

Preparo e caracterização de filmes automontados da ftalocianina de cobre sulfonada**Preparation and characterization of Layer-by-Layer films of sulfonated copper phthalocyanine**

DOI:10.34117/bjdv6n9-649

Recebimento dos originais: 08/08/2020

Aceitação para publicação: 28/09/2020

Jaqueline Portes Pagnoncelli

Graduanda em Química, Bacharelado, pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Instituição: Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Endereço: Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Colegiado de Química, Rua da Faculdade, 645, Jardim La Salle, Toledo - PR, Brasil, CEP: 85903-000

E-mail: jaque_line2305@hotmail.com**Juliana Cristina Kreutz**

Mestre em Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Instituição: Colégio Uniguaçu

Endereço: Rua Valentim Celeste Palavro, 1501, São Miguel do Iguaçu – PR, Brasil, CEP: 85877-000

E-mail: juli_cristinakreutz@hotmail.com**Adonilson dos Reis Freitas**

Doutor em Ciências pela Universidade Estadual de Maringá

Instituição: Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Endereço: Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Colegiado de Química, Rua da Faculdade, 645, Jardim La Salle, Toledo - PR, Brasil, CEP: 85903-000

E-mail: adonilsonfreitas@yahoo.com.br**Luciana Gaffo**

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo,

Campus de São Carlos

Instituição: Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Endereço: Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Colegiado de Química, Rua da Faculdade, 645, Jardim La Salle, Toledo - PR, Brasil, CEP: 85903-000

E-mail: lugaffo@yahoo.com.br

RESUMO

Neste trabalho foram preparados filmes em diferentes substratos, utilizando a técnica de automontagem (*Layer-by-Layer*), de uma ftalocianina de cobre sulfonada e quitosana. Os filmes formados foram tratados termicamente e, tanto a solução da ftalocianina quanto os filmes, foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível. Não foram observadas alterações nos filmes devido aos diferentes substratos utilizados. Poucas alterações foram observadas após o tratamento térmico, podendo ter ocorrido perda de material dos filmes com o aquecimento.

Palavras-chave: Ftalocianina Sulfonada, Filmes Automontados, Caracterização.

ABSTRACT

In this work, films were prepared on different substrates, using the Layer-by-Layer technique, of a sulfonated copper phthalocyanine and chitosan. The formed films were heat treated and, both the phthalocyanine solution and the films, were characterized by absorption spectroscopy in the ultraviolet-visible region. No changes were observed in the films due to the different substrates used. Few changes were observed after the heat treatment, and material loss from the films may have occurred with heating.

Keywords: Sulphonated Phthalocyanine, Layer-by-Layer Films, Characterization.

1 INTRODUÇÃO

A ftalocianina foi acidentalmente descoberta em 1907, quando uma solução de 2-cianobenzamida foi aquecida, fornecendo um composto escuro e insolúvel, ao qual não foi dada importância na época (Milgrom, 1998).

As ftalocianinas são uma classe de compostos de origem sintética, sendo seu o núcleo constituído por quatro unidades de isoindol ligadas através de nitrogênios em ponte. Esta é uma das únicas maneiras que as moléculas de isoindol podem ligar-se em um sistema altamente conjugado, apresentando propriedades eletrônicas únicas, assim como sua cor característica. Possuem características como estabilidade química e térmica, assim como uma grande eficiência na transferência eletrônica. Sua principal utilização, por um certo tempo após sua descoberta, foi apenas na indústria de tintas e pigmentos. Ainda hoje, muitas ftalocianinas e antraquinonas, que podem ser chamadas de corantes azo, são responsáveis por 66% de todos os corantes (Corrêa et al., 2019). No entanto, devido às diversas propriedades que as moléculas de ftalocianina apresentam, inúmeros estudos vêm sendo realizados para aplicação desses compostos no desenvolvimento de novos materiais com as mais diversas utilidades. Entre eles está o desenvolvimento de sensores químicos, a criação de dispositivos para emissão de luz, fotosensibilizadores para a terapia fotodinâmica usados no tratamento do câncer, entre outros (Sakamoto e Okumura, 2009). Portanto, devido a essas propriedades particulares, as ftalocianinas despertaram interesse em outras áreas, como na parte eletrônica, para fabricação de semicondutores, sistemas de armazenamento e cristais líquidos. Esses estudos sobre a aplicação desses compostos ocorrem principalmente quando há a substituição dos prótons do interior do macrociclo por um metal, formando as ftalocianinas metálicas, que também têm aplicação como catalisadores (Kim e Kwang, 2002).

No presente trabalho, a ftalocianina sulfonada de cobre (TSCuPc) foi utilizada na preparação de filmes pelo método *Layer-by-Layer* (LbL), sendo esses filmes caracterizados e tratados termicamente, para futuros estudos eletroquímicos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Foram usados balões de 25 e 250 mL, béqueres de 150 mL, chapa de aquecimento, placas de vidro e vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (FTO), termômetro, ácido acético, acetato de sódio, água destilada, hidróxido de amônio e quitosana.

2.2 MÉTODOS

a) Preparo das Soluções

Em um balão volumétrico de 25 mL foi preparada uma solução de acetato de sódio (4,10 g) em água destilada. Em outro balão volumétrico de 25 mL foi preparada uma solução de ácido acético (2,86 mL) em água destilada. Para preparar a solução tampão, pH 4,5, foram utilizados 10,75 mL da solução de acetato de sódio e 14,25 mL da solução de ácido acético. Esses volumes foram transferidos para um balão volumétrico de 250 mL, cujo volume foi preenchido com água destilada. Foi preparada uma solução de quitosana (1,0 mg/mL) usando como solvente a solução tampão pH 4,5. A solução da TSCuPc foi preparada em concentração 0,05 mg/mL, também usando a solução tampão.

b) Deposição e tratamento dos filmes

Os filmes foram depositados, utilizando o método LbL, em substratos de vidro e FTO. Os substratos foram imersos nas soluções, na seguinte seqüência: 2 minutos na solução de quitosana; 30 segundos na solução tampão; 2 minutos na solução de TSCuPc e, novamente, 30 segundos na solução tampão. Essa seqüência foi repetida por 30 vezes, até que fosse possível observar a coloração azul dos filmes nas placas. Os filmes foram então caracterizados e tratados termicamente a 250°C por 3 horas, usando forno mufla.

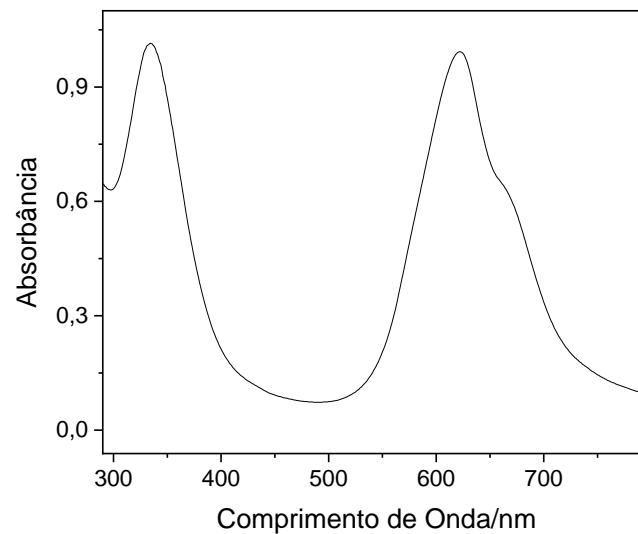
c) Equipamentos utilizados

Para caracterização da solução de ftalocianina e dos filmes depositados nas placas foram realizadas medidas de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu, UV-1800.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A solução da TSCuPc foi caracterizada por espectroscopia de absorção, sendo o espectro apresentado na Figura 1.

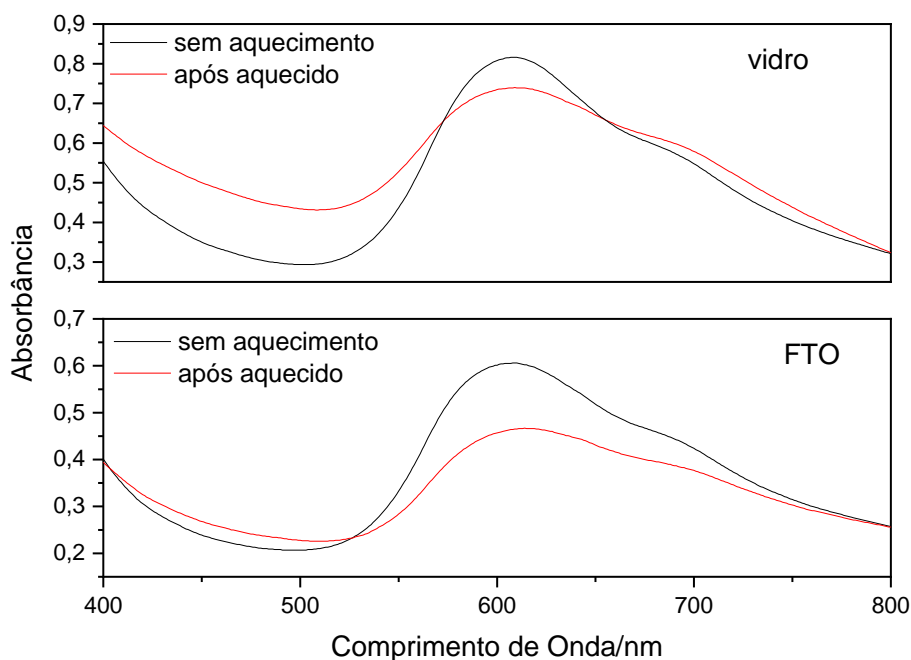
Figura 1: Espectro de absorção para a solução 0,05 mg/mL da TSCuPc, em tampão acetato de sódio/ácido acético, pH 4,5.



Este espectro apresenta as principais bandas de ftalocianinas, a banda B em 335 nm e banda Q em 623 nm, e com ombro em torno de 672 nm, que pode ser referente à forma dimérica (ombro com menor energia) (Moreira e Aroca, 1995). Segundo Lvov et al., 1999, transições eletrônicas próximas de 630 nm podem também ser interpretadas como função da formação de agregados, devido ao acoplamento extensivo do sistema de elétrons π dos anéis adjacentes.

Os espectros dos filmes depositados a partir das soluções de TSCuPc e quitosana, em substratos de FTO e vidro, antes e após aquecimento a 250°C, são apresentados na Figura 2. Comparando os espectros dos filmes em vidro e FTO, antes do aquecimento, observa-se em ambos os espectros, a presença da banda Q em torno de 605 nm, com ombro próximo a 690 nm. As bandas apresentam um alargamento em relação à solução, o que é esperado para o estado sólido (Ding et al., 1998). Observando os espectros é possível afirmar que não há influência do substrato na formação dos filmes, pelo menos, que possam ser observadas por essa técnica de caracterização. O filme aquecido em vidro apresentou banda Q em 609 nm, com ombro em torno de 696 nm e o filme em FTO, também após aquecimento, apresentou banda Q em 605 nm, com ombro em aproximadamente 690 nm. Ambos os espectros apresentaram diminuição na intensidade das bandas, o que pode estar relacionado à perda de material durante o aquecimento. Provavelmente, não houve mudança na organização das moléculas nos filmes, pois não foram observadas alterações nos espectros. Alguns trabalhos mostram que ocorrem alterações no ordenamento de moléculas em filmes de ftalocianinas, devido ao aquecimento, como observado em filmes da ftalocianina de zinco (Gaffo et al., 2010), da ftalocianina de vanádio fluorada (Basova et al., 2013) e polimorfismo para a ftalocianina livre (Heutz et al., 2000).

Figura 2: Espectros de absorção para filmes LbL da TSCuPc/quitosana, depositados sobre vidro e FTO, antes e após aquecimento.



Estudos eletroquímicos serão realizados para verificar se esse composto exibe resposta de oxidação/redução, e se o arranjo das moléculas pode ser alterado por essas medidas, como observado nos trabalhos de Gaffo et al. (2007) e Baréa et al. (2017).

4 CONCLUSÕES

Tanto a TSCuPc quanto à quitosana apresentaram boa solubilidade na solução tampão, sendo possível obter soluções homogêneas. Foi possível obter filmes pelo método *Layer-by-Layer*, onde as moléculas são depositadas por atração eletrostática. Os espectros da solução de ftalocianina e dos filmes apresentaram as bandas características dos compostos, o que confirma a deposição das moléculas. Não foram observadas alterações nos espectros dos filmes depositados em vidro e FTO, o que pode indicar arranjos semelhantes nesses diferentes substratos. Após o aquecimento dos filmes foi observada diminuição na intensidade das bandas, o que pode estar relacionado à perda de material nos filmes. Técnicas de caracterização, como raio X, poderão dar informações mais precisas sobre um possível rearranjo nas moléculas desses filmes.

AGRADECIMENTOS

Fundação Araucária, Capes e CNPq.

REFERÊNCIAS

BARÉA, P.; FREITAS, A. R.; FÁVARO, S. L.; GAFFO, L. (2017). Molecular orientation of cadmium hexadecafluorophthalocyanine films influenced by annealing and electrochemistry. *Thin Solid Films*, Vol. 631, pp.29–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.002>.

BASOVA, T. V.; KISELEV, V. G.; DUBKOV, I. S.; LATTEYER, F.; GROMILOV, S. A.; PEISERT, H.; CHASSÉ, T. (2013). Optical Spectroscopy and XRD Study of Molecular Orientation, Polymorphism, and Phase Transitions in Fluorinated Vanadyl Phthalocyanine Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, pp.7097–7106. <https://doi.org/10.1021/jp4016257>.

CORRÊA, P. S.; LIMA, S. G.; PASTUSIAK, C. F.; BOSCO, A. J. T.; ALHADEFF, E. M. (2019). Decolorization of a chromophore molecule with immobilized horseradish peroxidase. *Brazilian Journal of Development*, Vol. 5, pp.11540-11558. doi.org/10.34117/bjdv5n8-028.

DING, H.; WANG, S.; XI, S. (1999). Vibrational spectra and structure of zinc phthalocyanine. *Journal of Molecular Structure*, Vol. 475, pp.175-180. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(98\)00505-5](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)00505-5).

GAFFO, L.; RINALDI, A. W.; SANTOS, M. J. L.; GIROTTO, E. M. (2007). Electrochemically induced orientation of copper phthalocyanine thin films. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, Vol. 11, pp.618-622. <https://doi.org/10.1142/S1088424607000722>.

GAFFO, L.; CORDEIRO, M. R.; FREITAS, A. R.; MOREIRA, W. C.; GIROTTO, E. M.; ZUCOLOTTI, V. (2010). The effects of temperature on the molecular orientation of zinc phthalocyanine films. *Journal of Material Science*, Vol. 45, pp.1366–1370. doi 10.1007/s10853-009-4094-3.

HEUTZ, S.; BAYLISS, S. M.; MIDDLETON, R. L. (2000). Polymorphism in Phthalocyanine Thin Films: Mechanism of the α and β transition. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, pp.7124-7129. doi: [10.1021/jp0000836](https://doi.org/10.1021/jp0000836).

KIM, S.; KWANG, G. (2002). Increased catalytic activity of iron phthalocyanine on the electrochemical nitrite reduction upon heat-treatment probed by X-ray absorption fine structure. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol. 23, pp.25-26. doi: [10.5012/bkcs.2002.23.1.025](https://doi.org/10.5012/bkcs.2002.23.1.025).

LVOV, Y. M.; KAMAU, G. N.; ZHOU, D. L.; RUSLING, J. F. (1999). Assembly of Electroactive Ordered Multilayer Films of Cobalt Phthalocyanine Tetrasulfonate and Polycations. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 212, pp.570-575. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.6083>.

MILGROM, L. R. (1998). The colors of life: an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds. *Journal of Chemical Education*, Vol. 75, pp.420. <https://doi.org/10.1021/ed075p420.1>.

MOREIRA, W. C.; AROCA, R. (1995). Spectroscopic and gas adsorption properties of thulium bisphthalocyanine Langmuir-Blodgett films. *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 51, pp. 2327-2328. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(95\)01461-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(95)01461-6).

SAKAMOTO, K.; OKUMURA, E. O. (2009). Syntheses and functional properties of phthalocyanines. *Materials*, Vol. 2, pp.1127-1179. doi: [10.3390/ma2031127](https://doi.org/10.3390/ma2031127).