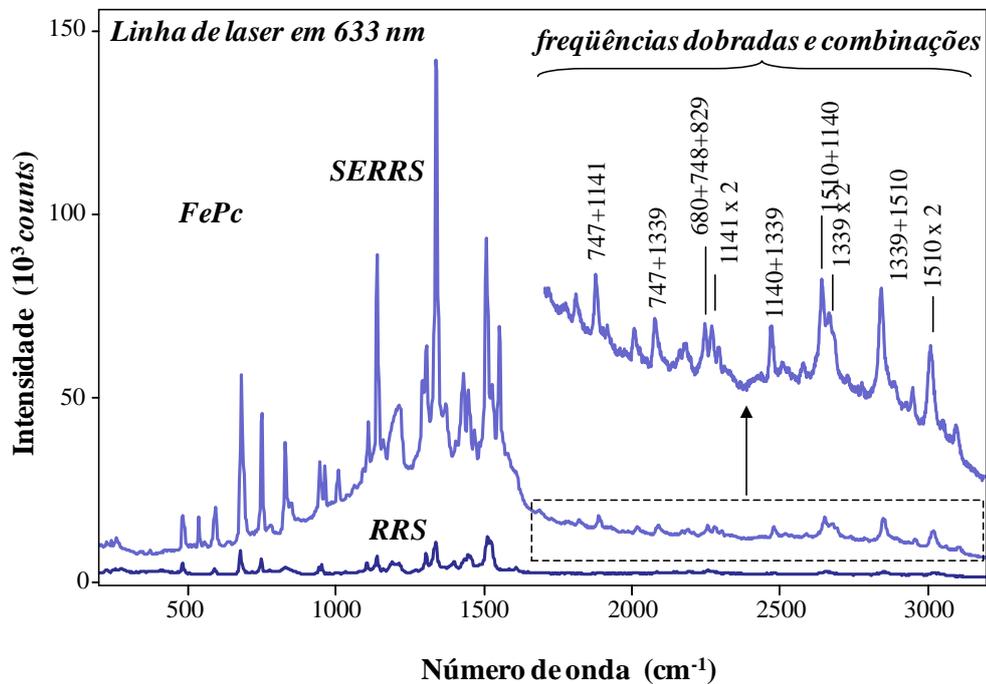


Figura 24: espectro SERRS do filme co-PVD 6 nm de FePc+AgNPs e espectro RRS do filme PVD 100 nm FePc plotados na mesma escala. O espectro SERRS foi obtido com 1% da potência nominal máxima do laser na amostra e o espectro RRS com potência de 50%. Laser 633 nm, 100% da potência nominal na amostra é de aproximadamente 0,4 mW.

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

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

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

dos modos vibracionais fundamentais mostrados na Figura 24. Os espectros Raman obtidos para a caracterização do pó, filmes PVD orgânicos (100 nm) e filmes co-PVD (6 nm) para ambos PTCD-COOH e PTCD-NH₂ são mostrados nas Figura 25 (a), (b) e (c).

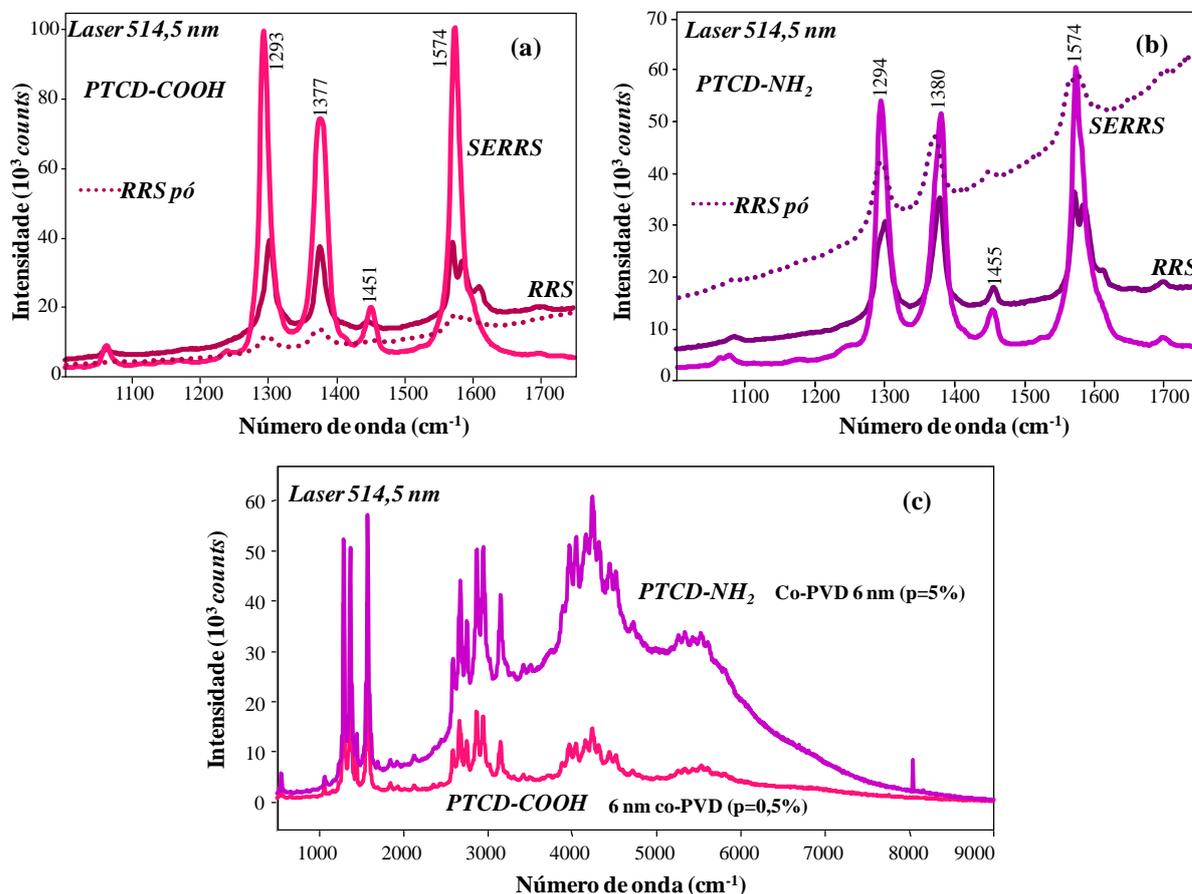


Figura 25: (a) espectro SERRS para o filme co-PVD 6 nm PTCD-COOH+AgNPs e espectros RRS para o pó e filme PVD 100 nm PTCD-COOH, em escala. O espectro SERRS foi obtido utilizando 1% da potência máxima nominal na amostra e o espectro RRS, com potência de 50% (10% no caso do pó). (b) Espectro SERRS para o filme co-PVD 6 nm PTCD-NH₂+AgNPs e espectros RRS para o pó e filme 100 nm PVD PTCD-NH₂, em escala. O espectro SERRS foi obtido utilizando 5% da potência máxima nominal na amostra e o espectro RRS com potência de 50% (10% para pó). (c) Espectros SERRS para ambos os filmes co-PVD PTCD-COOH+AgNPs e PTCD-NH₂+AgNPs mostrando as frequências dobradas e combinações ($p = \%$ da potência máxima nominal na amostra). Para o laser 514,5 nm, 100% de potência nominal na amostra é de aproximadamente 0,35 mW.

Pode ser visto na Figura 25 que os espectros RRS para o PTCD-COOH e o PTCD-NH₂ são muito semelhantes (e também SERRS). Isso era esperado, uma vez que o mesmo cromóforo está presente em ambas as moléculas e a condição de ressonância aumenta seletivamente a seção de choque do espalhamento Raman dos modos de vibração do cromóforo. Os espectros RRS e SERRS são dominados por três bandas muito proeminentes e características na região entre 1300 e 1600 cm⁻¹, que são atribuídas aos modos de estiramento do anel macrociclo do PTCD.^{169, 170} Para esse sistema composto por nanopartículas de metal/material orgânico, pode ser sugerido que as moléculas de PTCD estão presas em uma matriz de AgNPs, assim como no caso do sistema FePc+AgNPs, e os espectros podem corresponder a monômeros, em vez de pilhas (*stacks*) que estão usualmente presentes nos filmes PVD puros de materiais orgânicos. Aqui, cada PTCD mostra ligeiras diferenças em termos de intensidades relativas e algumas divisões de bandas, particularmente, da banda em aproximadamente 1580 cm⁻¹. O que é significativo é o fato de que o mesmo espectro SERRS é visto em todo o filme com fator de amplificação semelhante para cada PTCD (mapeamentos de linha SERRS na Figura 21). Seguindo a mesma abordagem aplicada para a FePc, 10³ é o fator de amplificação estimado para PTCD-COOH (banda em 1293 cm⁻¹) e 10² para PTCD-NH₂ (banda em 1294 cm⁻¹) considerando a relação SERRS/RRS. Finalmente, como foi encontrado para a FePc, a prova definitiva da integridade do semiconductor orgânico nas interface metálicas das nanoestruturas co-PVD é a observação das frequências dobradas e combinações dos modos fundamentais de vibração, como pode ser visto na Figura 25 (c).

4.3 Filmes PVD e co-PVD de perilenos e ftalocianina como sensores de dopamina via espectroscopia de impedância

A técnica de espectroscopia de impedância aplicada em eletrodos interdigitados para detecção de analitos é conhecida por sua grande sensibilidade. Na literatura são encontrados trabalhos utilizando espectroscopia de impedância aplicada a sensores^{43, 93} e biossensores^{91, 192} sendo os resultados analisados em termos da capacitância vs frequência. Na Figura 26 são mostradas as curvas obtidas via espectroscopia de impedância e analisada em termos de capacitância vs frequência: (a) para todos os eletrodos antes da deposição dos filmes; e (b) para um eletrodo sem filme e os eletrodos recobertos com os filmes PVD com espessura de 10 nm (FePc, PTCO-COOH, PTCO-NH₂) e co-PVD com espessura de 6 nm (co-FePc, co-PTCO-COOH, co-PTCO-NH₂) medidos em água ultrapura.

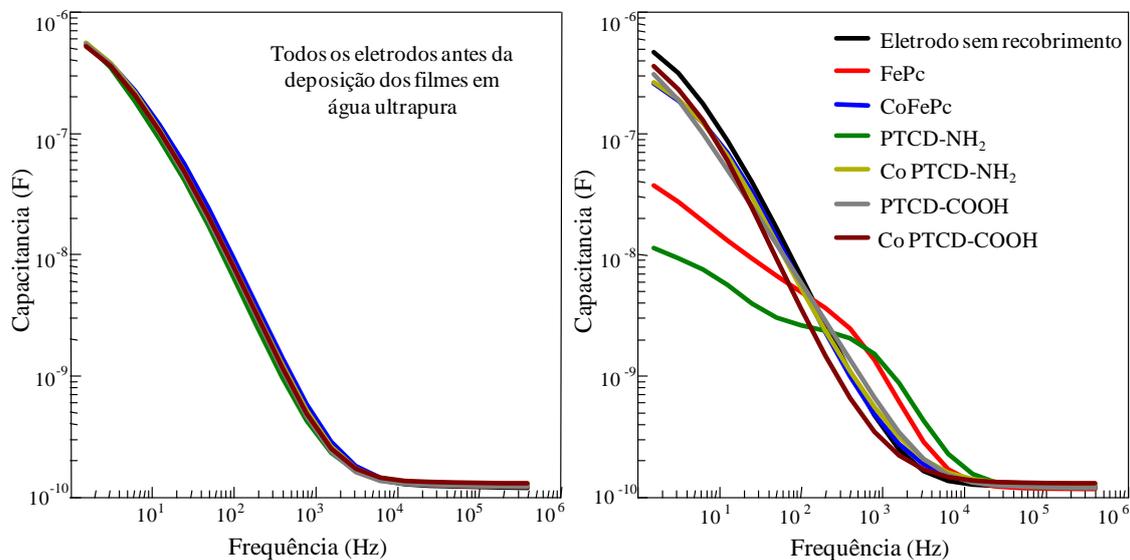
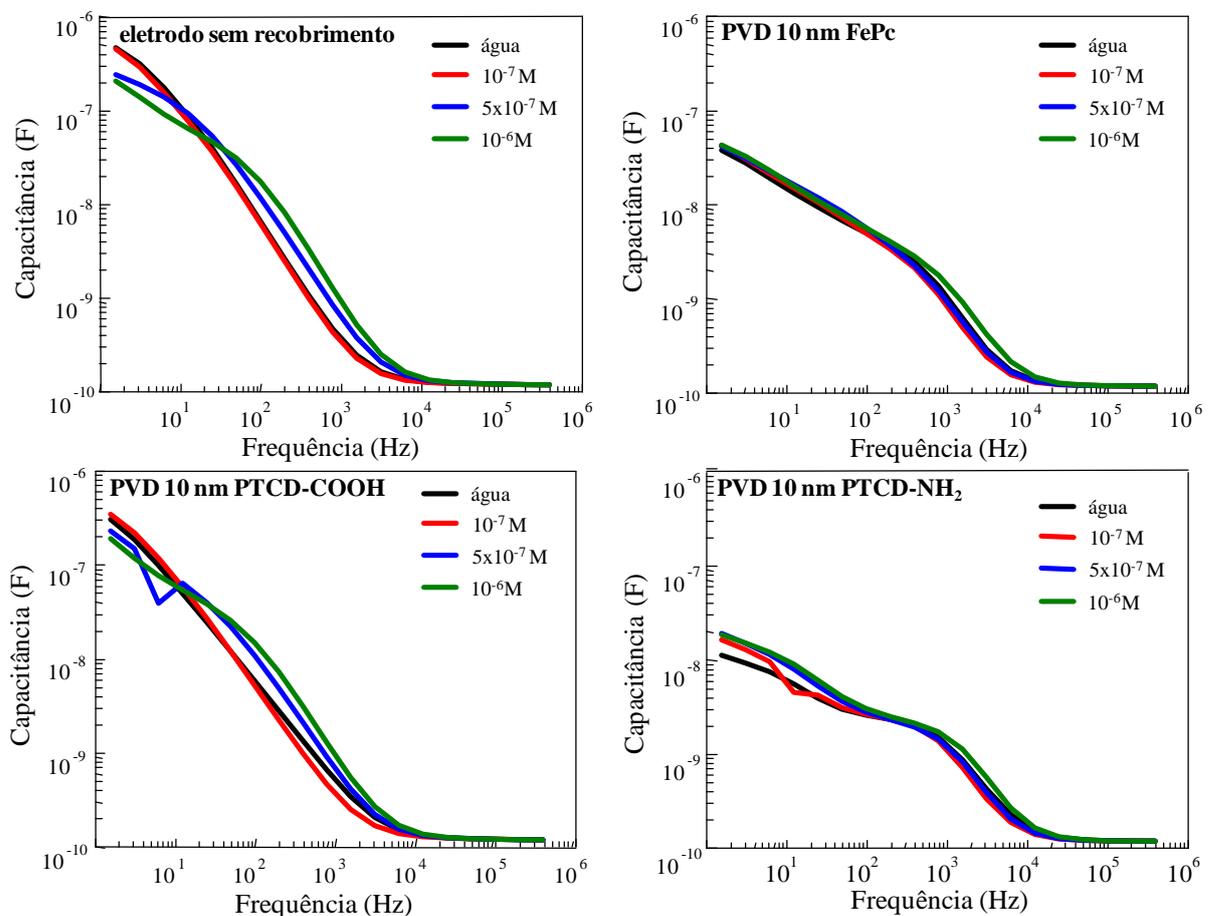


Figura 26: resposta elétrica (a) dos eletrodos sem filmes depositados, imersos em água ultrapura e (b) de um eletrodo sem filme depositado e dos eletrodos recobertos com filmes, imersos em água ultrapura.

Podemos ver na Figura 26 (a) que os eletrodos sem recobrimento apresentam o mesmo comportamento nas frequências analisadas. Esse resultado mostra que inicialmente os eletrodos interdigitados são idênticos. Após a deposição dos filmes PVD e co-PVD podemos ver que alguns filmes alteram significativamente a resposta dos eletrodos enquanto outros alteram pouco (Figura 26 (b)). Após verificar a modificação dos eletrodos pela deposição dos filmes, foram iniciadas as medidas elétricas de detecção de dopamina. As concentrações de dopamina medidas foram $1 \times 10^{-7} \text{M}$, $5 \times 10^{-7} \text{M}$ e $1 \times 10^{-6} \text{M}$. A Figura 27 mostra os resultados obtidos para as medidas em água (inicial) e nas três concentrações de dopamina para todas as unidades sensoriais, a constar: eletrodo sem recobrimento, filme PVD 10 nm de FePc, filme PVD 10 nm de PTCD-COOH, filme PVD 10 nm de PTCD-NH₂, filme co-PVD 6 nm de FePc, filme co-PVD 6 nm de PTCD-COOH, filme co-PVD 6 nm de PTCD-NH₂.



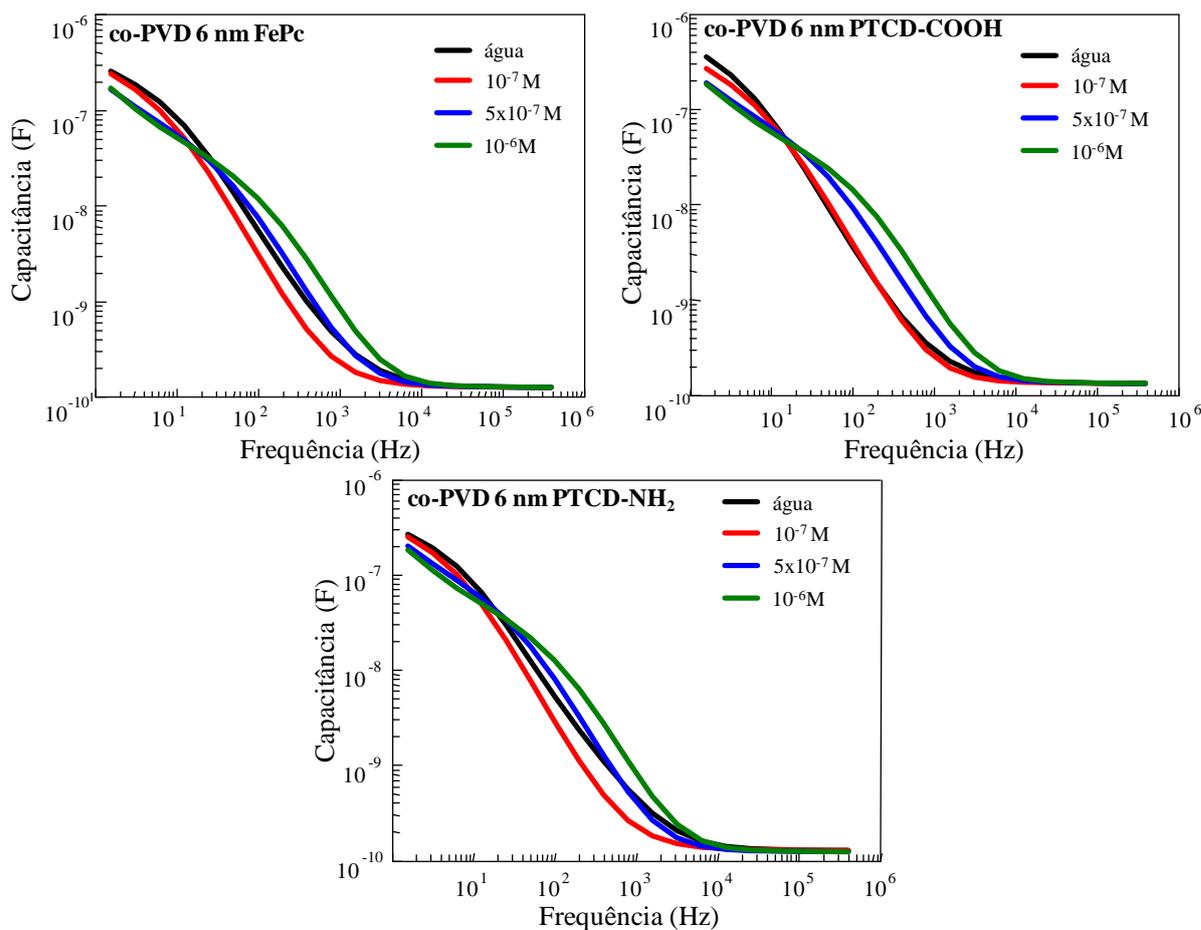


Figura 27: respostas elétricas em água ultrapura e em soluções de dopamina com concentrações de $1 \times 10^{-7} \text{M}$, $5 \times 10^{-7} \text{M}$ e $1 \times 10^{-6} \text{M}$ para todas as unidades sensoriais, a constar: eletrodo sem recobrimento, filme PVD 10 nm de FePc, filme PVD 10 nm de PTCD-COOH, filme PVD 10 nm de PTCD-NH₂, filme co-PVD 6 nm de FePc, filme co-PVD 6 nm de PTCD-COOH, filme co-PVD 6 nm de PTCD-NH₂

Na Figura 27, algumas importantes informações podem ser obtidas comparando os padrões de detecção para as diferentes unidades sensoriais. A primeira informação é que apesar do comportamento muito parecido inicialmente observado para estas unidades sensoriais em água, ao serem colocadas em contato com a solução contendo dopamina, o comportamento na detecção foi diferente. Dessa forma, podemos concluir que cada unidade sensorial responde de uma forma às concentrações de dopamina. Outra informação é que em um primeiro momento, analisando somente a unidade sensorial do eletrodo não recoberto,

podemos sugerir que tal unidade não foi sensível o bastante para detectar a menor concentração medida ($1 \times 10^{-7} \text{M}$), pois houve um deslocamento bastante pequeno da curva. Por outro lado, poderíamos esperar que somente deslocamentos para maiores valores de capacitância (olhando para uma dada frequência) indicam a detecção do analito. Porém, ao analisar as curvas obtidas para o filme co-PVD 6 nm PTCD-NH₂, por exemplo, podemos notar outra tendência, assim como para as outras unidades sensoriais. Inicialmente, para a concentração mais baixa, os valores de capacitância decrescem em relação à água ultrapura, mas quando comparamos entre si somente as curvas obtidas para as diferentes concentrações de dopamina um padrão de aumento da capacitância em função da frequência é observado. Esse comportamento deve estar relacionado com a natureza da solução analisada. No caso da água ultrapura não existem íon ou moléculas presentes e, portanto a resposta elétrica obtida está somente relacionada com o filme sobre o eletrodo. Quando a unidade sensorial composta por eletrodo+filme em uma solução contendo íons ou moléculas a resposta elétrica depende também de fatores como: característica da solução analisada (presença de íons ou moléculas), possíveis interações entre o analito e o filme, a intensidade desta interação (forte, fraca), entre outros possíveis fatores.¹⁹³ Por exemplo, no trabalho de Aoki e co-autores,¹⁹⁴ filmes LbL de fosfolipídios com e sem AgNPs foram aplicados como unidades sensoriais na detecção de azul de metileno (MB). Naquele trabalho o comportamento das unidades sensoriais frente às concentrações de MB foi dependente da presença de prata. Um padrão de deslocamento de capacitância para menores valores com o aumento da concentração de MB foram observados nas unidades sensoriais compostas por filmes sem prata. Porém o inverso foi observado para as unidades sensoriais compostas por filmes com prata. O trabalho de Moraes e co-autores¹⁹⁵ aborda a aplicação de um biossensor na detecção de diferentes concentrações de ácido fítico. Um padrão de detecção frente às diferentes concentrações medidas pode ser observado somente para algumas frequências nas curvas de capacitância.

Para uma análise mais efetiva da detecção abrangendo todas as curvas obtidas para todas as unidades sensoriais várias ferramentas estatísticas e de visualização têm sido aplicadas neste contexto, como análise da componente principal (PCA)¹⁵¹ e mais recentemente projeções de dados.⁹¹ No caso deste trabalho uma análise de PCA utilizando todas as curvas inteiras (todas as frequências varridas nas medidas de capacitância vs frequência) para todos os sensores foi realizada. O resultado é mostrado na Figura 28.

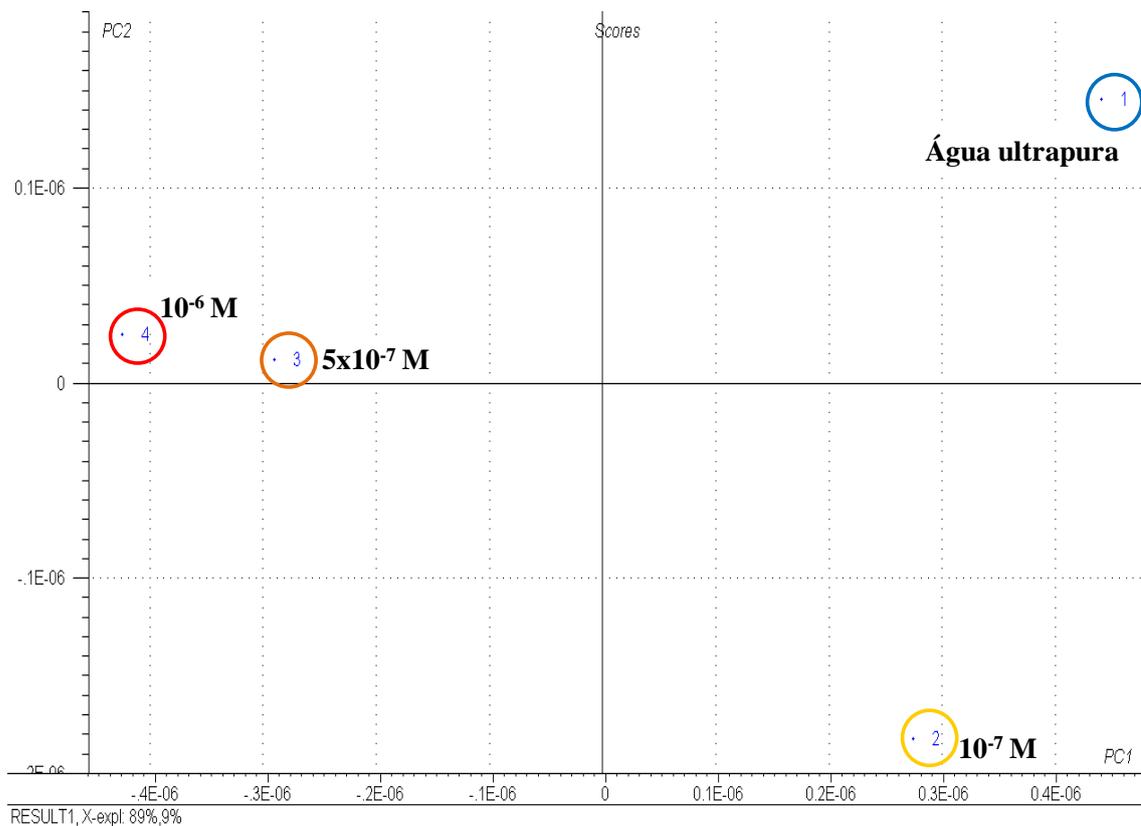


Figura 28: PCA gerado utilizando as curvas inteiras (contendo todas as frequências analisadas) das medidas de capacitância obtidas para todas as unidades sensoriais em água ultrapura e nas concentrações de dopamina de $1 \times 10^{-7} \text{M}$, $5 \times 10^{-7} \text{M}$ e $1 \times 10^{-6} \text{M}$.

Podemos ver na Figura 28 que o conjunto de sensores consegue distinguir bem as concentrações de dopamina, uma das outras, e também da água. Ainda podemos perceber que o maior peso para a separação observada no PCA está na componente principal 1 (PC1).

Dessa forma, poderíamos associar o deslocamento dos pontos de valores positivos para negativos sobre esta componente como resposta às diferentes concentrações detectadas. Não foram encontrados na literatura outros trabalhos envolvendo a detecção de dopamina via espectroscopia de impedância. Os limites de detecção mais baixos encontrados para medidas eletroquímicas estão na ordem de $0,02\mu\text{M}$ ¹⁹⁶ eletrodos modificado com nanofibras de carbono ou ainda 1 nM ¹⁹⁷ para eletrodos baseados em nanotubos de carbono.

Capítulo V - Filmes LOL

Capítulo V - Filmes LbL

Ftalocianina de ferro em meio não aquoso formando filmes LbL: mecanismo de crescimento, arquitetura molecular e aplicações

Crescimento dos filmes LbL - espectroscopia de absorção no UV-Vis

O crescimento dos filmes LbL foi monitorado através de medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis, cujos espectros são mostrados na Figura 29 para o filmes PAH/FePc com diferentes números de bicamadas. As estruturas moleculares da FePc e PAH e o espectro de absorção no UV-Vis da solução de FePc em clorofórmio (linha pontilhada) também são exibidos.

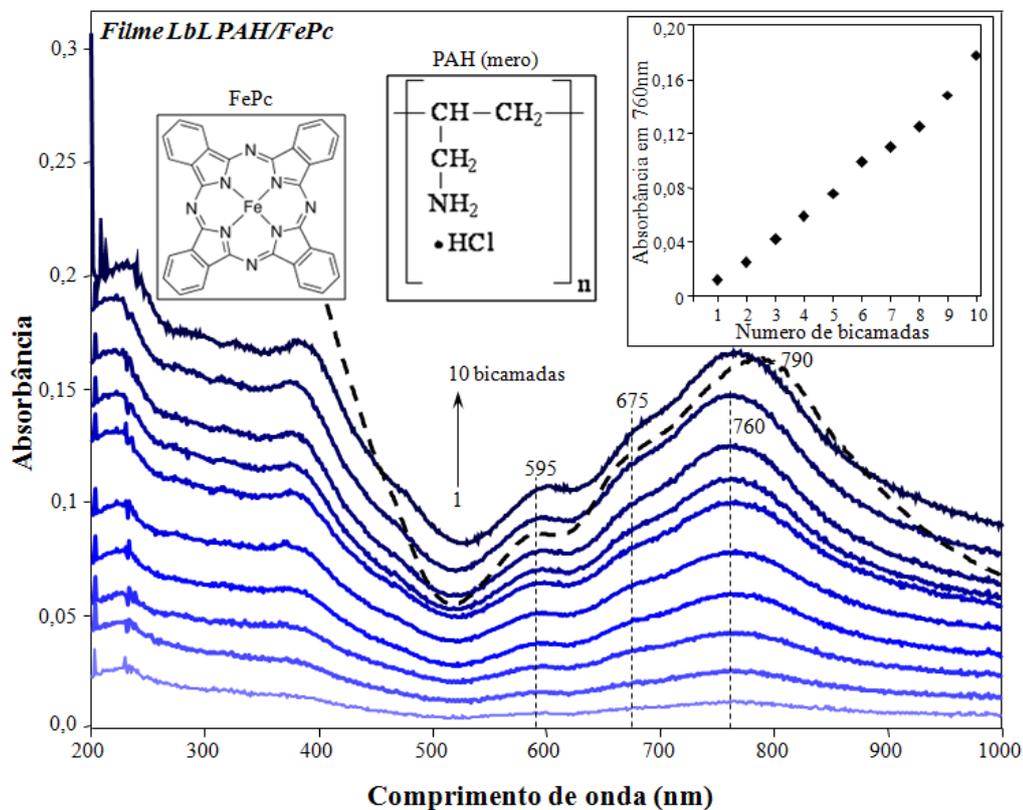


Figura 29: espectro de absorção no UV-Vis de filmes LbL de PAH/FePc contendo diferentes números de bicamadas. A linha tracejada (- - -) mostra o espectro de absorção no UV-Vis da solução de FePc

em clorofórmio. Os detalhes mostram as estruturas moleculares da PAH (mero) e da FePc, e a dependência linear da absorbância a 760 nm em função do número de bicamadas de PAH/FePc depositadas.

Como pode ser visto na Figura 29, filmes LbL de PAH/FePc até 10 bicamadas foram fabricados e um crescimento linear da absorbância com as camadas depositadas foi observado. Este resultado pode ser claramente evidenciado no gráfico mostrado no detalhe da Figura 29, para a absorbância em 760 nm frente ao número de bicamadas depositadas. Isso mostra que uma quantidade semelhante de material é transferida para o substrato por bicamada depositada, o que assegura um crescimento uniforme dos filmes LbL. As características observadas no espectro de absorção no UV-Vis são atribuídos a FePc desde que o PAH não absorve nesta faixa de comprimentos de onda. As bandas características, B em comprimentos de onda menores e Q em comprimentos de onda maiores, que são atribuídas às transições eletrônicas HOMO \rightarrow LUMO (elétrons π), podem ser vistas.⁴

O sucesso no crescimento de filmes de LbL contendo FePc em meio não aquoso nos permitiu dar um passo adiante no crescimento de filmes LbL de PAH/FePc contendo AgNPs nas camadas acima da FePc, produzindo filmes LbL estruturados em tricamadas PAH/FePc/AgNPs. A Figura 30 mostra o acompanhamento do crescimento do filme realizado via absorção no UV-Vis.

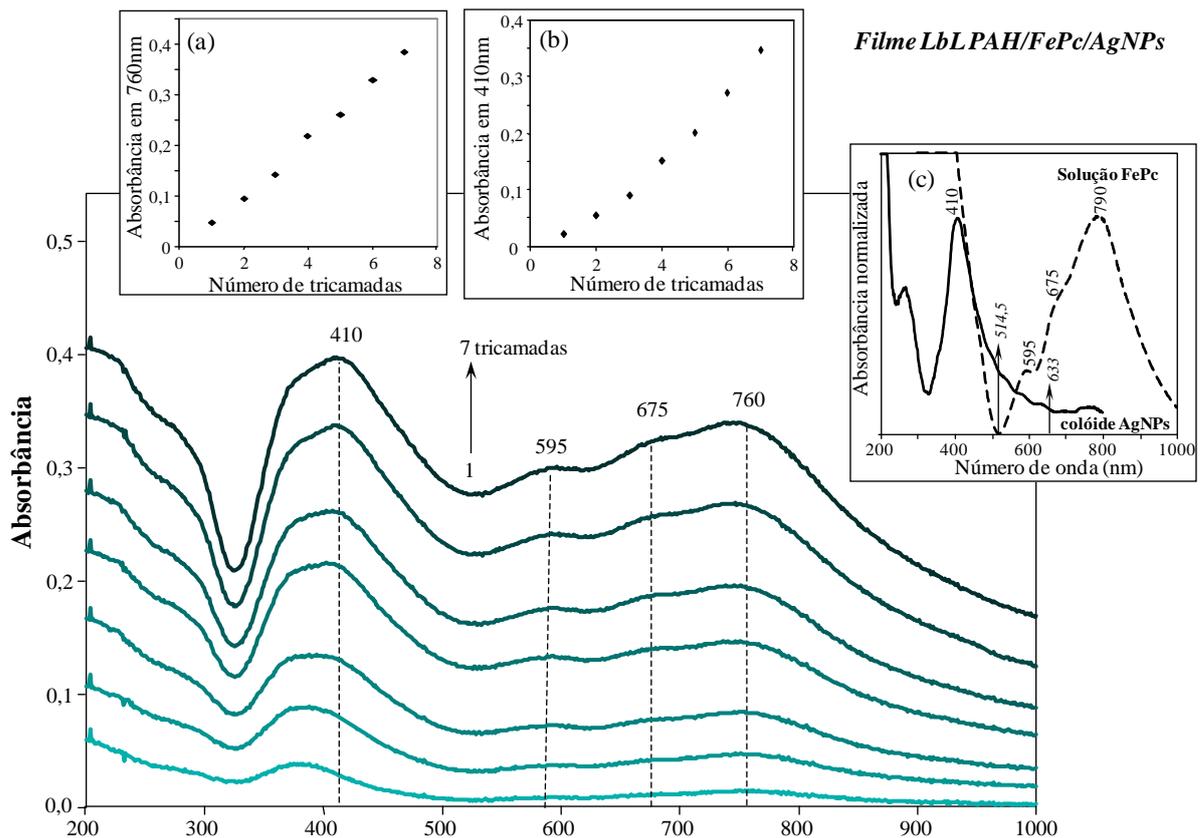


Figura 30: espectro de absorção no UV-Vis de filmes LbL de PAH/FePc/AgNPs contendo diferentes números de tricamadas. Os detalhes mostram a dependência linear da absorbância em (a) 760nm e (b) 410 nm em função do número de tricamadas PAH/FePc/AgNPs depositadas e (c) o espectro de absorção no UV-Vis para a solução de FePc em clorofórmio e para o colóide de Ag.

A Figura 30 mostra os espectros de absorção no UV-Vis até 7 tricamadas, que são basicamente compostos por uma superposição de ambos os espectros de absorção no UV-Vis da FePc e AgNP. Esta é uma evidência de que as AgNPs não interagem fortemente com as camadas de PAH/FePc, o que é desejável uma vez que as AgNPs foram incorporadas somente visando o fenômeno de SERS. Além disso, os detalhes (a) e (b) na Figura 30 indicam um crescimento linear quando checados os valores de absorbância vs o número de tricamadas depositadas para as bandas em 410 nm (atribuído a AgNPs) e em 760 nm (atribuído a FePc). Esse resultado confirma que ambos os materiais são adsorvidos de uma maneira uniforme n os filmes LbL em tricamadas. De fato, no caso da banda em 410 nm, um regime linear

começa na terceira tricamada. A superposição de ambos os espectros de absorção das AgNPs e FePc torna difícil uma discussão detalhada. No entanto, pode-se mencionar que a adsorção das AgNPs acontece de uma forma diferente antes e depois da terceira tricamada e isso pode estar relacionado com a melhor cobertura do substrato. Este efeito foi relatado por Goulet e co-autores¹⁹⁸ usando imagens de AFM para analisar o crescimento de filmes LbL de dendrímeros/AgNP. Nesse caso, o fato de o substrato não estar totalmente recoberto durante as primeiras duas tricamadas desempenha um papel importante na cinética de crescimento do filme antes e depois da terceira tricamada. A mesma tendência observada aqui para a banda em aproximadamente 410 nm no filme LbL de PAH/FePc/AgNPs também foi observada por Goulet e co-autores¹⁹⁸ e Aoki e co-autores, este último em filmes LbL de PAH/fosfolípidios contendo AgNPs.

O detalhe (c) na Figura 30 traz o espectro de absorção no UV-Vis da solução para ambos colóide de AgNPs (aquoso) e FePc em clorofórmio. No caso do colóide de AgNPs, a banda de absorção mais intensa, com máximo em 410 nm é atribuída ao *plasmon* de superfície das AgNPs isoladas enquanto a cauda que se estende para maiores comprimentos de onda é atribuída ao *plasmon* de superfície dos agregados de AgNPs. Os filmes LbL contendo bi ou tricamadas foram caracterizados através de espectroscopia micro-Raman e os resultados e discussão serão mostrados mais a frente. Por enquanto, as setas desenhadas na Figura 30 em 514,5 e 633 nm indicam os lasers usados na caracterização com a técnica Raman. A linha de laser em 514,5 nm está fora de ressonância com a FePc, levando o espalhamento RS, enquanto a linha de laser em 633 nm é absorvida pelo FePc, que permite a obtenção de espectros de RRS cuja seção de choque pode ser melhorada até 10^6 em relação ao RS.¹¹⁹ Além disso, ambas as linhas de laser são absorvidas pelas AgNPs, que é uma condição necessária para alcançar tanto SERS como o SERRS.^{35,118}

Uma discussão complementar, considerando o espectro de absorção no UV-Vis pode ser feita a respeito dos agregados de ftalocianina. Normalmente, quando há uma superposição de duas bandas de absorção na faixa de comprimento de onda designados para a banda Q no espectro de absorção no UV-Vis, a banda de menor comprimento de onda é atribuída aos dímeros, ou agregados de maior ordem, enquanto a banda de maior comprimento de onda é atribuída para monômeros.⁴ No nosso caso, as Figura 29 e Figura 30 mostram um terceiro máximo no espectro de absorção no UV-Vis da FePc tanto nos filmes LbL quanto na solução (banda Q). A diferença de energia entre esses máximos (dentro de décimos de eV) sugere transições a partir do fundamental para diferentes níveis de energia vibracional do primeiro estado eletrônico excitado. Esta tendência também foi observada para a FePc em filmes LB e PVD.⁹³

Os monômeros podem estar presentes nos filmes LbL, no entanto, a formação de agregados é claramente vista nas imagens ópticas e de MEV-FEG discutidas posteriormente e mostradas nas Figura 34 e Figura 35. De fato, a tendência de moléculas de ftalocianina agregar, quer através de interações π - π ou em por pontes de moléculas de oxigênio é relatado na literatura.^{4,199} No caso do trabalho de Bertocello²⁰⁰ o crescimento de filmes LbL de ftalocianina/ftalocianina sob certas condições experimentais, utilizando um processo de imersão e secagem são relatados aproveitando a auto-atração entre as moléculas ftalocianina. Também vale a pena mencionar o deslocamento no máximo da banda de absorção no UV-Vis de 790 nm para FePc em solução para 760 nm no filme LbL (bi ou tricamadas). Isto poderia estar relacionado com a formação de agregados de FePc e/ou interações entre PAH e FePc ao formar os filmes LbL. Este último parece ser um fator predominante, uma vez que os agregados já estão presentes na solução FePc. A concentração utilizada aqui é semelhante às aquelas relatadas na literatura que contém agregados.^{199,200,201} Além disso, a largura das

bandas de absorção no UV-Vis, que é praticamente a mesma para solução e filmes LbL como mostrado na Figura 29, também indicam a presença de agregados de FePc na solução.²⁰²

Mecanismo de crescimento dos filmes LbL - SERS e SERRS

A técnica LbL foi inicialmente desenvolvida visando principalmente a fabricação de multicamadas baseada em interações eletrostáticas de polieletrólitos com cargas opostas.⁶⁸ Porém, outros tipos de interação também podem ser exploradas. Para os filmes LbL produzidos aqui com FePc em um meio não aquoso, as interações eletrostáticas entre os grupos com cargas não devem ser o mecanismo dominante, em contraste com os filmes LbL de PAH/FeTsPc¹⁴ Como veremos, há evidências de que a interação entre os grupos amina não protonados doadores de elétrons do PAH (NH₂) e o metal de coordenação da ftalocianina (Fe) é o processo mais importante. A interação entre PAH e FePc foi estudada por RS e SERS, e os resultados são mostrados na Figura 31. As atribuições para as principais bandas Raman da FePc são apresentados na Tabela II baseadas em [14, 16, 183, 187].

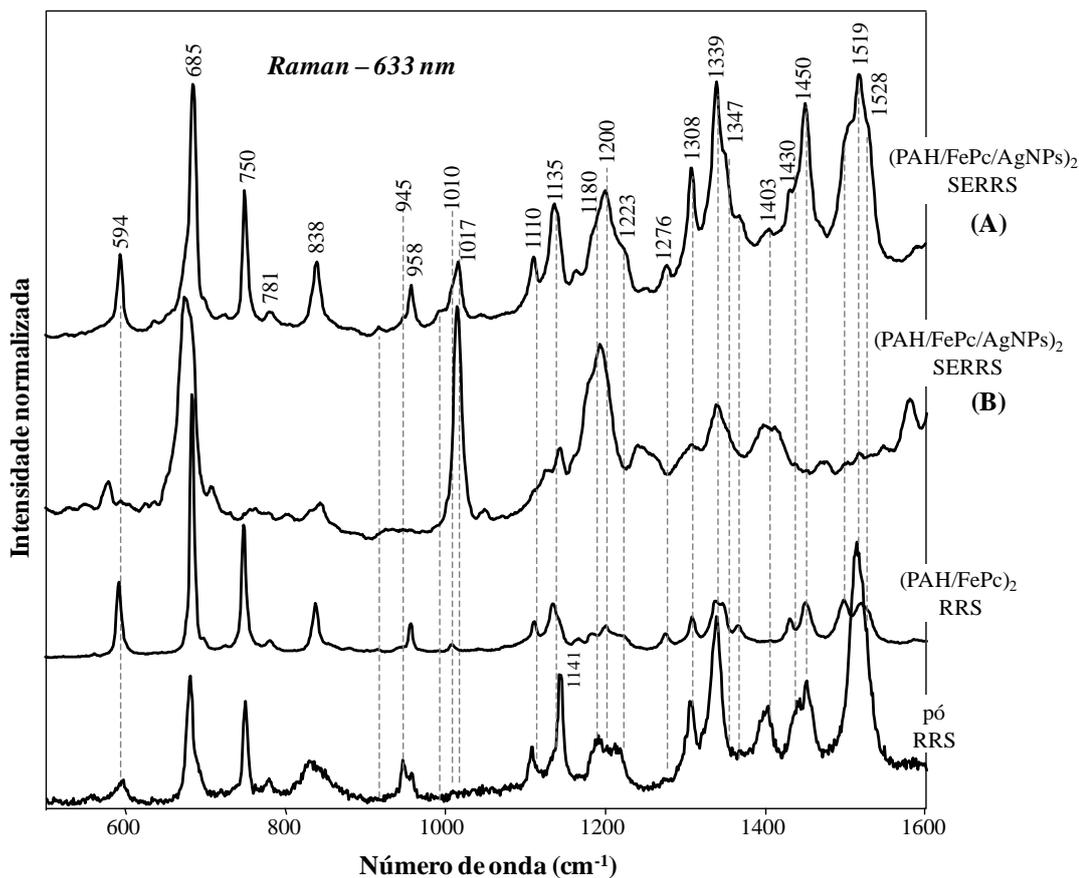


Figura 31: espectros Raman obtidos utilizando a linha de laser em 633 nm para o pó FePc (RRS) e filmes LbL contendo duas bicamadas de PAH/FePc (RRS) e duas tricamadas de PAH/FePc/AgNP (SERRS). (A) e (B) referem-se a espectros SERRS obtidos em diferentes regiões dos filmes LbL.

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

Pó	PAH/FePc	PAH/FePc/AgNP	Atribuição
594	594	594	respiração anel, estiramento N-Fe, respiração benzeno
680	685	685	vibração do macrociclo, estiramento C-N-C N-Fe, respiração pirrol, deformação benzeno
750	750	750	vibração do macrociclo, C-H deformação angular fora do plano
781	781	781	estiramento N-Fe isoindol
838	838	838	estiramento N-Fe pirrol, respiração benzeno, C-N-C deformação angular no plano
945			N-Fe C-N-C deformação angular no plano, deformação isoindol
958	958	958	respiração benzeno, C-H deformação angular fora do plano

1010	1010	1010	C-H deformação angular no plano, respiração benzeno
1017	1017	1017	N-Fe deformação angular no plano, estiramento anel, deformacao benzeno
1110	1110	1110	C-H deformação angular no plano, estiramento N-Fe isoindol
1135-1141	1135-1141	1135-1141	C-H deformação angular no plano
1180	1180	1180	C-H deformação angular no plano, estiramento N-Fe pirrol
1200-1223	1200-1223	1200-1223	C-H N-Fe deformação angular no plano, estiramento C-N-C
1276	1276	1276	C-H deformação angular no plano
1308	1308	1308	estiramento N-Fe isoindol, C-H deformação angular no plano
1339	1339	1339	estiramento pirrol, estiramento N-Fe isoindol, C-H C-N-C deformação angular no plano
1403		1403	estiramento isoindol, estiramento C-N-C, respiração pirrol, C-H deformação angular no plano
1430	1430	1430	estiramento isoindol, C-H deformação angular no plano, estiramento C-C
1450	1450	1450	estiramento isoindol, estiramento anel, pirrol N-Fe C-H deformação angular no plano
1519	1519	1519	estiramento C=C, C=N pirrol, estiramento C-N-C, respiração pirrol, C-H deformação angular no plano
1528	1528	1528	estiramento C-N-C, respiração pirrol, C-H deformação angular no plano

A interação entre PAH e FePc é observada nos espectros Raman mostrados na Figura 31 obtidos com a linha de laser em 633 nm para o pó FePc (RRS) e filmes LbL contendo 2 bicamadas de PAH/FePc (RRS). Os espectros RRS para o pó e para o filme LbL PAH/FePc apresentam diferenças em termos de intensidade relativa de certas bandas. Além disso, algumas bandas que estão presentes em um espectro estão ausentes no outro e vice-versa. De acordo com a Tabela II, várias dessas bandas que apresentam diferenças estão diretamente relacionados às mudanças no entorno eletrônico do átomo de Fe coordenado com o anel macrociclo através dos átomos de nitrogênio. Este é o caso, por exemplo, das bandas em 945, 1017, 1180, 1339, 1403, 1519 e 1528 cm^{-1} . Essas alterações são evidências de que a interação química envolvendo PAH e FePc é estabelecida, o que permite o crescimento dos filmes LbL

(como sugerido anteriormente nos dados de UV-Vis). Essas alterações mostram ainda que essa interação deve ocorrer especificamente entre NH_2 e Fe. Vale ressaltar ainda que as diferenças entre os espectros RRS de PAH/FePc e do pó de FePc são muito maiores do que os relatados para os filmes LbL de PAH/FeTsPc crescidos em meio aquoso.¹⁴ Isso está de acordo com a forte interação entre PAH e FePc para formar filmes LbL quando se utiliza meio não aquoso. Poderia se especular que essas diferenças nos espectros RRS seriam devido a possíveis diferenças na organização molecular da FePc. No entanto, esta possibilidade pode ser descartada já que os espectros Raman obtidos para FePc na forma de pó ou na forma de filmes finos fabricadas através de distintas técnicas, tais como LB e PVD apresentam um perfil semelhante. Isso acontece porque o pó geralmente tem uma organização molecular aleatória, enquanto as moléculas de FePc são bem organizadas em filmes LB e PVD, embora com diferentes tipos de arranjo para cada filme.⁹³

No caso do SERRS, como podemos observar ainda na Figura 31, dependendo do local do filme onde o espectro é obtido, várias diferenças podem ser encontradas. No entanto, todos eles, de um modo geral, podem ser separados em duas classes de espectros SERRS. Na Figura 31 é mostrado um espectro para cada uma dessas classes para o filme LbL contendo 2 tricamadas de PAH/FePc/AgNP. Estes diferentes espectros não são encontradas no caso de RRS em diferentes pontos do filme LbL contendo 2 bicamadas de PAH/FePc. Portanto, as diferenças apresentadas pelos espectros SERRS ponto a ponto no filme LbL devem depender da espécie química dominante (agregados de FePc ou moléculas ligadas FePc-PAH ou uma combinação de ambos) que está mais próxima das AgNPs atingidas pelo laser incidente.

Um dos espectros SERRS (A) obtido para o filme LbL em tricamada, por exemplo, apresenta um perfil muito semelhante ao espectro RRS do pó da FePc. Esta semelhança se deve ao fato das AgNPs serem adsorvidas preferencialmente sobre a camada contendo agregados de FePc. Desde que o efeito SERRS é altamente dependente de distância,¹¹⁸ o

espectro SERRS preserva as características dos modos de vibração das moléculas de FePc que estão localizadas no topo dos agregados (o sinal SERRS diminui para distâncias de angstroms entre as moléculas-alvo e as AgNPs). Isto também confirma que a interação entre AgNPs e FePc em termos de formação de um complexo é muito fraca, o que é consistente com os dados de UV-Vis na Figura 30, e com a ausência de interação significativa entre AgNPs e FePc em filmes LB ou filmes *dip-coating*.¹⁸²

O espectro SERRS (B) na Figura 31, por outro lado, apresenta um perfil distinto em relação ao pó da FePc o que sugere que este tipo de espectro é obtido de regiões onde as moléculas ligadas FePc-PAH podem ser a espécie química dominante mais próxima das AgNPs atingidas pelo laser incidente. As AgNPs também podem adsorver à superfície do PAH que não está recoberto por FePc. No entanto, nenhum espectro é obtido neste caso, porque o PAH não apresenta sinal SERS detectável. Com AgNPs adsorvidas fisicamente principalmente sobre a camada de FePc, deve-se esperar sinais SERS (laser 514,5 nm) e SERRS (laser 633 nm) devido à amplificação do campo eletromagnético na superfícies das AgNPs.^{118,35,115} A Figura 32 mostra os espectros RS e SERS para os filmes PAH/FePc e PAH/FePc/AgNPs respectivamente, em escala para comparação da intensidade amplificada.

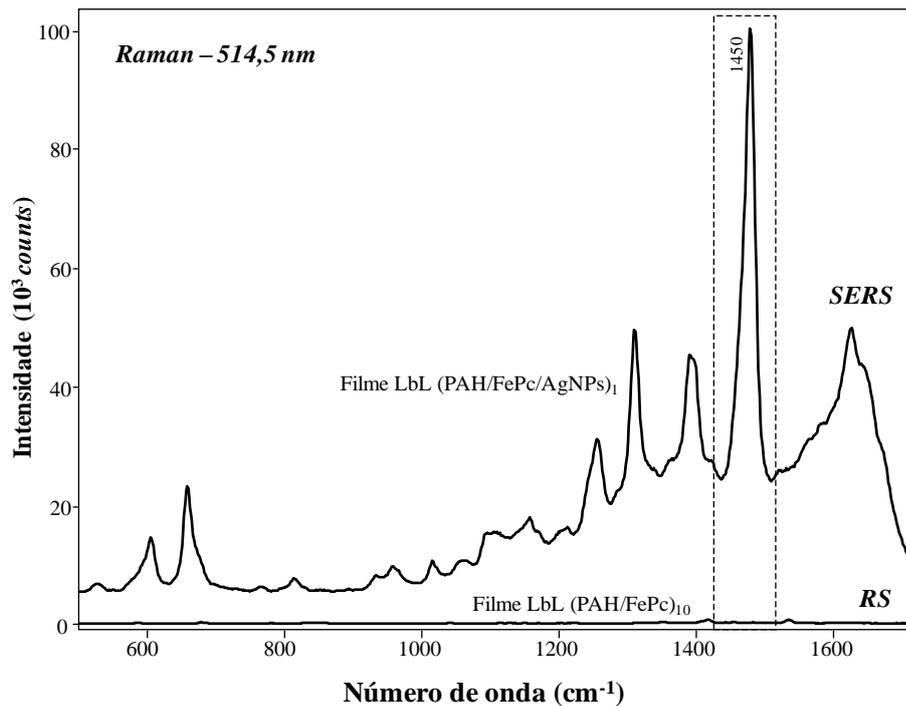


Figura 32: espectros Raman obtidos com a linha de laser 514,5 nm para os filmes LbL com 10 bicamadas de PAH/FePc (RS) e 1 tricamada de PAH/FePc/AgNPs (SERS).

A Figura 32 mostra que o espectro SERS de uma tricamada de PAH/FePc/AgNP é muito mais intenso do que o espectro Raman para 10 bicamadas do filme LbL PAH/FePc, com a linha de laser 514,5 nm, nas mesmas condições experimentais. Como discutido anteriormente para os espectros SERRS, os espectros SERS também apresentam diferenças quando obtidos em diferentes pontos no filme LbL. De qualquer forma, quando os espectros SERS e RS obtidos com as mesmas condições experimentais são plotados na mesma escala de intensidade, a tendência é mostrada na Figura 32, onde o RS é basicamente uma linha horizontal. Este resultado leva a uma estimativa para o fator de amplificação envolvido neste processo. Uma maneira de fazer isso é considerar a relação de intensidade entre duas bandas que pertencem aos espectros SERS e RS. Por exemplo, a intensidade da banda SERS mais forte em 1450 cm^{-1} é de aproximadamente 77.000 counts enquanto que no RS a banda a 1450 cm^{-1} é um ombro cuja intensidade é de aproximadamente 70 counts (a intensidade é

considerada como a altura do topo até a base da banda). Considerando a relação de intensidade SERS/RS para esta banda, ou seja, $\left(\frac{77.000}{70} \cong 1.100 \cong 10^3\right)$ e que o filme LbL contendo 10 bicamada deve ter 10 vezes mais FePc do que o filme LbL com uma tricamada, o fator de amplificação é estimado em aproximadamente 10^4 .

A mesma estimativa pode ser feita para o sinal SERRS em relação ao sinal RRS. Considerando a mesma banda em 1450 cm^{-1} para os espectros SERRS e RRS na Figura 31, a relação de intensidade SERRS/RRS é dada por $\left(\frac{62.300}{4.500} \cong 14\right)$. Além disso, o espectro RRS foi obtido com uma potência de laser 10 vezes maior do que o espectro SERRS. Portanto, neste caso, o fator de amplificação é estimado em cerca de 140 ($\sim 10^2$). O fator de amplificação maior encontrado para sinal SERS em relação ao SERRS está de acordo com o modelo para o efeito, considerando o mecanismo eletromagnético.¹¹⁹ Como mencionado anteriormente, esta é apenas uma estimativa grosseira, especialmente se considerar que nesses filmes LbL tanto os espectros SERS como SERRS têm perfis diferentes de local para local. De qualquer forma, os fatores de amplificação aqui relatados são bastante razoáveis considerando aqueles que têm sido relatados para MPcs usando o mesmo procedimento para o cálculo. Por exemplo, foram encontrados fatores de amplificação de cerca de 10^4 para SERRS obtidos para filmes PVD de PdPc₂,¹⁶ de aproximadamente 300 para SERRS obtidos para filmes LB de YbPc₂¹⁹ e cerca de 50 por SERRS obtidas para filmes LB de RhPc. O SERS não foi estimado para os filmes de RhPc e YbPc₂ porque o RS para os filmes LB sobre vidro não pode ser detectado, mesmo com longos tempos de obtenção e várias acumulações.

Uma questão que poderia ser levantada é se o PAH está de fato presente nos filmes LbL de PAH/FePc, uma vez que filmes de FePc/FePc podem crescer através de interações do tipo π - π do macrociclo.²⁰⁰ Portanto, duas evidências indiretas da presença do PAH nos filmes LbL

de PAH/FePc são apresentados na Figura 33, que mostra estudos de espectroscopia Raman (a) e de eletroquímica via voltametria cíclica (b) e (c).

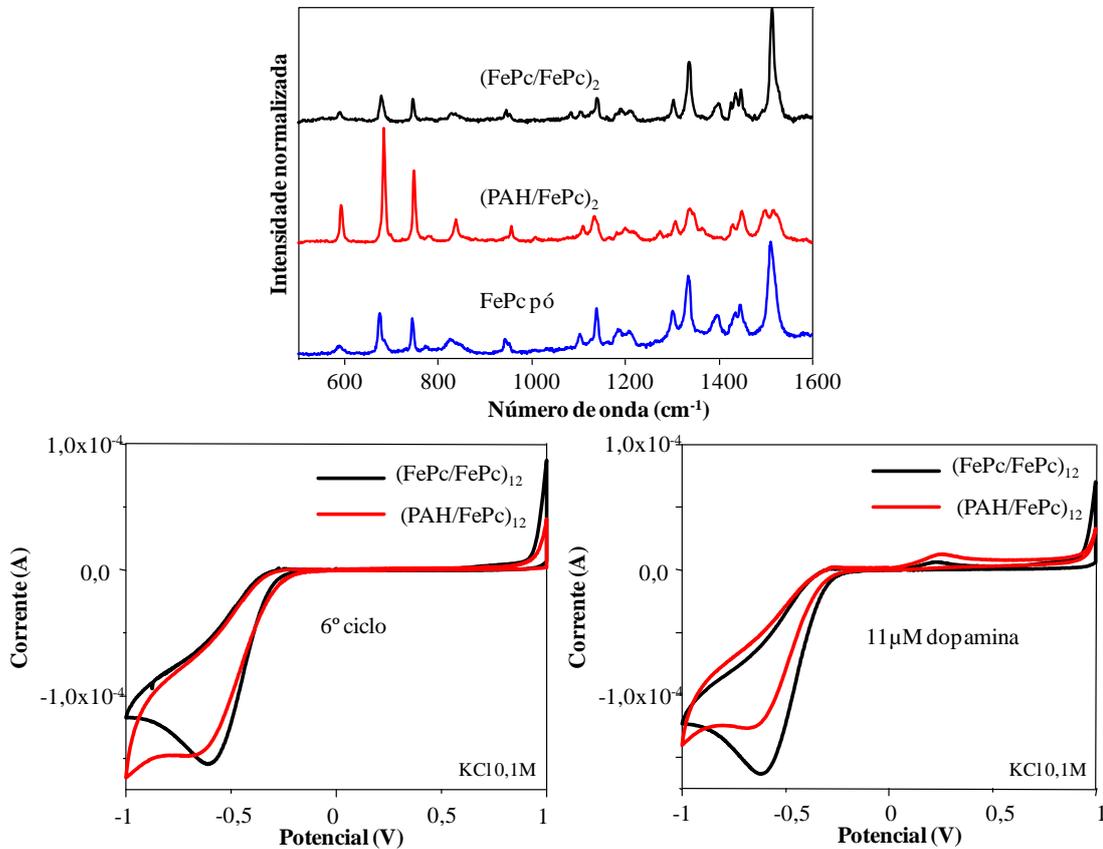


Figura 33: (a) espectros Raman para o pó de FePc e para duas bicamadas dos filmes LbL de FePc/FePc e PAH/FePc usando o laser em 633 nm, (b) voltametria cíclica em KCl 0,1M dos filmes LbL FePc/FePc e PAH/FePc contendo 12 bicamadas e (c) voltametria cíclica dos filmes citados em (b) em KCl 0,1M mais 11 μM de dopamina.

Os resultados apresentados na Figura 33 devem ser ressaltados em dois aspectos principais: i) o espectro Raman de um filme LbL FePc/FePc, que foi crescido por passos de imersão e secagem, é muito semelhante ao pó de FePc e diferente do filme LbL PAH/FePc; ii) os sinais de voltametria cíclica observados para PAH/FePc e FePc/FePc tanto em KCl como em dopamina são diferentes para ambos os filmes LbL. Além disso, o filme LbL de PAH/FePc apresentou sinal mais intenso na detecção de dopamina nas mesmas condições

experimentais. As diferenças acima mencionadas, tanto para voltametria cíclica quanto para Raman comparando FePc/FePc e PAH/FePc devem ser, sem dúvida, relacionadas com a presença de PAH no filme LbL.

Morfologia do filme LbL - micro-Raman e MEV-FEG

A morfologia dos filmes LbL foi investigada em escala micrométrica através das técnicas de micro-Raman e MEV-FEG. A Figura 34 (a) apresenta as imagens ópticas para um filme LbL contendo 30 bicamadas de PAH/FePc obtida com uma câmera digital (macro escala) e para um filme LbL contendo 10 bicamadas com um microscópio óptico (micro escala - 50X de aumento). A imagem óptica na Figura 34 (b) foi obtida com uma lente objetiva de 50X levando a um aumento total de 500X para um filme LbL contendo 10 bicamadas de PAH/FePc. A Figura 34 (c) apresenta um mapeamento de linha Raman obtido com a linha de laser em 514,5 nm (RS), que consiste em 51 espectros obtidos ponto por ponto ao longo de uma linha de 100 μm com passo de 2 μm . A Figura 34 (d) mostra dois espectros RRS retirados do mapeamento de linha. A Figura 34 (e) mostra uma imagem de MEV-FEG obtida com aumento de 5.000X e a Figura 34 (f) mostra um esquema representando o mecanismo proposto para o crescimento do filme.

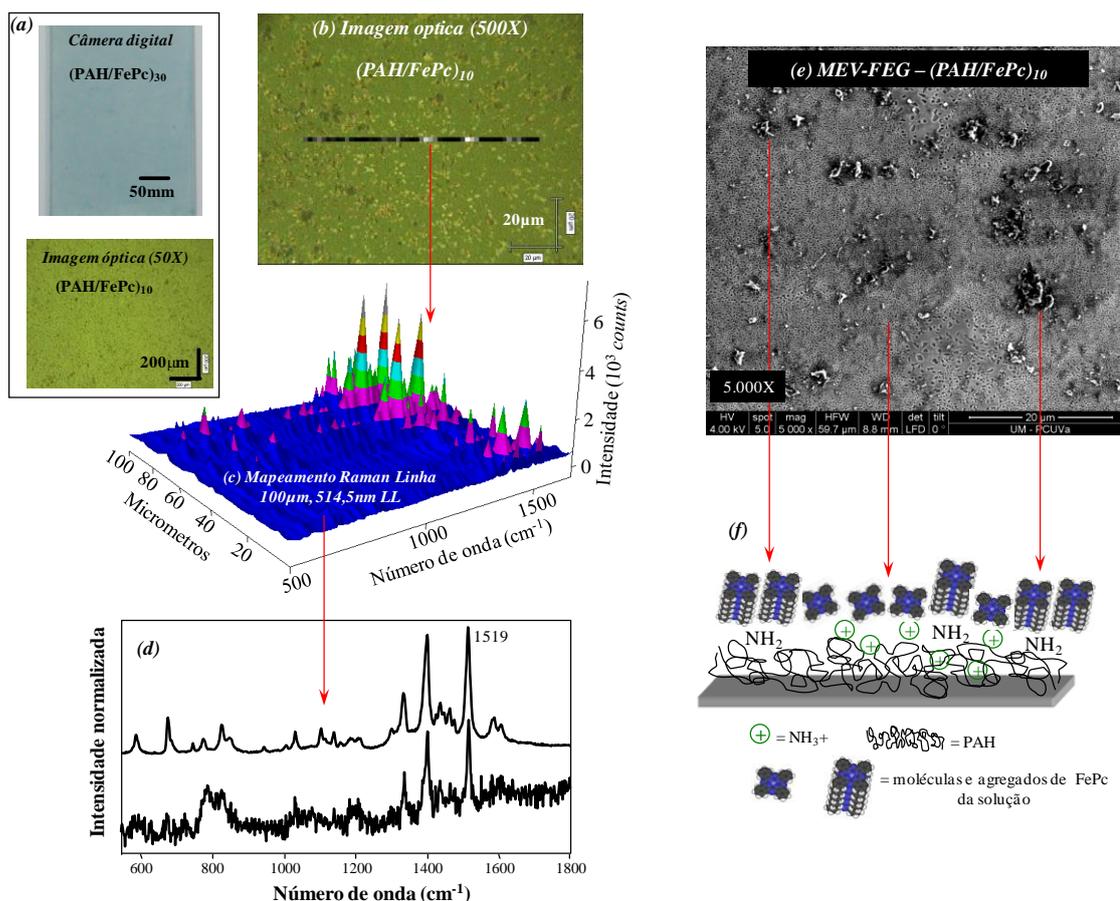


Figura 34: (a) imagem óptica obtida usando uma câmera digital para o filme LbL contendo 30 bicamadas de PAH/FePc (superior) e usando um microscópio óptico (aumento 50X) para o filme LbL contendo 10 bicamadas de PAH/FePc (inferior). Filme LbL contendo 10 bicamadas de PAH/FePc: (b) imagem óptica obtida utilizando um microscópio óptico (aumento de 500X), (c) mapeamento Raman em linha construído coletando espectros com laser de 514,5 nm ao longo de uma linha de 100 µm com passo de 2 µm exibido em 3D, (d) espectros Raman obtidos a partir do mapeamento de linha mostrado na Figura 34(c); (e) imagem de MEV-FEG registrada com ampliação de 5000X, (f) esquema que representa a distribuição dos agregados de FePc no filme LbL - os agregados de FePc presentes na solução de clorofórmio são adsorvidos nas camadas de PAH pela interação com os grupos NH₂.

A imagem obtida com a câmera digital na Figura 34 (a) mostra um filme visualmente uniforme e a imagem de microscopia óptica com ampliação de 50x revela agregados em escala micrométrica. A imagem óptica na Figura 34 (b) foi obtida com uma lente objetiva de 50X para um filme LbL contendo 10 bicamadas de PAH/FePc. A imagem apresenta o mesmo padrão de agregados mostrado na imagem óptica na Figura 34 (a). Estes agregados são

formados por moléculas FePc, o que está em acordo com os resultados obtidos com espectroscopia Raman. Por exemplo, a Figura 34 (c) apresenta um mapeamento de linha Raman obtido com laser em 514,5 nm (RS). A mudança na intensidade do sinal ao longo da linha segue a distribuição espacial dos agregados cujos espectros, que são mostrados na Figura 34 (d), são característicos da FePc em filmes LbL (ambos os espectros foram escolhidos entre os 51 obtidos no mapeamento). Sobreposta à imagem óptica na Figura 34 (b) está a linha mapeada cujos pontos brilhante representam os sinais mais intensos da banda Raman em 1519 cm^{-1} . A Figura 34 (e) mostra uma imagem de MEV-FEG, revelando detalhes dos agregados moleculares que tem tamanhos distintos dentro de micrômetros. Resultados semelhantes foram encontrados por Bertoncetto e co-autores²⁰⁰ via MEV-FEG em filmes LbL contendo bicamadas de ftalocianina tetrassulfonada de cobre (CuTsPc) estruturados como CuTsPc/CuTsPc. A Figura 34 (f) traz um esquema mostrando tanto a morfologia como as interações químicas entre PAH-FePc quando formando os filmes LbL. Uma vez que o pKa da PAH está em torno de 8,3, ambos os grupos NH_2 e NH_3^+ são encontrados no pH 5,5 (com predominância dos grupos NH_2) que foi usado no nosso caso para crescer os filmes LbL. Considerando este fato e a capacidade de auto-agregação das ftalocianinas, o mecanismo descrito aqui propõe que a FePc já agregada em solução de clorofórmio interage preferencialmente com os sítios da PAH contendo grupos NH_2 , levando à formação de agregados ainda maiores na camada acima do PAH. Essencial para a validação do mecanismo proposto é a interação FePc-PAH, que já foi inferida aqui em concordância com a absorção no UV-Vis e espalhamento Raman dos filmes LbL, e ainda a presença de agregados de FePc na solução de clorofórmio confirmado pela absorção no UV-Vis.

Sobre eventuais efeitos devido à incorporação de AgNPs, em termos de agregados de FePc a morfologia dos filmes LbL contendo tricamadas de PAH/FePc/AgNP é semelhante à dos filmes LbL de PAH/FePc. Isso era esperado, uma vez que a interação entre FePc e AgNPs

se dá principalmente por adsorção física. Portanto, a principal diferença é a presença de AgNPs como mostrado nas imagens de MEV-FEG nas Figura 35 (a) e (b) obtidas com ampliações de 5000 e 50.000X, respectivamente, que são mostradas abaixo.

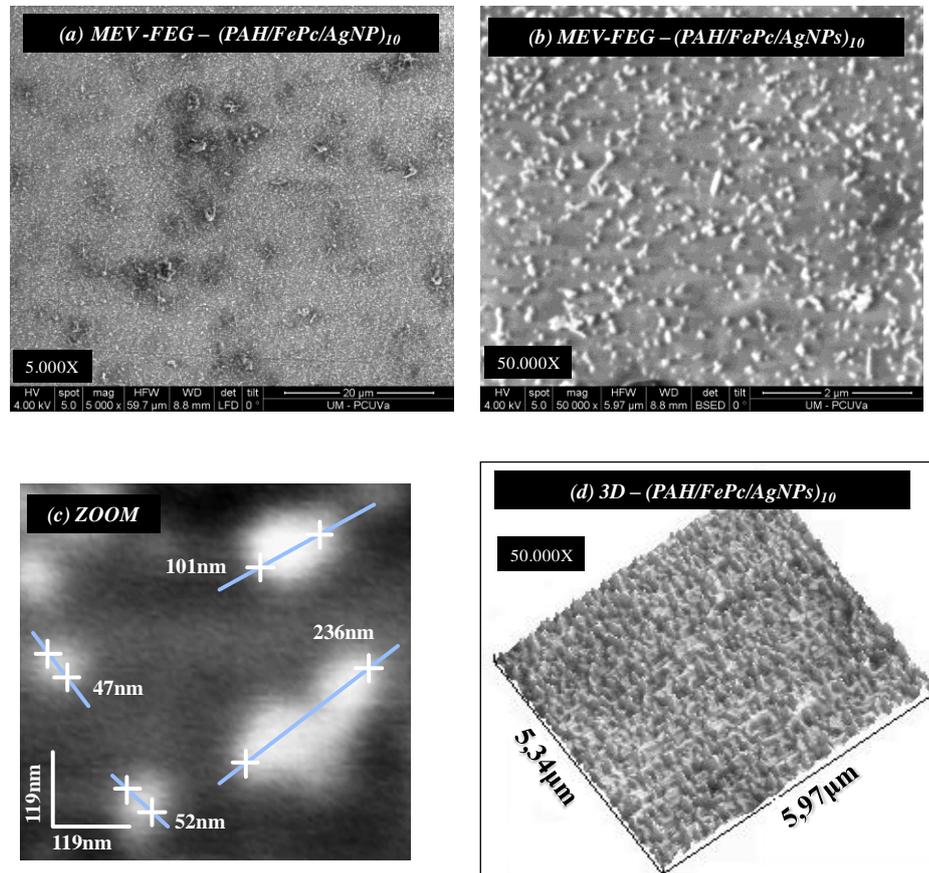


Figura 35: imagens de MEV-FEG obtidas para filmes LbL contendo 10 tricamadas de PAH/FePc/AgNPs com ampliações de (a) 5.000X (escala = 20 μm) e (b) 50.000X (escala = 2 μm). (c) *Zoom* da imagem de MEV-FEG mostrada em (b), (d) tridimensional da imagem de MEV-FEG mostrada em (b).

Como pode ser visto na Figura 35, as AgNPs são adsorvidas na camada de FePc tanto como partículas isoladas como na forma de agregados, o que é consistente com os resultados de absorção no UV-Vis discutidos na Figura 30. Verifica-se que as AgNPs isoladas têm preferencialmente forma esférica com diâmetro médio de aproximadamente 100 nm (Figura 35 (c)). Além disso, as AgNPs podem variar em tamanho de 40 nm (isolada), até ≈300 nm

(agregado). A Figura 35 (c) mostra um zoom da imagem apresentada na Figura 35 (b), onde AgNPs isoladas e na forma de agregados são vistas em detalhes. A Figura 35 (d) é uma visão tridimensional da imagem de MEV-FEG mostrada na Figura 35 (b), revelando a rugosidade da superfície do filme LbL contendo AgNPs.

Organização molecular do filme LbL - espectroscopia de absorção no FTIR

As moléculas de ftalocianina são conhecidas por possuir organização molecular quando na forma de filmes finos.^{93, 14, 4,187} Em um trabalho recente a organização molecular da FePc em filmes PVD e LB e ainda FeTsPc em filmes LbL (meio aquoso) foi determinada.⁹³ Aqui, a investigação da organização molecular da FePc no filme LbL (em meio não aquoso) foi realizada através de espectroscopia FTIR. A Figura 36 mostra os espectros de FTIR para a FePc em pastilha de KBr adotado como padrão para um sistema desorganizado e para o filme LbL de PAH/FePc com 12 bicamadas depositadas sobre ZnSe, ambos obtidos no modo de transmissão.

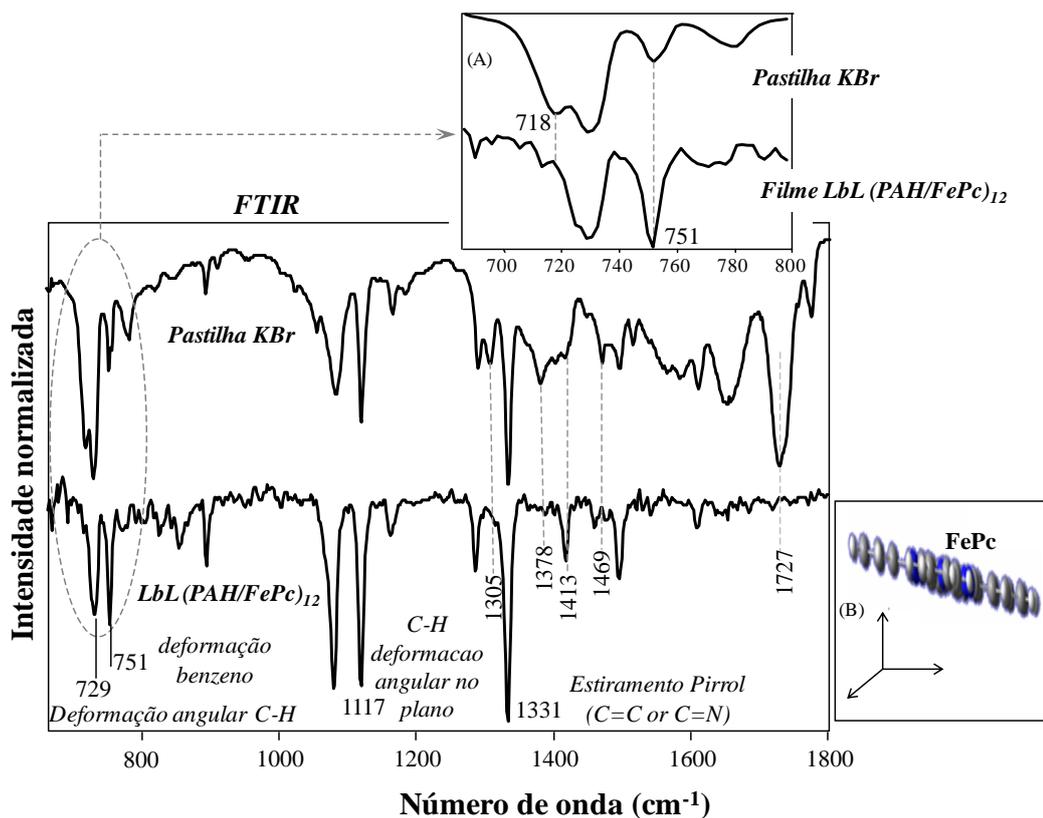


Figura 36: espectros de FTIR no modo de transmissão para a FePc em pastilha de KBr e filme LbL PAH/FePc contendo 12 bicamadas. Detalhes: (A) *zoom* na região de baixa frequência (B) organização molecular no filme LbL de PAH/FePc.

A organização molecular é determinada combinando os dados FTIR e as regras de seleção de superfície, como abordado em seções anteriores. Primeiramente comparando os espectros de FTIR para a pastilha de KBr e para o filme LbL na Figura 36, podemos observar várias diferenças em intensidades relativa. Isso, como abordamos anteriormente, está relacionado à anisotropia na organização molecular. Podemos ainda destacar as bandas consideradas chaves que foram as bandas em 729 cm^{-1} atribuída a deformação angular C-H (fora do plano), 751 cm^{-1} atribuída à deformação do benzeno (no plano) e 1117 e 1331 cm^{-1} , que são atribuídos, respectivamente, deformação angular C-H (no plano) e estiramento C=C ou C=N (pirrol), que também está no plano do macrociclo da FePc. ^{14, 16, 183, 187}

O espectro de FTIR do filme LbL é dominado pelos modos normais de vibração da FePc cujo momento de dipolo está no plano do macrociclo da FePc. Portanto, a FePc está preferencialmente orientada com o plano do macrociclo paralelo ao substrato. Isso é confirmado pela grande semelhança entre os espectros FTIR dos filmes LbL e LB.⁹³ Neste último, verificou-se que as moléculas de FePc estão preferencialmente inclinadas com um ângulo entre 0 e 45° em relação ao substrato. No entanto, no caso do filme LbL, a banda em 751 cm⁻¹ atribuída à deformação do benzeno (no plano) é relativamente mais intensa do que a encontrada para os filmes LB sugerindo a tendência da FePc se organizar, preferencialmente, deitada com o macrociclo paralelo ao substrato (*face-on*). Em filmes LbL de PAH/FeTsPc preparada em meio aquoso, distintas organizações molecular foram encontradas, dependendo do pH das soluções aquosas. As moléculas de FeTsPc adquiriram uma orientação preferencial com o macrociclo paralelo ao substrato nos filmes fabricados em pH 8,0¹⁴ enquanto que em filmes fabricados utilizando soluções com pH em 5,5 estavam orientadas aleatoriamente.⁹³

Uma vez que o pH das soluções utilizadas para fabricar os filmes LbL governam as interações eletrostática, espera-se que a organização molecular do filme difere substancialmente com uma mudança no pH. , No entanto, no caso do filme LbL de PAH/FePc (elaborado em meio não aquoso), a interação entre o Fe e o par de elétrons do NH₂ da PAH pode desempenhar o papel principal na organização molecular FePc. Esta hipótese é apoiada por dois fatos: i) no caso da FePc em meio não-aquoso as interações eletrostáticas podem ser descartadas e ii) a orientação molecular final coincide com a encontrada para o filme LbL de PAH/FeTsPc preparados em pH 8,0, onde interações importantes entre Fe-NH₂ foram encontradas.¹⁴ Finalmente, os resultados de FTIR confirmam a interação entre Fe e o grupo NH₂. No que diz respeito à interação Fe-NH₂, os espectros de FTIR na Figura 36 são consistentes com a discussão feita anteriormente baseada nos resultados de SERRS e RRS (Figura 31). Por exemplo, nos filmes LbL de PAH/FePc as bandas FTIR relacionadas com as

vibrações do átomo de metal central são suprimidas ou modificadas. A banda em 1727 cm^{-1} atribuída ao metal axial ligante da FePc¹⁴ é muito forte no espectro da pastilha de KBr mas praticamente desapareceu no filme LbL de PAH/FePc. Além disso, diferenças são encontradas na intensidade relativa das bandas comparando os espectros de pó da FePc e do filme LbL PAH/FePc na Figura 36 para as seguintes bandas relacionadas com o entorno do átomo Fe: 718 cm^{-1} (deformação isoindol, estiramento N-Fe), 751 cm^{-1} (deformação benzeno, deformação isoindol, estiramento N-Fe), 1305 cm^{-1} (estiramento N-Fe CN pirrol, CN CH deformação angular no plano), 1378 cm^{-1} (CH pirrol deformação angular no plano, estiramento CC-C N_m), e 1.413 cm^{-1} (CH pirrol deformação angular no plano, estiramento CC C N_m), onde N_m é o N do macrociclo não coordenado ao átomo de Fe.^{187,183}

Propriedades eletroquímicas do filme LbL - voltametria cíclica

Na última parte dos estudos dos filmes LbL de FePc fabricados em meio não aquoso, as propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas dos filmes foram estudadas por voltametria cíclica. Os experimentos foram realizados em solução aquosa de KCl 0,1 M utilizando uma faixa de potenciais entre -1,0 a 1,0 V com uma taxa de varredura de 100 mV/s.

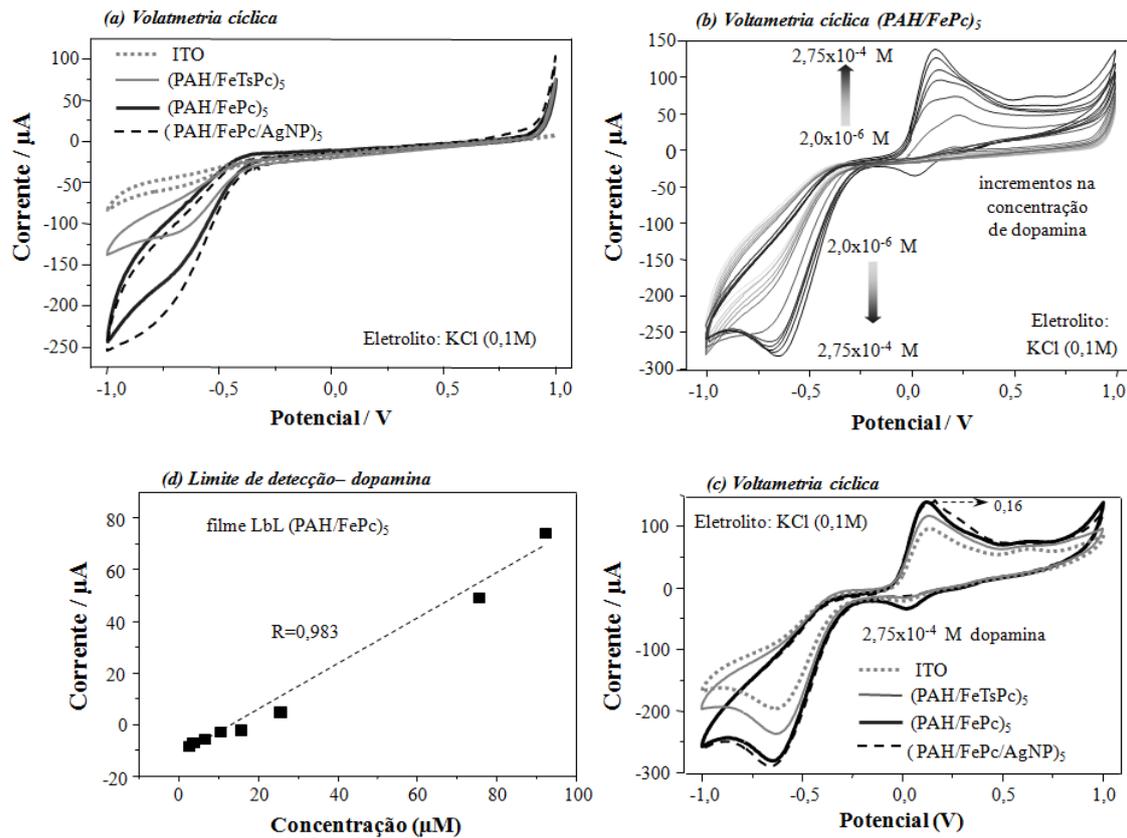


Figura 37: voltamogramas cíclicos obtidos em 0,1 M KCl utilizando velocidade de varredura de 100 mV/s para (a) ITO e filmes LbL de (PAH/FeTsPc)₅, (PAH/FePc)₅ e (PAH/FePc/AgNPs)₅, (b) filme LbL de (PAH/FePc)₅ na presença de dopamina com concentrações de $2,0 \times 10^{-6}$ até $2,75 \times 10^{-4}$ M; c) corrente em 0,16 V vs concentração molar de dopamina; d) ITO e filmes LbL de (PAH/FeTsPc)₅, (PAH/FePc)₅ e (PAH/FePc/AgNP)₅ na presença de dopamina com concentração de $2,75 \times 10^{-4}$ M.

A Figura 37 (a) mostra a voltamogramas obtidos para os filmes LbL depositados sobre ITO contendo 5 bicamadas de PAH/FePc e 5 tricamadas de PAH/FePc/AgNP. O voltamograma cíclico de um filme de 5 bicamadas de PAH/FeTsPc (preparados a partir de solução aquosa) também foi incluído no estudo para comparação. Como pode ser observado na Figura 37 (a), os eletrodos de ITO modificados com filmes LbL mostram um pico catódico irreversível em -0,7 V, cuja intensidade segue a seqüência ITO < PAH/FeTsPc < PAH/FePc < PAH/FePc/AgNPs. Esta tendência pode estar diretamente relacionada à quantidade de ftalocianina adsorvida na superfície do ITO. Este último foi observado por espectroscopia de

absorção no UV-Vis (figura não mostrada para PAH/FeTsPc). Além disso, considerando a atribuição do pico em -0,7 V, de acordo com a Chaves e co-autores²⁰³ este pico foi observado para FeTcPc (ferro tetracarboxilada ftalocianina) em pH 6 e foi associado ao processo de redução envolvendo o anel macrociclo da Pc. Corio e co-autores¹⁸² ao trabalhar com espectro-eletróquímica (SERS) utilizando a FePc também atribuiu este pico à redução do anel macrociclo Pc. No entanto, devido à deslocalização dos elétrons π do anel Pc, uma redução parcial do metal central da Fe(II) não foi descartado por eles.

O efeito eletroquímico catalítico dos filmes LbL foi testado para dopamina. A Figura 37 (b) mostra os voltamogramas registrados utilizando o eletrodo de ITO modificado com o filme LbL contendo 5 bicamadas de PAH/FePc imerso em soluções com diferentes concentrações de dopamina (de $2,0 \times 10^{-6}$ M até $2,75 \times 10^{-4}$ M). As curvas são dominadas por um pico anódico com máximo em aproximadamente 0,12 V associado com a oxidação da dopamina. A intensidade do pico que está associado com dopamina é maior quando se usa filmes LbL de PAH/FePc e de PAH/FePc/AgNPs depositados em meio não aquoso. Foi observado também que o efeito eletrocatalítico é melhorado na presença de AgNPs.

A Figura 37 (c) mostra a relação linear ($r^2 = 0,983$) entre o pico de corrente e a concentração de dopamina na faixa entre $2,0 \times 10^{-6}$ e $9,7 \times 10^{-5}$ M. O limite de detecção (LD) calculado usando IUPAC (3σ)²⁰⁴ foi $0,86 \times 10^{-6}$ M. O LD e o limite de quantificação (LQ) foram calculados estatisticamente como segue: $LD = k \times SB/b$, onde SB é o desvio padrão do branco, b é a sensibilidade do método (determinada como a inclinação da curva de calibração) e k é uma constante estatística (valor de 3 para cálculos de LD é amplamente aceito).²⁰⁴ O LD encontrado é consistente com o valor reportado para os filmes LbL de ftalocianinas.²⁰⁵

A intensidade do pico associado à oxidação de dopamina depende da natureza química do filme LbL depositados sobre o eletrodo de ITO como mostrado na Figura 37 (d). Filmes formados por 5 bicamadas de PAH/FePc produziram uma resposta semelhante à observada

em filmes formados por 5 tricamadas de PAH/FePc/AgNP. A única diferença está no pico agudo devido à presença de AgNPs em 0,16 V. A corrente de oxidação do pico de potencial anódico associado com dopamina é maior quando se utiliza o filme contendo 5 bicamadas de PAH/FePc do que para ITO e para filme LbL de PAH/FeTsPc preparado a partir de solução aquosa. Este resultado é de particular interesse porque em trabalho anterior¹⁴ foi demonstrado que o filme LbL de PAH/FeTsPc crescido em meio aquoso e testado em acetonitrila não mostra resposta para a dopamina. Esta falta de resposta foi atribuída à ocorrência de interações Fe-NH₂ no filme, que podem prejudicar a interação entre a dopamina e os átomos de Fe. No nosso caso, o voltamogramas cíclicos foram realizados em água e o efeito de bloqueio na detecção não foi observado tanto em filmes de PAH/FePc como PAH/FeTsPc. Além de usar a água como meio eletrolítico, o melhor efeito catalítico dos filmes de PAH/FePc quando comparado com PAH/FeTsPc pode ser explicado pela presença de agregados de FePc nos filmes conforme observado na Figura 34 (f). Os macrociclos se aproximam através de interações π - π formando os agregados, o que significa que nem todas as moléculas de FePc estão interagindo com o PAH, consistente com os dados SERRS discutido na Figura 31. Portanto, há moléculas de FePc cujos átomos de Fe pode coordenar com as moléculas de dopamina. Além disso, os filmes LbL de PAH/FeTsPc usados em [14] foram fabricados em meio aquoso em pH 8,0. Sob estas condições de agregação, como mostraram os espectros de absorção no UV-Vis, o efeito de bloqueio é minimizado, reforçando nossa hipótese sobre o papel desempenhado por agregados de FePc na eletroatividade de filmes LbL de PAH/FePc, apesar das interações Fe-NH₂.

Capítulo VI - Filmes LB

Capítulo VI – Filmes LB

Detecção de catecol usando filmes de Langmuir–Blodgett mistos de um fosfolipídio e ftalocianinas como sensor voltamétrico

Filmes de Langmuir

O primeiro estudo a ser realizado ao trabalhar com filmes LB é verificar a estabilidade dos filmes de Langmuir. A Figura 38 apresenta as isotermas Π -A de pressão de superfície dos filmes de Langmuir puro e mistos (1:1 mol) obtidos a 22°C usando um tampão fosfato (pH = 7,0 e C=0,01 M) com NaCl (0,1 mM) como subfase. Esta subfase foi usada pois proporciona melhor ambiente para a maioria das enzimas com intuito de futuramente explorar o estudo de biossensores. A proporção de 1:1 molar foi escolhida porque permite a incorporação do DMPA, uma molécula biologicamente relevante sem comprometer as propriedades catalíticas dos filmes LB mistos.

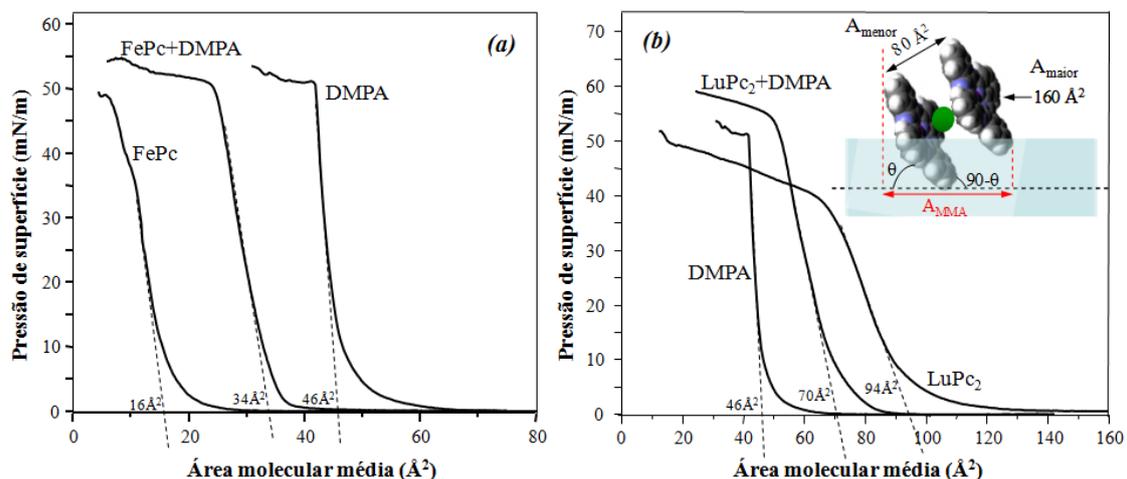


Figura 38: isotermas Π -A para filmes de Langmuir a 22 ° C usando uma solução tampão fosfato (pH 7,0 e 0,1 M) com NaCl (0,1 mM) como subfase. (a) FePc, DMPA e a mistura FePc + DMPA (1: 1 mol), (b) LuPc₂, DMPA e LuPc₂ + DMPA (1: 1 mol). O detalhe em (b) mostra os parâmetros de geometria da molécula de LuPc₂ e o esquema de uma possível organização molecular em subfase de água.

As áreas médias por molécula podem ser obtidas por extrapolação da fase condensada da isoterma Π -A para o eixo x ($\Pi = 0$), como indicado na Figura 38 pelas linhas tracejadas. Para o DMPA, esta área foi de 46 \AA^2 , em boa concordância com a literatura para a composição da subfase e temperatura usadas aqui.^{206, 207, 208} Com tal área é esperado que as moléculas DMPA estejam principalmente dispostas perpendicularmente à superfície da subfase, como indicado na literatura, o que sugere um arranjo hexagonal altamente ordenado.²⁰⁹

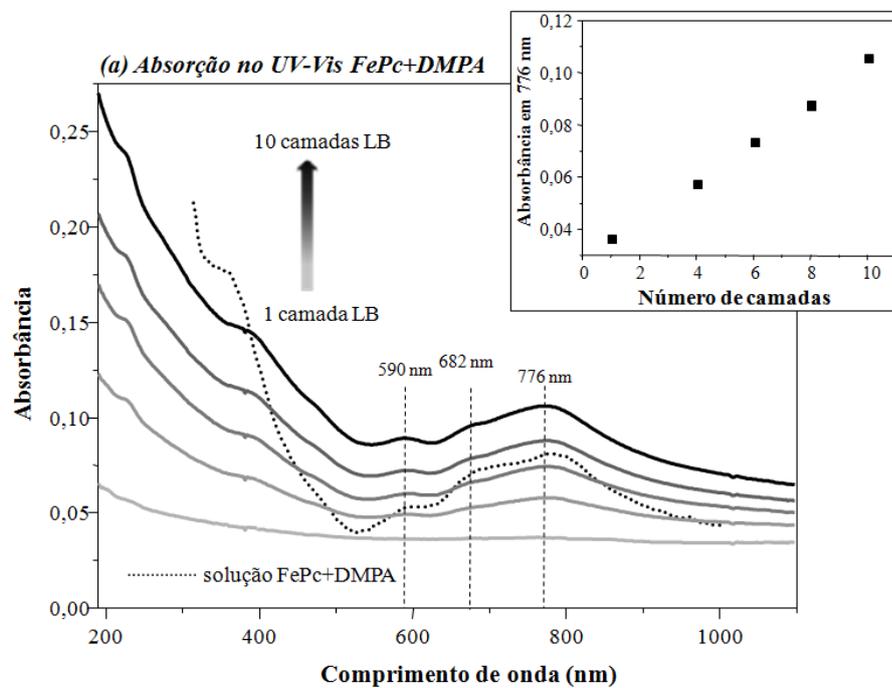
O arranjo molecular das moléculas de ftalocianina é mais difícil de se determinar. A área ocupada por molécula em filmes na fase condensada é conhecida por ser dependente do metal do macrociclo da ftalocianina, do solvente e da concentração da solução, e de condições experimentais como temperatura da subfase e taxa de compressão. Por exemplo, para mono ftalocianinas (único macrociclo), áreas extrapoladas de $42,8$ e 56 \AA^2 foram encontradas para a CuPc,^{18, 210} enquanto que para a MgPc e a PbPc os valores encontrados foram 40 e 20 \AA^2 , respectivamente.²¹¹ Para a FePc, uma orientação de na orientação deitada, com o macrociclo paralelo à subfase) deve levar a uma área extrapolada de 160 - 170 \AA^2 , o que corresponde à seção transversal do macrociclo.^{105, 212, 213} Portanto, os 16 \AA^2 medidos na Figura 38 (a) indica que as moléculas de FePc poderiam adotar uma orientação quase perpendicular, inclinada formando 85° com a superfície da subfase ($\theta = 85^\circ$). Isso pode ser inferido se tomarmos a área extrapolada como a projeção ($A_{\text{MMA}} = A \cos \theta$), onde θ é o ângulo entre a superfície e o plano que contém os anéis da FePc. Outra possibilidade é o empilhamento de moléculas de FePc, onde por exemplo, para um agregado com 10 moléculas em uma orientação face a face, levaria também a uma área extrapolada de 16 \AA^2 . No entanto, quando os dados de filmes LB depositados são analisados, vamos mostrar que a hipótese de uma orientação com o plano do macrociclo perpendicular e inclinado é a mais provável.

A área molecular média esperada para as bisftalocianinas, por exemplo, LuPc₂, é de aproximadamente 80 Å² para a orientação do plano do macrociclo perpendicular à subfase, sob a suposição de que os grupos fenil de moléculas vizinhas se liguem.^{212,213} Pode-se então supor que a área extrapolada A_{MMA} é dada por $A_{MMA} = A_{maior}\cos\theta + A_{menor}\cos(90 - \theta)$, onde A_{maior} = 160 Å², A_{menor} = 80 Å². Tomando a A_{MMA} experimental = 94 Å² (ver detalhe na Figura 38 (b)), o ângulo de inclinação para uma única molécula de LuPc₂ seria de aproximadamente 85°. Curiosamente, dentro da precisão experimental esse valor é o mesmo encontrado para uma molécula FePc. A comparação com a literatura não é simples, uma vez que valores discrepantes foram relatados para bisftalocianinas. Áreas extrapoladas encontradas 75 Å² para a bisftalocianina de praseodímio (PrPc₂),²¹⁴ 74 Å² para a bisftalocianina de ytérbio (YbPc₂),²¹⁵ e 80 Å² para a LuPc₂ em si, ainda que em condições experimentais diferentes daqueles usados aqui.²¹²

Pode ser visto ainda na Figura 38 que nos filmes de Langmuir mistos a pressão de colapso foi maior do que para as monocamadas dos compostos puros, denotando uma interação que tende a estabilizar o filme. Entretanto, a interação em nível molecular é provavelmente muito fraca, uma vez que as áreas extrapoladas tiveram praticamente o mesmo valor que a média aritmética entre as áreas do DMPA e as monocamadas de ftalocianinas puras. Portanto, é esperado que o arranjo molecular de ambas as moléculas tenha sido preservada da mesma forma como nas monocamadas puras. Um resultado semelhante foi relatado por Clavijo e co-autores²¹² para filmes de Langmuir de ácido esteárico+LuPc₂. Porém, de acordo com Del Caño e co-autores, no caso dos filmes mistos usando a TiOPc (ftalocianina de titanila) foi observado que o ácido araquídico induziu um rearranjo significativo na orientação das moléculas de TiOPc nos filmes mistos comparada aos filmes de Langmuir puros.²¹⁶

Filmes LB

O passo seguinte aos estudos de filmes de Langmuir é a transferência destes filmes para substratos sólidos, dando origem aos filmes LB. O monitoramento do crescimento dos filmes é uma importante ferramenta para avaliar o controle do crescimento do filme e homogeneidade da deposição, fatores que irão influenciar a reprodutibilidade dos filmes. A Figura 39 mostra os espectros de absorção no UV-Vis para os filmes LB mistos até 10 camadas depositadas em placas de quartzo e também os espectros das soluções mistas de (a) FePc+DMPA e (b) LuPc₂+DMPA.



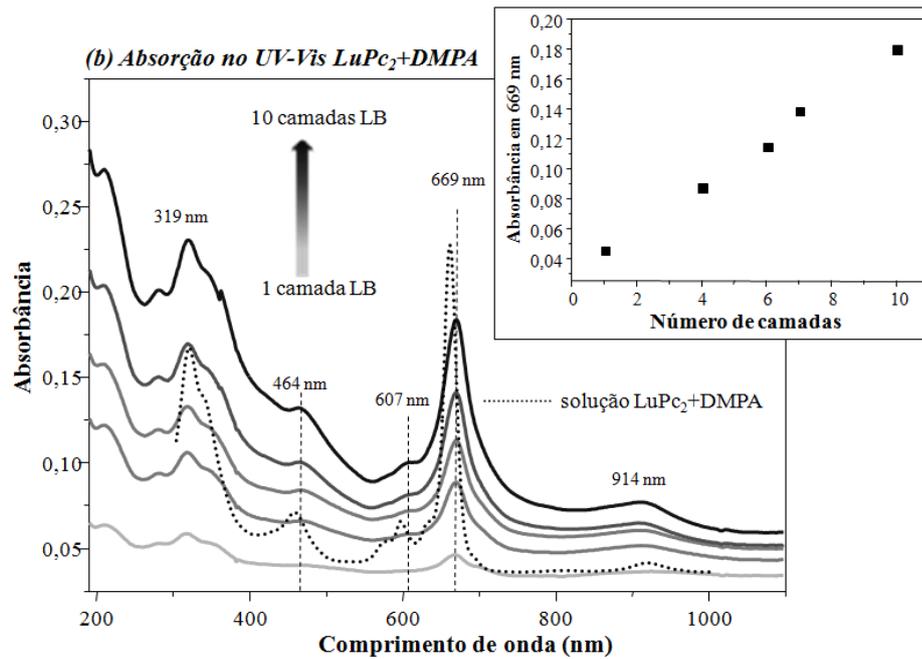


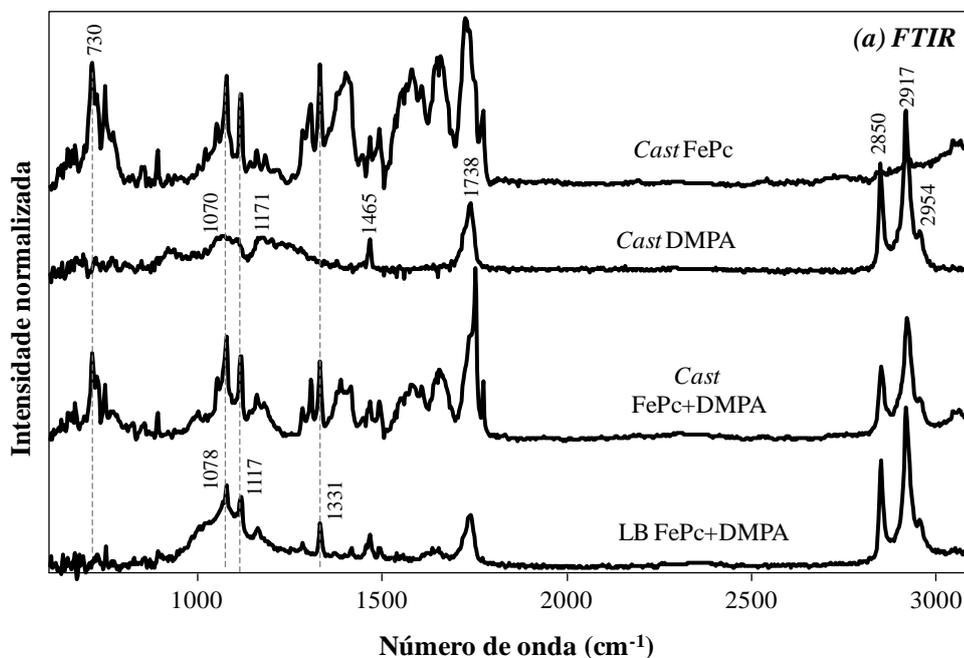
Figura 39: espectro de absorção no UV-Vis para os filmes LB mistos de (a) FePc+DMPA e (b) LuPc₂+DMPA de 1 até 10 camadas depositadas em substrato de quartzo. As linhas tracejadas correspondem aos espectros de absorção no UV-Vis das soluções mistas em clorofórmio.

Pode ser visto na Figura 39 que ambas as MPcs exibem as bandas características B e Q em comprimentos de onda inferior e superior, respectivamente, atribuídos as transições π - π^* .⁴ Para a LuPc₂, uma banda aparece em 914 nm, que é atribuída ao radical cátion da LuPc₂.²¹⁷ Os espectros de FePc em solução e na forma de filme LB são muito semelhantes em termos de posição e largura de bandas, indicando o mesmo nível de agregação molecular, o que está de acordo com o literatura.⁹³ Em contraste, o espectro de absorção no UV-Vis da solução de LuPc₂ é deslocado para o azul e melhor resolvido do que o espectro para o filme LB, apontando assim para um maior grau de agregação no filme LB. De acordo com Rodríguez-Méndez e co-autores²¹⁷ o deslocamento para o vermelho no filme LB é causado por agregados J em um arranjo cabeça-cauda dos dipolos de transição das moléculas no filme.

A dependência linear dos valores de absorbância em 775 nm e 669 nm nos detalhes das Figura 39 (a) e (b), respectivamente, indica que ambos os filmes LB mistos crescem de

forma homogênea em termos de quantidade de MPc depositado por camada. Também é observado que a absorvância dos filmes LB mistos é maior para LuPc₂+DMPA para o mesmo número de camadas depositadas. Portanto, se poderia especular que uma maior quantidade de moléculas de LuPc₂ é transferida por camada depositada, em comparação com FePc. No entanto, em experimentos adicionais verificou-se que o coeficiente de extinção para a banda Q é maior para LuPc₂. Correlacionar quantitativamente a absorvância com a massa adsorvida não é uma relação simples neste caso, porque os materiais são diferentes, com espectros distintos. Dessa forma, não se pode afirmar que a quantidade de filme adsorvido é maior para uma das MPcs.

Os filmes LB podem ser analisados em função de sua organização molecular e de interações entre os materiais que constituem o filme através de medidas espectroscopia de FTIR. A Figura 40 mostra os espectros de FTIR para os filmes puros e mistos *cast* e LB mistos com 20 camadas depositadas em ZnSe para (a) FePc+DMPA e (b) LuPc₂+DMPA.



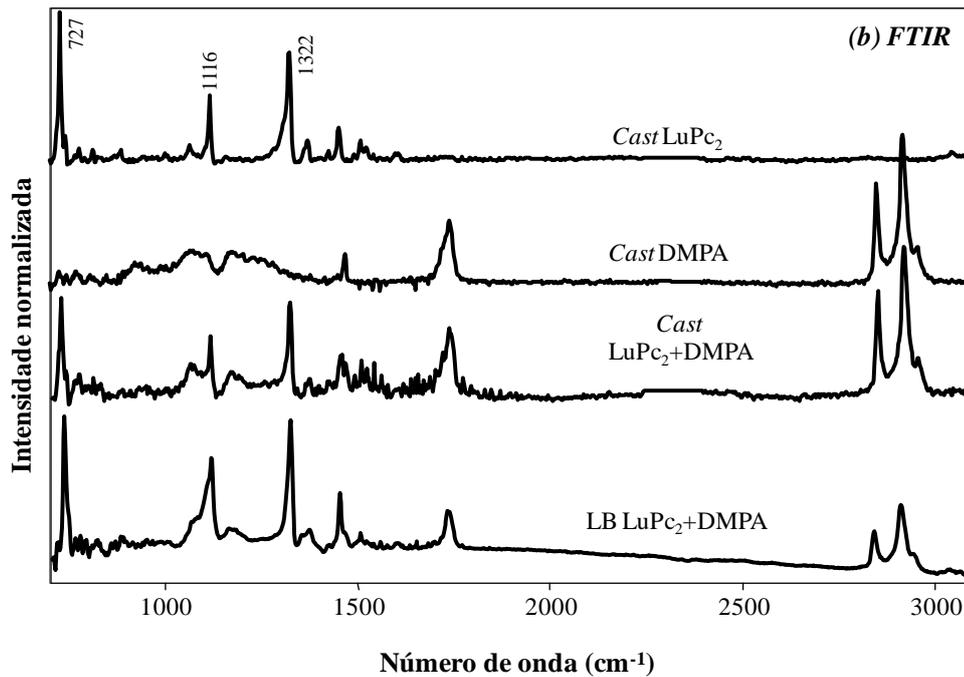


Figura 40: espectros FTIR dos filmes *cast* (puros e mistos) e filmes LB mistos contendo 20 camadas, depositados em ZnSe para (a) FePc+DMPA e (b) LuPc₂+ DMPA.

Podemos ver nas Figura 40 (a) e (b) as bandas entre 1000 e 1200 cm^{-1} , em 1465 cm^{-1} e entre 2800 e 3000 cm^{-1} , que confirmam que o DMPA foi transferido para o substrato junto com a FePc ou LuPc₂. As bandas do DMPA em 2917 e 2850 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos antissimétrico e simétrico do CH₂, respectivamente. O ombro em 2954 cm^{-1} é atribuído ao estiramento antissimétrico do CH₃, a banda em 1738 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo carbonila, enquanto que a banda em 1465 cm^{-1} é atribuída à deformação angular no plano do CH₂. As bandas em 1171 e 1070 cm^{-1} para o filme *cast* do DMPA são atribuídas aos estiramentos antissimétrico e simétrico do PO²⁻ respectivamente.²¹⁸ A semelhança com o espectro relatado por Lozano e co-autores,²¹⁹ mostra que as moléculas de fosfolipídios estão perpendiculares à superfície do substrato, o que indica que a organização das moléculas de DMPA no filme LB não foi afetada pela MPcs, sendo preservado após a transferência para um substrato sólido como estava no filme de Langmuir. Isto é consistente com a falta de interação inferida a partir das isotermas dos filmes de Langmuir mistos.

Uma comparação entre os espectros FTIR das amostras puras e mistas permite obter dois tipos de informação: i) as possíveis interações em nível molecular entre DMPA e MPC nos filmes mistos e ii) a organização molecular nos filmes LB mistos supondo que nos filmes *cast* as moléculas estão dispostas aleatoriamente. A semelhança entre os espectros dos filmes *cast* e LB mistos de LuPc₂+DMPA na Figura 40 (b) indica que as moléculas de LuPc₂ são organizadas de forma aleatória nos filmes LB. O espectro de FTIR da LuPc₂ é dominado pelas bandas em 727, 1116 e 1322 cm⁻¹ atribuídas a deformação angular no plano C-H, deformação angular CH e estiramento isoindol, respectivamente.²²⁰ Além disso, os espectros de FTIR para os filmes *cast* e LB mistos de LuPc₂+DMPA são uma simples superposição dos espectros dos materiais puros. Essas observações são consistentes com a falta de interação entre DMPA e LuPc₂, que esta novamente de acordo com os resultados obtidos nos filmes de Langmuir através das isotermas Π-A, mostradas na Figura 38 (b). Resultados semelhantes em termos de isotropia do arranjo das moléculas de LuPc₂ foram relatados por Aroca e co-autores para filmes termicamente evaporados a vácuo (PVD)²²¹ e filmes LB de LuPc₂ substituídas.²²²

No caso da FePc, a Figura 40 (a) mostra que o espectro de um filme *cast* misto de DMPA e FePc é, essencialmente, a superposição dos espectros para os filmes *cast* dos componentes puros, como ocorreu para LuPc₂. No entanto, o espectro para o filme LB misto difere, o que poderia ser explicado por algum tipo de interação em nível molecular entre DMPA e FePc ou por distintas organizações molecular da FePc nos diferentes filmes. Como não foi observada interação nos filmes de Langmuir mistos, pode-se sugerir que uma mudança na organização é a hipótese mais provável. O arranjo das moléculas de FePc no filme LB pode ser determinada considerando as regras de seleção de superfície que foram brevemente explicadas anteriormente. Em uma comparação com o espectro obtido para o filme *cast* misto, nota-se que o espectro para o filme LB misto é dominado por bandas com momento de dipolo no plano do macrociclo da FePc, ou seja, as bandas em 1331 cm⁻¹

(estiramento C = C ou C = N (pirrol), 1117 cm^{-1} (C-H deformação angular no plano) e 1078 cm^{-1} (CH no plano ou deformação angular N-Fe, deformação benzeno, estiramento C-N-C)^{105,19,187,16,183} Em contraste, a intensidade relativa da banda em 730 cm^{-1} , atribuída a deformação angular C-H fora do plano (ou seja, perpendicular ao macrociclo da FePc), praticamente desaparece. Portanto, pode-se concluir que as moléculas de FePc estão organizadas nos filmes LB mistos com o macrociclo, preferencialmente, na normal com a superfície do substrato. Vale ressaltar que o arranjo das moléculas de FePc nos filmes LB mistos foi o mesmo encontrado nos filmes puros de FePc, reportado por Volpati e co-autores.⁹³

Propriedades eletroquímicas e sensibilidade para detecção de catecol

ITO, ITO-cast filmes e ITO-LB filmes

O primeiro passo para o estudo eletroquímico foi estabelecer o comportamento eletroquímico do DMPA, FePc, LuPc₂ e analisar o efeito da presença de DMPA em misturas de FePc+DMPA e LuPc₂+DMPA. Como não é possível obter filmes LB de boa qualidade de LuPc₂ puro, esses estudos preliminares foram realizados em filmes *cast*. Os resultados são apresentados na Figura 41 (a) (FePc, DMPA e FePc + DMPA) e b (LuPc₂, DMPA e LuPc₂ + DMPA).

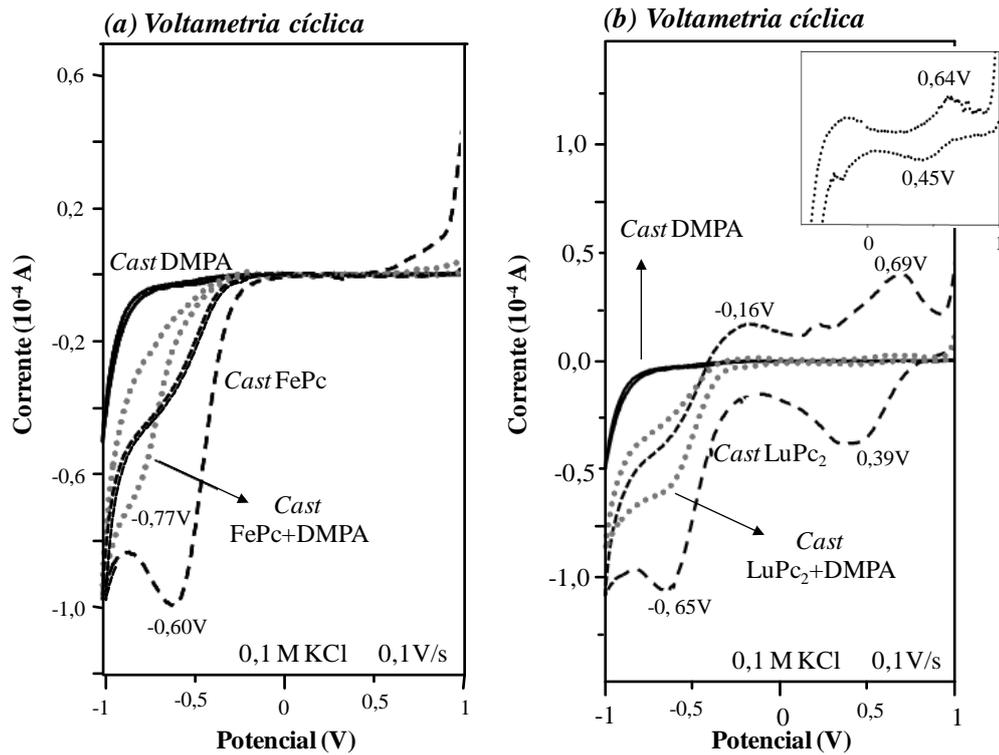


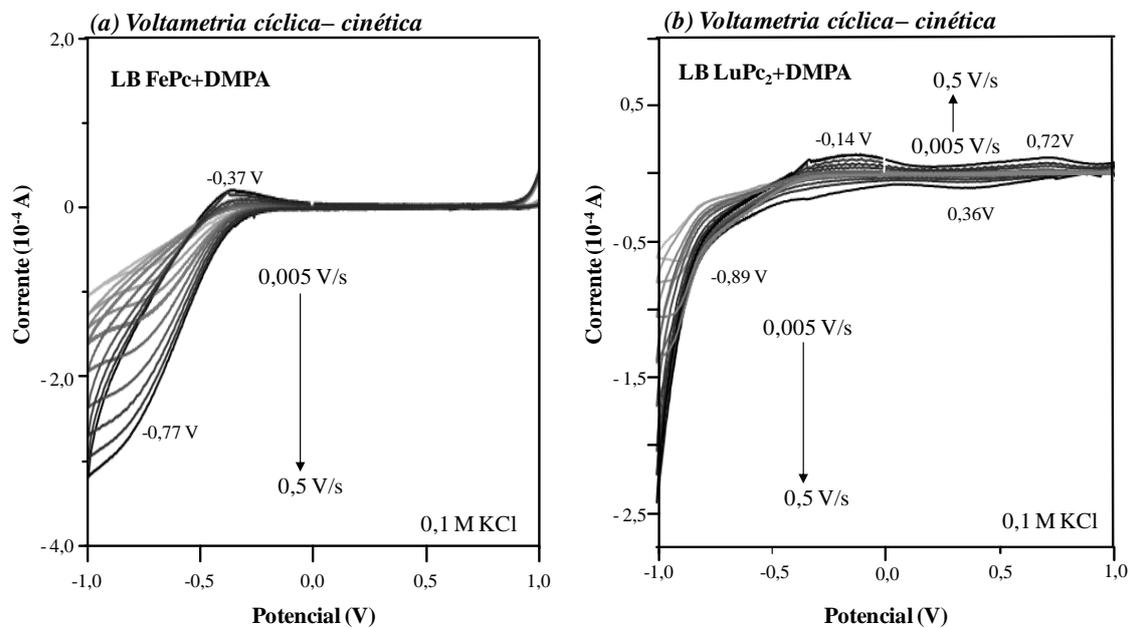
Figura 41: voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes *cast* (a) FePc, DMPA e FePc+DMPA e (b) LuPc₂, DMPA e LuPc₂+DMPA, usando KCl 0,1 M como eletrólito e velocidade de varredura de 0,1 V/s.

Como pode ser visto na Figura 41, o DMPA não apresenta atividade redox, enquanto a FePc tem um pico de redução em -0,60 V atribuído ao anel macrociclo^{203, 182} e a LuPc₂ tem dois pares redox com os picos anódico em 0,69 V e -0,16 V que são atribuídos aos processos Ln(III)Pc₂/Ln(III)Pc₂⁺ e Ln(III)Pc₂/Ln(III)Pc₂⁻ respectivamente.²²³ O pico inicialmente em 0,60V para a FePc é deslocado para -0,77 V, na presença de DMPA (FePc + DMPA). Para DMPA+LuPc₂, o pico anódico associado com a oxidação do anel Pc, inicialmente em 0,69 V para LuPc₂, é deslocado para 0,64V e o pico catódico correspondente a 0,39V é deslocado para 0,45 V (ver detalhe na Figura 41 (b)). O processo redox com picos em -0,16 V/-0,65 V não é afetado pela presença de DMPA. Vale ressaltar que, apesar das mudanças nos picos redox para o filme de DMPA+LuPc₂, os valores de E (1/2) (0,54 V e -0,4 V) para ambos os processos redox não se alterou significativamente com o DMPA. Isso corrobora os resultados

das isotermas Π -A e de FTIR em que não houve interação molecular entre LuPc_2 e DMPA. A forte semelhança é observada entre os voltamogramas dos filmes *cast* mistos e dos filmes LB mistos para ambas as ftalocianinas. Isto indica que a estruturação molecular nos filmes LB não altera significativamente as propriedades eletroquímicas dos materiais.

Estudos de cinética eletroquímica

Os voltamogramas registrados utilizando as diferentes taxas de varredura, variando entre 0,005 e 0,5 V/s, para os filmes LB de $\text{FePc}+\text{DMPA}$ e $\text{LuPc}_2+\text{DMPA}$ são mostrados nas Figura 42 (a) e (b), respectivamente.



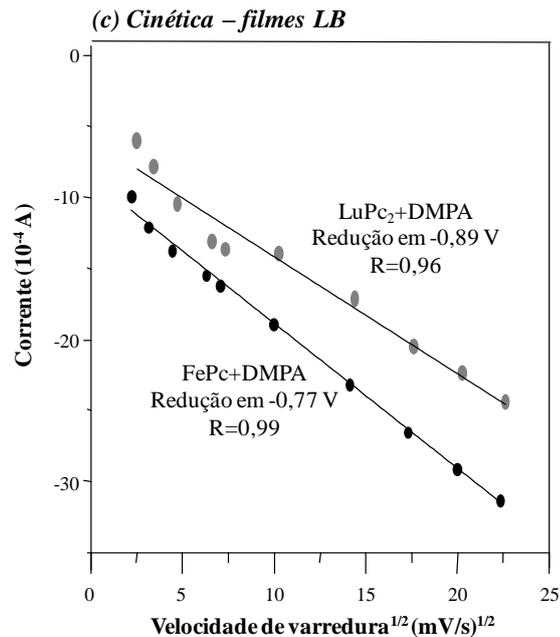


Figura 42: voltamogramas cíclicos obtidos com diferentes velocidades de varredura variando entre 0,005-0,5 V/s, usando 0,1 M de KCl como eletrólito, para os filmes LB mistos de (a) FePc+DMPA e (b) LuPc₂+DMPA. c) intensidades do pico de redução vs raiz quadrada da velocidade de varredura para FePc+DMPA em -0,77 V e para LuPc₂+DMPA em -0,89 V.

Gráficos com ajustes lineares de corrente em função da $v^{1/2}$ foram obtidos e são mostrados na Figura 42 (c) para o pico de redução em -0,77 V para FePc+DMPA e em -0,89 V para LuPc₂+DMPA. Este resultado indica que os processos de cinética eletroquímica para ambos os filmes LB são controlados por difusão. Além disso, no caso do filme LB de FePc+DMPA, podemos ver (Figura 42 (a)) que o pico de oxidação associado ao processo redox em -0,37 V torna-se evidente apenas com maiores velocidades de varredura. Como o coeficiente angular de FePc+DMPA na Figura 42 (c) é maior do que para LuPc₂+DMPA, é possível inferir que a difusão de íons é mais rápida para o filme composto por FePc+DMPA.

Aplicação como sensores

As propriedades eletrocatalíticas dos filmes LB para aplicação em sensores foram testadas para catecol, um difenol com propriedades antioxidantes de interesse na indústria de

alimentos. A Figura 43 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para diferentes concentrações de catecol (variando de 3 até 144 μM) usando 0,1 M de KCl como eletrólito e velocidade de varredura de 0,1 V/s para os filmes LB (a) FePc+DMPA e (b) LuPc₂+DMPA. No detalhe da Figura 43 (a) é mostrado um voltamograma em solução de catecol (1mM) obtido usando ITO não recoberto por filme.

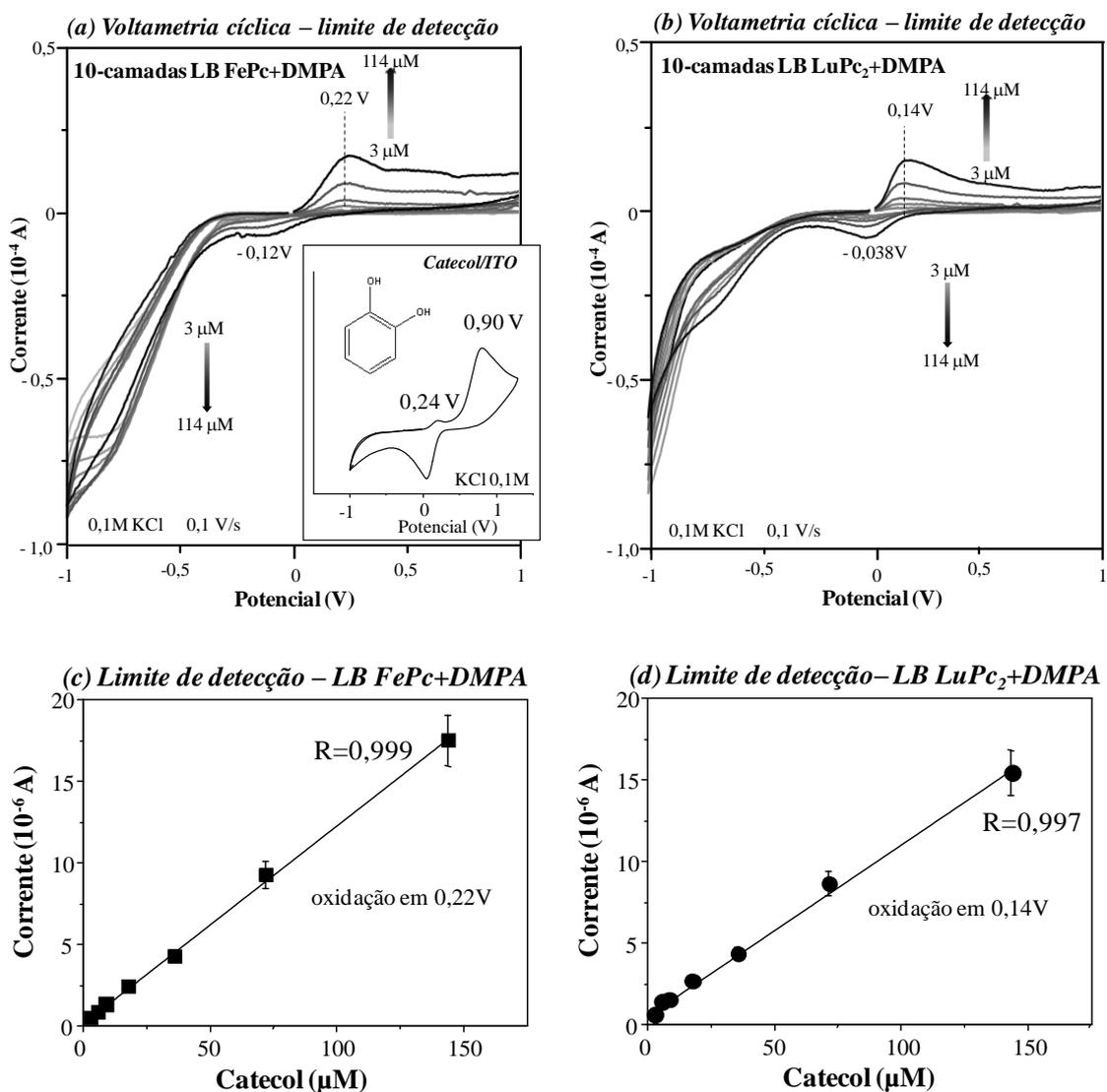


Figura 43: voltamogramas cíclicos obtidos usando 0,1 M KCl como eletrólito e velocidade de varredura de 0,1 V/s, em diferentes concentrações de catecol (3-144 μM) para os filmes LB mistos de a) FePc+DMPA e b) LuPc₂+DMPA. c) intensidade do pico oxidação vs concentração de catecol para FePc+DMPA em 0,22 V e d) intensidade do pico oxidação vs concentração de catecol para

LuPc₂+DMPA em 0,14 V. As barras de erro foram estimadas pela média de três medições para cada amostra.

Como podemos ver no detalhe da Figura 43 (a), ao analisar uma solução de catecol usando um eletrodo de ITO não recoberto com filme como eletrodo de trabalho, o processo redox do catecol foi observado com uma onda anódica em 0,90V e um pico catódico em 0,05 V. As Figura 43 (a) e (b) mostram os voltamogramas cíclicos para os filmes LB de FePc+DMPA e LuPc₂+DMPA como eletrodos de trabalho. As respostas voltamétricas são dominadas por um pico anódico intenso associado ao catecol que aparece em 0,22 V para o filme de FePc+DMPA. Este valor é claramente inferior ao do ITO (0,90 V). A mudança demonstra a atividade eletrocatalítica causada pela FePc na superfície do eletrodo. O efeito eletrocatalítico é ainda mais acentuado para o eletrodo de LuPc₂+DMPA, o que reduz o potencial de oxidação do catecol para 0,14V. Por sua vez, a atividade antioxidante de catecol causa um desvio do pico de oxidação do LuPc₂ (inicialmente em 0,72 V) para potenciais mais altos e o pico já não pode ser observado no intervalo estudado.

A influência da concentração de catecol nas respostas voltamétricas foi avaliada através da obtenção de voltamogramas em soluções de catecol com concentrações de 3 até 114 µM. A intensidade dos picos de oxidação-redução associados com catecol aumentou linearmente com a concentração do antioxidante. Os LD e LQ foram calculados usando $DL = k \times SB/b$, onde SB é o desvio padrão do branco, b é a sensibilidade do método (determinada como a inclinação da reta de calibração) e k é uma constante estatística (valores de 3 e 10 para DL e QL, respectivamente, são amplamente aceitos).²⁰⁴ A Tabela III apresenta os valores encontrados para a sensibilidade, LD e LQ.

Tabela III: sensibilidade, LD e LQ para ambos os filmes LB mistos na presença de catecol, na faixa de concentração de 3×10^{-6} e $1,44 \times 10^{-4}$ M

	LB FePc+DMPA	LB LuPc₂+DMPA
Sensibilidade ($\mu\text{A}/\mu\text{M}$)	1,21	1,04
LD (M)	$4,30 \times 10^{-7}$	$3,34 \times 10^{-7}$
LQ (M)	$1,44 \times 10^{-6}$	$1,11 \times 10^{-6}$

Ambos os filmes LB mistos apresentam uma tendência linear na faixa de concentração analisada ($3,0 \times 10^{-6}$ – $1,44 \times 10^{-4}$ M) com $R = 0,999$ para FePc+DMPA e $R = 0,997$ para LuPc₂+DMPA. A sensibilidade é comparável com limites de detecção obtidos sensores voltamétricos baseados em polímeros impressos,²²⁴ e melhor do que o limite de detecção de $9,0 \times 10^{-6}$ M obtido para outros sensores eletroquímicos baseados em ftalocianinas.²²⁵ Vale mencionar que os LD obtidos neste trabalho é superior ao de biossensores enzimáticos (LD de $3,0 \times 10^{-8}$ M)²²⁶, mas tem a vantagem da estabilidade superior. De fato, os filmes produzidos aqui poderiam ser reciclados muitas vezes, enquanto que sensores baseados em enzimas têm uma vida útil curta. Finalmente, os LD obtidos para nossos sensores estão na faixa exigida pela indústria de alimentos.

Capítulo VII - Conclusões

Capítulo VII – Conclusões

Filmes evaporados de perilenos

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

Filmes evaporados de ftalocianina de ferro

Os filmes evaporados para a FePc foram fabricados e caracterizados. Os filmes de FePc apresentaram crescimento linear, analisado através de UV-Vis. Espectros RRS e SERRS foram obtidos e amplificação de 10² foi estimada. A morfologia foi analisada em escalas micro (micro-Raman) e nanométrica (MEV-FEG) e uma superfície homogênea foi observada. A organização molecular das moléculas de FePc no filme PVD foi determinada através de FTIR, e uma orientação do macrociclo inclinado com ângulos entre 45 e 90° em relação ao substrato foi encontrada.

Nanoestruturas de metal–semicondutor orgânico para SERS

A fabricação de nanoestruturas de metal-semicondutor orgânico na forma de filmes co-PVD foi descrita. Análises de UV-Vis e Raman comprovaram a presença de ambos os materiais, orgânico e metal nas nanoestruturas. Essas nanoestruturas de AgNPs com os materiais orgânicos, PTCDs e FePc, tiveram sua morfologia caracterizada em escala micrométrica e nanométrica. Superfícies homogêneas foram encontradas para todos os filmes em ambas as escalas analisadas. As AgNPs puderam ser visualizadas através das imagens de MEV-FEG e uma distribuição homogênea foi encontrada. As análises de SERRS mostraram uma grande amplificação, chegando em 10^4 para a FePc, 10^3 para o PTCO-COOH e 10^2 para o PTCO-NH₂. A intensidade do sinal SERRS se mostrou altamente reprodutível ao longo dos filmes co-PVD.

Filmes PVD e co-PVD de perilenos e ftalocianina como sensores de dopamina via espectroscopia de impedância

Os filmes PVD e co-PVD foram aplicados como elementos transdutores de sinal em sensores de dopamina via espectroscopia de impedância. A concentração mais baixa analisada aqui, de 1×10^{-7} M, pode ser detectada pelas unidades sensoriais via medidas de capacitância. A análise de PCA mostrou que o conjunto de sensores consegue distinguir satisfatoriamente tanto as diferentes concentrações de dopamina uma da outra (1×10^{-7} M, 5×10^{-7} M, 1×10^{-6} M) como a menor concentração medida da água ultrapura.

Ftalocianina de ferro em meio não aquoso formando filmes LbL: mecanismo de crescimento, arquitetura molecular e aplicações

Filmes LbL de FePc em clorofórmio crescidos com o polieletrólito PAH em água na forma de bicamadas e com adição de AgNPs na forma de tricamadas foram obtidos e

caracterizados. Os crescimentos dos filmes foram acompanhados com por UV-Vis e um crescimento linear foi observado em ambos os casos, bicamadas e tricamadas com AgNPs, tanto para a FePc como para as AgNPs. Os espectros RS, RRS, SERS e SERRS foram obtidos e ampliações de 10^4 para SERS e 10^2 para SERRS foram estimadas. Além disso, através das análises de Raman pode ser confirmado que o mecanismo de crescimento dos filmes se dá através de interações específicas entre os grupos NH_2 do PAH e o Fe central da FePc. Análises morfológicas em escala macro, micro e nanométrica foram realizadas. Em escala macrométrica (imagem câmera digital) os filmes apresentam superfície uniforme, porém em escalas micro e nanométrica uma superfície com presença de agregados foi observada. A organização molecular do filme PAH/FePc foi determinada, e uma orientação do macrociclo paralelo ao substrato (deitado) foi encontrada. A atividade eletrocatalítica destes filmes foi testada na detecção de dopamina via voltametria cíclica. Limites de detecção da ordem de μM foram obtidos.

Detecção de catecol usando filmes de Langmuir–Blodgett mistos de um fosfolipídio e ftalocianinas como sensor voltamétrico

Filmes de Langmuir e LB mistos do fosfolipídio DMPA e ftalocianinas (FePc e LuPc₂) foram fabricados e caracterizados. As isotermas Π -A mostraram que não existe interação forte entre os materiais (DMPA e FePc ou DMPA e LuPc₂). As isotermas mostraram ainda uma possível orientação estrutural nos filmes de Langmuir, onde o DMPA estaria perpendicular a subfase aquosa e ambas as MPCs estariam com o macrociclo formando um ângulo de 85° com a subfase aquosa. Os filmes LB foram então obtidos através da transferência dos filmes de Langmuir para substrato sólido. Os crescimentos de ambos os filmes foi linear. Os UV-Vis dos filmes e das soluções confirmaram que não existe interação entre os materiais que compõem os filmes. Análises de FTIR confirmaram a organização das moléculas de FePc e

DMPA nos filmes e mostraram que a LuPc₂ não possui orientação preferencial no filme. Os filmes LB mistos foram aplicados como sensores de catecol via voltametria cíclica. Eles mostraram atividade eletrocatalítica e limites de detecção da ordem de 10⁻⁷M.

Chapter VIII - Conclusions

Chapter VIII – Conclusions

Evaporated films of perylene

The evaporated films for both PTCO-COOH and PTCO -NH₂ were produced and characterized successfully. Both films showed linear increase in UV-Vis and homogeneous morphology in micrometer scale (micro-Raman). The FEG-SEM images showed the presence of some aggregates nanosized and RRS and fluorescence spectra were obtained besides the SERS and SERRS spectra and both showed evidence of molecular organization. The molecular organization for both PTCOs PVD films was determined via FTIR, and the molecules are found to be oriented with the macrocycle parallel with the substrate surface, in the case of PTCO-COOH, and the molecules of PTCO-NH₂ with the macrocycle inclined relative to the substrate with an angle close to 45°.

Iron phthalocyanine evaporated films

The FePc evaporated films were produced and characterized. The films showed linear growth analyzed by UV-Vis. RRs and SERRS spectra were obtained and an amplification of 100 times was estimated. The morphology was analyzed in micro (micro-Raman) and nano (FEG-SEM) scales and homogeneous surfaces were observed. The molecular organization of FePc molecules in PVD film was determined by FTIR, and the macrocycle was found to be orientated with an inclination of between 45 and 90° to the substrate.

Metal-organic semiconductor nanostructures for SERS

The fabrication of metal-organic semiconductor nanostructured films in the form of co-PVD is described. UV-Vis analysis and Raman spectroscopy confirmed the presence of both materials, organic and metal in the nanostructures. These nanostructures of AgNPs with

organic materials, PTCDs and FePc had its morphology characterized at micrometer and nanometer scales. Homogeneous surfaces were found for all films in both scales analyzed. The AgNPs could be visualized through the FEG-SEM images and a homogeneous distribution was found. The analysis showed a large amplification SERRS, coming to 10^4 to FePc, and 10^3 to PTCO-COOH and 10^2 to PTCO-NH₂. The SERRS signal intensity was highly reproducible along the co-PVD films.

PVD and co-PVD films of perylene and phthalocyanine as dopamine sensors via impedance spectroscopy

The PVD and co-PVD films were applied as signal transducers elements for sensors to detect dopamine via impedance spectroscopy. The lowest concentration studied here, 1×10^{-7} M, could be detected by the sensor units via capacitance measurements. The PCA analysis showed that the sensor array is able to distinguish satisfactorily all different concentrations of dopamine one another (1×10^{-7} M, 5×10^{-7} M 1×10^{-6} M) as the lowest concentration measurement of ultrapure water.

Iron phthalocyanine in non-aqueous medium forming LbL films: growth mechanism, molecular architecture and applications

LbL films of FePc grown in chloroform with PAH polyelectrolyte in water in the form of bilayers and adding AgNPs to form trilayer were obtained and characterized. The growth of the films was monitored with UV-Vis and a linear increase was observed in both cases, of bilayer and trilayer with AgNPs for both materials, FePc and AgNPs. The RS, RRS, SERS and SERRS spectra were obtained and amplifications from 10^4 to 10^2 for SERS and SERRS,

respectively were estimated. Moreover, by Raman analyzes the mechanism of film growth can be confirmed through specific interactions between the NH₂ groups of PAH and Fe central metal of FePc. Morphological analyzes in macro, micro and nano scales were performed. At macro scales (digital camera image) films have uniform surface, but in micro and nano scales a surface with aggregates was observed. The molecular organization of the PAH/FePc film was determined, and an orientation with the macrocycle parallel to the substrate (lying) was found. The electrocatalytic activity of the films was tested for the detection of dopamine via cyclic voltammetry. Detection limits of the order of μM was obtained.

Catechol detection using mixed Langmuir-Blodgett films with phospholipid and phthalocyanines and voltammetric sensor

Langmuir and LB films of mixed phospholipid DMPA and phthalocyanines (FePc and LuPc₂) were fabricated and characterized. Π -A isotherms showed that there is no strong interaction between the materials (FePc and DMPA or LuPc₂ and DMPA). The isotherms have also shown a possible structural orientation in Langmuir films, where DMPA is found to be perpendicular to the aqueous subphase and both MPCs were found to be with the macrocycle forming an angle of 85° with the aqueous subphase. LB films were then obtained by transferring the Langmuir films to solid substrate. The growth of both films was linear. The UV-Vis of the films and solutions confirmed that there is no interaction between the materials in the films. FTIR analysis confirmed the molecular organization to the FePc+DMPA film and showed that LuPc₂ has no preferred orientation in the LB film. The mixed LB films were applied as catechol sensors via cyclic voltammetry. They showed electrocatalytic activity and detection limits of the order of 10^{-7}M .

Referências

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

-
- (27) Bohrer, F. I.; Colesniuc, C. N.; Park, J.; Ruidiaz, M. E.; Schuller, I. K.; Kummel, A. C.; Trogler, W.C. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 478.
- (28) De Saja, J. A.; Rodriguez-Mendez, M. L. *Advances in Colloid and Interface Science* **2005**, *116*, 1.
- (29) Horowitz, G.; Kouki, F.; Spearman, P.; Fichou, D.; Nogues, C.; Pan, X.; Garnier, F. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 242.
- (30) Schlettwein, D.; Back, A.; Scilling, B.; Fritz, T.; Armstrong, N.R. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 601.
- (31) Irvi, J.; Burshtein, Z.; Miron, E.; Resfeld, R.; Eyal, M. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **1990**, *26*, 1516.
- (32) Lohmannsroben, H.G.; Langhals, V *Appl. Phys.* **1989**, *48*, 449.
- (33) Duff, J.; Hor, A.M.; Melnyk, A.R.; Teney, D. *SPIE Hard Copy and Printing Materials, Media and Process* **1990**, *184*, 1253.
- (34) Forrest, S.R. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1793.
- (35) Constantino, C.J.L.; Aroca, R.F. *J. Raman Spectroscopy* **2000**, *31*, 887.
- (36) Del Cano, T.; De Saja, J.A.; Aroca, R.F. *Chemical Physics Letters* **2003**, *377*, 347.
- (37) De Boni, L.; Constantino, C.J.L.; Misoguti, L.; Aroca, R.F.; Zilio, S.C.; Mendonca, C.R. *Chemical Physics Letters* **2003**, *371*, 744.
- (38) Oliveira, S.L.; Corrêa, D.S.; Misoguti, L.; Constantino, C.J.L.; Aroca, R.F.; Zilio, S.C.; Mendonça, C.R. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 1890.
- (39) Constantino, C.J.L.; Lemma, T.; Antunes, P.A.; Aroca, R. *Analytical Chemistry* **2001**, *73*, 3674.
- (40) Tolaieb, B.; Constantino, C.J.L.; Aroca R.F. *Analyst* **2004**, *129*, 337.
- (41) Constantino, C.J.L.; Antunes, P.A.; Venancio, V.; Consolin, N.; Fonseca, F.J.; Mattoso, L.H.C.; Aroca, R.F.; Oliveira Jr., O.N.; Riul Jr., A. *Sens. Lett.* **2004**, *2*, 95.
- (42) Antunes, P.A.; Santana, C.M.; Aroca, R.F.; Oliveira Jr, O.N.; Constantino, C.J.L.; Riul Jr, A. *Synthetic Metals* **2005**, *148*, 21.
- (43) da Silva, B.A.; Antunes, P.A.; Pasquini, D.; Curvelo, A.A.S.; Aroca, R.F.; Riul Jr., A.; Constantino, C.J.L. *J. Nanosc. Nanotechnology* **2007**, *7*, 510.
- (44) Ferreira, M.; Constantino, C.J.L.; Olivati, C.A.; Balogh, D.T.; Aroca, R.F.; Faria, R.M.; Oliveira, O.N. *Polymer* **2005**, *46*, 5140.
- (45) Che, Y.; Yang, X.M.; Zang, V *Chem. Commun.* **2008**, *12*, 1413.
- (46) Nishimura, Y.; Takemura, T.; Arai, S. *Arkivoc* **2007**, 259.
- (47) Mattox, D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Elsevier, Oxford, **2010**.
- (48) Hari Singh Nalwa, *Handbook of thin film materials: Deposition and processing of thin films*, Volume 5, 2002, Academic Press
- (49) Petty, M.C. *Langmuir-Blodgett Films – an Introduction*, Cambridge University Press, Cambridge, **1996**.
- (50) Kumar, C.S.S.R. *Nanostructured Thin Films and Surfaces*, Wiley-VCH, Germany, **2010**
- (51) Ariga, K.; Hill, J. P.; Ji, Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2319.
- (52) Faraday, M. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, *147*, 145.
- (53) Hamburger, L.; Reinders, W. *KNAW, Proceedings*, 20 II, **1918**, 1135.
- (54) L. Hamburger, L.; Reinders, W. *KNAW, Proceedings*, 19 II, **1917**, 958.

-
- (55) Karasek, F. W.; Decius, J. C. *Journal of the Chemical Society*, **1952**, 74, 4716.
- (56) Uyeda, N.; Ashida, M.; Suito, E. *J. Appl. Phys.* **1965**, 36, 1453.
- (57) Baker, M. A. *Thin Solid Films* **1971**, 8, R13.
- (58) Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, V.; Deloffre, F.; Servet, B.; Ries, S.; Alnot, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8716.
- (59) Klauk, H.; Gundlach, D.J.; Nichols, J.A.; Jackson, T.N., *IEEE Transactions on Electron Devices*, **1999**, 46, 1258.
- (60) Volpati, D.; Machado, A.D.; Olivati, C.A.; Alves, N.; Curvelo, A.A.S.; Pasquini, D.; Constantino, C.J.L. *Biomacromolecules* **2011**, 12, 3223.
- (61) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.
- (62) webofscience acessado em 28 de novembro de 2011.
- (63) Aroca, R.; Del Caño, T.; De Saja, J.A. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 38.
- (64) Alessio, P.; de Saja Saez, J. A.; Aroca, R.F.; Constantino, C.J.L. *Applied Spectroscopy* **2011**, 65, 152.
- (65) Zanfolim, A. A. *Fabricação e Caracterização Estrutural de Filmes Evaporados de Ftalocianinas*. **2009**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) FCT-UNESP.
- (66) Iler, R. K. *Journal of Colloid and Interface Science* **1966**, 21, 569.
- (67) Netzer, L.; Sagiv, J. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, 674.
- (68) Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J. *Thin Solid Films* **1992**, 210/211, 831.
- (69) Ferreira, M.; Cheung, J. H.; Rubner, M. F. *Thin Solid Films* **1994**, 244, 806.
- (70) Cheung, J. H.; Fou, A. F.; Rubner, M. F. *Thin Solid Films* **1994**, 244, 985.
- (71) Zhang, L.; Shen, Y. H.; Xie, A. J.; Li, S. K.; Li, Y. M. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 1884.
- (72) Paterno, L. G.; Soler, M. A. G.; Fonseca, F. J.; Sinnecker, J. P.; Sinnecker, E. H. C. P.; Lima, E. C. D.; Novak, M. A.; Morais, P. C. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 5087.
- (73) Kurniawan, F.; Tsakova, V.; Mirsky, V.M. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, 9, 2407.
- (74) Aoki, P. H. B.; Volpati, D.; Riul Jr., A.; Caetano, W.; Constantino, C.J.L. *Langmuir* **2009**, 25, 2331.
- (75) Moraes, M. L.; Baptista, M. S.; Itri, R.; Zucolotto, V.; Oliveira Jr., O. N. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **2008**, 28, 467.
- (76) Li, X. Y.; Fan, P. W.; Tuo, X. L.; He, Y. N.; Wang, X. G. *Thin Solid Films* **2009**, 517, 2055.
- (77) Zhang, G. C.; Liu, M. H. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 1471.
- (78) Siqueira, J. R.; Abouzar, M. H.; Backer, M.; Zucolotto, V.; Poghossian, A.; Oliveira Jr., O. N.; Schoning, M. J. *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science* **2009**, 206, 462.
- (79) Kozlovskaya, V.; Kharlampieva, E.; Jones, K.; Lin, Z.; Tsukruk, V.V. *Langmuir* **2010**, 26, 7138.
- (80) Zhuk, A.; Pavlukhina, S.; Sukhishvili, S.A. *Langmuir* **2009**, 25, 14025.
- (81) Michel, M.; Taylor, A.; Sekol, R.; Podsiadlo, P.; Ho, P.; Kotov, N.; Thompson, L. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3859.
- (82) Kato, S. Pac, C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19932.

-
- (83) Mwaura, J. K.; Pinto, M.R.; Witker, D.; Ananthkrishnan, N.; Schanze, K.S.; Reynolds, J.R. *Langmuir* **2005**, 21, 10119.
- (84) Santos, A.C.; Zucolotto, V.; Constantino, C.J.L.; Cunha, H.N.; dos Santos, J.R.; Eiras, C. *Journal Of Solid State Electrochemistry* **2010**, 11, 1505.
- (85) Ammam, M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Fransaer, J. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, 142, 347.
- (86) Alessio, P.; Rodríguez-Méndez, M.L.; De Saja Saez, J.A.; Constantino, C.J.L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 3972.
- (87) Zucolotto, V.; Pinto, A.P.A.; Tumolo, T.; Moraes, M.L.; Baptista, M.S.; Riul Jr, A.; Araujo, A.P.U.; Oliveira Jr., O.N. *Biosensors and Bioelectronics* **2006**, 21, 1320.
- (88) Guo, M.; Chen, J.; Li, J.; Nie, L.; Yao, S. *Electroanalysis* **2004**, 16, 1992.
- (89) Komathi, S.; Gopalan, A.I.; Lee, K.P. *Biosensors and Bioelectronics* **2009**, 24, 3131.
- (90) Lakard, B.; Magnin, D.; Deschaume, O.; Vanlancker, G.; Glinel, K.; Demoustier-Champagne, S.; Nysten, B.; Jonas, A.M.; Bertrand, P.; Yunus, S. *Biosensors and Bioelectronics* **2011**, 26, 4139.
- (91) Perinoto, A.C.; Maki, R.M.; Colhone, M.C.; Santos, F.R.; Migliaccio, V.; Daghanastanli, K.R.P.; Stabeli R.; Ciancaglini, P.; Paulovich, F.; Oliveira, M.C.F.; Oliveira JR, O.N.; Zucolotto, V. *Analytical Chemistry* **2010**, 82, 9763.
- (92) He, C.Y.; Duan, W.B.; Shi, G.; Wu, Y.Q.; Ouyang, Q.Y.; Song, Y.L. *Applied Surface Science* **2009**, 255, 4696-4701.
- (93) Volpati, D.; Alessio, P.; Zanfolim, A.A.; Storti, F.C.; Job, A.E.; Ferreira, M.; Riul Jr., A.; Oliveira Jr., O.N.; Constantino, C.J.L. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 15275.
- (94) Alencar, W. S.; Crespilho, F. N.; Santos, M. R. M. C.; Zucolotto, V.; Oliveira Jr., O. N.; Silva, W. C. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 12817.
- (95) Siqueira, J. R.; Crespilho, F. N.; Zucolotto, V.; Oliveira Jr., O. N. *Electrochemistry Communications* **2007**, 9, 2676.
- (96) Jin, Y. N.; Xu L.; Zhu L. D.; An W. J.; Gao G. G.; *Thin Solid Films* **2007**, 515, 5490.
- (97) Doherty, W. J.; Friedlein, R.; Salaneck, W. R. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 2724.
- (98) He, C. Y.; Wu, Y. Q.; Shi, G.; Jiang, L., Duan, W.; Song, Y.; Chang, Q. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2007**, 11, 496.
- (99) Yang, Y.; Xu, L.; Xu, B.; Du, X.; Guo, W. *Materials Letter* **2009**, 63, 608.
- (100) Pockels, A., *Nature* **1891**, 43, 437.
- 101) Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1848.
- (102) Blodgett, K. *Journal of the American Chemical Society* **1934**, 56, 495.
- (103) Blodgett, K. *Journal of American Chemistry Society* **1935**, 57, 1007
- (104) Bauman, D.; Hertmanowski, R.; Stefańska, K.; Stolarski, R. *Dyes and Pigments* **2011**, 91, 474.
- (105) Gaffo, L.; Constantino, C.J.L.; Moreira, W.C.; Aroca, R.F.; Oliveira Jr, O.N. *Spectrochim. Acta, Part A* **2004**, 60, 321
- (106) Alessio, P.; Ferreira, D.M.; Job, A.E.; Aroca, R.F.; Riul Jr., A.; Constantino, C.J.L.; González, E.R.P. *Langmuir* **2008**, 24, 4729.
- (107) Montanha, E.A.; Caseli, L.; Kaczmarek, O.; Liebscher, J.; Huster, D.; Oliveira Jr., O.N. *Biophysical Chemistry* **2011**, 153, 154.

-
- (108) Parvin, S.; Matsui, J.; Sato, E.; Miyashita, T. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 313, 128.
- (109) Bhattacharjee, D.; Hussain, S.A.; Chakraborty, S.; Schoonheydt, R.A. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2010**, 77, 232.
- (110) Ceridório, L.F.; Balogh, D.T.; Caseli, L.; Cardoso, M.R.; Vitala, T.; Mendonça, C.R.; Oliveira Jr., O.N. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 346, 87.
- (111) Ariga, K.; Hill, J.P.; Lee, M.V.; Vinu, A.; Charvet, R.; Acharya, S. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, 014109.
- (112) Ariga, K.; Hill, J.P.; Ji, Q.M. *Phys. Chem. Chem. Phys* **2007**, 9, 2319.
- (113) Mitzi, D.B. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3283.
- (114) Kniprath, R.; McLeskey, J.T.; Rabe, J.P.; Kirstein, S. *J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 124313.
- (115) Kovacs, G.J.; Loutfy, R.O.; Vincett, P.S.; Jennings, C.; Aroca, R. *Langmuir* **1986**, 2, 689.
- (116) Mendonça, C.R.; Dhanabalan, A.; Balogh, D.T.; Misoguti, L.; dos Santos Jr., D.S.; Pereira-da-Silva, M.A.; Giacometti, J.A.; Zilio, S.C.; Oliveira Jr., O.N. *Macromolecules* **1999**, 32, 1493.
- (117) Olivati, C.A.; Ferreira, M.; Carvalho, A.J.F.; Balogh, D.T.; Oliveira Jr., O.N.; Seggern, H.; Faria, R.M. *Chemical Physics Letters* **2005**, 408, 31.
- (118) Moskovits, M. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 783.
- (119) Aroca, R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons: Toronto, **2006**.
- (120) Kneipp, K.; Moskovitz, M.; Kneipp, H. *Surface-enhanced Raman Scattering: Physics and Applications*; Springer-Verlag: Duesseldorf, **2006**.
- (121) Fleischmann, M.; Hendra, P.J.; McQuillan, A.J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 3, 80.
- (122) Fleischmann, M.; Hendra, P.J.; McQuillan, A.J. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26, 163-166.
- (123) Jeanmaire, D.L.; Van Duyne, R.P. *Electroanal. Chem.* **1977**, 84, 1.
- (124) Albrecht, M.G., Creighton, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5215-5217.
- (125) Van Duyne, R.P. *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*; New York; C.B. Moore (Ed.); 1979.
- (126) Chang, R.K.; Furtak, T.E. (Eds), *Surface-enhanced Raman Scattering*; New York; Plenum Press; 1982.
- (127) Vo-Dinh, T. *Trends in Analytical Chemistry* **1998**, 17, 557.
- (128) Otto, A. *J. of Raman Spectroscopy* **1991**, 22, 743.
- (129) Otto, A. *Surf. Sci.* **1980**, 57, 309.
- (130) Alessio, P.; Constantino, C.J.L.; Aroca, R.F.; Oliveira Jr., O.N. *J. Chil. Chem. Soc.* **2010**, 55, 469.
- (131) Nie, S.; Emory, S.R. *Science* **1997**, 275, 1102.
- (132) Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R.R.; Feld, M.S. *Physical Review Letters* **1997**, 78, 1667.
- (133) Kneipp, K.; Kneipp, H.; Manoharan, R.; Hanlon, E.B.; Itzkan, I.; Dasari, R.R.; Feld, M.S. *Applied Spectroscopy* **1998**, 52, 1493.
- (134) Michaels, A.M.; Normal, M.; Brus, L.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9932.
- (135) Corni, S.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 1156.

-
- (136) Kudelski, A.; Pettinger, B. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 383, 76.
- (137) Etchegoin, P.; Cohen, L.F.; Hartigan, H.; Brown, R.J.C.; Milton, M.J.T.; Gallop, J.C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 383, 577.
- (138) Shin, K.S. *J. Raman Spectroscopy* **2008**, 39, 468.
- (139) Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L.T.; Itzkan, I. *Physical Review Letters* **1997**, 78, 1667-1670.
- (140) Aroca, R.F.; Constantino, C.J.L. *Langmuir* **2000**, 16, 5425.
- (141) Lee, S. J.; Morrill, A. R.; Moskovits, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2200.
- (142) Wang, Y.L.; Chen, H.J.; Wang, E.K. *Nanotechnology* **2008**, 19, 105604.
- (143) Aroca, R.F.; Goulet, P.J.G.; dos Santos Jr., D.S.; Alvarez-Puebla, R.A.; Oliveira Jr., O.N. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 378.
- (144) Yliniemi, K.; Vahvaselka, M.; Ingelgem, Y.V.; Baert, K.; Wilson, B.P.; Terry, H.; Kontturi, K. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 199.
- (145) Yang, M.X.; Chen, T.; Lau, W.S.; Wang, Y.; Tang, Q.H.; Yang, Y.H.; Chen, H.Y. *Small* **2009**, 5, 198.
- (146) Ko H.; Tsukruk V.V. *Small* **2008**, 4, 1980.
- (147) Ko, H.; Singamaneni, S.; Tsukruk, V.V. *Small* **2008**, 4, 1576-1599.
- (148) H.T. Nagle, S.S. Schiffman, R. Gutierrez-Osuna, *IEEE Spectrum* **1998**, 35, 22.
- (149) Toko, K. *Measurement Science and Technology* **1998**, 9, 1919.
- (150) Otto, M.; Thomas, J.D.R. *Anal. Chem.*, **1985**, 57, 2647.
- (151) Riul Jr., A.; dos Santos Jr., D.S.; Wohnrath, K.; di Tommazo, R.; Carvalho, A.A.C.P.L.F.; Fonseca, F.J.; Oliveira Jr., O.N.; Taylor, D.M.; Mattoso, L.H.C. *Langmuir* **2002**, 18, 239
- (152) Riul, Jr., A.; Soto, A.M.G.; Mello, S.V.; Bone, S.; Taylor, D.M.; Mattoso, L.H.C. *Synthetic Metals* **2003**, 132, 109.
- (153) Riul Jr., A.; Malmegrim, R.R.; Fonseca, F.J.; Mattoso, L.H.C. *Artif. Organs* **2003**, 27, 469.
- (154) Riul Jr., A.; Malmegrim, R.R.; Fonseca, F.J.; Mattoso, L.H.C. *Biosens. Bioelectron.* **2003**, 18, 1365.
- (155) Borato, C.E.; Riul Jr., A.; Ferreira, M.; Oliveira Jr., O.N.; Mattoso, L.H.C. *Instrum. Sci. Technol.* **2004**, 32, 21.
- (156) Ferreira, M.; Constantino, C.J.L.; Riul Jr., A.; Wohnrath, K.; Aroca, R.F.; Giacometti, J.A.; Oliveira Jr., O.N.; Mattoso, L.H.C. *Polymer* **2003**, 44, 4205.
- (157) Taylor, D.M.; MacDonald, A.G. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1987**, 20, 1277.
- (158) Riul Jr., A.; De Sousa, H.C.; Malmegrim, R.R.; Dos Santos Jr., D.S.; Carvalho, A.C.P.L.F.; Fonseca, F.J.; Oliveira Jr., O.N.; Mattoso, L.H.C. *Sens. Actuators B* **2004**, 98, 77.
- (159) Dos Santos Jr., D.S.; Riul Jr., A.; Malmegrim, R.R.; Fonseca, F.J.; Oliveira Jr., O.N.; Mattoso, L.H.C. *Macromol. Biosci.* **2003**, 3, 591.
- (160) Ferreira, M.; Riul Jr., A.; Wohnrath, K.; Fonseca, F.J.; Oliveira Jr., O.N.; Mattoso, L.H.C. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 953.
- (161) Aoki, P.H.B.; Caetano, W.; Volpati, D.; Riul Jr., A.; Constantino, C.J.L. *J. Nanosc. Nanotechnology* **2008**, 8, 1.

-
- (162) Zucolotto, V.; Daghananli, K.R.P.; Hayasaka, C.O.; Riul Jr., A.; Ciancaglini, P.; Oliveira Jr., O.N. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 2163.
- (163) Lee, P. C.; Meisel, D. *Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86, 3391-3395.
- (164) Liu, Y.; Shikehara, K.; Yamada, A. *Thin Solid Films* **1989**, 179, 303.
- (165) Linaje, M.; Quintanilla, M.C.; Gonzalez, A.; Del Valle, J.L.; Alcaide, G.; Rodríguez-Méndez, M.L. *Analyst* **2000**, 125, 341.
- (166) Volpati, D.; Job, A.E.; Aroca, R.F.; Constantino, C.J.L. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 3894.
- (167) Mercadante, R.; Trsic, M.; Duff, J.; Aroca, R. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1997**, 394, 215.
- (168) Ramamurthy, V. *Photochemistry in Organized and Constrained Media*; VCH Publishers: New York, **1991**; Capítulo 15.
- (169) Johnson E.; Aroca, R. *Langmuir* **1995**, 11, 1693.
- (170) Lemma T.; Aroca, R.F. *J. Raman Spectroscopy* **2002**, 33, 197.
- (171) Ferraro, J.R.; Nakamoto, K. *Introductory Raman spectroscopy*, Academic press, San Diego, **2003**
- (172) Rodríguez-Llorente, S.; Aroca, R.; Duff, J.; *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2175.
- (173). Antunes, P.A.; Constantino, C.J.L.; Aroca, R. F. *Langmuir* **2001**, 17, 2958.
- (174) Debe, M. K.; *Prog. Surf. Sci.* **1987**, 24, 1.
- (175) Antunes, P.A.; Constantino, C.J.L.; Aroca, R.; Duff, J. *Appl. Spectrosc.* **2001**, 55, 1341.
- (176) Kam, A.; Aroca, R.; Duff, J.; Tripp, C.P. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 172.
- (177) Battisti, D.; Aroca, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1201
- (178) Zanfolim, A. A.; Volpati, D.; Olivati, C. A.; Job, A. E.; Constantino, C. J. L.,. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 12290.
- (179) Ballirano, P.; Caminiti, R.; Ercolani, C.; Maras, A.; Orru, M. A., *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 12798.
- (180) Casey W. Miller, A. Sharoni, G. Liu, C. N. Colesniuc, B. Fruhberger, Ivan K. Schuller, *Physical Review B* **2005**, 72, 104113.
- (181) Tunhoo, B.; Nukeaw, J. *Materials Research Innovations* **2009**, 13, 145.
- (182) Corio, P.; Rubim, J. C.; Aroca, R. *Langmuir* **1998**, 14, 4162.
- (183) Liu, Z.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Jiang, J. *Spectrochim. Acta, Part A* **2007**, 67, 1232.
- (184) Decius, J. C.; Hexter, R. M.; *Molecular Vibrations in Crystals*, McGraw-Hill: New York, **1977**.
- (185). Greenler, R. G.; *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 310.
- (186) Born, M.; Wolf, E.; *Principles of Optics*, Pergamon Press: Oxford, **1975**.
- (187) Aroca R. ;Thedchanamoorthy, A. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 69.
- (188) Rubim, J.C.; Aroca, R.F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 5412.
- (189) Sumimoto, M.; Kawashima, Y.; Hori, K.; Fujimoto, H.; *Dalton Trans.* **2009**, 29, 5737.
- (190) Adachi, M.; Murata, Y.; Nakamura, S. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 14240.
- (191) Le Ru, E.C.; Blackie, E.; Meyer, M.; Etchegoin, P. G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 13794.

- (192) Moraes, M.L.; Souza, N.C.; Hayasaka, C.O.; Ferreira, M.; Rodrigues Filho, U.P.; Riul Jr, A.; Zucolotto, V.; Oliveira Jr., O.N. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems* **2009**, 29, 442.
- (193) Zucolotto, V.; Daghestanli, K.R.P.; Hayasaka, C.O.; Riul Jr., A.; Ciancaglini, P.; Oliveira Jr., O.N. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 989.
- (194) Pedro H. B. Aoki, Priscila Alessio, Antonio Riul, Jr., J. A. De Saja Saez, Carlos J. L. Constantino, *Anal. Chem.* 2010, 82, 3537–3546.
- (195) Marli L. Moraes, Rafael M. Maki, Fernando V. Paulovich, Ubirajara P. Rodrigues Filho, Maria Cristina F. de Oliveira, Antonio Riul, Jr., Nara C. de Souza, Marystela Ferreira, Henrique L. Gomes and Osvaldo N. Oliveira, Jr., *Anal. Chem.*, 2010, 82 (8), pp 3239–3246
- (196) Ying Yue, Guangzhi Hu, Mingbo Zheng, Yong Guo, Jieming Cao, Shijun Shao, *Carbon*, Volume 50, Issue 1, January 2012, Pages 107-114
- (197) Prasad, B.B.; Kumar, D.; Madhuri, R.; Tiwari, M.P. *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 7202.
- (198) Goulet, P.J.G.; dos Santos, D.S.; Alvarez-Puebla, R.A.; Oliveira Jr., O.N.; Aroca, R.F. *Langmuir* **2005**, 21, 5576.
- (199) Camp, P.J.; Jones, A.C.; Neely, R.K.; Speirs, N.M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 10725.
- (200) Bertonecello, P.; Peruffo, M. *Colloids Surf. A* **2008**, 321, 106.
- (201) Fuqua, P.D.; Dunn, b. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, 11, 241.
- (202) Vlaskin, V.I.; Dimitriev, O.P.; Kazantseva, Z.I.; Nabok, A.V. *Thin Solid Films* **1996**, 286, 40.
- (203) Chaves, J.A.P.; Araujo, M.F.A.; Varela Jr., J. J.G.; Tanaka, A.A. *Ecletica Quim.* **2003**, 28, 9.
- (204) Miller, J.C.; Miller, J.N. *Estadística para Química Analítica*, Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, Delaware, **1993**.
- (205) Zampa, M.F.; de Brito, A.C.F.; Kitagawa, I.L.; Constantino, C.J.L.; Oliveira Jr., O.N.; da Cunha, H.N.; Zucolotto, V.; dos Santos Jr., J.R.; Eiras, C. *Biomacromolecules* **2007**, 8, 3408.
- (206) Pavinatto, F.J.; Caseli, L.; Pavinatto, A.; Dos Santos Jr, D. S.; Nobre, T. M.; Zaniquelli, M.E.D.; Silva, H. S.; Miranda, P.B.; Oliveira Jr, O.N. *Langmuir* **2007**, 23, 7666.
- (207) Caseli, L.; Pavinatto, F.J.; Nobre, T.M.; Zaniquelli, M.E.D.; Viitala, T.; Oliveira Jr, O. N. *Langmuir* **2008**, 24, 4150.
- (208) Ahuja, R. C. Caruso, P. L.; Mobius, D.; Wildburg, G.; Ringsdorf, V; Philp, V; Preece, J. A.; Stoddart, J. F. *Langmuir* **1993**, 9, 1534.
- (209) Giner-Casares, J.J.; Camacho, L.; Martin-Romero, M.T.; Cascales, J.J.L. *Langmuir*, **2008**, 24, 1823.
- (210) Ogawa, K.; Yonehara, H.; Pac, C. *Langmuir*, **1994**, 10, 2068.
- (211) Boguta, A.; Wrobel, D.; Bartczak, A.; Swietlik, R.; Stachowiak, Z.; Ion, R. M. *Mater. Sci. Eng., B* **2004**, 113, 99.
- (212) Clavijo, R.E.; Battisti, D.; Aroca, R.; Kovacs, G. J.; Jennings, C.A. *Langmuir*, **1992**, 8, 113.
- (213) Maitrot, M.; Guillaud, G.; Boudjema, B.; Andre, J. J.; Strzelecka, H.; Simon, J.; Even, R. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 133, 59.
- (214) Souto, J.; Tomilova, L.; Aroca, R.; DeSaja, J.A. *Langmuir* **1992**, 8, 942.
- (215) Petty, M.; Lovett, D. R.; O'Connor, J. M.; Silver, J. *Thin Solid Films* **1989**, 179, 387.
- (216) Del Cano, T.; Aroca, R.; De Saja, J. A.; Rodriguez-Mendez, M. L. *Langmuir* **2003**, 19, 3747.
- (217) Rodriguez-Mendez, M. L.; Gorbunova, Y.; De Saja, J. A. *Langmuir* **2002**, 18, 9560.

-
- (218) Casal, H. L.; Mantsch, H. H. *Biochim. Biophys. Acta* **1984**, 779, 381.
- (219) Lozano, P.; Fernandez, A. J.; Ruiz, J. J.; Camacho, L.; Martin, M. T.; Munoz, E. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 6507.
- (220) Gorbunova, Y.; Rodriguez-Mendez, M. L.; Souto, J.; Tomilova, L.; De Saja, J. A. *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1443.
- (221) Aroca, R.; Clavijo, R. E.; Jennings, C. A.; Kovacs, G. J.; Duff, J. M.; Loutfy, R. O. *Spectrochim. Acta, Part A* **1989**, 45, 957.
- (222) Rodriguez-Mendez, M. L.; Aroca, R.; De Saja, J. A. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 933.
- (223) Arrieta, A.; Rodriguez-Mendez, M. L.; De Saja, J. A. *Sens. Actuators B* **2003**, 95, 357.
- (224) Portaccio, M.; Di Tuoro, D.; Arduini, F.; Lepore, M.; Mita, D. G.; Diano, N.; Mita, L.; Moscone, D. *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, 25, 2003.
- (225) Chen, C.; Sun, C.; Gao, Y. *Electrochim. Acta*, **2009**, 54, 2575.
- (226) Sotomayor, M. P. T.; Tanaka, A. A.; Kubota, L. T. *Anal. Chim. Acta* **2002**, 455, 215.