



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FILMES FINOS
DE FTALOCIANINAS METÁLICAS**

Wanessa Fernanda Scheidt

**Toledo – PR
2018**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FILMES FINOS
DE FTALOCIANINAS METÁLICAS**

Wanessa Fernanda Scheidt

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* de Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Gaffo Freitas

**Toledo – PR
2018**

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Scheidt, Wanessa Fernanda
Caracterização Físico-Química de Filmes Finos de
Ftalocianinas Metálicas / Wanessa Fernanda Scheidt;
orientador(a), Luciana Gaffo Freitas, 2018.
39 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste
do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Ciências Sociais
Aplicadas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,
2018.

1. Ftalocianina Hexadecafluorada. 2. Filmes cast. 3.
Tratamento Térmico. I. Freitas, Luciana Gaffo . II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Wanessa Fernanda Scheidt

“Características Físico-Químicas de Filmes Finos de Ftalocianinas Metálicas”.

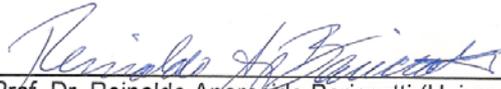
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora composta pelos membros:



Profa. Dra. Luciana Gaffo Freitas (Presidente-Orientadora)



Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado (UNILA)



Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Baricatti (Unioeste)

Aprovada em: 23 de outubro de 2018.

Local de defesa: Miniauditório do Gerpel – Unioeste/Campus de Toledo.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e da inteligência.

Aos meus pais Nadir e Álvaro por sempre terem acreditado em mim.

Às minhas irmãs Desirée e Lizandra pelo incentivo e apoio.

Ao meu namorado Deywi pelo amor, compreensão, companheirismo e estrutura emocional.

À Profa. Dra. Luciana Gaffo pela orientação, pelas incansáveis revisões, por ter acreditado e confiado em meu trabalho.

À Profa. Dra. Silvia Luciana Fávaro pela realização das medidas de AFM e ao doutorando Paulo Souza pelas imagens de MEV.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso pelas medidas de raio X.

A todos os professores do Mestrado em Química da Unioeste pelas disciplinas ministradas, pelos esclarecimentos e discussões e pelo amigável ambiente de estudo.

A todos os amigos e colegas pelo amigável ambiente de trabalho.

E a todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 10 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 11 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 12 |
| | 3.1 Ftalocianina: Aspectos gerais..... | 12 |
| | 3.2 Síntese de ftalocianinas metálicas | 14 |
| | 3.3 Ftalocianina hexadecafluorada..... | 17 |
| | 3.4 Filmes..... | 18 |
| | 3.5 Técnica de caracterização das amostras | 19 |
| | 3.5.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis | 20 |
| | 3.5.2 Espectroscopia de Difração de Raio x..... | 20 |
| | 3.5.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)..... | 20 |
| | 3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 21 |
| | 3.6 Aplicações | 21 |
| 4 | EXPERIMENTAL..... | 23 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 24 |
| | 5.1 Obtenção e caracterização das soluções de F ₁₆ ZnPc e F ₁₆ CdPc em THF e acetona.... | 24 |
| | 5.2 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. para filmes de F ₁₆ ZnPc e F ₁₆ CdPc. | 26 |
| | 5.3 Imagens de Microscopia de Força Atômica dos filmes de F ₁₆ ZnPc e F ₁₆ CdPc..... | 28 |
| | 5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes de F ₁₆ ZnPc e F ₁₆ CdPc | 31 |
| | 5.5 Difração de raio X de filmes de F ₁₆ ZnPc e F ₁₆ CdPc..... | 33 |
| 6- | CONCLUSÃO..... | 35 |
| 7- | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 36 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----------|
| Figura 1 – Estrutura de raio X elucidada por Robertson..... | 13 |
| Figura 2 – Estrutura molecular das ftalocianinas..... | 14 |
| Figura 3 – Diagrama de níveis de energia para ftalocianinas | 14 |
| Figura 4 – Monômeros derivados de ftalimidas, isoindóis, anidrido ftálico e ftalonitrilas..... | 15 |
| Figura 5 – Síntese de MPc a partir de anidrido ftálico..... | 16 |
| Figura 6 – Preparação de MPc a partir de orto-cianobenzamida..... | 16 |
| Figura 7 – Preparação de MPc a partir de ftalonitrila..... | 17 |
| Figura 8 – Ftalocianinas metálicas hexadecafluoradas..... | 18 |
| Figura 9 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes cast | 19 |
| Figura 10 – Espectro de absorção na região do UV-Vis. da solução de F ₁₆ ZnPc em THF e acetona..... | 24 |
| Figura 11 – Espectro de absorção na região do UV-Vis. da solução de F ₁₆ CdPc em THF e acetona..... | 24 |
| Figura 12 – Espectro de absorção na região do UV-Vis. para um filme de F ₁₆ ZnPc antes e após aquecimento a 300° C por 2 horas | 26 |
| Figura 13 – Espectro de absorção na região do UV-Vis. para um filme de F ₁₆ CdPc antes e após aquecimento a 300 °C por 2 horas | 27 |
| Figura 14 – Imagens de AFM para filmes: a) F ₁₆ CdPc sem aquecer e b) F ₁₆ CdPc aquecido, área de 5 x 5µm | 28 |
| Figura 15 – Imagens de AFM para filmes: a) F ₁₆ ZnPc sem aquecer e b) F ₁₆ ZnPc aquecido, área de 5 x 5µm | 28 |
| Figura 16 - Imagens de AFM para filmes da F ₁₆ ZnPc (a) sem aquecer, (b) após aquecimento e da F ₁₆ CdPc (c) sem aquecer, (d) após aquecimento; área de 2,5 x 2,5 µm | 29 |
| Figura 17 – Imagens de MEV para filmes da F ₁₆ CdPc antes (a e c) e após aquecimento a 300° C (b e d) | 30 |
| Figura 18 – Imagens de MEV para filmes da F ₁₆ ZnPc antes (a e c) e após aquecimento a 300° C (b e d) | 31 |
| Figura 19 – Difração de raio X para filmes da F ₁₆ ZnPc em FTO antes (a) e após aquecimento a 300 °C (b) | 32 |
| Figura 20 – Difração de raio X para filmes da F ₁₆ CdPc em FTO antes (a) e após aquecimento a 300 °C (b) | 33 |

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FILMES FINOS DE FTALOCIANINAS METÁLICAS

Wanessa Fernanda Scheidt

Resumo

A busca por novos materiais com propriedades físico-químicas para uso em dispositivos e sensores são motivos para o estudo de ftalocianinas metálicas. As ftalocianinas são compostos macrocíclicos altamente conjugados de coloração azul ou verde e alta estabilidade térmica e química. São muito utilizadas na formação de filmes finos bem ordenados pelo método *casting*. Geralmente, as ftalocianinas apresentam propriedades semicondutoras do tipo-p, porém substituições em seus anéis periféricos podem alterar essa semicondutividade para tipo-n. Ftalocianinas fluoradas têm apresentado filmes com boa organização molecular, atraindo atenção para estudo em células solares. Este trabalho aborda a formação de filmes finos, usando a técnica *casting*, das hexadecafluoroftalocianinas de zinco ($F_{16}ZnPc$) e cádmio ($F_{16}CdPc$), e a investigação da cristalinidade nesses filmes. Os objetivos do trabalho foram analisar a solubilidade dos compostos em solventes orgânicos voláteis, preparar filmes finos sobre substratos de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e caracterizar os mesmos antes e após aquecimento. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis.), para soluções desses compostos, mostraram que o solvente pode influenciar na observação das formas monomérica ou dimérica. Os filmes apresentam espectros com bandas mais alargadas e formação de agregados tipo J. Alterações observadas após o tratamento térmico, realizado a 300 °C por 3 h, sugerem reordenamento das moléculas sobre os substratos. As imagens de microscopia de força atômica (AFM) mostraram que houve uma organização preferencial alongada em filmes da $F_{16}CdPc$ e alguma perda de material para a $F_{16}ZnPc$. Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram observados cristalitos para a $F_{16}CdPc$, porém poucas alterações foram observadas para a $F_{16}ZnPc$. Resultados de difração de raio X (DRX) revelaram filmes cristalinos, onde anéis apresentariam diferentes orientações sobre o substrato, podendo ter passado para uma única orientação após aquecimento, denominada *face on*, onde as moléculas estariam em posição horizontal em relação ao substrato.

PALAVRAS-CHAVE: Ftalocianina hexadecafluorada, filmes *cast*, tratamento térmico.

PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE FTALOCIANINAS METÁLICAS

Wanessa Fernanda Scheidt

Abstract

The search for new materials with physicochemical properties for use in devices and sensors are reasons for the study of metal phthalocyanines. Phthalocyanines are highly conjugated macrocyclic compounds of blue or green color and high thermal and chemical stability. They are very used in the formation of fine films well ordered by the casting method. Generally, phthalocyanines exhibit p-type semiconductor properties, but substitutions in their peripheral rings may alter this n-type semiconductivity. Fluorinated phthalocyanines have presented films with good molecular organization, attracting attention to study in solar cells. This work deals with the formation of thin films, using the casting technique, of zinc hexadecafluorophthalocyanines ($F_{16}ZnPc$) and cadmium ($F_{16}CdPc$), and the investigation of crystallinity in these films. The objectives of the work were: to analyze the solubility of the compounds the solubility of the compounds in volatile organic solvents; prepare thin films on glass substrates coated with fluorine-doped tin oxide (FTO) and characterize them before and after the heating. Absorption spectroscopy in the ultraviolet-visible (UV-Vis.) region, for solutions of these compounds, have shown that the solvent may influence the observation of the monomeric or dimeric forms. The films show spectra with wider bands and formation of type J aggregates. Changes observed after the heat treatment, carried out at 300 °C for 3 h, suggest the reordering of the molecules on the substrates. Atomic force microscopy (AFM) images showed that there was an elongated preferential arrangement in $F_{16}CdPc$ films and some loss of material for $F_{16}ZnPc$. Scanning electron microscopy (SEM) crystallites were observed for $F_{16}CdPc$, but few changes have been observed for $F_{16}ZnPc$. X-ray diffraction (XRD) results revealed crystalline films, where rings could have different orientations on the substrate. However, after heating, they may have adopted a single orientation, called face on, where the molecules would be in a horizontal position in relation to the substrate.

KEY WORDS: Hexadecafluorinated phthalocyanine, cast films, heat treatment.

1 INTRODUÇÃO

Ftalocianinas são compostos macrocíclicos com intensa coloração azul ou verde. Elas têm como características gerais uma estrutura molecular plana e apresenta a fórmula $C_{32}H_{16}N_8$. Esses compostos formam complexos de coordenação com grande parte dos metais, formando as ftalocianinas metálicas (MPc), as mais exploradas são as sintetizadas com metais da primeira série de transição, pela maior facilidade de serem obtidas (1). As ftalocianinas metálicas exibem uma série de propriedades que as tornam de grande interesse em diferentes áreas científicas e tecnológicas apresentando alta estabilidade térmica e química, absorção óptica, condutividade elétrica, fotocondutividade, propriedades semicondutoras, larga faixa de absorção dentro da região visível e habilidade em formar filmes finos bem ordenados (1, 2). As ftalocianinas podem ser sintetizadas com substituições, inclusive, em seus anéis periféricos. A substituição dos hidrogênios periféricos dos anéis por átomos de flúor, dá a esses compostos estrutura de ftalocianinas metálicas hexadecafluoradas (MPcF₁₆).

Nesse trabalho optou-se pela utilização de ftalocianinas hexadecafluoradas por se tratar de uma classe muito interessante de compostos de coordenação, devido suas características semicondutoras do tipo n, a estabilidade em contato com o ar e maior solubilidade, que facilitou o estudo químico e espectroscópico dos mesmos em solução (3). Propriedades exibidas por estas ftalocianinas foram estudadas na formação de filmes finos, especialmente para o estudo da orientação das moléculas em relação ao substrato.

Para a obtenção dos filmes finos elegeu-se o método *casting*, essa técnica para a fabricação de filmes finos é baseada no espalhamento da solução da amostra sobre um substrato. Após a total evaporação do solvente utilizado, o filme é formado sobre a superfície do substrato (4). Os filmes foram preparados usando soluções das ftalocianinas hexadecafluoradas em acetona em substratos de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (FTO).

Visando uma contribuição à pesquisa básica de desenvolvimento de filmes finos, o principal objetivo deste trabalho está na caracterização de filmes das ftalocianinas hexadecafluoradas para o estudo das características morfológicas e organização molecular. Através do método *casting*, técnica simples, de baixo custo e que dispensa a utilização de equipamentos sofisticados, foi possível obter filmes finos de F₁₆CdPc e F₁₆ZnPc. Os filmes apresentados nesse trabalho foram analisados por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raio X (DRX). Todas as técnicas citadas foram usadas nos filmes, assim que preparados, e após terem sido submetidos a aquecimento em mufla a 300 °C, usando ar como atmosfera.

2 OBJETIVOS

Obter filmes das ftalocianinas $F_{16}CdPc$ e $F_{16}ZnPc$ sobre substratos de FTO, utilizando o método *casting*; avaliar o efeito do aquecimento nos filmes; caracterizar os filmes por meio de espectroscopias na região do ultravioleta-visível, difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica; realizar o estudo comparativo para ambas ftalocianinas hexadecafluoradas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ftalocianinas: Aspectos gerais

As ftalocianinas são compostos macrocíclicos altamente conjugados, com intensa coloração azul ou verde. Elas têm como características gerais uma estrutura molecular plana e apresentam a fórmula $C_{32}H_{16}N_8$. Esses compostos formam complexos de coordenação com grande parte dos elementos da tabela periódica, sendo a maioria metais, formando as ftalocianinas metálicas. O anel macrocíclico com alta densidade eletrônica, pode doar pares de elétrons coordenando-se com um centro metálico (5). A primeira ftalocianina foi sintetizada em 1907, sendo que sua descoberta se deu acidentalmente pelos pesquisadores Braun e Tcherniac (6). Eles estavam analisando as propriedades de uma orto-cianobenzamida que produziram a partir da reação de ftalamida e anidrido acético. Após o aquecimento da orto-cianobenzamida encontrou-se um traço de uma substância azul. Essa substância era a ftalocianina (5, 6). No entanto, esta descoberta não teve interesse especial naquele momento. Em 1927, Diesbach e Von der Weid obtiveram a ftalocianina de cobre (CuPc) com 23% de rendimento ao reagir orto-dibromobenzeno com cianeto de cobre em piridina. Em vez de nitrilos incolores, eles obtiveram um azul intenso (CuPc) e observaram uma estabilidade excepcional do seu produto (5). A observação de uma terceira ftalocianina ocorreu em 1928, quando químicos da empresa *Scottish Dyes Ltd.* observaram a formação de traços de compostos de coloração azul durante a preparação de ftalimida. Dunsworth e Drescher realizaram um exame preliminar do composto, que foi identificado como um complexo de ferro (7). Mais tarde descobriu-se que se tratava de ftalocianina de ferro (FePc), que ocorreu a partir da reação entre anidrido ftálico e amônia preparados em um recipiente de ferro. Outras experiências resultaram nas ftalocianinas de cobre (CuPc) e níquel (NiPc). Logo percebeu-se que estes produtos poderiam ser utilizados como pigmentos ou corantes têxteis (5).

O professor e pesquisador do *London Imperial College*, Linstead, e o pesquisador Robertson, compreenderam e ilustraram a estrutura geométrica da ftalocianina de base livre somente anos mais tarde, usando difração de raio X (Figura 1) (8, 9). Ainda, usando difração de raio X, Robertson mostrou que as estruturas de muitas ftalocianinas metálicas podem ser expressas pelas fórmulas MPc, MXPc e MX₂Pc para metais bi-, tri-, e tetra-valentes. Nessas fórmulas, M é o íon metálico, Pc, o ligante ftalocianina e X um outro ligante (10). Dessa maneira, as ftalocianinas podem apresentar diferentes formas.

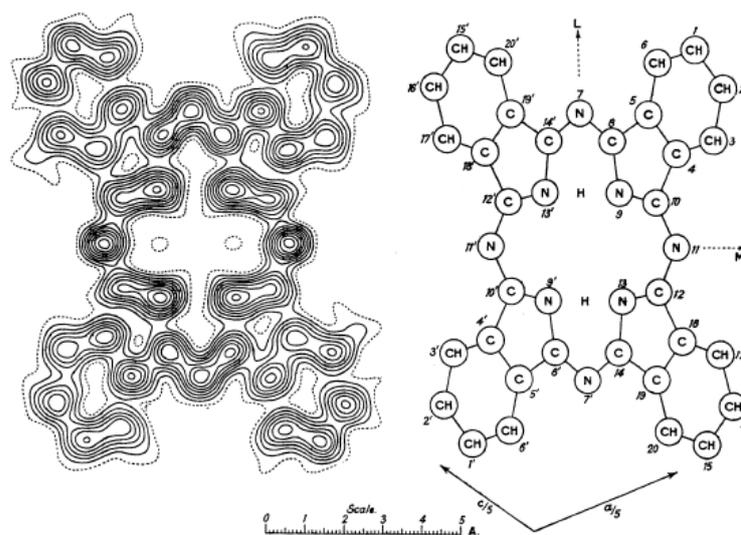


Figura 1: Estrutura de raio X elucidada por Robertson
(adaptado de ROBERTSON, 1936).

O responsável pelo termo ftalocianina foi o professor de química Linstead. O nome da ftalocianina é originário do grego, óleo de rocha (*nafta*) e (*cianina*) por apresentar a coloração azul. A nafta foi mencionada na literatura grega antiga. Dioscórides declarou que a nafta era um óleo de rocha adquirido do asfalto babilônico e utilizado como combustível e a cianina era citada por vários escritores gregos antigos como corante natural (8).

Esses compostos podem existir na forma livre ou metálica, sem ou com metal em seu centro, respectivamente. Quando metálicas, apresentam coloração intensa, azul ou verde, e fórmula molecular $C_{32}H_{16}N_8$ (1). Pelo fato de exibirem coloração azul ou verde, apresentam bandas de absorção na região do visível, entre 600 e 700 nm. Os anéis aromáticos conferem ao composto um arranjo planar de 18 elétrons conjugados, conferindo uma alta densidade eletrônica e a presença de ligações π (11). Essa deslocalização eletrônica confere a esses compostos diversas propriedades, tais como: fotocondutividade, atividade fotoquímica, eletrocromismo, luminescência, propriedades ópticas, armazenamento ótico, entre outras (7, 12). Por esse motivo são consideradas espécies interessantes para inúmeras aplicações na indústria (13). A Figura 2 apresenta a estrutura molecular para as ftalocianinas de base livre e metálica.

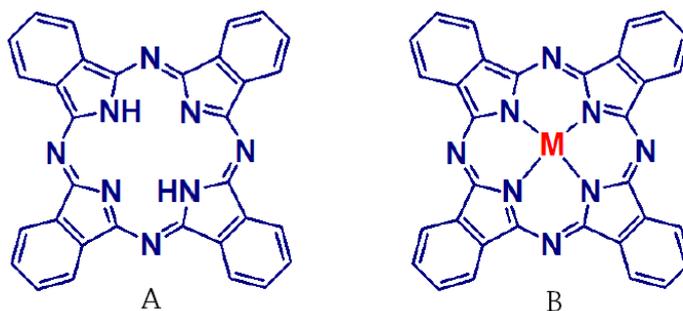


Figura 2: Estrutura molecular das ftalocianinas: ftalocianina de base livre (A) e ftalocianina metálica (B)

O espectro de absorção das ftalocianinas metálicas na região do UV-Vis. é caracterizado por duas bandas na região entre 230 e 800 nm. Estas bandas são atribuídas às transições de orbital π HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) para o orbital π^* LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) do anel conjugado do macrociclo. A primeira banda, na região de 300 a 400 nm, é referente à transição de um nível $a_{2u} \rightarrow eg^*$ e é chamada de banda B ou Soret. A segunda banda, na região de 600 a 700 nm, é referente à transição $a_{1u} \rightarrow eg^*$ e é conhecida como banda Q, sendo esta absorção responsável pela intensa cor destes compostos, Figura 3. A banda Q pode ser influenciada pelo metal central e pelos ligantes axiais, sua posição nos espectros de absorção de UV-Vis. refere-se à formação de dímeros e monômeros (14).

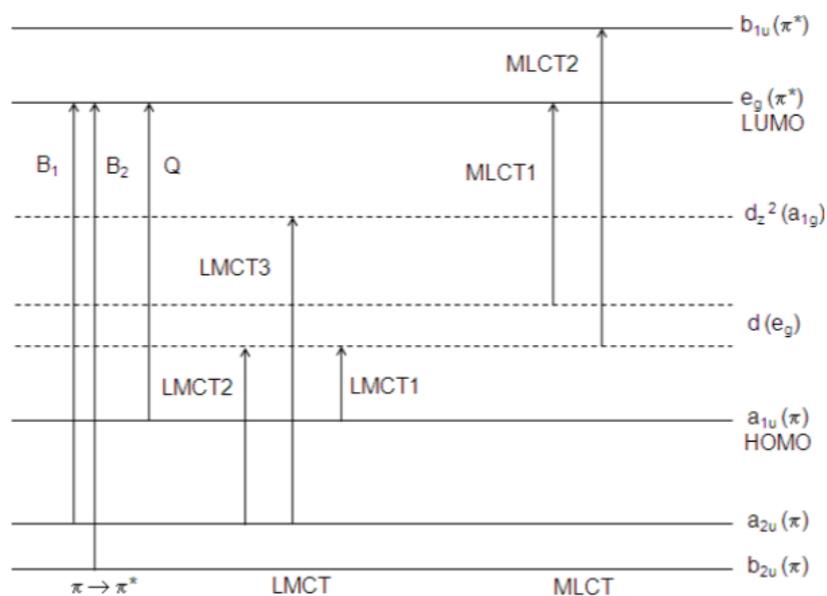


Figura 3: Diagrama de níveis de energia para ftalocianinas

3.2 Síntese de ftalocianinas metálicas

As ftalocianinas, na maioria das vezes, são formadas por precursores via ciclotetramerização usando o metal como *template*, sendo que a adição de substituintes, de maneira a melhorar algumas de suas propriedades, é muito mais fácil de ser controlada usando os devidos

reagentes substituídos do que a sua adição posterior ao macrociclo. As ftalocianinas livres normalmente são preparadas via a desmetalização de uma ftalocianina complexada com um metal alcalino ou um metal alcalino terroso, que são formados através de reações com o ftalonitrilo e um sal metálico ou outros reagentes formadores do macrociclo.

Existem vários métodos para a preparação de ftalocianinas metálicas. A escolha de um método geralmente depende da disponibilidade dos precursores envolvidos, do custo da síntese e dos substituintes. A síntese desses compostos geralmente parte de monômeros derivados de ftalimidas, isoindóis, anidrido ftálico e ftalonitrilas (15) (Figura 4).

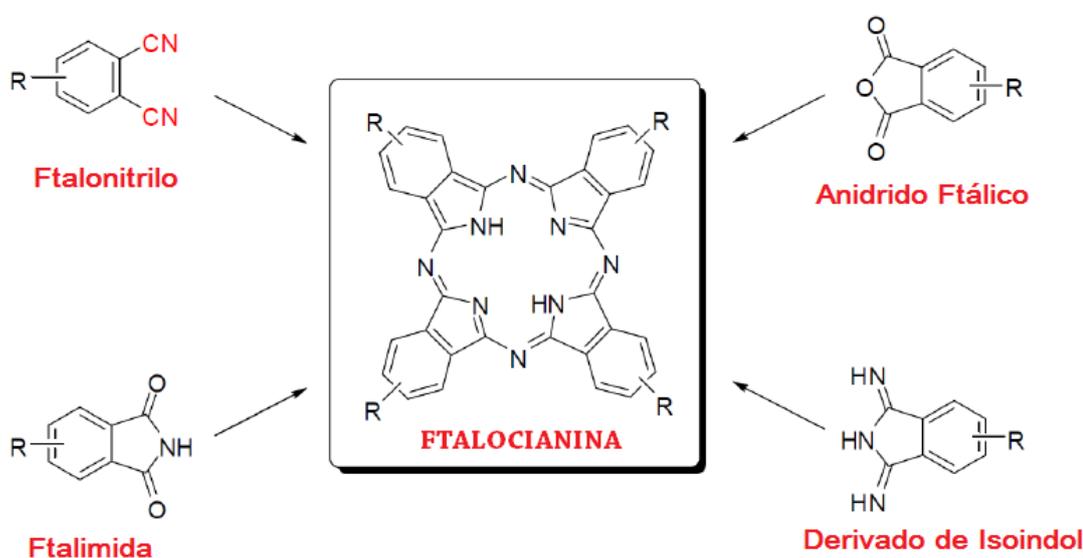


Figura 4: Monômeros derivados de ftalimidas, isoindóis, anidrido ftálico e ftalonitrilas

A primeira síntese de ftalocianina de ferro foi pioneira na síntese para outras ftalocianinas metálicas, que envolve o aquecimento de anidrido ftálico (1) com ureia e sal metálico ou metal, com quantidades catalíticas de molibdato de amônio ou óxido de alumínio, apresentado na Figura 5 (9). Este método é relativamente barato em comparação com os outros métodos, tornando assim, a primeira escolha da indústria (16).

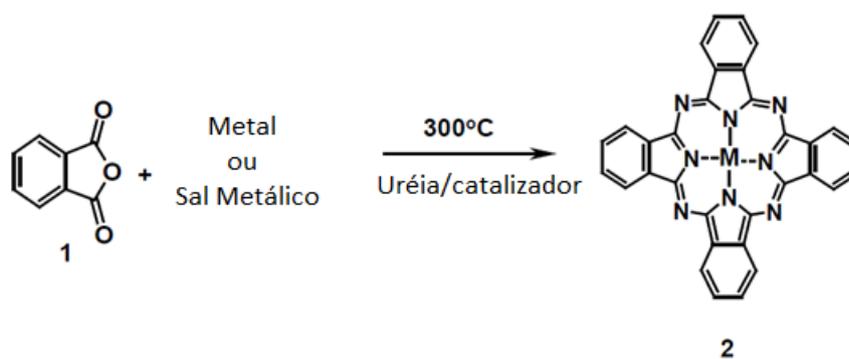


Figura 5: Síntese de MPc a partir de anidrido ftálico (adaptado de MATLABA, 2002).

A condensação de orto-cianobenzamida (3) na presença de um sal metálico ou metal num solvente seco também proporciona uma ftalocianina metálica (2), (Figura 6) (17).

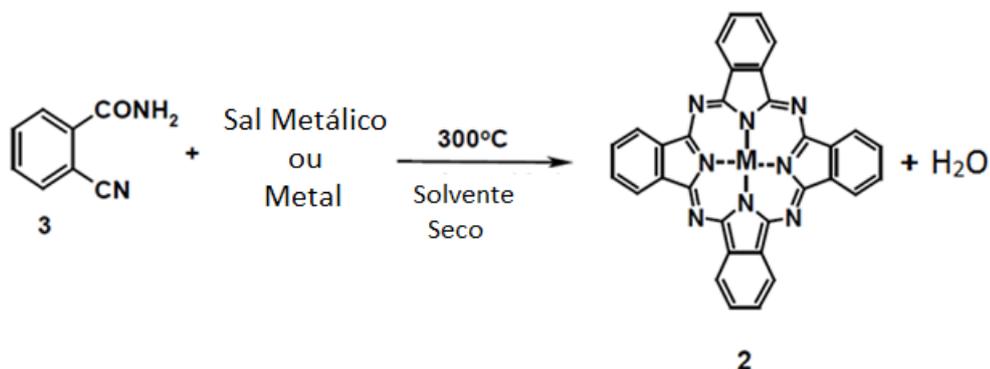


Figura 6: Preparação de MPc a partir de orto-cianobenzamida (adaptado de MATLABA, 2002).

A síntese de escala laboratorial mais limpa é obtida usando ftalonitrilo (4) como precursor (9) (Figura 7), embora o anidrido ftálico (Figura 4) seja industrialmente mais barato. O método de ftalonitrila permite a preparação de metofthalocianinas substituídas a partir de ftalonitrilo substituído que estão prontamente disponíveis e a maioria é fácil de sintetizar (17). Esse método é o mais antigo, desenvolvido por Kirin, baseia-se no aquecimento a aproximadamente 300 °C de um sal do metal com ftalonitrila.

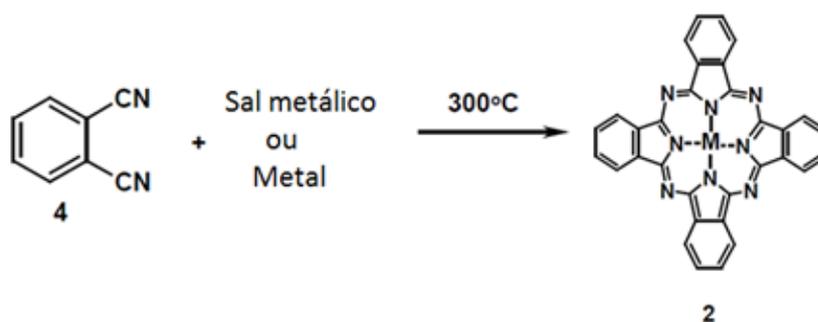


Figura 7: Preparação de MPc a partir de ftalonitrila
(adaptado de MATLABA, 2002)

3.3 Ftalocianinas hexadecafluoradas

As ftalocianinas formam uma classe de compostos de coordenação que atualmente estão recebendo uma atenção especial por se tratar de uma das poucas moléculas que exibem comportamento semicondutor. Tais propriedades resultaram em vários estudos visando diferentes aplicações, como células fotovoltaicas e sensores de gás. A síntese das ftalocianinas fluoradas de ferro, zinco e cobre já foram estudadas há muito tempo, no entanto o interesse na investigação das propriedades desses compostos foi reativado ao longo dos últimos dez anos (18).

As ftalocianinas podem ser sintetizadas com substituições, inclusive, em seus anéis periféricos. A substituição dos hidrogênios periféricos dos anéis por átomos de flúor, dá a esses compostos estrutura de ftalocianinas metálicas hexadecafluoradas, representada na Figura 8. Apresentam uma classe muito interessante de compostos de coordenação, devido às características semicondutoras do tipo n e a estabilidade em contato com o ar. Propriedades exibidas por estas ftalocianinas podem ser estudadas na formação de filmes finos, especialmente estudo da orientação das moléculas em relação ao substrato (19). Também são de interesse significativo atualmente devido à sua propriedade em transporte de elétrons. Os filmes finos de MPcF₁₆, com os metais Cu(II) e Zn(II), também atraíram uma atenção especial devido às suas características semicondutoras do tipo n. A ftalocianina hexadecafluorada de cobre (II), F₁₆CuPc, foi usada em transistores de efeito de campo orgânico de tipo n (OFET) e em alguns dispositivos eletrônicos relacionados (20).

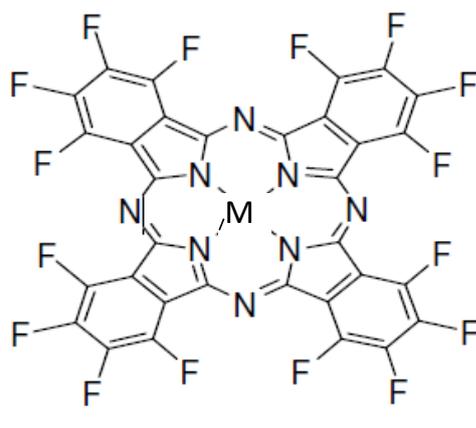


Figura 8: Ftalocianinas metálicas hexadecafluoradas

3.4 Filmes

Tais compostos exibem propriedades tais como: estabilidade térmica e química, habilidade em formar filmes finos bem ordenados, larga faixa de absorção dentro da região visível e propriedades semicondutoras (1). A fabricação de filmes finos vem sendo utilizada por diversas áreas, entre elas podemos destacar as áreas de física, química, biologia e engenharia (21).

Filme é o termo que se aplica à matéria condensada restrita a duas dimensões, depositadas em camadas e inseridas em uma superfície. A espessura dos filmes pode ser classificada em: nanométrica 0,1-100 nm, micrométrica 0,1-100 μ m e milimétrica 0,1-100 mm (22).

Substrato é a superfície que suporta fisicamente o filme. Um bom substrato é aquele que não interfere nas características do filme depositado. Existem diversos tipos de substratos cada um com uma finalidade específica. Os tipos de substratos mais utilizados são: vidros modificados, metais, cerâmicas policristalinas e monocristalinas, óxidos metálicos, entre outros (23). O termo deposição refere-se ao método no qual os átomos e moléculas são adicionados à superfície dos filmes sobre o substrato.

As ftalocianinas possuem um sistema altamente conjugado, alta densidade de empacotamento no estado sólido, alta estabilidade em solventes orgânicos (24). A possibilidade de formar filmes é uma de suas aplicações relevantes, sejam os filmes Langmuir-Blodgett (LB), automontados (LbL, do inglês *Layer-by-Layer*) que vem sendo um método alternativo à técnica LB, pois além de permitir um alto controle de espessura, não necessita de aparatos experimentais de alto custo, o que muitas vezes inviabiliza a técnica LB (25). Outras técnicas também são utilizadas, como *spin-coating* (21), *casting* ou eletrodepositados (4). Muitas aplicações para esses compostos são baseadas em seu desempenho em filmes finos (26). Dispositivos a base de filmes finos representam economia de material, baixo peso e pequenas dimensões, permitindo a fabricação de dispositivos eletrônicos, fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, baterias, células solares, células de combustível, entre outros (23).

Vários métodos podem ser aplicados para ajustar a morfologia e orientação molecular de filmes finos orgânicos, incluindo padronização, modelos, recozimento térmico e recozimento do solvente. Normalmente, cada método é adequado para fabricar um dispositivo específico. O recozimento térmico ou de solvente muitas vezes resulta em reorganização das moléculas orgânicas em filmes finos, levando a diferentes morfologias e estruturas, maior cristalinidade e tamanhos de cristais (27). O método *casting*, cujos filmes preparados por essa técnica são conhecidos como filmes *cast*, é uma das técnicas para obtenção de filmes finos. Este método de alinhamento é baseado no espalhamento da solução da amostra sobre um substrato sólido. Após a total evaporação do solvente, o filme é formado. A evaporação do solvente pode ser acelerada por aquecimento. A Figura 9 resume o procedimento para preparação de um filme *cast* (4).

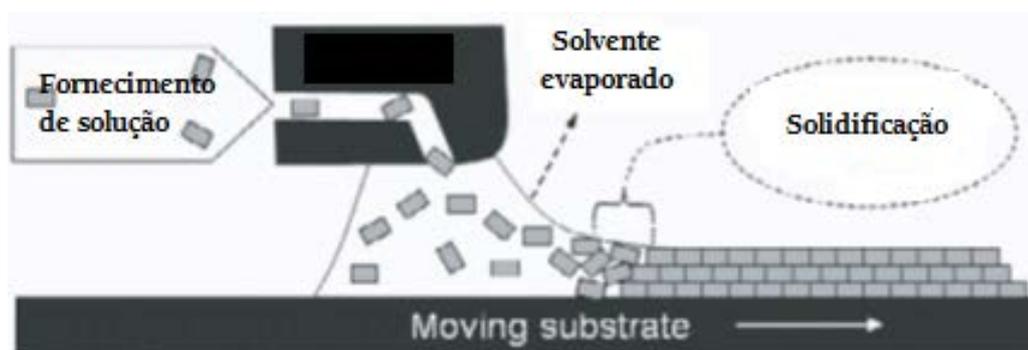


Figura 9: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes *cast* (adaptado de TRACZ, 2007)

Recentemente filmes finos de materiais orgânicos cristalinos têm atraído bastante atenção devido à possível aplicabilidade das suas propriedades ópticas e elétricas e também à sua alta versatilidade na estrutura do filme, influenciada por substituintes moleculares, escolha do substrato e as condições de deposição (28). Filmes obtidos pela técnica *casting* representam uma maneira fácil e rápida de se modificar a superfície de eletrodos para obtenção de sensores eletroquímicos (4).

3.5 Técnicas para caracterização das amostras

Neste trabalho foram utilizados alguns métodos espectroscópicos e microscópicos para investigar o efeito da organização molecular antes e após o aquecimento dos filmes. Espectro de absorção na região do UV-Vis e difratometria de raio X podem avaliar a mudança na orientação molecular para os filmes. Microscopia de Força Atômica, abreviada por AFM neste trabalho, do inglês Atomic Force Microscopy e Microscopia Eletrônica de Varredura fornecem informações para o estudo da morfologia da superfície dos filmes e também sobre rugosidade.

3.5.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.

A técnica se baseia na detecção de absorções relacionadas a transições eletrônicas, em que a variação de energia está na região do ultravioleta e visível. As moléculas absorvem radiação em diferentes comprimentos de onda e, pela lei de Lambert-Beer, a absorbância é diretamente proporcional ao caminho ótico, à concentração e a absortividade molar. A frequência da radiação absorvida é a energia requerida para que ocorra uma transição eletrônica, porém, a intensidade depende da probabilidade desta transição ocorrer. A absorção na região do UV-Vis é usada para determinar, de um modo quantitativo, a concentração de substâncias em solução que absorvem radiação e acompanhar o crescimento dos filmes finos obtidos (29, 30).

As ftalocianinas são macromoléculas coloridas com espectros de absorção típicos. O espectro de absorção das ftalocianinas metálicas na região do UV-Vis é caracterizado por duas bandas na região entre 230 e 800 nm. A primeira banda, na região de 300 a 400 nm é chamada de banda B ou Soret. A segunda banda, na região de 600 a 700 nm, é conhecida como banda Q, sendo esta absorção responsável pela intensa cor desses compostos (1).

3.5.3 Difração de raio X (DRX)

Quando sobre uma superfície de um material se incide radiação eletromagnética, ocorrem fenômenos de absorção, reflexão e refração, que dependem não só da radiação incidente como também do material irradiado. Se a radiação utilizada apresentar comprimentos de onda da ordem dos 10^{-2} a 10^2 Å, que correspondem à região do raio X, podem ser produzidos fenômenos de difração dos feixes refletidos provocados pela existência de distâncias fixas entre planos de átomos. Essas distâncias são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. Estes fenômenos só surgirão em materiais que apresentem uma ordem espacial dos seus átomos como é o caso dos materiais cristalinos. Materiais amorfos irão refletir o feixe de raio X em todas as direções, sem interferência construtiva (31).

3.5.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica realiza a análise de superfície de materiais sólidos. No microscópio de força atômica, uma ponta de silício é fixa em um cantilever, que é aproximado da superfície do material. A amostra é colocada em um suporte e então acontece aproximação ou repulsão entre a ponta e a amostra devido interações tipo *Van der Waals*. Por meio dessa interação é possível mapear a superfície devido ao deslocamento do laser no fotodetector, revelando-se a morfologia, rugosidade, relevo e rigidez do material (32).

As aplicações desta técnica no estudo de materiais orgânicos e análises estruturais de filmes finos cresceu bastante desde sua invenção em 1986. Na AFM as medidas são feitas localmente,

varrendo áreas de centenas de angstroms quadrados. Os principais modos de operação de um microscópio de força atômica são os modos contato, não contato e contato intermitente. No modo contato a agulha é mantida à menor distância possível da superfície do filme sem que haja danificação da amostra. As forças envolvidas são de repulsão eletrostática e estão por volta de 10^{-6} a 10^{-9} N. Já no modo não contato, a distância entre a agulha e a superfície da amostra fica por volta de 10 a 100 nm. As forças de interação são da ordem de 10^{-12} N, o que minimiza o contato da agulha com a amostra e possíveis danos à mesma. Neste modo, ao invés de se medir a deflexão da haste, este é colocado a vibrar próximo à sua frequência de ressonância, de forma que alterações nesta frequência são provocadas pela interação da agulha com a amostra. No modo contato intermitente a haste também é posta a vibrar próximo de sua frequência de ressonância, porém a distância da agulha à amostra é ajustada para que a agulha toque a superfície do filme por breves períodos de tempo (32). Este modo de operação tem a vantagem de eliminar a força lateral que surge no modo contato e que pode danificar a amostra. O modo contato intermitente permite também varrer áreas maiores que o modo não contato, além de alguns aparelhos possibilitarem a realização de medidas de fase na amostra.

3.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica fornece rapidamente informações sobre a morfologia de uma amostra sólida. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (33). O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente.

A microscopia eletrônica é uma ferramenta de trabalho utilizada pelos pesquisadores em várias áreas de concentração, uma vez que ela abrange um conjunto de técnicas que possibilitam a caracterização do material. A utilização do MEV vai depender do objetivo de cada observação. A possibilidade de caracterização da microestrutura pode ser realizada em uma escala de dimensões variando de alguns milímetros a frações nanométricas. O MEV é usado para estudar as superfícies dos materiais poliméricos tais como, plásticos, filmes, membranas, fibras e compósitos.

3.6 Aplicações

As ftalocianinas exibem uma série de propriedades que as tornam de grande interesse em diferentes áreas científicas e tecnológicas (27). São amplamente utilizadas como pigmentos e corantes, e são modelos para espécies biologicamente importantes como porfirinas, hemoglobina e

clorofila (34). A produção mundial é de cerca de 80.000 toneladas com valor acima de US \$ 1 bilhão. Mais de 95% são utilizadas como corantes, sendo que cerca de 40% são para tintas de impressão, cerca de 30% em verniz ou tintas, 20% para coloração de plásticos e aproximadamente 10% para outros acabamentos (35).

Além disso, os compostos de ftalocianinas têm aplicações em uma variedade de novos campos de alta tecnologia (20). Em medicina, há intensa pesquisa na aplicação de ftalocianinas em terapia fotodinâmica para tratamento de células cancerosas (35). Também existem estudos sobre a aplicação desses compostos em tecnologias emergentes, como em dispositivos eletrocromicos e células fotovoltaicas (20). Outra frente de pesquisa busca maneiras de usar essas propriedades em escalas nanométricas, para aplicações como novos materiais feitos sob medida, onde são necessárias pequenas quantidades, que possam ser organizados em substratos de forma nanoestruturada. Isso leva equipamentos eletrônicos a diminuir suas dimensões e espessuras (21).

Existem registros de mais de 70 tipos de ftalocianinas metálicas e elas têm atraído mais interesse devido às suas propriedades físicas e químicas particulares. Ftalocianina de chumbo (PbPc) e ftalocianina de zinco (ZnPc) possuem aplicações em células solares devido às suas características fotovoltaicas, a ZnPc pode ainda ser aplicada em sensores de vapor de gasolina baseados na boa absorção e sensibilidade que os filmes evaporados deste material possuem em relação a estes gases (36).

Apesar da grande quantidade de trabalhos encontrados na literatura envolvendo ftalocianinas, ainda existem muitas possibilidades de estudar esses compostos. Podendo principalmente ser exploradas suas propriedades na forma de filmes finos, preparados por técnicas que não necessitam de equipamentos de alto custo.

4 EXPERIMENTAL

As ftalocianinas $F_{16}CdPc$ (912 g mol^{-1}) e $F_{16}ZnPc$ (866 g mol^{-1}), utilizadas neste trabalho, foram sintetizadas em trabalhos anteriores (19, 25), respectivamente. Foram preparadas soluções dos compostos em acetona e tetraidrofurano (THF) em concentração de $0,06 \text{ mg mL}^{-1}$ e 30 min. de ultrassonização. As lâminas de vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foram usadas como substratos para a preparação dos filmes *cast.* Antes da deposição dos filmes, os substratos foram submetidos a um rigoroso procedimento de limpeza, que teve por objetivo remover as impurezas que venham a impedir o processo de adsorção do material, comprometendo a qualidade do filme formado. As lâminas foram lavadas com água e detergente, enxaguadas com água destilada e submetidas a um processo de hidrofilição, onde os substratos foram imersos em solução de água destilada, água oxigenada (H_2O_2) e hidróxido de amônio (NH_4OH), na proporção de 5:1:1 (v/v/v) por 30 min. a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o procedimento, as lâminas foram novamente lavadas com água destilada e acetona.

Os filmes foram obtidos a partir do método *casting* nos substratos de FTO a partir das soluções das ftalocianinas preparadas em acetona. Essas soluções foram espalhadas sobre os substratos, com uma pipeta de Pausteur, aguardando-se um tempo até que o solvente evaporasse totalmente. Esse procedimento foi repetido por várias vezes até obtenção de filmes coloridos sobre os substratos.

Os filmes foram analisados antes e após tratamento térmico, que foi realizado a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h, em atmosfera de ar, usando mufla. Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) dos filmes e soluções foram obtidas utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu, UV-1800. Para as soluções foram utilizadas cubetas de quartzo. O estudo da morfologia dos filmes foi realizado usando a técnica AFM, em um microscópio de força atômica Shimadzu, modelo CTM-9500 J3, utilizando o modo contato. Também foram obtidas imagens de MEV, em um microscópio Shimadzu, modelo LEO-440. Os filmes também foram caracterizados pelo uso da técnica de difração de raio X (DRX) usando um difratômetro Panalytical, modelo Empyrean.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Obtenção e caracterização das soluções de F₁₆ZnPc e F₁₆CdPc em THF e acetona

A solubilidade e a estabilidade das ftalocianinas metálicas em solução dependem de vários fatores, incluindo o tipo de metal e a natureza química do solvente (37). As partes planar são geralmente insolúveis em solventes orgânicos, mas as F₁₆ZnPc e F₁₆CdPc sintetizadas foram razoavelmente solúveis, o que permitiu o preparo dos filmes. A solubilidade das ftalocianinas foi verificada em THF e acetona.

A Figura 10 apresenta os espectros na região do UV-Vis para a F₁₆ZnPc em acetona e THF.

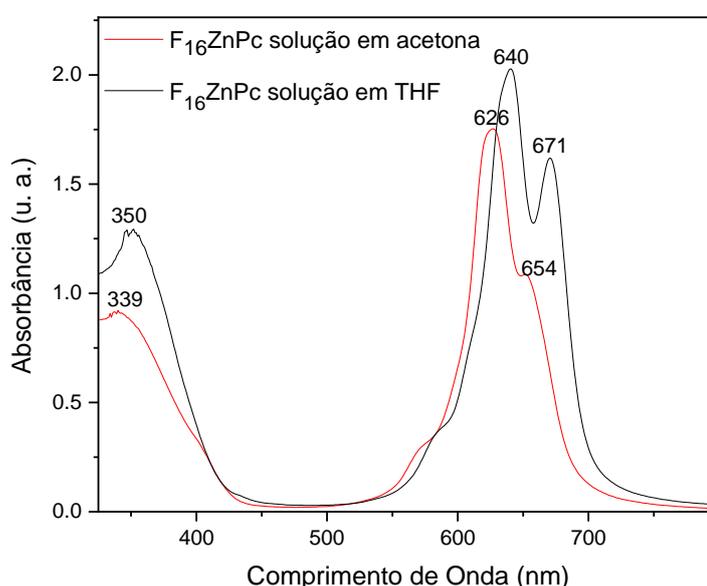


Figura 10: Espectro de absorção na região do UV-Vis. da solução de F₁₆ZnPc em THF e acetona, concentração 0,06 mg mL⁻¹

Foram observadas bandas de absorção que ocorrem em 339 nm para solução em acetona e em 350 nm para a solução em THF. Essa banda é conhecida como banda B (Soret), que é de grande importância, pois é influenciada tanto pelos substituintes quanto pelo metal ligado ao seu interior. As ftalocianinas podem agregar-se e o acoplamento entre dois ou mais sistemas π do anel macrocíclico podem dar origem a um desdobramento da banda Q. A banda Q pode ser influenciada pelo metal e sua posição nos espectros de absorção de UV-Vis. refere-se à formação de dímeros e monômeros (14). Portanto, a banda Q apresenta duas bandas de absorção, referentes à presença de espécies monoméricas e diméricas (38). A banda de menor comprimento de onda é conhecida como dímero e a de maior comprimento de onda como monômero. Em cerca de 600 nm encontra-se uma banda Q dividida em duas bandas, que são características de ftalocianinas metálicas em solução (39). Podem ser observadas duas bandas Q para a solução em THF, em 640 nm referente à forma dimérica e outra

em 671 referente à forma monomérica. Em um trabalho realizado por Bárea e colaboradores foi possível observar que, quando utilizado etanol/clorofórmio como solvente, $F_{16}ZnPc$ apresentou bandas Q bem resolvidas em 643 e 676 nm (forma dimérica e monomérica), o que não ocorreu usando só etanol como solvente, mostrando a influência do solvente na separação de espécies (25). A influência do solvente também foi observada para $VOPcF_{16}$, onde a forma dimérica é predominante em solventes polares e a forma monomérica em solventes não polares (18). Neste trabalho foi observado que ocorre uma melhor separação de bandas quando é usado THF como solvente. Usando acetona como solvente é observada uma banda em 626 nm referente à forma dimérica, e um ombro em 654 nm, referente à forma monomérica, porém a separação das bandas não é tão efetiva.

Enquanto os espectros da Figura 10 mostram duas bandas Q, observa-se apenas uma banda na Figura 11, que apresenta os espectros na região do UV-Vis. da $F_{16}CdPc$ em soluções de acetona e THF.

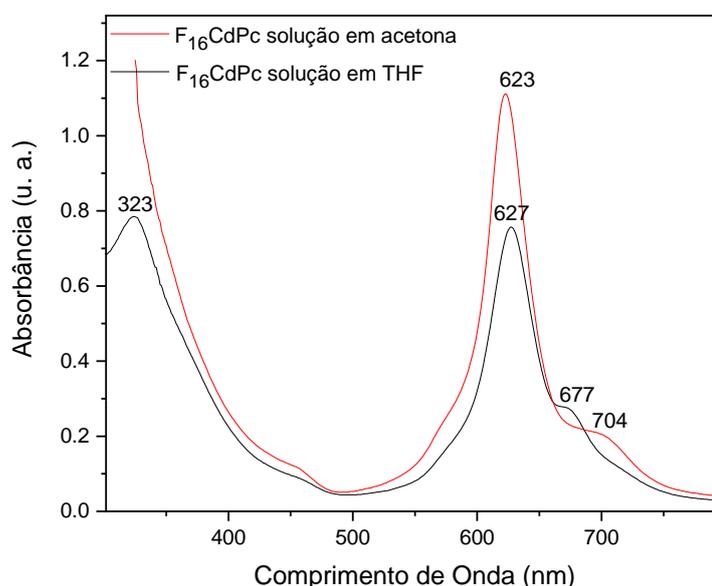


Figura 11: Espectro de absorção na região do UV-Vis. da solução de $F_{16}CdPc$ em THF e acetona, concentração $0,06 \text{ mg mL}^{-1}$

As moléculas de ftalocianina têm a tendência de formar agregados, apresentando associações coplanares e formando dímeros, trímeros e oligômeros. Os espectros na região do UV-Vis. para $F_{16}CdPc$ nos solventes THF e acetona são típicos de ftalocianinas na forma de dímero. As bandas em 623 e 627 nm apresentam predominância na forma de dímeros, com ombros em 677 e 704 nm, que podem ser atribuídos aos monômeros. A banda B é observada em 323 nm para THF, não sendo observada em acetona devido à absorção do solvente nessa região (40).

Geralmente a forma monomérica é observada em baixas concentrações e em elevadas concentrações é observada a formação de agregados (41). Portanto, o equilíbrio entre essas duas formas é afetado por características específicas do solvente (polaridade e outras propriedades

químicas), e também por como o solvente interagiu quimicamente com as porções de anéis ftalocianina. Como a solubilidade não é elevada, é preciso considerar também a possibilidade de formação de oligômeros ou mesmo de cristalitos.

Foi possível observar mudanças parecidas para espectros da ftalocianina hexadecafluorada de zinco, que apresenta espécies monoméricas e diméricas em solução etanol/clorofórmio. Quando utilizado apenas etanol como solvente, a predominância é de espécies diméricas, o que mostra a influência do solvente na separação de espécies (19).

Por meio desses espectros pode ser observado que, na maioria dos casos, os espectros de ftalocianinas de diferentes metais, ou que possuem substituintes, apenas desloca as bandas de absorção tanto para a direita quanto para a esquerda do espectro, dependendo do tipo de ligante (42).

5.2 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. para os filmes de F₁₆ZnPc e F₁₆CdPc

A organização molecular exerce grande influência nas propriedades finais de filmes e na obtenção de filmes de alta qualidade. Uma organização boa ou alta é muito importante na tecnologia, principalmente para a aplicação em dispositivos eletrônicos (43). O tratamento térmico (aquecimento) pode promover uma melhor organização dessas moléculas. Alguns tipos de ftalocianinas podem resistir, sem sofrer degradação, a temperaturas perto de 900 °C no vácuo, ou 500 °C em temperatura ambiente.

No presente trabalho, foi investigado o efeito sobre a organização molecular com a temperatura dos filmes de F₁₆ZnPc e F₁₆CdPc antes e após esse tratamento, usando temperatura de 300 °C por 3 h, em ar atmosférico. Optou-se por escolher as soluções de F₁₆ZnPc e F₁₆CdPc em acetona para a obtenção dos filmes, pois os compostos apresentaram melhor solubilidade nesse solvente, o que resultou em filmes aparentemente mais homogêneos. Em filmes preparados com THF, havia muita demora na evaporação do mesmo, conseqüentemente, as camadas depositadas demoravam a serem obtidas, apresentando um resultado final não tão satisfatório (filmes não homogêneos visualmente) comparado com aqueles da solução em acetona.

A Figura 12 ilustra os espectros de absorção para o filme da F₁₆ZnPc antes e após aquecimento. Antes do aquecimento foi observada uma banda alargada em 649 nm, com um ombro em aproximadamente 675 nm, que são correspondentes às formas dimérica e monomérica respectivamente. Foi observada redução de intensidade de absorção na região dessas bandas, após o aquecimento.

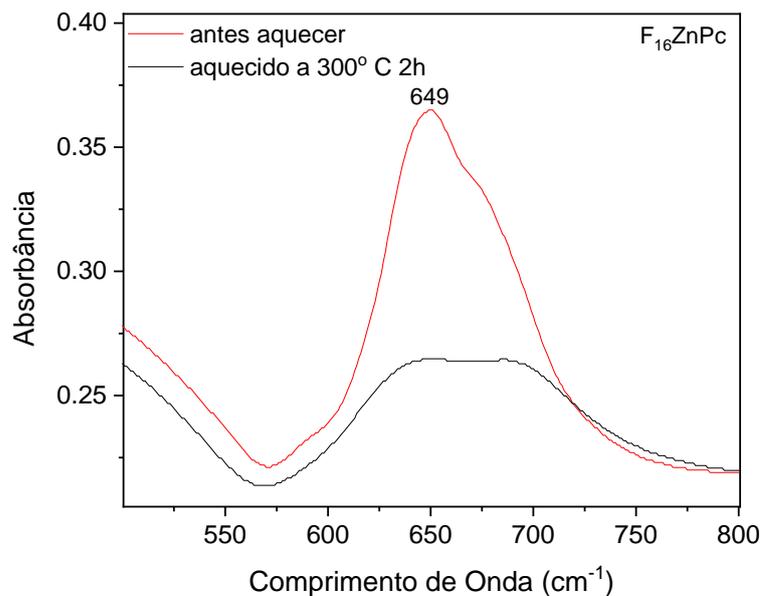


Figura 12: Espectro de absorção na região do UV-Vis. para um filme de $F_{16}ZnPc$ antes e após aquecimento a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 horas

Em um trabalho realizado por Gaffo e colaboradores foi observado a partir de qual temperatura o filme começava a apresentar mudanças na sua estrutura. O aquecimento realizado a 50°C e a 100°C não apresentou mudanças significativas nos espectros de absorção na região do UV-Vis.; a partir de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, as bandas Q em 635 e 695 nm, diminuiriam de intensidade, sendo o decréscimo maior para a forma monomérica. A 200°C , houve um deslocamento da banda Q da forma dimérica de 630 para 650 nm e da forma monomérica de 694 para 750 nm. Houve ainda, um aumento em intensidade da forma monomérica em relação à dimérica. As mudanças observadas podem estar relacionadas com um reordenamento das moléculas no substrato (44).

Schlettwein e colaboradores, estudaram o efeito do tratamento térmico em filmes da $F_{16}ZnPc$ depositados em ITO, após 22 h de aquecimento a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. A banda dimérica em 654 nm diminuiu significativamente em relação a banda monomérica em 681 nm. Aumentando a temperatura para $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 50 h, houve diminuição de intensidade de todas as bandas abaixo de 700 nm, acompanhados por uma aparência transitória de um sinal largo. O mesmo comportamento foi observado para os resultados obtidos após o tratamento térmico realizado para o filme $F_{16}ZnPc$ apresentado na Figura 3. A diminuição da intensidade das bandas após aquecimento pode ser um indício de que está havendo reordenamento das moléculas no substrato. A origem de uma única banda alargada é devido à possível agregação das moléculas (28).

A Figura 13 apresenta os espectros na região do UV-Vis. para a $F_{16}CdPc$ antes e após aquecimento.

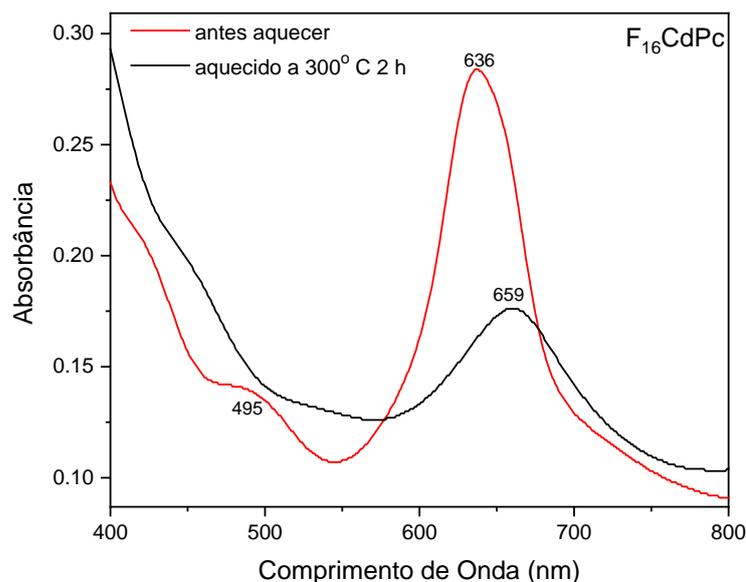


Figura 13: Espectro de absorção na região do UV-Vis. para um filme de $F_{16}CdPc$ antes e após aquecimento a $300\text{ }^{\circ}C$ por 3 horas

Foi observada uma banda Q em 636 nm antes de ser aquecido e, após o aquecimento, houve deslocamento dessa banda para 659 nm, com uma intensidade decrescente. Esse *red shift* observado é indicativo de formação de agregados tipo J (45).

É possível concluir que o tratamento térmico indica diferenças claras na resposta intermolecular que podem afetar significativamente as propriedades do filme fino, tal como orientação molecular ou cristalinidade do filme (3).

5.3 Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) dos filmes de $F_{16}ZnPc$ e $F_{16}CdPc$

Para investigar o efeito do tratamento térmico nos filmes foram realizadas imagens de AFM, apresentadas nas Figuras 14, 15 e 16 para os filmes da $F_{16}CdPc$ e $F_{16}ZnPc$. O aquecimento realizado nas amostras apresentadas nas Figuras foi realizado por 3 h a temperatura de $300\text{ }^{\circ}C$, porém nas Figuras 14 e 15 a área investigada foi de $5,0 \times 5,0\ \mu m$ e na 16, área de $2,5 \times 2,5\ \mu m$.

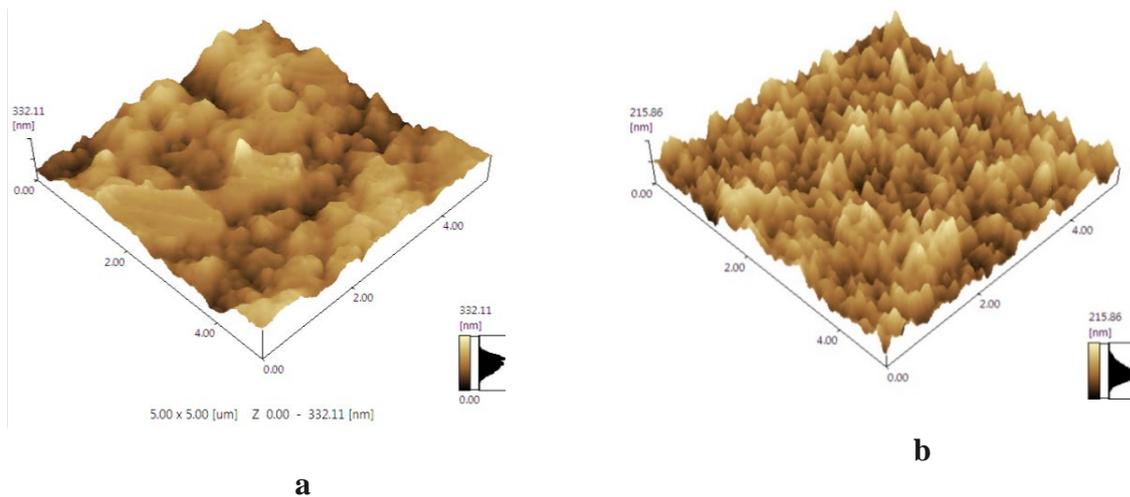


Figura 14: Imagens de AFM para filmes: (a) $F_{16}CdPc$ sem aquecer e (b) $F_{16}CdPc$ aquecido

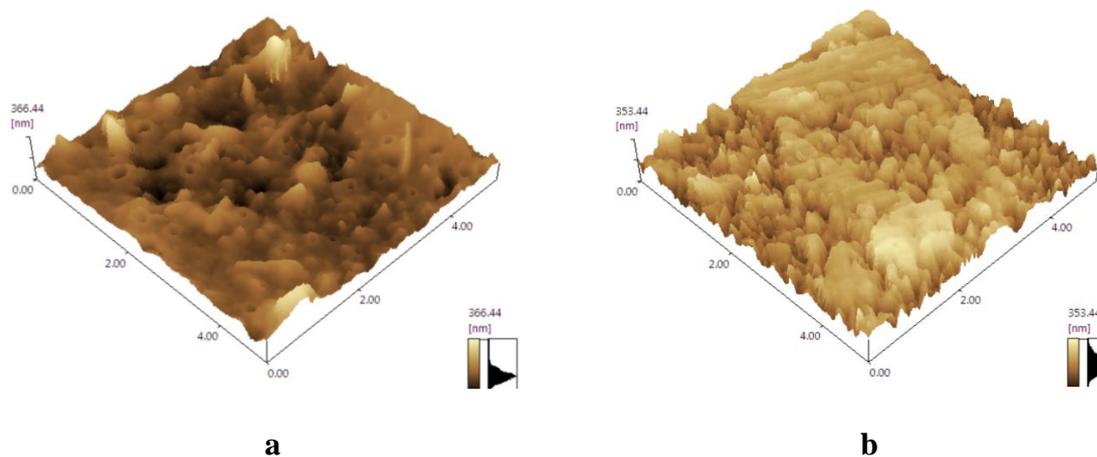


Figura 15: Imagens de AFM para filmes: (a) $F_{16}ZnPc$ sem aquecer e (b) $F_{16}ZnPc$ aquecido

Pode-se observar nas imagens que a morfologia das superfícies de ambas ftalocianinas é afetada pelo tratamento térmico realizado a 300 °C. Antes do tratamento, a imagem mostra morfologia bastante irregular, com regiões com maior quantidade de composto depositado para a $F_{16}CdPc$. Para a $F_{16}ZnPc$ a superfície também se apresenta com irregularidades, mostrando regiões com pouco composto. Após o tratamento, para a $F_{16}CdPc$, a superfície passou a apresentar maior regularidade, com estruturas pontiagudas, semelhante àquelas observadas para o mesmo composto no trabalho de Baréa (19). Superfície com regularidade similar, porém mais arredondadas foi observada para a $ZnPc$ após aquecimento a 200 °C (44). A $F_{16}ZnPc$ mostrou algumas pequenas regiões semelhantes àquela da $F_{16}CdPc$, porém, boa parte da imagem apresenta estrutura com tendência ao alongamento, como observado para a $F_{16}CdPc$ antes do aquecimento (19).

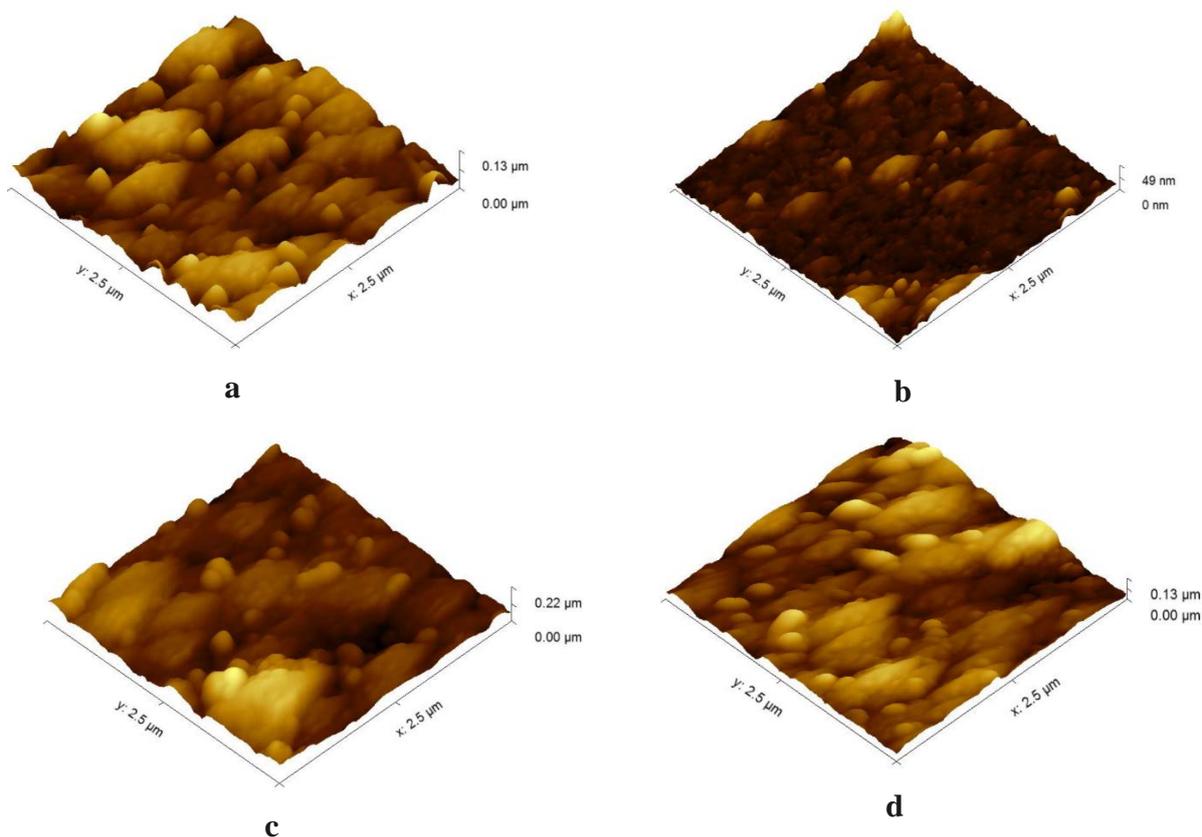


Figura 16: Imagens de AFM para filmes da $F_{16}ZnPc$ (a) sem aquecer, (b) após aquecimento e da $F_{16}CdPc$ (c) sem aquecer, (d) após aquecimento

A Figura 16 apresenta áreas de superfícies de varredura realizadas em escalas de $2,5 \mu m$. Pode-se observar, nas imagens de AFM, que a morfologia das superfícies de ambas ftalocianinas é afetada pelo tratamento térmico realizado a temperatura de $300 \text{ }^\circ C$. Esse resultado é confirmado pelo valor médio da rugosidade RMS. De fato, o valor RMS foi encontrado em $20,45 \text{ nm}$ para $F_{16}ZnPc$ antes do aquecimento e após o aquecimento $5,57 \text{ nm}$ e para $F_{16}CdPc$ foi encontrado $33,35 \text{ nm}$ antes do aquecimento e $21,11 \text{ nm}$, após o aquecimento. O decréscimo na rugosidade pode ser explicado pelo ligeiro aumento na separação molecular ao relaxamento na superfície do filme após o aquecimento (46). Zanolim e colaboradores obtiveram filmes evaporados de $ZnPc$ a temperatura ambiente sobre substrato de vidro BK7. O filme obtido tinha rugosidade em torno de 9 nm . Após tratamento térmico a uma temperatura de $600^\circ C$ por 2 horas, essa rugosidade passou para $0,23 \text{ nm}$ (31). Pode-se supor que a mobilidade das moléculas na superfície é maior quando é aumentada a temperatura do substrato. Portanto, a formação de estruturas cristalinas é facilitada (3). Desta forma, os resultados obtidos estão de acordo com a literatura que confirmam a homogeneidade dos filmes com baixa rugosidade.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos filmes de $F_{16}ZnPc$ e $F_{16}CdPc$

A morfologia dos filmes de $F_{16}CdPc$ e $F_{16}ZnPc$ foram examinadas por MEV e são mostradas nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

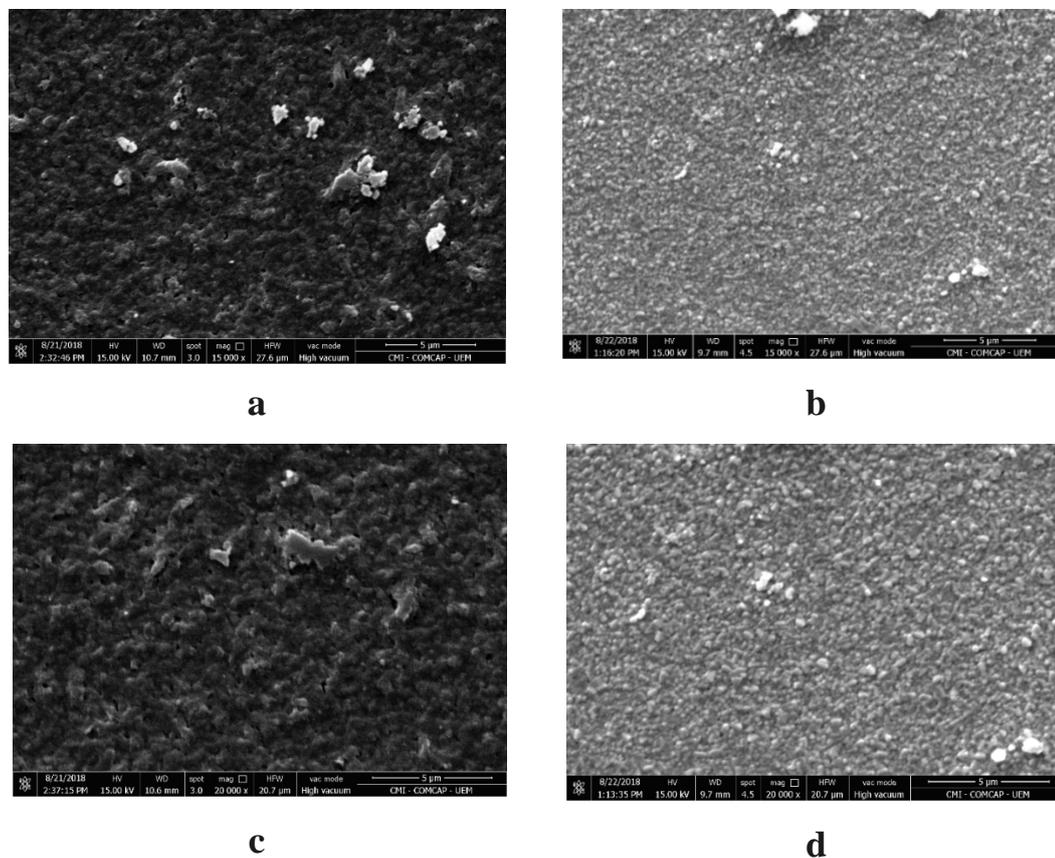


Figura 17: Imagens de MEV para filmes da $F_{16}CdPc$ antes (a e c) e após aquecimento a 300°C (b e d)

As imagens da Figura 17 mostram a superfície do filme da $F_{16}CdPc$. As imagens após tratamento térmico, letras b e d, mostram que parte da amostra apresenta boa homogeneidade, com apenas alguns aglomerados em alguns pontos. A partir da análise de superfície é possível concluir que os filmes obtidos possuem uma distribuição de espessura uniforme. A micrografia obtida indica uma superfície lisa com uma natureza cristalina do filme depositado, com cristalitas pequenos, contribuindo para picos bem definidos no DRX. Imagens de MEV para $F_{16}CuPc$, para filmes de diferentes espessuras, mostra a presença de partículas esféricas para filmes menos espessos, semelhante às imagens observadas para a $F_{16}CdPc$ após aquecimento (47). Filmes da $ZnPc$, assim que depositados, apresentaram imagens de MEV similares às observada para os filmes aqui estudados, antes do tratamento térmico (48).

Para a $F_{16}ZnPc$, Figura 18, letras a e c apresentam uma superfície caracterizada pela presença de partículas esféricas. Após o tratamento térmico (b e d) é possível observar que os filmes

apresentam uma superfície mais homogênea, semelhantes aos resultados obtidos nas imagens dos filmes aquecidos de F₁₆CdPc.

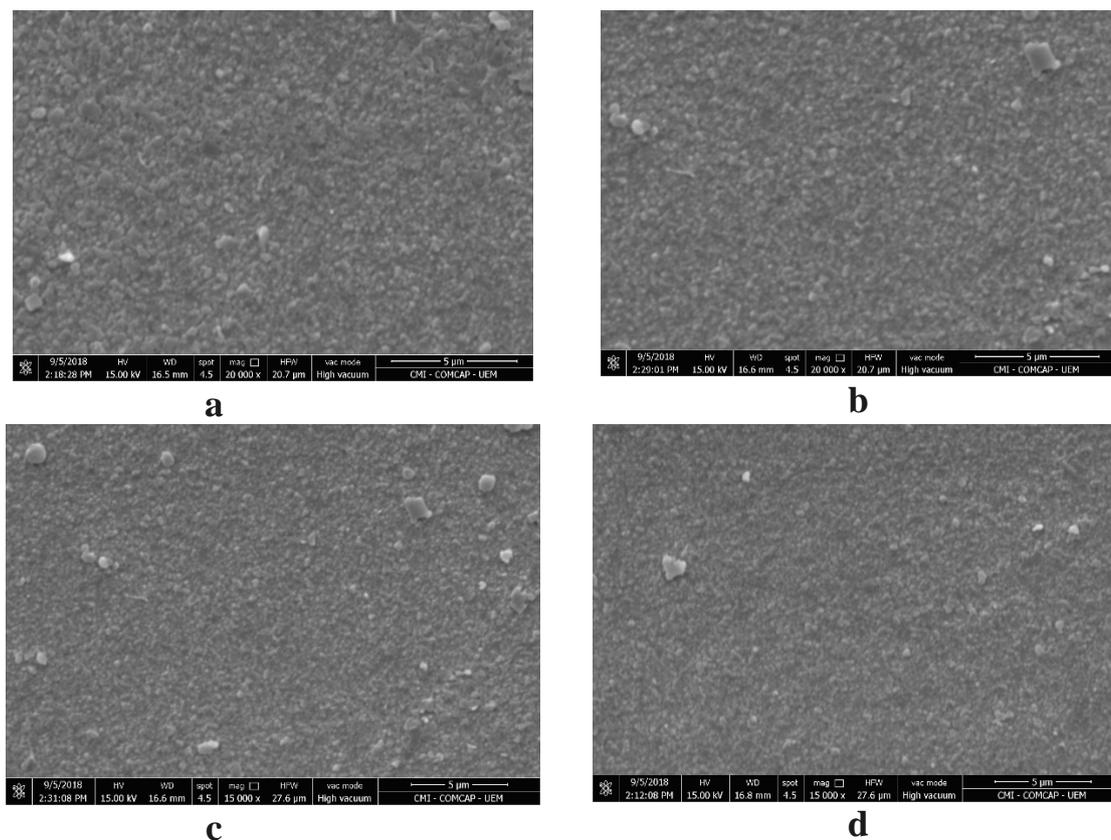


Figura 18: Imagens de MEV para filmes da F₁₆ZnPc antes (a e c) e após aquecimento a 300° C (b e d)

Em um trabalho realizado por Tan e colaboradores foi possível mostrar que, através do uso da microscopia de varredura por tunelamento, as moléculas de F₁₆ZnPc formam estruturas organizadas morfologicamente. O motivo dessa organização molecular sugere que a fluoração de moléculas pode levar a interação molécula-substrato mais forte (49). Jaseentha apresentou em seu trabalho resultados semelhantes aos obtidos aqui. Micrografias eletrônicas de varredura de filmes finos de AgPc, F₁₆CoPc e F₁₆ZnPc, tratados termicamente em atmosfera de ar, foram estudados. Os resultados mostrados indicam que os grãos microcristalinos diminuem com aumento da temperatura, ou seja, o filme se torna mais cristalino (50). As Figuras 17 e 18 apresentaram o mesmo comportamento, indicando que os filmes obtiveram mudanças na organização molecular após tratamento térmico.

5.5 Difração de raio X para filmes de F₁₆ZnPc e F₁₆CdPc

A escolha da condição para deposição afeta significativamente o processo de crescimento e organização molecular dos filmes. Entre a grande variedade de fatores que contribuem para a morfologia dos filmes, o tratamento térmico pode modificar a estrutura dos filmes estudados (51).

Os difratogramas para filmes da F₁₆ZnPc depositados a temperatura ambiente e após aquecimento, apresentados nas Figuras 19a e 19b, respectivamente, mostram picos em 26,54° e 37,71°, provenientes do substrato FTO (46). Os picos observados em 23,97°; 33,71° e 46,21° são provenientes do filme de ftalocianina, sendo correspondentes às distâncias interplanares de 3,70; 2,66 e 1,96 Å, respectivamente. Foram observadas diferenças nos difratogramas antes e após aquecimento, sendo que após, a intensidade dos picos aumentou e o único pico do filme que permaneceu foi aquele em 33,71°. Zawadzka obteve resultados semelhantes após aquecimento dos filmes. As intensidades dos picos dos filmes aumentaram com aumento da temperatura. O crescimento da intensidade dos picos leva à conclusão de que, quanto maior temperatura, mais alto nível do arranjo da estrutura cristalina. Esse fenômeno pode ser explicado por um aumento na mobilidade das partículas com o aumento da temperatura. As partículas apresentam maior mobilidade superficial em temperatura mais alta, o que fornece a possibilidade de ocupar posições definidas na superfície (52).

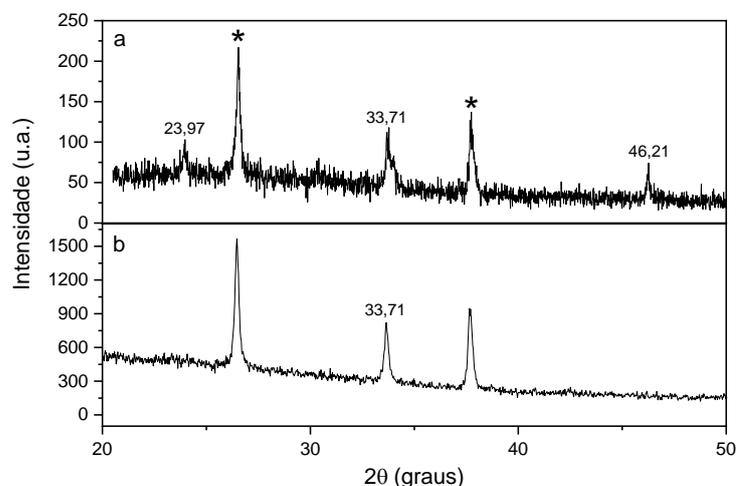


Figura 19: Difração de raio X para filmes da F₁₆ZnPc em FTO antes (a) e após aquecimento a 300 °C (b)

Nas Figuras 20a e 20b são exibidos difratogramas de raio X para um filme F₁₆CdPc depositado sobre FTO sem aquecimento e após aquecimento a 300 °C, respectivamente.

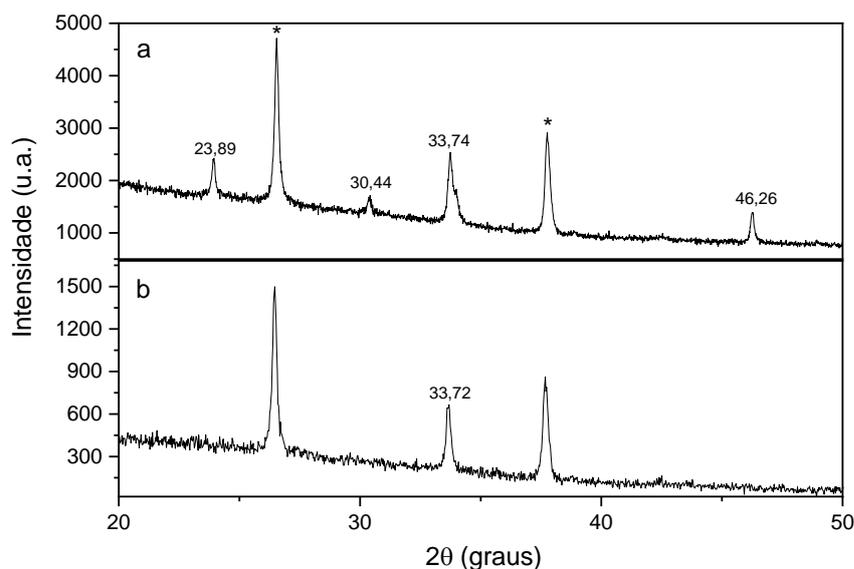


Figura 20: Difração de raio X para filmes da $F_{16}\text{CdPc}$ em FTO antes (a) e após aquecimento a 300°C (b)

Os picos marcados com asterisco também são oriundos do substrato FTO. Os demais, observados a $23,89^\circ$, $30,44^\circ$, $33,74^\circ$ e $46,26^\circ$, correspondem às distâncias interplanares de 3,72; 2,93; 2,66 e 1,95 Å, respectivamente, e são provenientes dos filmes da ftalocianina. Antes de aquecer foram observados quatro picos, sendo que após aquecimento, apenas um deles, $33,74^\circ$, permaneceu. A ausência desses picos, sugere uma alteração na cristalinidade do filme. Essa mudança na estrutura cristalina é devida a diferentes parâmetros, como novas orientações moleculares (36). Pequenas distância interplanares, como 3,72 Å, indicam que os anéis ftalocianina estão em posição inclinada em relação ao substrato. Os átomos de flúor, por apresentarem alta eletronegatividade, provocam um abaixamento na densidade eletrônica dos anéis permitindo que, em um arranjo *face-to-face*, os anéis fiquem mais próximos (53). É possível que a maior quantidade de picos apresentada antes do aquecimento, indique que existem anéis com diferentes arranjos, e que após o aquecimento, a orientação passe a ser só do tipo *face on*, onde as moléculas estariam em posição horizontal em relação ao substrato. Essa conformação apresenta menores distâncias interplanares, como foi observado para ambas as ftalocianinas após tratamento térmico.

Os resultados observados por difração de raio X estão de acordo com aqueles obtidos por MEV e AFM, principalmente para a $F_{16}\text{CdPc}$.

6 CONCLUSÃO

A obtenção de filmes finos de $F_{16}ZnPc$ e $F_{16}CdPc$ utilizando o método casting foi realizada, sendo possível obter filmes cristalinos. Utilizando uma técnica não muito sofisticada, após o tratamento térmico, os filmes foram obtidos com um alto grau de organização molecular. Comparando os espectros na região do UV-Vis., foi possível concluir que após o tratamento térmico as moléculas apresentam uma melhor organização sobre os substratos. Esse resultado foi confirmado por imagens de MFA, apresentando uma superfície com maior regularidade o que pode indicar que a mobilidade das moléculas na superfície é maior. As imagens de MEV dos filmes aquecidos apresentaram uma maior homogeneidade, sendo que os resultados apresentados indicaram que os grãos microcristalinos diminuíram com aumento da temperatura, ou seja, o filme se tornou mais cristalino. Esse resultado foi confirmado pelos difratograma de raio X, que sugerem uma orientação molecular mais uniforme após aquecimento.

Filmes de ftalocianinas tem um altíssimo potencial de aplicações em muitas áreas da ciência e da tecnologia. O desenvolvimento de filmes onde as moléculas estejam organizadas, seria de grande interesse para vários setores. Filmes com essas características poderiam ser explorados como sensores ou materiais para aplicação em células solares. Neste contexto, a obtenção de filmes e a possibilidade de combinar as interessantes propriedades exibidas por esse composto, com uma técnica de formação de filmes de custo baixo, é de grande impacto e interesse científico e tecnológico.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Leznoff C, Lever A. Leznoff, C., Lever, A. . New York: V. C.H. Publishers; 1989.
2. Yuhai-ling J, Qiang Y, J-c, F., W-l, Li. Synthesis and Spectroscopic Properties of a Series of New tetra-Substituted Metal Phthalocyanines. Chemistry Research Chinese Universities. 2008; 24(2):123-128.
3. Schuster BE, Basova TV, Plyashkevich VA, Peisert H, Chasse T. Effects of temperature on structural and morphological features of CoPc and CoPcF16 thin films. Thin Solid Films. 2010; 518(23):7161-7166.
4. Tracz A, Makowski T, Masirek S, Pisula W, Geerts YH. Macroscopically aligned films of discotic phthalocyanine by zone casting. Nanotechnology. 2007; 18(48).
5. Kasuga K, Tsutsui M. Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines. Coordination Chemistry Reviews. 1980; 32(1):67-95.
6. Braun A, Tcherniac J. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1907; 40(2):2709-2714.
7. Löbber G. Phthalocyanines. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000.
8. Linstead RP, Robertson JM. 383. The stereochemistry of metallic phthalocyanines. Journal of the Chemical Society (Resumed). 1936(0):1736-1738.
9. Metz J, Schneider O, Hanack M. Synthesis and properties of substituted (phthalocyaninato)iron and (phthalocyaninato)cobalt compounds and their pyridine adducts. Inorganic Chemistry. 1984; 23(8):1065-1071.
10. Robertson JM. 255. An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound. Journal of the Chemical Society (Resumed). 1936(0):1195-1209.
11. Ough EA, Stillman MJ. Analysis of the absorption and magnetic circular-dichroism spectra of iron(II) phthalocyanine. Inorganic Chemistry. 1994; 33(3):573-583.
12. Chaidogiannos G, Petraki F, Glezos N, Kennou S, Nespurek S. Low voltage operating OFETs based on solution-processed metal phthalocyanines. Applied Physics a-Materials Science & Processing. 2009; 96(3):763-767.
13. Liao MS, Scheiner S. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. Journal of Chemical Physics. 2001; 114(22):9780-9791.
14. Sielcken OE, Vantilborg MM, Roks MFM, Hendriks R, Drenth W, Nolte RJM. Synthesis and aggregation behavior of hosts containing phthalocyanine and crown-ether subunits. Journal of the American Chemical Society. 1987; 109(14):4261-4265.
15. Grobosch M, Schmidt C, Naber WJM, van der Wiel WG, Knupfer M. A photoemission study of interfaces between organic semiconductors and Co as well as Al₂O₃/CO contacts. Synthetic Metals. 2010; 160(3-4):238-243.

16. Matlaba PM. Synthesis of zinc phthalocyanine derivatives for possible use in photodynamic therapy (Dissertação). Grahamstown. 2002.
17. Kirin IS, Moskalev PN, Mishin VY. Synthesis of phthalocyanines of some heavy metals. *Journal of General Chemistry Ussr*. 1967; 37(1):265-&.
18. Basova T, Plyashkevich V, Hassan A. Spectral characterization of thin films of vanadyl hexadecafluorophthalocyanine VOPcF16. *Surface Science*. 2008; 602(14):2368-2372.
19. Baréa P, Freitas AR, Fávaro SL, Gaffo L. Molecular orientation of cadmium hexadecafluorophthalocyanine films influenced by annealing and electrochemistry. *Thin Solid Films*. 2017; 631:29-33.
20. Basova TV, Kiselev VG, Dubkov IS, Latteyer F, Gromilov SA, Peisert H, et al. Optical Spectroscopy and XRD Study of Molecular Orientation, Polymorphism, and Phase Transitions in Fluorinated Vanadyl Phthalocyanine Thin Films. *Journal of Physical Chemistry C*. 2013; 117(14):7097-7106.
21. Farag AAM, Yahia IS, Yakuphanoglu F, Kandaz M, Farooq WA. Optical properties and the dispersion parameters of new zinc Phthalocyanine benzofuran derivative prepared by non-vacuum spin coating technique. *Optics Communications*. 2012; 285(13-14):3122-3127.
22. Wohrle D, Schnurpfeil G, Makarov SG, Kazarin A, Suvorova ON. Practical Applications of Phthalocyanines - from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices. *Macroheterocycles*. 2012; 5(3):191-202.
23. Carneiro ZA, de Moraes JCB, Rodrigues FP, de Lima RG, Curti C, da Rocha ZN, et al. Photocytotoxic activity of a nitrosyl phthalocyanine ruthenium complex — A system capable of producing nitric oxide and singlet oxygen. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2011; 105(8):1035-1043.
24. Gaffo L, Constantino CJL, Moreira WC, Aroca RF, Oliveira ON. Atomic force microscopy and micro-Raman imaging of mixed Langmuir-Blodgett films of ytterbium bisphthalocyanine and stearic acid. *Langmuir*. 2002; 18(9):3561-3566.
25. Gaffo L, Zucolotto V, Cordeiro MR, Moreira WC, Oliveira ON, Cerdeira F, et al. Structural aspects of Langmuir-Blodgett and cast films of zinc phthalocyanine and zinc hexadecafluorophthalocyanine. *Thin Solid Films*. 2007; 515(18):7307-7312.
26. Ozcesmeci I, Sorar I, Gul A. Zinc(II)phthalocyanine as an optical window for visible region. *Inorganic Chemistry Communications*. 2011;14(8):1254-1257.
27. Yu HL, Yang J, Fu Q, Ma IC, Li WL. Synthesis and spectroscopic properties of a series of new tetra-substituted metal phthalocyanines. *Chemical Research in Chinese Universities*. 2008; 24(2):123-128.
28. Schlettwein D, Graaf H, Meyer JP, Oekermann T, Jaeger NI. Molecular interactions in thin films of hexadecafluorophthalocyaninatozinc (F16PcZn) as compared to islands of N,N'-dimethylperylene-3,4,9,10-bicarboximide (MePTCDI). *Journal of Physical Chemistry B*. 1999; 103(16):3078-3086.
29. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. *Princípios de Análise Instrumental*. Toronto. 2009.

30. Atkins P, Paula Jd. *Físico-Química*. Rio de Janeiro: LTC; 1999.
31. Zanfolim AA, Volpati D, Olivati CA, Job AE, Constantino CJL. Structural and Electric-Optical Properties of Zinc Phthalocyanine Evaporated Thin Films: Temperature and Thickness Effects. *Journal of Physical Chemistry C*. 2010; 114(28):12290-12299.
32. Herrmann PSP, Silva MAPd, Bernardes Filho R, Job AE, Colnago LA, Frommer JE, et al. Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 1997; 7(4):51-61.
33. Nagatani T, Saito S, Sato M, Yamada M. Development of an ultra high-resolution scanning electron-microscope by means of a field-emission source and in-lens system. *Scanning Microscopy*. 1987; 1(3):901-909.
34. Singh S, Saini GSS, Tripathi SK. Sensing properties of ZnPc thin films studied by electrical and optical techniques. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2014; 203:118-121.
35. Feuser PE. Encapsulamento simultâneo de nanopartículas magnéticas (npms) com ftalocianina de zinco (ZnPc) via polimerização em miniemulsão (dissertação). Florianópolis. 2012: Universidade Federal de Santa Catarina; 2012.
36. Khalil S, Tazarki H, Souli M, Guasch C, Jamoussi B, Kamoun N. Synthesis and characterization of novel 4-Tetra-4-Tolylsulfonyl ZnPc thin films for optoelectronic applications. *Applied Surface Science*. 2017; 421:205-212.
37. Slota R, Dyrda G. UV photostability of metal phthalocyanines in organic solvents. *Inorganic Chemistry*. 2003; 42(18):5743-5750.
38. Matlaba P, Nyokong T. Synthesis, electrochemical and photochemical properties of unsymmetrically substituted zinc phthalocyanine complexes. *Polyhedron*. 2002; 21(24):2463-2472.
39. Gaffo L, Goncalves D, Faria RC, Moreira WC, Oliveira ON. Spectroscopic, electrochemical, and microgravimetric studies on palladium phthalocyanine films. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 2005; 9(1):16-21.
40. Claessens CG, Hahn U, Torres T. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. *Chemical Record*. 2008; 8(2):75-97.
41. Kellner ID, Hahn U, Dürr M, Torres T, Ivanović-Burmazović I, Drewello T. Aggregation of a Crown Ether Decorated Zinc-Phthalocyanine by Collision-Induced Desolvation of Electrospray Droplets. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2015; 119(46):11454-11460.
42. Antunes E, Rapulenyane N, Ledwaba M, Litwinski C, Chidawanyika W, Nyokong T. The synthesis and characterisation of magnetic nanoparticles and their interaction with a zinc phthalocyanine. *Inorganic Chemistry Communications*. 2013; 29:60-64.
43. Chowdhury A, Biswas B, Majumder M, Sanyal MK, Mallik B. Studies on phase transformation and molecular orientation in nanostructured zinc phthalocyanine thin films annealed at different temperatures. *Thin Solid Films*. 2012; 520(21):6695-6704.
44. Gaffo L, Cordeiro MR, Freitas AR, Moreira WC, Giroto EM, Zucolotto V. The effects of temperature on the molecular orientation of zinc phthalocyanine films. *Journal of Materials Science*. 2010; 45(5):1366-1370.

45. Takeyuki K, Kaoru I. Merocyanine J aggregates: Formation and structural change on chemical and thermal treatments. *Thin Solid Films*. 1990; 191(1):173-191.
46. Zhang W, Yang H, Fu W, Li M, Li Y, Yu W. Directly hydrothermal growth of CdIn₂S₄ nanosheet films on FTO substrates for photoelectric application. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013; 561:10-15.
47. Plyashkevich VA, Basova TV, Yushina IV, Igumenov IK. Investigation of structural features of hexadecafluorinated copper and zinc phthalocyanine films. *Journal of Surface Investigation X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2008; 2(3):423.
48. Kamimura K, Muto JI, Akiyama K. Electrical and structural-properties of ortho-chloranil doped zinc phthalocyanine films. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*. 1991; 2(4):244-247.
49. Tan A, Wagner S, Zhang PP. Self-assembly of F16ZnPc thin films and F16ZnPc-ZnPc heterostructures on deactivated Si surfaces studied by scanning tunneling microscopy. *Journal of Chemical Physics*. 2017; 146(5).
50. Jaseentha OP. Electrical characterization, optical studies and the effect of gamma irradiation on AgPc, F16CoPc and F16ZnPc thin films (Tese). Kottayam: Mahatma Gandhi University 2009.
51. Sukhikh AS, Klyamer DD, Parkhomenko RG, Krasnov PO, Gromilov SA, Hassan AK, et al. Effect of fluorosubstitution on the structure of single crystals, thin films and spectral properties of palladium phthalocyanines. *Dyes and Pigments*. 2018; 149:348-355.
52. A. Zawadzka, Płóciennik P, Guichaoua D, S Taboukhat, Korcala A, Sahraoui B. Optical properties of self-assembled aluminum phthalocyanine chloride thin films. *Display and Imaging*. 2015; 2:93-106.
53. Yang J, Yan D, Jones TS. Molecular Template Growth and Its Applications in Organic Electronics and Optoelectronics. *Chemical Reviews*. 2015; 115(11):5570-5603.