



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

**ESTUDO DA ORGANIZAÇÃO MOLECULAR EM FILMES DE FTALOCIANINA E
BISFTALOCIANINA DE GADOLÍNIO ANTES E APÓS ANNEALING.**

Bruna Bissani



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

**ESTUDO DA ORGANIZAÇÃO MOLECULAR EM FILMES DE FTALOCIANINA E
BISFTALOCIANINA DE GADOLÍNIO ANTES E APÓS ANNEALING.**

Bruna Bissani

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

**Orientadora: Luciana Gaffo Freitas
Coorientador: Adonilson dos Reis Freitas**

Toledo – PR, 2021

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

B623e Bissani, Bruna
ESTUDO DA ORGANIZAÇÃO MOLECULAR EM FILMES DE
PTALOCIANINA E BISPTALOCIANINA DE GADOLÍNIO ANTES E
APÓS ANNEALING / Bruna Bissani; orientadora Luciana
Gaffo Freitas. -- Toledo, 2021.
58 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico Campus de
Toledo) -- Universidade Estadual do Oeste do
Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas,
Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

1. ftalocianina. 2. Annealing. 3. Aerografia. I.
Gaffo Freitas, Luciana , orient. II. Título.

Dedico primeiramente a Deus, pela serenidade, inteligência e força a mim concedida para a conclusão deste trabalho.

Aos meus pais. Os dois maiores incentivadores das realizações dos meus sonhos. Muito obrigado por tudo sempre.

A minha família, cuja presença foi essencial para a conclusão deste trabalho. Grata pela compreensão com as minhas horas de ausência.

Dedico este projeto a todos os professores que me influenciaram na minha trajetória. Em especial à minha orientadora.

Aos amigos que de forma direta ou indiretamente me apoiaram durante esta trajetória.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	14
2.1 Objetivo Geral.....	14
2.2.1Objetivos Específicos	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1 HISTÓRICO E FORMAS DE FTALOCIANINAS.....	15
3.2 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES.....	21
3.3 SOLUBILIDADE	22
3.4 FORMAÇÃO DE FILMES FINOS E TÉCNICAS.....	23
3.5 ANNEALING E ORGANIZAÇÃO MOLECULAR	29
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
4.1 SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DA GdPc e GdPc ₂	31
4.2 TESTES DA SOLUBILIDADE DOS COMPOSTOS DE TRABALHO	31
4.3 PREPARAÇÕES DOS SUBSTRATOS ESCOLHIDOS.....	31
4.4 DEPOSIÇÕES DOS FILMES E ANNEALING	32
4.5 CARACTERIZAÇÕES	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
6. CONCLUSÕES.....	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM – Microscopia de força atômica

CHCl_3 – Clorofórmio

CVD – *Chemical vapor deposition*

DMF – Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DRX – Difração de raio X

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor

F_{16}ZnPc – Ftalocianina hexadecafluorada de zinco

GdPc – Ftalocianina de gadolínio

GdPc_2 – Bisftalocianina de gadolínio

ITO – Óxido de índio dopado com estranho

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

NH_3 – Amônia

NO – Óxido nítrico

NO_2 – Dióxido de nitrogênio

PC's – Ftalocianinas

PVD – *Physical vapor deposition*

SnPc_2 – Bisftalocianina de estanho

THF – Tetraidrofurano

Uv-Vis – Ultravioleta visível

ZnPc – Ftalocianina de zinco

ZnSe – Seleneto de Zinco

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Informações sobre os solventes utilizados neste trabalho.	34
Tabela 2: Atribuições para as bandas observadas no espectro na região do infravermelho referente à ftalocianina e bisftalocianina de gadolínio.	37
Tabela 3: Bandas B e Q para GdPc.....	39
Tabela 4: Bandas B e Q para GdPc ₂	39
Tabela 5: Bandas antes e após aquecimento para GdPc em substrato de vidro.....	44
Tabela 6: Bandas antes e após aquecimento para GdPc em substrato de FTO.	44
Tabela 7: Bandas antes e após aquecimento para GdPc ₂ em substrato de vidro.	45
Tabela 8: Bandas antes e após aquecimento para GdPc ₂ em substrato de FTO.....	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ftalocianina metálica a partir do reagente orto-cianobenzamida Fonte: Autora, 2021.	15
Figura 2 – Ftalocianina metálica a partir do reagente anidrido ftálico. Fonte: Autora, 2021.	15
Figura 3: Estrutura molecular da ftalocianina determina por difração de raio X.	16
Figura 4: Representação estrutural da ftalocianina (H ₂ Pc) (a) e da porfirina (b), ambas de base livre. Fonte: caymanchem.com	17
Figura 5 – Representação do anel pirrólico e da estrutura da molécula de benzopirrol, respectivamente. cianobenzamida Fonte: Autora, 2021.	17
Figura 6: Representação de uma ftalocianina na forma de complexo metálico, sendo M um metal qualquer. cianobenzamida Fonte: Autora, 2021.	18
Figura 7: Representação de uma bisftalocianina metálica. cianobenzamida Fonte: Autora, 2021.	19
Figura 8: Ftalocianina e seus diversos precursores. Fonte: Elaborada pela Autora, 2021.	19
Figura 9 - Esquema de rota da síntese pelo método de Kirin [19].	20
Figura 10: Mecanismo proposto para a síntese de ftalocianinas [19].	20
Figura 11: Intermediários isolados na síntese de ftalocianinas [19].	21
Figura 12: Esquema de algumas técnicas para preparação de filmes finos. Fonte: Elaborada pela Autora, 2021.	24
Figura 13 – Esquema da técnica de deposição PVD [39].	25
Figura 14 - Esquema da técnica de deposição por CVD: a) Reagentes e gás de arraste; b) Difusão de reagentes para a superfície; c) Adsorção de reagentes; d) Migração de superfície e reações de superfície; e) dessorção de solventes; f) Difusão de para o fluxo principal e g) retorno para fluxo principal de saída. FONTE: Elaborada pela Autora, 2021.	26
Figura 15 – Etapas da deposição por <i>spin-coating</i> . FONTE: Elaborada pela Autora, 2021.	26
Figura 16 – Etapas da deposição por <i>Dip Casting</i> . FONTE: Elaborada pela Autora, 2021.	27
Figura 17 – Etapas da deposição por <i>Casting</i> . FONTE: Elaborada pela autora, 2021.	28
Figura 18: Método de deposição em <i>spray</i> com a utilização de um aerógrafo expelindo material sobre um substrato [46].	29
Figura 19: Representação do ângulo em relação ao plano da molécula para as fases α e β . Adaptado de [54].	30
Figura 20. Método de deposição por aerografia. FONTE: Autora, 2021.	32
Figura 21: Filmes depositados por aerografia: (a) GdPc em FTO com clorofórmio e (b) GdPc ₂ em vidro com acetona. FONTE: Autora, 2021.	35

Figura 22: Espectros de absorção na região do infravermelho para GdPc e GdPc ₂ . FONTE: Autora, 2021.....	36
Figura 23: Espectros de absorção na região do UV-Vis. para soluções da GdPc. FONTE: Autora, 2021.....	37
Figura 24: Espectros de absorção na região do UV-Vis. para soluções da GdPc ₂ . FONTE: Autora, 2021.....	38
Figura 25: Espectros de absorção na região do UV-Vis para GdPc (DMF) em substrato de vidro e FTO antes e após <i>annealing</i> . FONTE: Autora, 2021.....	40
Figura 26: Espectros de absorção na região do UV-Vis para GdPc (CHCl ₃) em substrato de vidro e FTO antes e após <i>annealing</i> . FONTE: Autora, 2021.....	41
Figura 27: Espectros de absorção na região do UV-Vis para GdPc ₂ (DMF) em substrato de vidro e FTO antes e após <i>annealing</i> . FONTE: Autora, 2021.....	42
Figura 28: Espectros de absorção na região do UV-Vis para GdPc ₂ (acetona) em substrato de vidro e FTO antes e após <i>annealing</i> . FONTE: Autora, 2021.....	43
Figura 29: Difração de raio X para o filme da GdPc em FTO (DMF) antes do <i>annealing</i> . FONTE: Autora, 2021.....	46
Figura 30: Difração de raio X para o filme da GdPc ₂ em FTO (acetona) antes e após <i>annealing</i> . FONTE: Autora, 2021.....	47
Figura 31: Difração de raio X para o filme da GdPc ₂ em vidro (acetona) antes e após <i>annealing</i> com ampliação da área de 5 a 10°. FONTE: Autora, 2021.....	47
Figura 32: Imagens de AFM para filmes preparados a partir de solução em DMF para a GdPc em seus respectivos substratos: antes do <i>annealing</i> (a e b), após <i>annealing</i> (c e d). Fonte: Autora, 2021.....	48
Figura 33: Imagens de AFM para filmes preparados a partir de solução em acetona para a GdPc ₂ em seus respectivos substratos: antes do <i>annealing</i> (a e b), após <i>annealing</i> (c e d). Fonte: Autora, 2021.....	49

Estudo da organização molecular em filmes de Ftalocianina e Bisftalocianina de Gadolínio antes e após *annealing*.

Bruna Bissani

Resumo

O estudo do crescimento controlado de filmes finos tem despertado um considerável interesse para uma ampla gama de aplicações, principalmente no ramo de dispositivos eletrônicos. Moléculas que podem levar à otimização das propriedades eletrônicas e óticas quando dispostas na forma de filmes finos veem sendo estudadas, como é o caso das ftalocianinas metálicas. Por serem compostos macrocíclicos planares têm alta estabilidade térmica e química, ainda possuem intensa coloração verde ou azul. Os filmes finos se enquadram na categoria de materiais bidimensionais, podendo ser obtidos por diversas técnicas já difundidas na literatura. Porém, as ftalocianinas apresentam baixa solubilidade em solventes orgânicos e água, se não substituídas nos anéis. Foi então realizado um estudo prévio da solubilidade dos compostos usados neste trabalho, ftalocianina de gadolínio nas formas mono (GdPc) e bis (GdPc₂), em diferentes solventes: dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), tetraidrofurano (THF), clorofórmio (CHCl₃) e acetona. Para deposição dos filmes de ambos os compostos, preparados sobre substratos de vidro e vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (FTO), foi utilizada a técnica de aerografia. Os solventes para o preparo das soluções foram aqueles onde as ftalocianinas apresentaram melhor solubilidade, DMF e CHCl₃ para a GdPc e, DMF e acetona para a GdPc₂. Os filmes foram depositados em substrato de seleneto de zinco usando DMSO para caracterização por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), mostrando as diferentes formas da GdPc (mono e bis). Soluções das ftalocianinas nos solventes DMF, DMSO, THF, CHCl₃ e acetona foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), mostrando a influência do solvente nas bandas características das ftalocianinas, B e Q. A alteração nas características dessas bandas indica diferentes arranjos das moléculas, formas chamadas α e β , e apresentaram diferentes arranjos para os solventes utilizados. Os filmes formados foram analisados antes e após *annealing* para verificar a morfologia e as possíveis mudanças ocorridas com o *annealing*, como alteração da fase α para a fase β . Essas análises foram realizadas por UV-Vis., difração de raio X (DRX) e microscopia de força atômica (AFM). Após *annealing*, as alterações observadas sugerem uma reordenação das moléculas para a GdPc₂ em acetona quando o substrato é vidro. Os resultados de DRX não mostram mudança significativa no substrato de FTO, somente em vidro, sugerindo que tenha ocorrido a reorganização das moléculas sobre o substrato com mudança da fase α para β . A morfologia, observada por AFM confirma esta transformação em relação a mudança no formato e tamanho do cristalito. Os demais filmes possivelmente não completaram esta mudança de fase por falta de material depositado sobre os substratos.

PALAVRAS-CHAVE: ftalocianina de gadolínio, bisftalocianina de gadolínio, aerografia, *annealing*.

STUDY OF THE MOLECULAR ORGANIZATION IN FILMS OF PHTHALOCYANINE AND GADOLINIUM BISPHthalOCYANINE BEFORE AND AFTER ANNEALING.

Bruna Bissani

Abstract

The study of the controlled growth of thin films has aroused considerable interest for a wide range of applications, mainly in the field of electronic devices. Molecules that can lead to optimization of electronic and optical properties when arranged in the form of thin films have been studied, as is the case of metallic phthalocyanines. As they are planar macrocyclic compounds, they have high thermal and chemical stability, and still have an intense green or blue color. Thin films fall into the category of two-dimensional materials, and can be obtained by several techniques already widespread in the literature. However, phthalocyanines have low solubility in organic solvents and water, if not substituted on the rings. A previous study of the solubility of the compounds used in this work, gadolinium phthalocyanine in mono (GdPc) and bis (GdPc₂) forms, in different solvents: dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO), tetrahydrofuran (THF), chloroform (CHCl₃) and acetone. For deposition of the films of both compounds, prepared on glass and glass substrates covered with fluorine-doped tin oxide (FTO), the airbrush technique was used. The solvents for the preparation of the solutions were those where the phthalocyanines showed better solubility, DMF and CHCl₃ for GdPc, and DMF and acetone for GdPc₂. The films were deposited on zinc selenide substrate using DMSO for characterization by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, showing the different forms of GdPc (mono and bis). Phthalocyanine solutions in the solvents DMF, DMSO, THF, CHCl₃ and acetone were characterized by absorption spectroscopy in the ultraviolet-visible region (UV-Vis), showing the influence of the solvent on the characteristic bands of phthalocyanines, B and Q. characteristics of these bands indicate different arrangements of molecules, forms called α and β , and presented different arrangements for the solvents used. The formed films were analyzed before and after annealing to verify the morphology and the possible changes that occurred with the annealing, such as alteration from the α phase to the β phase. These analyzes were performed by UV-Vis., X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM). After annealing, the observed changes suggest a rearrangement of molecules to GdPc₂ in acetone when the substrate is glass. The XRD results do not show a significant change in the FTO substrate, only in glass, suggesting that there was a reorganization of molecules on the substrate with a change from α to β phase. The morphology observed by AFM confirms this transformation in relation to the change in crystallite shape and size. The other films possibly did not complete this phase change due to lack of material deposited on the substrates.

KEYWORDS: Gadolinium mono phthalocyanine, Gadolinium phthalocyanine bis, airbrushing, annealing.

1. INTRODUÇÃO

As ftalocianinas (Pc's) são moléculas planares que possuem um sistema π , tendo 18 elétrons conferindo alta estabilidade a esta molécula. Por apresentar intensa coloração verde ou azul, após sua descoberta no início do século XX, foi empregada na indústria de corantes. Estes compostos podem se coordenar com metais formando complexos metalorgânicos, conhecidas como ftalocianinas metálicas. A facilidade de formarem arranjos leva as ftalocianinas a se complexarem a quase todos os metais da tabela periódica, sendo os mais comuns os da primeira série de transição, por sua fácil obtenção [1]. Quando complexadas com a série dos lantanídeos podem formar estruturas da forma "sanduíche", onde dois anéis ftalocianina se complexam com o mesmo metal [2].

O obstáculo de trabalhar com as ftalocianinas é sua baixa solubilidade, de um modo geral as ftalocianinas não substituídas nos anéis periféricos são insolúveis em praticamente todos os solventes, pela molécula possuir alta planaridade possibilita que ocorra empilhamento das mesmas, dificultando a solubilidade, sendo em grade maioria solúveis somente em ácidos concentrados. O metal introduzido no centro do macrociclo da molécula é capaz de alterar esta planaridade devido às forças intermoleculares, tornando assim a molécula mais solúvel [3].

Os complexos metálicos das ftalocianinas podem apresentar diversas propriedades, abrindo caminho para inúmeras aplicações, de diferentes áreas, desde dispositivos eletrônicos otimizados até mesmo em aplicações na medicina. Com propriedades como a alta estabilidade térmica e química, condutividade elétrica, larga faixa de absorção dentro da região do visível, absorção óptica e facilidade de formar filmes finos podem levar a construção de novos materiais para dispositivos eletrônicos, área esta que vem ganhando espaço pela intensa busca de reduções de padrões, materiais estes que possam ser manipulados em escalas cada vez menores, com suas propriedades intensificadas como arranjos moleculares altamente organizados [4].

Como a molécula de ftalocianina possui ligações conjugadas em seu anel aromático, essa característica resulta na propriedade de absorver luz no espectro visível, sendo estudada para aplicações em células solares na forma de filmes finos, gerando maior economia de material, flexibilidade e maior tempo de vida [5]. Em um estudo para sensores de fumaça de tabaco, Méndez (1995) trabalhou com filmes de Langmuir-Blodgett de bisftalocianina praseodímio (PrPc_2), bisftalocianina octa-terc-butil praseodímio (PrPc_2^t) e bisftalocianina de octa-terc-butil gadolínio (GdPct_2) como detectores através de interações redox obtendo resposta a diferentes intensidades de fumaça [6]. Nos últimos

anos, novas ftalocianinas contendo grupos sulfonamidas têm mostrado resultados potenciais no uso de terapia fotodinâmica, onde o composto é adsorvido em tecidos cancerígenos e excitado por radiação visível a fim de promover radicais livres e, com isso, a desnaturação de células doentes. Esta mesma classe de ftalocianinas tem sido usada em catálise e limites óptico [7].

Os filmes finos se enquadram na categoria de materiais bidimensionais, podendo ser obtidos por técnicas já difundidas na literatura [8]. Onde é possível trabalhar com uma variedade de classes, desde cristais inorgânicos até moléculas complexas. A proposta deste trabalho é utilizar a técnica de aerografia, um método simples que apresenta bons resultados para a formação de filmes finos com potencial aplicação no campo de nano dispositivos eletrônicos. A escolha de trabalhar com a ftalocianina de gadolínio se deve por poucas pesquisas relacionadas a este complexo metálico, por ser um semiconductor orgânico de baixo custo e por sua facilidade de absorver fortemente a luz do visível. Tais características, aliadas à formação de filmes usando uma técnica de baixo custo (aerografia), podem possibilitar modificações físicas na organização das moléculas nos filmes, que podem trazer interesse para futuras aplicações.

Neste trabalho foram formados filmes usando a técnica de aerografia com a ftalocianina de gadolínio, nas formas mono (GdPc) e bis (GdPc₂). A técnica de aerografia é, entre as técnicas disponíveis, uma das que possuem menor complexidade, baixo custo e que apresenta bons resultados, porém ainda pouco utilizada para formação de filmes finos. Os filmes formados foram depositados sobre substratos de vidro e FTO e analisados antes e após serem submetidos a um processo de *annealing*. As técnicas utilizadas foram UV-Vis, DRX, FTIR e AFM.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Preparar filmes ftalocianina de gadolínio, nas formas mono e bis, usando o método de deposição por aerografia. Caracterizar esses filmes antes e após *annealing*.

2.2.1 Objetivos Específicos

- Preparar os filmes de ftalocianina de gadolínio (GdPc) e bisftalocianina de gadolínio (GdPc₂) sobre lâminas de vidro e FTO com deposição por aerógrafo;
- Avaliar o efeito do *annealing* nos filmes formados;
- Caracterizar os filmes por meio de espectroscopia na região do UV-Vis e do infravermelho; DRX e AFM.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HISTÓRICO E FORMAS DE FTALOCIANINAS

A ftalocianina, molécula planar de fórmula geral $C_{32}H_{16}N_8$, foi descoberta acidentalmente no início do século XX pelos cientistas Braum e Tcherniac, enquanto realizavam o aquecimento de uma solução alcóolica de orto-cianobenzamida. Essa reação resultou num composto sólido de coloração escura e insolúvel ao qual foi dada pouca atenção na época [9]. Cerca de vinte anos após, os químicos de uma indústria de corantes escocesa a *Scottish Dyes Ltd*, realizando a síntese da ftalimida tendo como reagente precursor anidrido ftálico, observaram que no resultado de suas sínteses havia constantemente um subproduto de coloração azul escuro, insolúvel e termicamente estável. Anteriormente já se tinha registro do aparecimento de um composto semelhante obtido pela reação de aquecimento ftalonitrilo com um sal de cobre. Em 1932, *Patrick Linstead* mostrou o que o produto obtido na indústria de corantes era um complexo de ftalocianina de ferro, que se formou devido à reação ter ocorrido em reatores de ferro. Ele também estudou o produto obtido pelo aquecimento do ftalonitrilo, tratando-se então da formação da ftalocianina de cobre, proveniente do sal de cobre. Essas reações são mostradas nas Figuras 1 e 2.



Figura 1 – Ftalocianina metálica a partir do reagente orto-cianobenzamida Fonte: Autora, 2021.



Figura 2 – Ftalocianina metálica a partir do reagente anidrido ftálico. Fonte: Autora, 2021.

Ainda pesquisando as ftalocianinas, o professor e pesquisador Linstead com seu colega, também pesquisador, Robertson elucidaram a estrutura da ftalocianina de base livre por difração de raio X (Figura 3) [10, 11]. O mesmo ainda foi quem fez referência ao termo ftalocianina, com origem grega, Anidrido ftálico (*ftalo*), e devido à coloração azul-esverdeada (*ciano*) [12]. Desde então a aplicação em indústrias têxteis e de corante foram imediatas devido a sua alta estabilidade química e física.

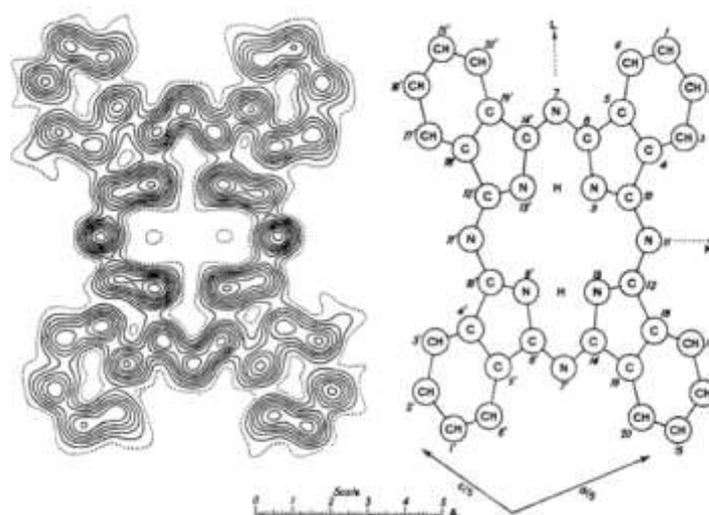


Figura 3: Estrutura molecular da ftalocianina determinada por difração de raio X.
(adaptado de ROBERTSON, 1936). [10]

As ftalocianinas são moléculas sintéticas, apesar de ter estrutura análoga a das porfirinas, de origem natural. As porfirinas naturais possuem 4 anéis heterocíclicos ligados por grupos meteno (-CH=). Podem-se ligar com metais, formando complexos muito estáveis denominados de metaloporfirinas. Já as ftalocianinas possuem quatro anéis pirrólicos ligados a quatro átomos de nitrogênio no centro, também podendo se ligar a metais formando complexos de ftalocianinas metálicas. Na Figura 4 são apresentadas as estruturas para tais compostos de base livre.

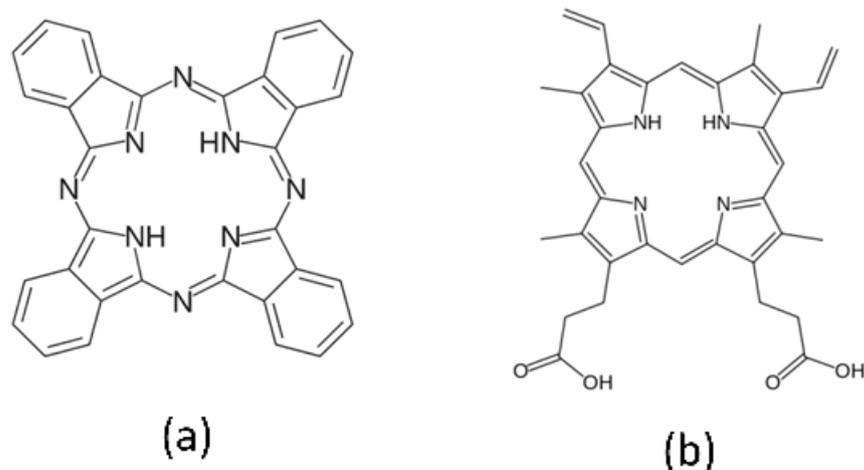


Figura 4: Representação estrutural da ftalocianina (H₂Pc) (a) e da porfirina (b), ambas de base livre. Fonte: caymanchem.com

Os anéis pirrólicos são compostos caracterizados por um anel benzênico de cinco membros que podem possuir um ou mais átomos heterogêneos ligados a ele. Quando fundidos ao anel benzênico tem-se o benzopirrol de acordo com a nomenclatura da IUPAC, conforme apresentado na Figura 5.



Figura 5 – Representação do anel pirrólico e da estrutura da molécula de benzopirrol, respectivamente. cianobenzamida Fonte: Autora, 2021.

Nas ftalocianinas, as quatro moléculas de benzopirrol estão ligadas por átomos azoto através de pontes de nitrogênio formando um macrociclo com sistema eletrônico altamente conjugado. Podem-se obter ftalocianinas metálicas utilizando como reagente de partida diversos sais, onde os hidrogênios do centro são substituídos por íons metálicos que fazem ligações com o nitrogênio. As ligações existentes entre o metal e o ligante nas ftalocianinas metálicas são ligações σ provenientes dos nitrogênios centrais com o centro metálico. Contudo o macrociclo da ftalocianina expõe orbitais π antiligantes vazios. Utilizando metais com elétrons na camada *d* disponíveis ocorre a retrodoação da densidade eletrônica do metal para o macrociclo. [13]. A ftalocianina é capaz de se

coordenar com praticamente todos os elementos da tabela periódica. A Figura 6 mostra de que modo o metal se coordena com a ftalocianina.

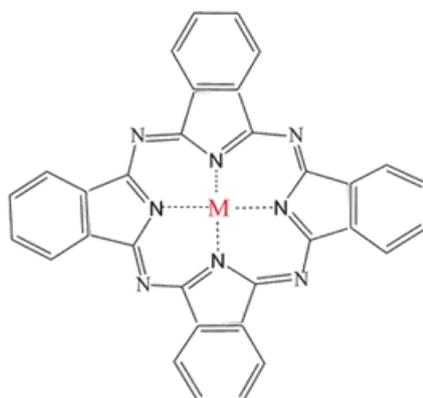


Figura 6: Representação de uma ftalocianina na forma de complexo metálico, sendo M um metal qualquer. cianobenzamida Fonte: Autora, 2021.

As várias ftalocianinas são classificadas pelas fórmulas MPc , $MXPc$ e MX_2Pc para metais bi-, tri-, e tetra- valentes, onde M é o íon metálico, Pc é o ligante ftalocianina e X um outro ligante qualquer [9]. As ftalocianinas de base livre possuem uma simetria planar, em decorrência do íon metálico que pode ser ligado ao centro desta molécula podem ocorrer deformações nesta planaridade. O estado de oxidação do metal e a variação do tamanho do raio atômico podem causar esta variação devido ao comprimento da ligação entre o nitrogênio e o metal serem diferentes. Estes comprimentos podem variar de 50 a 150 pm dependendo do estado de oxidação do metal [14].

Com o avanço dos estudos da molécula de ftalocianina foi possível verificar que, conforme o estado de oxidação do metal central e seu tamanho são possíveis obter compostos do tipo “*sanduíche*”, estes classificados como bisftalocianinas metálicas, ilustrada na Figura 7. Os metais lantanídeos e actinídeos atingem facilmente estrutura com coordenação octaédrica, requisito necessário para formação da bisftalocianina, onde o ligante central se encontra entre dois anéis de ftalocianina. Em 1936, Barrett sintetizou a bisftalocianina de estanho ($SnPc_2$) sendo o primeiro cientista a realizar a sintetizar de uma bisftalocianina [2]. As bisftalocianinas possuem uma alta densidade de empacotamento em estado sólido e um sistema π altamente conjugado podendo assim existirem em colorações como: azul, verde, violeta e vermelho. Sendo mais raras as de coloração violeta e vermelho [15, 16].

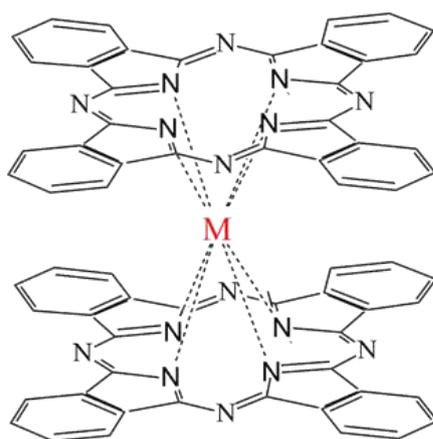


Figura 7: Representação de uma bisftalocianina metálica. cianobenzamida Fonte: Autora, 2021.

Há vários métodos descritos na literatura para a síntese de ftalocianinas, na Figura 8 é apresentado um esquema mostrando diferentes precursores derivados de ácidos orto-dicarboxílicos. A substituição na posição orto é um requisito importante para a síntese ocorrer, bem como também deve haver uma ligação dupla entre os átomos formadores de grupos funcionais, ou haver a possibilidade de formar durante a condensação esta dupla ligação [17].

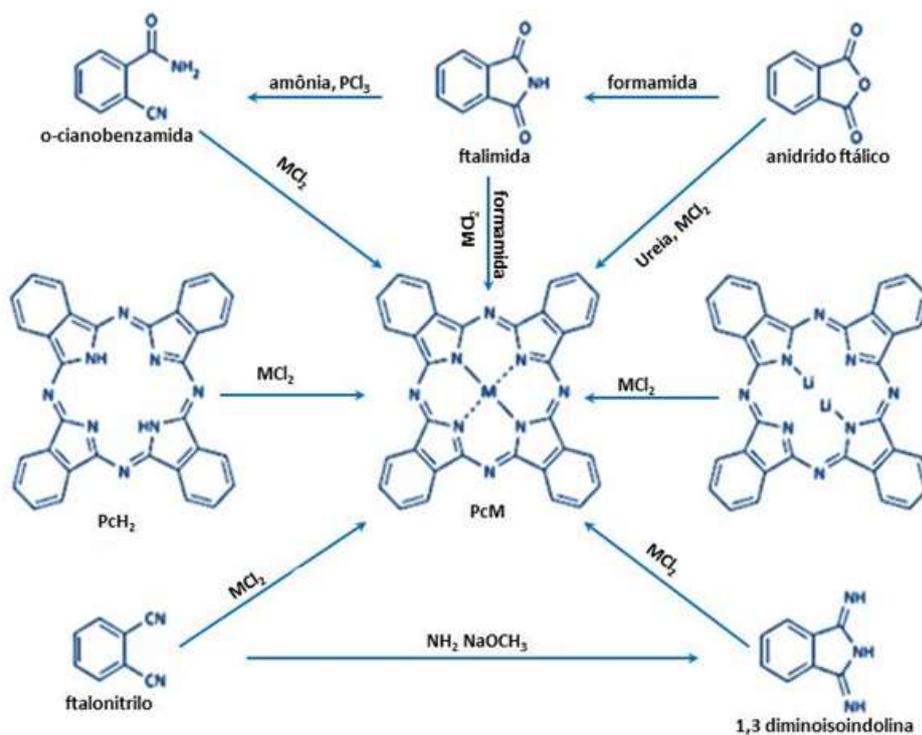


Figura 8: Ftalocianina e seus diversos precursores. Fonte: Elaborada pela Autora, 2021.

A síntese do composto utilizado neste trabalho foi realizada pelo método descrito por Kirin e seus colaboradores [18] tendo como reagente precursor a ftalonitrila e o sal de acetato de gadolínio, conforme ilustrado na Figura 9.

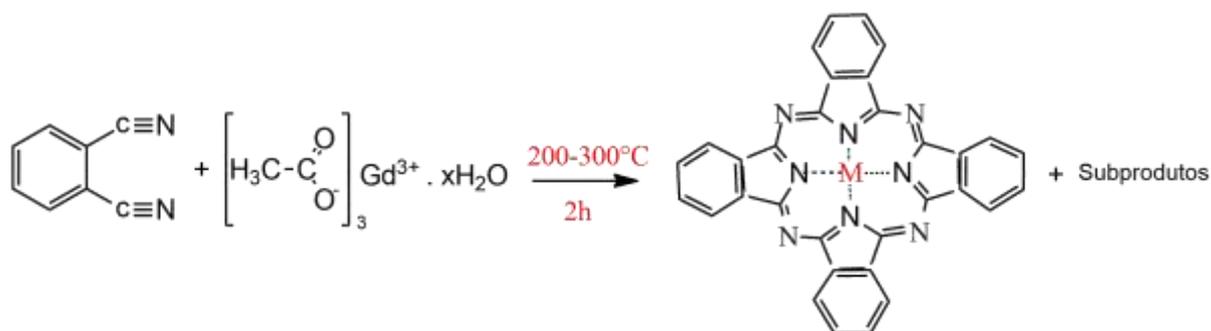


Figura 9 - Esquema de rota da síntese pelo método de Kirin [19].

Na Figura 10 é apresentada uma proposta de mecanismo de formação da ftalocianina com ataque nucleofílico do alcóxido de lítio formando o intermediário de alcoxiiminoisoindolina (a). O intermediário formado reage com uma segunda molécula de ftalonitrilo fornecendo um intermediário dimérico (b), após reage com uma terceira molécula de ftalonitrilo formando um intermediário trimérico (c), ou ainda, se autocondensar e produzir um intermediário tetramérico (d). Ainda como alternativa é reagir com uma quarta molécula de ftalonitrilo para formar este intermediário. Então estas espécies tetraédricas sofrem uma ciclização perdendo dois elétrons do macrociclo formado assim a molécula de ftalocianina [19].

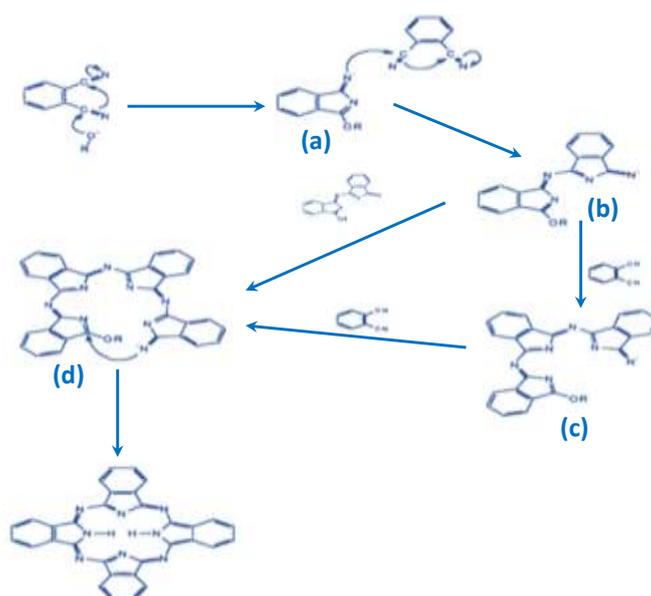


Figura 10: Mecanismo proposto para a síntese de ftalocianinas [19].

Para concretizar o mecanismo proposto, o fechamento do anel envolve um ataque nucleofílico do grupo amida no grupo aril-éter e posterior perda éter como aldeído. O íon hidrogênio é liberado no processo e capturado pelo excesso de íons alcóxido presente na mistura. Os intermediários formados nesta reação seriam um intermediário monomérico derivado do sódio metoxiiminoisoindolina (e) e um sal dimérico de lítio (f), apresentados na Figura 11.

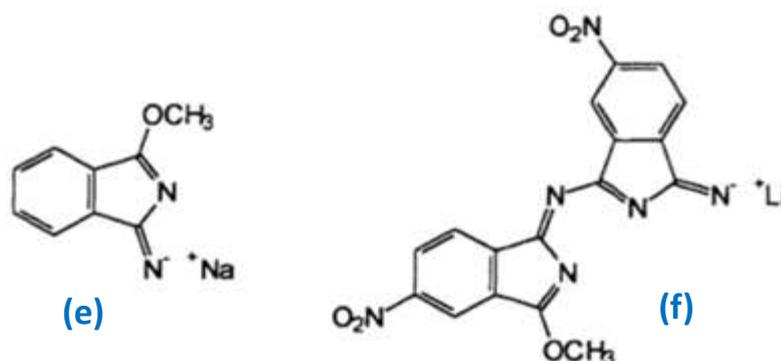


Figura 11: Intermediários isolados na síntese de ftalocianinas [19].

3.2 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

As ftalocianinas metálicas possuem alta estabilidade térmica e química, possuem propriedades semicondutoras, grande habilidade de formar filmes finos bem ordenados. As propriedades deste composto dependem do metal inserido no macrociclo da molécula, pois cada metal pode alterar o comprimento da ligação entre o íon metálico e o átomo de nitrogênio podendo se combinar melhor ou não a cavidade do anel, alterando seu poder de oxidação e mudando assim suas propriedades físicas e químicas [20].

Essa classe de compostos possui inúmeras propriedades promissoras. Diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos para determinar tais propriedades e atribuir novas aplicações [21-25]. Até pouco tempo sua maior aplicação era nas indústrias de tintas e pigmentos, pois apresentam excelente resistência ao calor e a luz, e a ataques químicos. Essas propriedades garantem a aplicação em tintas para impressão, plásticos, tecidos, argamassas, entre outros materiais. São compostos de cor azul ou verde em vários tons dependendo do solvente. Contudo os recentes estudos levaram a novas aplicações, sendo [26] umas delas, sensores de gases obtidos a partir de filmes finos. Nesses sensores elas são capazes, através de interações redox, de identificarem alguns gases como o NH_3 , NO_2 , NO e gás de cozinha. A seletividade e a sensibilidade dos sensores podem variar de acordo com a alteração dos substituintes ligados ao metal central [27].

Outra aplicação está relacionada à estrutura do anel aromático e suas ligações conjugadas, que conferem à molécula de ftalocianina a propriedade de absorver luz do espectro do visível. Devido a essa propriedade, vem sendo aplicada como dopantes para células solares [28, 29]. Resultados demonstram que ocorre um aumento na magnitude e na amplitude da região onde filmes finos absorvem. Determinadas ftalocianinas exibem fotossensibilidade no infravermelho próximo, podendo ser aplicadas em conjunções com o diodo a laser em impressoras de alta velocidade [28]. Em campos da pesquisa mais recentes a aplicação é voltada para área da catálise enzimática. Por serem moléculas muito estáveis em formar complexos com diversos metais, apresentam uma boa flexibilidade estrutural da molécula, característica que tem possibilitado aplicação como catalisador em transformações orgânicas ditas seletivas [30]. Também em destaque está aplicação em terapias fotodinâmicas, onde o composto é adsorvido na superfície por tecidos cancerígenos, onde são excitados por irradiação visível, onde irá promover radicais livres e oxigênio no estado singleto, promovendo assim a desnaturação seletiva das células doentes [7].

3.3 SOLUBILIDADE

As ftalocianinas são muito insolúveis, sendo a grande maioria solúvel apenas em ácido sulfúrico concentrado. Algumas vezes o anel do macrocíclico pode sofrer reações para se tornar solúveis em meio aquoso. Porém, em meio aquoso tendem a formar dímeros dependendo da concentração, devido à associação coplanar entre anéis do macrocíclico com o aumento das forças atrativas de Van der Waals [31]. A alta planaridade da molécula atribui à mesma a disposição de ocorrer empilhamento, o que confere que em grande parte dos solventes orgânicos ela também seja insolúvel.

O metal introduzido no centro do macrociclo pode tornar a molécula mais solúvel em solventes polares, este deve alterar a planaridade do macrociclo atenuando as forças intermoleculares [32]. Já adição de grupos substituintes à molécula pode suavizar o problema da solubilidade, porém em contra partida, durante a reação podem ser obtidos diversos isômeros. De forma análoga, se imagina que quanto mais substituída for a molécula, mais solúvel será. Contudo estudos veem mostrando que, neste caso, o aumento da solubilidade não está relacionado com número de substituições que esta forma e sim com a mistura de isômeros que se forma durante a reação. Esta mistura pode ser responsável por diminuir ou aumentar o grau de ordem tanto em soluções quanto nos cristais, quanto mais se diminui o grau de ordem nestas moléculas mais solúveis elas serão [32].

Quando se obtém moléculas de ftalocianinas em alto grau de simetria, estas são solúveis apenas em ácidos fortes, como o ácido sulfúrico concentrado e o ácido nítrico concentrado. Neste caso, a dificuldade se dá pelo fato da capacidade que ácidos fortes têm de criar espécies protonadas da molécula. Esta protonação acontece na ponte de nitrogênio (azo), cujos estão ligados aos anéis pirrólicos da molécula. Estes átomos tem caráter básico na molécula, enquanto os átomos de hidrogênio no centro do macrociclo possuem caráter levemente ácido, fazendo com que a molécula possa reagir tanto com ácidos, quanto com bases, tendo assim caráter anfótero. A protonação causada por ácidos fortes na molécula de ftalocianina pode levar a deslocalização das bandas Q, ou seja, pode ocorrer um desvio da banda, resultando na absorção em um comprimento de onda maior [32, 33]. Já a solubilidade em solventes orgânicos está relacionada com o poder doador, os íons metálicos coordenados interagem com o solvente, tornando as ftalocianinas metálicas com uma maior solubilidade. A maior parte dos solventes habituais não solubiliza as ftalocianinas metálicas que não são substituídas. Outro conceito que é importante neste quesito é a polaridade dos solventes em função de suas constantes dielétrica [34].

3.4 FORMAÇÃO DE FILMES FINOS E TÉCNICAS

Em 1994, devido ao expansivo crescimento da terminologia “*Filmes Finos*” em pesquisas científicas e artigos acadêmicos, a IUPAC publicou diversos preceitos para que um material pudesse ser preparado e considerado como filme fino. Assim então definindo como [35]:

- Filme: termo empregado para a matéria condensada que é limitada em duas dimensões, disposta em camadas sobre uma superfície.
- Substrato: superfície em que irá ser depositado o filme. Este deve fornecer um suporte mecânico e não interagir com o filme depositado, de modo a não influenciar em suas características.
- Camada: região limitada a uma única dimensão. Podendo esta ser dentro ou na superfície do filme formado.
- Espessura: Filmes finos podem ser classificados entre uma faixa de 0,1 – 100 nm, 0,1 – 100 µm e 0,1 – 100 mm respectivamente para nanométricos, micrométricos e milimétricos, respectivamente.

Os primeiros filmes ultrafinos produzidos de moléculas orgânicas foram feitos por Irving Langmuir em 1910, sua pesquisa consistia em fabricar filmes finos de ácidos graxos

sobre a superfície de água, em 1930 sua assistente Katharine Blodgett, estudou e desenvolveu a técnica para transferir o filme formado sobre a água para um substrato sólido. Esta técnica então levou o nome de seus dois pioneiros, Langmuir-Blodgett (LB) [36-38].

A Figura 12 mostra um esquema de algumas das possíveis técnicas para se preparar filmes finos, podendo partir de fase sólida, líquida ou gasosa.

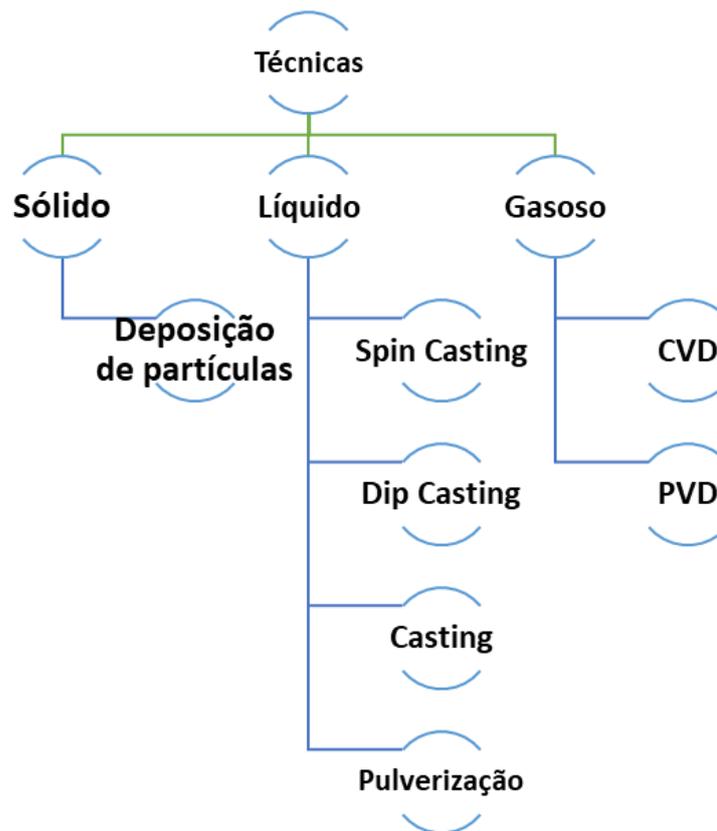


Figura 12: Esquema de algumas técnicas para preparação de filmes finos. Fonte: Elaborada pela Autora, 2021.

As técnicas para deposição de filmes finos em sua grande maioria dependem de alguns equipamentos e estruturas, deste modo elevando o custo e a complexidade, porém, também é possível obter bons filmes com técnicas mais simples e de menor custo. As técnicas usualmente conhecidas para deposição de filmes finos são as que trabalham com o estado gasoso das partículas que podem acontecer por dois meios de deposição: CVD ou PVD e as de fase líquida como *Spin Casting*, *Dip Casting*, *Casting*.

A deposição por PVD (Figura 13) acontece em uma câmara de alto vácuo contendo dois eletrodos, onde é aplicada uma diferença de potencial. O substrato que irá receber o

filme é colocado no ânodo e o material sólido a ser depositado no cátodo, os eletrodos são ligados a uma fonte de alta tensão. Então um gás inerte é introduzido na câmara, com vazão e pressão controladas, para então ser aplicada a tensão entre os dois eletrodos gerando assim uma descarga elétrica, de tal forma que ocorra a produção de íons positivos do gás, os quais ao adquirirem carga positiva são acelerados contra o material que irá receber o filme que está no alvo negativo. Então, com a estabilização da descarga e a produção dos íons positivos do gás, ocorre à formação de uma descarga luminescente, chamada de plasma, o qual é direcionado para o substrato, onde se condensam formando uma película do material [39].

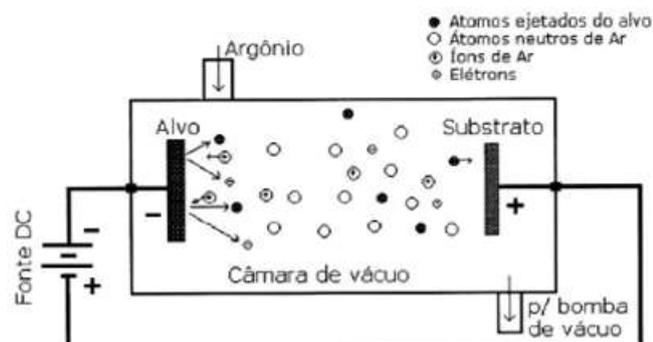


Figura 13 – Esquema da técnica de deposição PVD [39].

A principal vantagem deste método é de que é possível formar filmes de inúmeros materiais, inclusive de materiais isolantes e cerâmicos. Além disso, possui uma excelente aderência dos filmes depositados, produzem filmes com alta densidade e homogeneidade de espessura da camada depositada [40].

Já a CVD consiste na exposição do precursor que se tem interesse em depositar em um fluxo gasoso, em altas temperaturas. As espécies reativas são transportadas até o substrato que irá adsorver estas espécies, formando o filme fino e ao mesmo tempo ocorre a dessorção dos subprodutos que são levados ao fluxo principal para serem removidos. A Figura 14 ilustra este método.

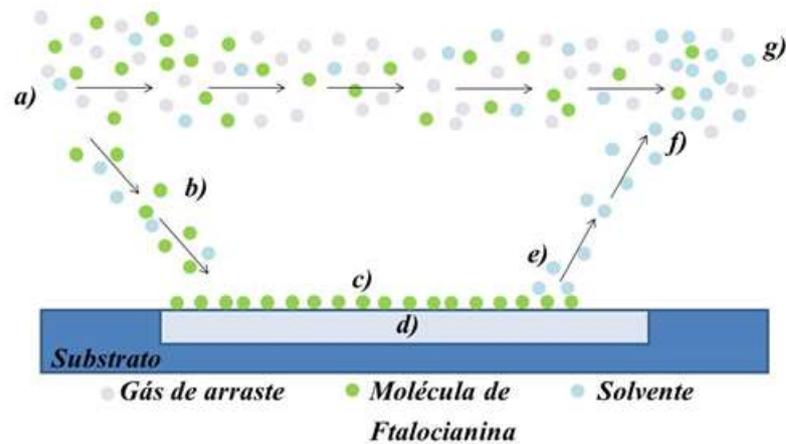


Figura 14 - Esquema da técnica de deposição por CVD: a) Reagentes e gás de arraste; b) Difusão de reagentes para a superfície; c) Adsorção de reagentes; d) Migração de superfície e reações de superfície; e) dessorção de solventes; f) Difusão de para o fluxo principal e g) retorno para fluxo principal de saída. FONTE: Elaborada pela Autora, 2021.

Já as técnicas que partem de fase líquida, além dos equipamentos necessários serem mais acessíveis em relação aos que partem de precursores gasosos, possuem diversas outras vantagens como: estruturas ou partículas complexas podem ser obtidas em solução e depositadas sobre o substrato, assim como, há uma grande gama de possíveis precursores disponíveis [41].

O método de *Spin Casting* exemplificado na Figura 15 utiliza a técnica de depositar gotas da solução que contém o precursor de interesse sobre um substrato que fica sob uma plataforma em movimento de rotação em torno de um eixo perpendicular a área a ser revestida pelo filme. Quanto mais volátil for o solvente utilizado, mais rápido acontece a evaporação do mesmo, acelerando assim a formação do filme [42].

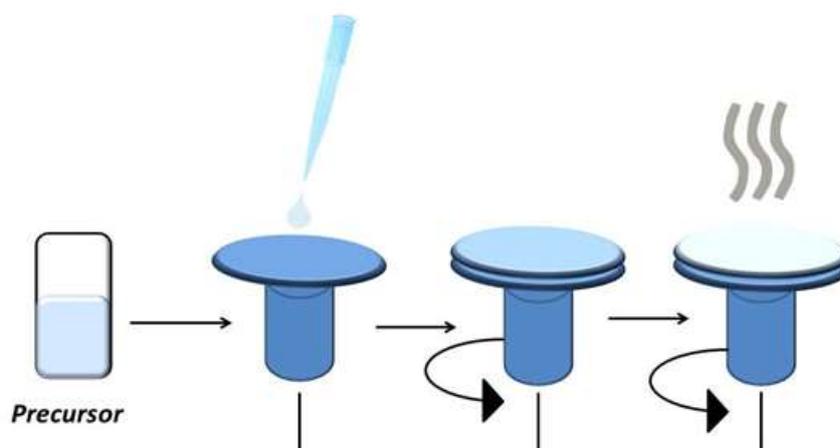


Figura 15 – Etapas da deposição por *spin-coating*. FONTE: Elaborada pela Autora, 2021.

Entre as técnicas de fase líquida, a *Dip Casting* é uma das mais difundidas e utilizada para crescimento de filmes finos. Esta técnica consiste em mergulhar o substrato perpendicularmente dentro da solução que contém o precursor e depois retirá-lo, este processo de mergulhar e retirar da solução deve ser de modo que seja controlada a velocidade, vibração, temperatura, condições atmosféricas e tempo de permanência na solução. O processo de inserção e retirada do substrato deve ser repetido sucessivamente até se obter o filme desejado, como ilustrado na Figura 16 [42].

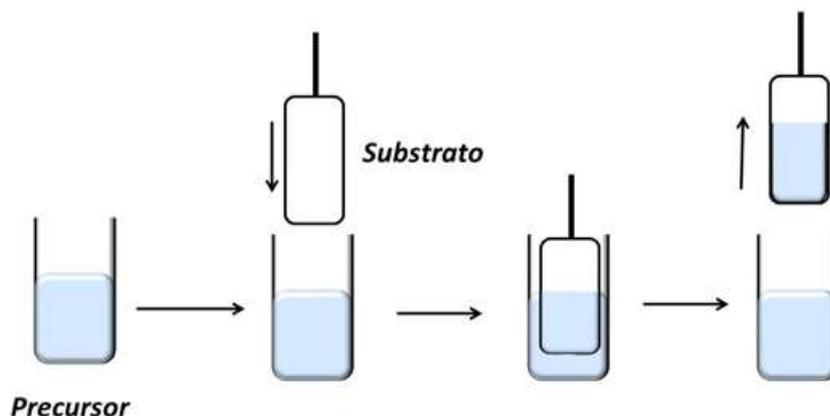


Figura 16 – Etapas da deposição por *Dip Casting*. FONTE: Elaborada pela Autora, 2021.

O Método *Casting*, consiste em dispensar a solução com o precursor através de gotejamento com a ajuda de uma micropipeta ou conta gotas sobre um substrato sólido, então ocorre a evaporação do solvente, que pode ser acelerada por aquecimento. Sendo depositada camada por camada até se atingir a espessura do filme desejado. É um método com menor desperdício do precursor, porém, mais difícil de controlar a uniformidade e espessura dos filmes, uma vez que durante a deposição pode ocorrer à formação de “ilhas” isoladas [43].

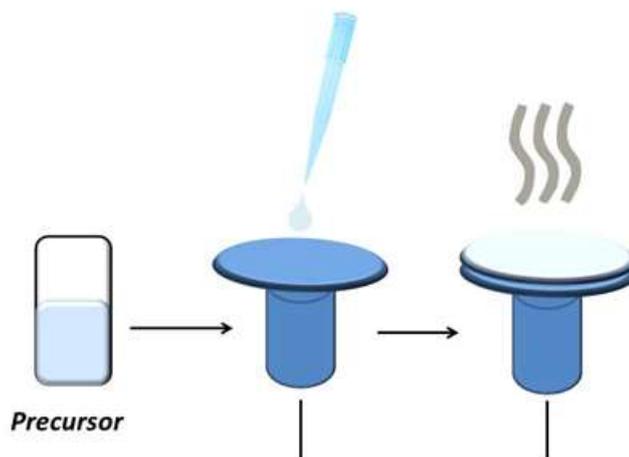


Figura 17 – Etapas da deposição por *Casting*. FONTE: Elaborada pela autora, 2021.

Nos últimos anos tem sido utilizada a técnica de deposição denominada *spray* ou areografia, que utiliza um aerógrafo para a formação de filmes finos sobre um substrato sólido. Este equipamento é comumente utilizado para pinturas. O aerógrafo é conectado a um compressor de ar e a um recipiente que armazena a solução a ser depositada, que é alimentada por sucção ou gravidade, quando o ar entra em contato com a solução que contém o precursor, ocorre a pulverização de gotículas sobre a superfície do substrato formando um cone e espalhando-se. Para alcançar formação de um filme mais homogêneo, a solução precursora deve possuir baixa viscosidade e densidade [44, 45]. Alguns outros parâmetros devem ser levados em consideração e, a partir destes parâmetros, são determinadas as características dos filmes, como: o fluxo de saída da solução precursora, a distância do bico do aerógrafo em relação ao substrato, o ponto de ebulição dos solventes utilizados na solução precursora e o tipo de substrato. Entre esses, o mais crítico é o ponto de ebulição dos solventes, uma vez que é necessária uma ágil evaporação do solvente, deixando assim somente a camada da partícula de interesse sobre o substrato e assim ocorrer a formação de diversas camadas da partícula [46].



Figura 18: Método de deposição em *spray* com a utilização de um aerógrafo expelindo material sobre um substrato [46].

3.5 ANNEALING E ORGANIZAÇÃO MOLECULAR

As propriedades dos filmes podem ser direcionadas para dado tipo de aplicação, como para a fabricação de dispositivos específicos. Para isso, a morfologia e a orientação molecular nos filmes podem ser ajustadas, por meio de métodos como *annealing* e recozimento do solvente. Tais tratamentos podem levar a diferentes morfologias, reorganização das moléculas nos filmes, aumento da cristalinidade, bem como tamanho dos cristais [4].

As ftalocianinas, geralmente, podem ser aquecidas até temperaturas próximas a 900 °C a vácuo, ou 500 °C em ar atmosférico, sem sofrer danos. Assim, quando realizado o *annealing* em seus filmes, pode ser modificada a estrutura dos mesmos, o que pode aperfeiçoar suas propriedades ópticas, elétricas e cristalinidade [47]. Os compostos utilizados nesse trabalho foram sintetizados em trabalho anterior [48]. Tais compostos foram então usados para a deposição de filmes usando a técnica de aerografia e os filmes obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas, com o objetivo de observar possível organização das moléculas.

As ftalocianinas podem se cristalizar como poliamorfos, tendo duas principais fases identificadas, fase α e fase β . A estrutura destas fases é caracterizada na forma de “espinha”, como as moléculas empilhadas ao longo do eixo b. As fases α e β se diferem em relação ao ângulo em relação ao plano da molécula e o ao eixo de empilhamento [49].

A fase α pode ser obtida com o crescimento do filme em temperatura ambiente, já a fase β é obtida com o crescimento do filme em altas temperaturas, ou ainda submetendo um filme α ao *annealing* por um determinado tempo [50]. Entre estas fases, a β é aceita como a forma mais estável, por apresentarem cristalititos maiores [51]. Estas duas formas foram caracterizadas como fases puras, porém pouco se sabe e não é possível afirmar qual a real transição entre elas [52].

As propriedades de cada fase dos poliamorfos se diferem em relação à morfologia, espectroscopia e estrutura [53]. Na Figura 19 está a representação do arranjo para as formas α e β .

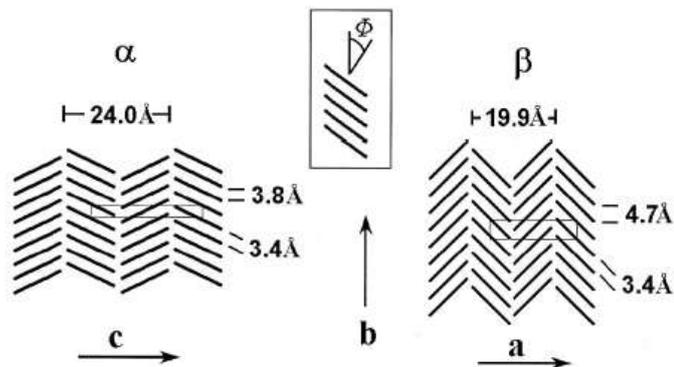


Figura 19: Representação do ângulo em relação ao plano da molécula para as fases α e β . Adaptado de [54].

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DA GdPc e GdPc₂

Síntese e a purificação da ftalocianina usada neste trabalho foi sintetizada em trabalho anterior [48] utilizando o método descrito por Kirin e colaboradores [19]. Acetato de gadolínio hidratado, 0,88 g, e ftalonitrila, 2,72 g, foram usados como reagentes de partida. Ambos foram macerados e transferidos para uma ampola de vidro, que foi aquecida por duas horas a 280 °C em banho de areia. O produto obtido foi extraído em sistema *soxhlet*, diversas vezes, usando os solventes etanol e depois com clorofórmio, sendo feita a evaporação do solvente da fase extraída nos solventes. Duas fases foram obtidas, uma extraída nos solventes (GdPc) e a outra ficou retida no papel de filtro (GdPc₂). A parte retida no papel filtro foi novamente extraída em *soxhlet* com tetraidrofurano, e então purificada em coluna cromatográfica usando os solventes hexano, diclorometano e acetato de etila [48].

4.2 TESTES DA SOLUBILIDADE DOS COMPOSTOS DE TRABALHO

As ftalocianinas GdPc e GdPc₂ foram testadas em diferentes solventes para avaliar sua solubilidade. Os solventes utilizados foram tetraidrofurano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, clorofórmio e acetona da Neon.

As soluções foram preparadas pesando 0,002 g dos compostos em balança analítica de precisão e diluídas em balão volumétrico de 100 mL, obtendo-se soluções com concentração de 0,02 g/L. As soluções foram colocadas em banho ultrassônico durante 30 min. para melhor solubilização.

4.3 PREPARAÇÕES DOS SUBSTRATOS ESCOLHIDOS

As lâminas de vidro e as lâminas de FTO foram preparadas para receber a deposição dos filmes por um processo de limpeza, onde inicialmente foram lavadas com água e detergente e enxaguadas com água destilada em abundância. Foram então submetidas a um procedimento de hidrofilição, em solução de água destilada, peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônio, na proporção de 5:1:1 em volume por 45 min a 80 °C. Após as lâminas foram novamente enxaguadas em água destilada e submersas em acetona por 5 min. Então foram colocadas para secagem sob papel toalha a temperatura ambiente.

4.4 DEPOSIÇÕES DOS FILMES E ANNEALING

Os filmes foram obtidos pelo método da aerografia nos substratos de vidro e FTO a partir das soluções previamente preparadas. A seguir, no item caracterizações, são descritos com mais detalhes os solventes e concentrações das soluções a partir das quais os filmes foram depositados, para cada técnica. Foi utilizado um aerógrafo Sagyma, modelo sw776. A distância fixada foi de 20 cm entre o bico de saída do aerógrafo até as lâminas, sendo dispensadas 50 mL de solução com vazão suficiente para que todo solvente fosse completamente evaporado sem ocorrer à formação de pequenas “poças” da solução sobre o substrato. Os filmes foram submetidos a *annealing* em forno mufla TECNAL, EDG 3000, modelo CPU-3P-MULT-RAMPAS, a temperatura de 250 °C por 2 horas.



Figura 20. Método de deposição por aerografia. FONTE: Autora, 2021.

4.5 CARACTERIZAÇÕES

As medidas de FTIR foram realizadas em um equipamento PerkinElmer, FT-IR, Spectrometer Frontier em filmes da GdPc e GdPc₂ depositados a partir de solução 0,02 g/L em DMSO, em substratos de ZnSe. A escolha desse substrato é devido à não absorção pelo mesmo na região do infravermelho.

As soluções e os filmes obtidos foram analisados em espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis, marca Shimadzu, modelo UV-1800. As soluções em DMSO, DMF, THF, CHCl₃ e acetona, concentração 0,02 g/L, para ambas as ftalocianinas, foram analisadas em cubeta de quartzo, caminho óptico de 1 cm. Os filmes analisados na região do UV-Vis., antes e após annealing, foram preparados em substratos de vidro e FTO a

partir de soluções 0,02 g/L. Os solventes utilizados foram DMF e CHCl_3 para a GdPc e DMF e acetona para a GdPc₂.

Filmes da GdPc e GdPc₂, depositados em substratos de vidro e FTO, a partir de soluções em DMF e CHCl_3 para GdPc e acetona para GdPc₂, foram analisados, antes e após annealing, por difratometria de raio X. O equipamento utilizado foi um difratômetro Bruker, D2 Phaser, usando como fonte de radiação a linha de emissão do cobre $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm).

Imagens de AFM foram obtidas em um equipamento NanoSurf easyScan 2, FlexAFM, com contraste de fase e agulha TAP 300AL-G. As imagens obtidas são referentes a deposição em substratos de vidro e FTO, com os solventes DMF, CHCl_3 e acetona. Todos os filmes foram analisados antes e *annealing*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características dos solventes interferem na solubilidade dos compostos, assim solventes com altas constantes dielétricas são mais polares e deste modo solubilizaram melhor moléculas com polaridade próxima, como é o caso da GdPc₂ que é solúvel em acetona, solvente este com constante dielétrica de 20,7. Enquanto solventes com constantes dielétricas menores tendem a serem mais apolares, característica esta observada para o CHCl₃, de constante dielétrica de 4,8, solubilizando a GdPc [55].

Na Tabela 1 são apresentadas informações da solubilidade da GdPc e GdPc₂ nos solventes estudados neste trabalho.

Tabela 1: Informações sobre os solventes utilizados neste trabalho.

Solventes	GdPc	GdPc ₂	Constante Dielétrica	Ponto de Ebulição	Formação de Filme
Água Destilada	I	I	80,4	100°C	*
DMSO	MS	MS	48	189°C	NF
DMF	MS	MS	36,7	37°C	GdPc e GdPc ₂
THF	MS	MS	7,6	66°C	NF
Acetona	OS	S	20,7	56°C	GdPc ₂
CHCl ₃	S	PS	4,8	61°C	GdPc

MS: Muito solúvel; S: Solúvel; PS: Pouco solúvel; I: Insolúvel; NF: não forma filme.

Os solventes DMSO e DMF possuem constantes dielétricas intermediárias, O THF é um solvente doador de elétrons, assim como o DMSO e DMF também possuem esta característica, fazendo com que a tanto a GdPc e a GdPc₂ sejam muito solúveis nestes solventes [56].

Apenas a solubilidade do composto não garante que as soluções dos compostos nesses solventes vão levar à formação de filmes finos. O ponto de ebulição tem grande influência. Soluções em DMSO não formam filmes, pois a evaporação não acontece em condições naturais, já que o ponto de ebulição desse solvente é 189°C. Em THF também não foi possível a formação de filmes, pois mesmo possuindo ponto de ebulição

relativamente baixo, esse solvente não evapora facilmente. Na preparação do filme, são formadas ilhas isoladas sobre o substrato. Algumas das causas que podem levar a este comportamento é como ocorre a interação das ftalocianinas com estes solventes e a densidade do mesmo. Usando DMF, ocorre a formação de filmes tanto para a GdPc quanto para a GdPc₂, e usando acetona, apenas o filme da GdPc₂ é formado, apresentando um bom aspecto visual. Soluções em clorofórmio possibilitam a formação de bons filmes para a GdPc. A Figura 21 mostra os filmes formados para a monoftalocianina de gadolínio utilizando o solvente clorofórmio no substrato de FTO e a bisftalocianina de gadolínio utilizando o solvente acetona no substrato de vidro.

Quando não são formados filmes homogêneos, as propriedades químicas e ópticas ficam difíceis de serem controladas devido à irregularidade na superfície dos filmes, tornando o arranjo das moléculas na superfície do substrato menos organizado, mesmo em condições iguais de evaporação [57].

A lavagem dos substratos teve por objetivo remover possíveis impurezas que pudessem impedir o processo de adsorção do material, afetando a qualidade dos filmes formados. Os filmes formados neste trabalho apresentaram visualmente boa homogeneidade e coloração intensa, indicando boa adesão dos compostos no substrato.

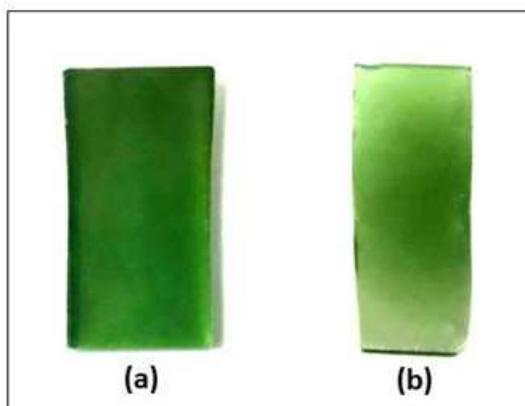


Figura 21: Filmes depositados por aerografia: (a) GdPc em FTO com clorofórmio e (b) GdPc₂ em vidro com acetona. FONTE: Autora, 2021.

Os filmes depositados em seleneto de zinco foram caracterizados por FTIR a fim de mostrar a diferença das moléculas de mono ftalocianina de gadolínio (GdPc) e bis ftalocianina de gadolínio (GdPc₂). Os espectros obtidos estão na Figura 22.

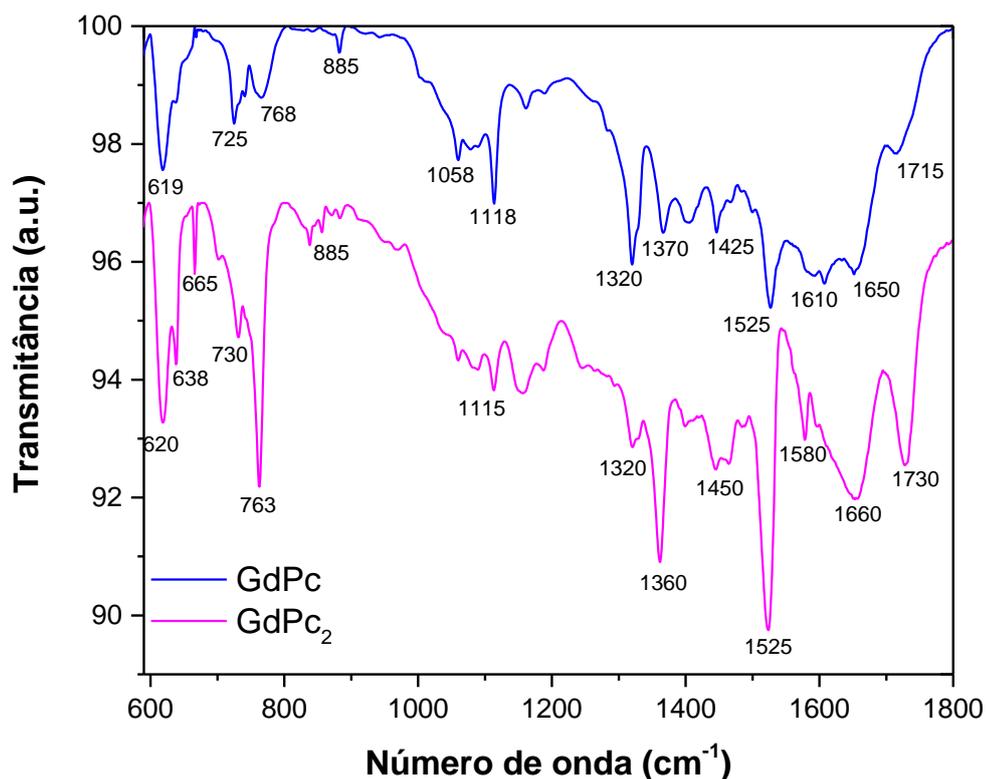


Figura 22: Espectros de absorção na região do infravermelho para GdPc e GdPc₂.

FONTE: Autora, 2021.

As ftalocianinas apresentam bandas características na região de 400 a 1700 cm^{-1} , as bandas mais observadas são em torno de 740, 1300, 1400 e 1500 cm^{-1} . Já a bandas características da presença do metal aparecem entre 880 a 950 cm^{-1} , região onde não são observadas bandas para as ftalocianinas de base livre, ou seja, sem o metal. Na Figura 22, para a GdPc, observamos as bandas na região de 725, 768, 1320, 1370, 1425 e 1525 cm^{-1} , características desse tipo de composto. A banda em 885 cm^{-1} indica a presença do metal. Para a GdPc₂ observamos o espectro bem semelhante, porém, além de bandas características desses compostos, bandas bem intensas em 763 e 1525 cm^{-1} , indicam presença de bisftalocianinas [58].

A Tabela 2 traz as principais atribuições dadas às bandas para GdPc e GdPc₂. As bandas referentes ao modo vibracional das ligações C–H estão entre 725 e 1292 cm^{-1} . As bandas em 725 e 885 cm^{-1} para a GdPc e 763 e 840 cm^{-1} para GdPc₂, são bandas características da deformação angular fora do plano para ligações C–H. Já as bandas em 1058 e 1118 cm^{-1} , GdPc, e em 1115 cm^{-1} , GdPc₂, são atribuídas à deformação angular no plano da ligação C–H. Na região de 1300 a 1600 cm^{-1} observa-se as bandas em relação dos modos vibracionais das ligações C–C e C–N nas ftalocianinas. As bandas em 1320 e 1370 cm^{-1} , para GdPc, e em 1320 e 1360 cm^{-1} , para GdPc₂, são atribuídas ao estiramento

do anel pirrol. Bandas em 1425 e 1525 cm^{-1} (GdPc), e em 1450 e 1525 cm^{-1} (GdPc₂) são do estiramento do grupo isoindol. O íon metálico presente no centro da molécula pode levar ao deslocamento de algumas bandas encontradas na literatura.

Tabela 2: Atribuições para as bandas observadas no espectro na região do infravermelho referentes às formas ftalocianina e bisftalocianina de gadolínio.

725 – 861	Deformação $C - H$ fora do plano do anel
747 – 763	Respiração do anel benzênico
830 – 885	Estiramento do anel macrociclo
1058 – 1292	Deformação angular no plano de $C - H$
1300 – 1370	Estiramento $C - C - C$
1410 – 1530	Estiramento isoindol
1330 – 1370	Estiramento pirrol $C = N$
1470 – 1581	Estiramento $C = C$ do anel benzênico

Adaptada [59-62].

As Figuras 23 e 24 apresentam as absorções das bandas na região do UV-Vis para soluções da GdPc e da GdPc₂ em diferentes solventes.

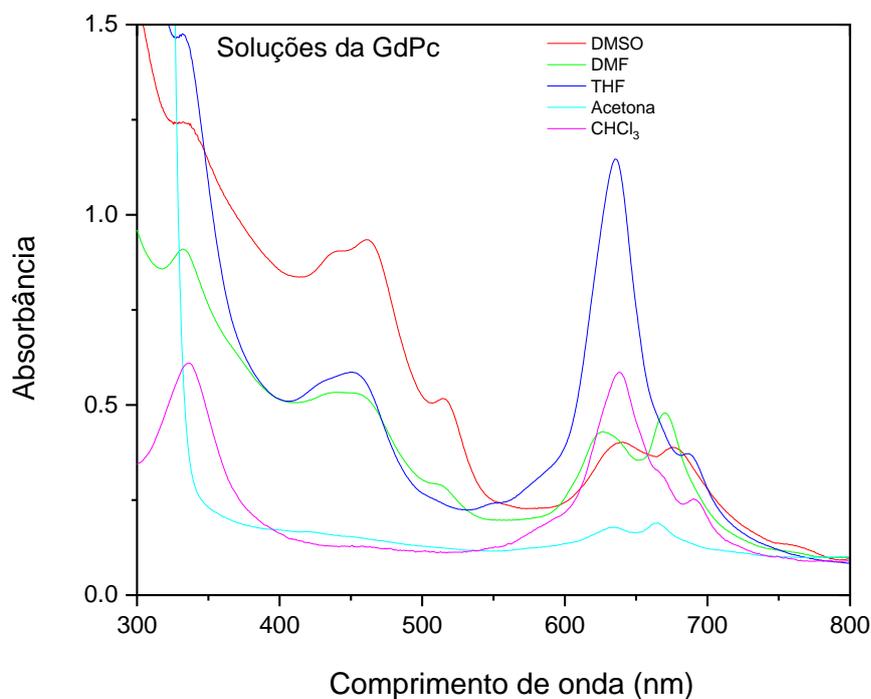


Figura 23: Espectros de absorção na região do UV-Vis. para soluções da GdPc. FONTE: Autora, 2021.

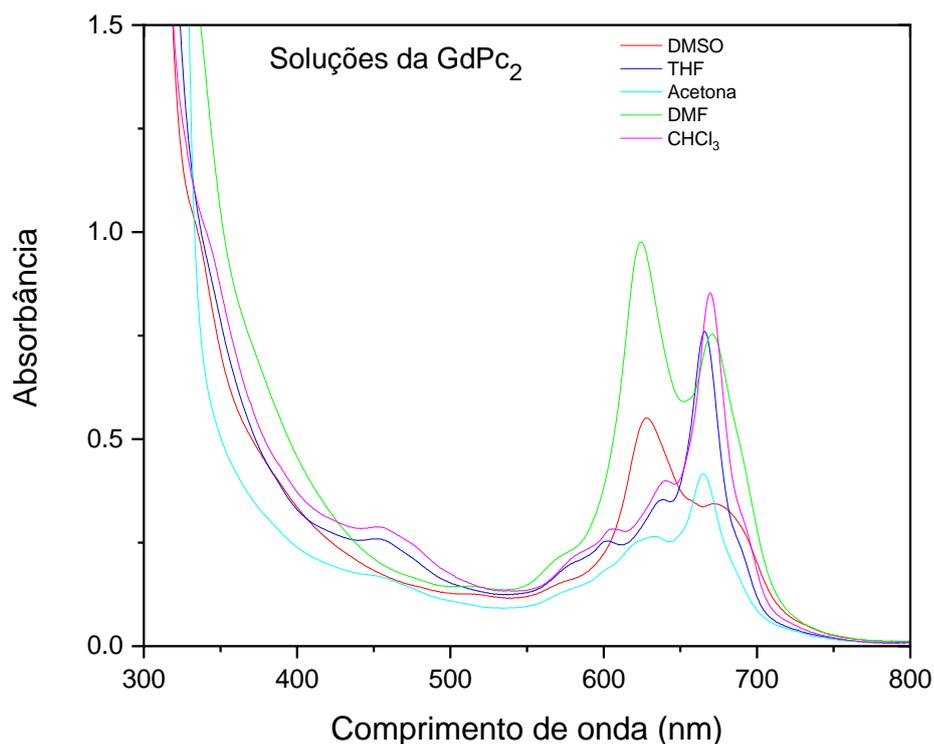


Figura 24: Espectros de absorção na região do UV-Vis. para soluções da GdPc₂. FONTE: Autora, 2021.

Nos espectros de absorção na região do UV-Vis. para a GdPc é possível observar a banda B (em torno de 330 nm) onde a transição dos elétrons mais externos é envolvida ($a_{2u} \rightarrow e_g$). A banda Q, que envolve transições dos elétrons internos do macrociclo ($a_{1u} \rightarrow e_g$), foi observada para ambas as ftalocianinas, podendo apresentar desdobramento devido à forte tendência das ftalocianinas formarem agregados [17].

A banda Q aparece bem definida para todos os solventes em ambas as ftalocianinas, já a banda B não possui o mesmo comportamento. Segundo Lever, é comum ocorrer a formação de agregados em estudos com ftalocianinas metálicas fazendo que a banda B não seja observada para todos os solventes [57]. Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados os comprimentos de onda para as bandas B e Q nos diferentes solventes.

Conforme descrito na literatura [63] os desdobramentos da banda Q estão diretamente relacionados com predominância das formas α ou β , referentes a arranjos moleculares presentes no cristal. Quando a banda do dímero é mais intensa pode indicar que a ftalocianina está presente na forma α , enquanto na forma β , a intensidade se dá em relação ao monômero.

Tabela 3: Bandas B e Q para GdPc

Ftalocianina de gadolínio (GdPc)		
Solvente	Banda B (nm)	Banda Q (nm)
DMSO	335	640 e 675
DMF	332	625 e 670
THF	332	635 e 690
Acetona	-	630 e 665
Clorofórmio	335	640, 670 e 690

Tabela 4: Bandas B e Q para GdPc₂

Bisftalocianina de gadolínio (GdPc ₂)		
Solvente	Banda B (nm)	Banda Q (nm)
DMSO	338	630 e 675
DMF	-	620 e 670
THF	-	600, 635 e 665
Acetona	-	630 e 665
Clorofórmio	345	605, 640 e 670

Os espectros da GdPc (Figura 23) apresentam bandas mais alargadas e distintas, possibilitando observar as bandas B e Q. Em THF são observadas as bandas em 635 nm (dímero), um pequeno ombro em 690 nm (monômero) e a banda B em 332 nm. Em acetona, a intensidade observada é menor devido a baixa solubilidade do composto neste solvente, fazendo que não seja observada a banda B, já a banda Q é observada em 630 nm (dímero) e 665 nm (monômero). A solução do composto em clorofórmio é observada a banda B definida em 335 nm e as bandas Q (dímero e monômero) praticamente com mesma intensidade na região de 660 nm. Em DMSO e DMF as bandas B e Q aparecem bem definidas. A banda na região de 450 nm, observada em DMSO, DMF e THF, é característica da forma oxidada do anel ftalocianina [64]. Para a GdPc₂ (Figura 24) os espectros ficam sobrepostos, pois possui várias regiões onde as moléculas absorvem no mesmo comprimento de onda. O THF e o clorofórmio podem não apresentar os dois comprimentos de onda da banda Q por influência do solvente na separação efetiva das espécies monômero e dímero [65]. Solventes polares interferem na forma dimérica e solventes não polares na forma monomérica. A polaridade tem interferência com as interações do solvente com porções dos anéis das ftalocianinas e a baixa solubilidade pode levar à formação de oligômeros e cristalitos. O metal pode influenciar, deslocando as bandas tanto para a direita quanto para a esquerda [66]. A separação das bandas referentes às formas monoméricas e dimérica é mais definida nos solventes DMF, DMSO e acetona. Em DMF é observada a banda

em 620 nm (dímero) com maior intensidade e em 670 nm (monômero) com menor intensidade. Em acetona também é possível observar as duas bandas Q, sendo a intensidade do monômero maior, inverso do que acontece para DMSO. Já em solução com os solventes THF e clorofórmio as bandas Q se comportam diferentes das demais, tendo o dímero desdobrado em duas bandas discretas de menor intensidade em relação ao monômero que possui uma intensidade superior. A intensidade de absorção observada para os diferentes solventes está relacionada principalmente com a diferença de solubilidade dos complexos nos mesmos.

Na Figura 25 são apresentados os espectros na região do UV-Vis para filmes da GdPc, preparados a partir do solvente DMF, em substratos de vidro e FTO antes e após o *annealing*. Na Figura 26, o mesmo é apresentado para filmes preparados a partir de CHCl_3 .

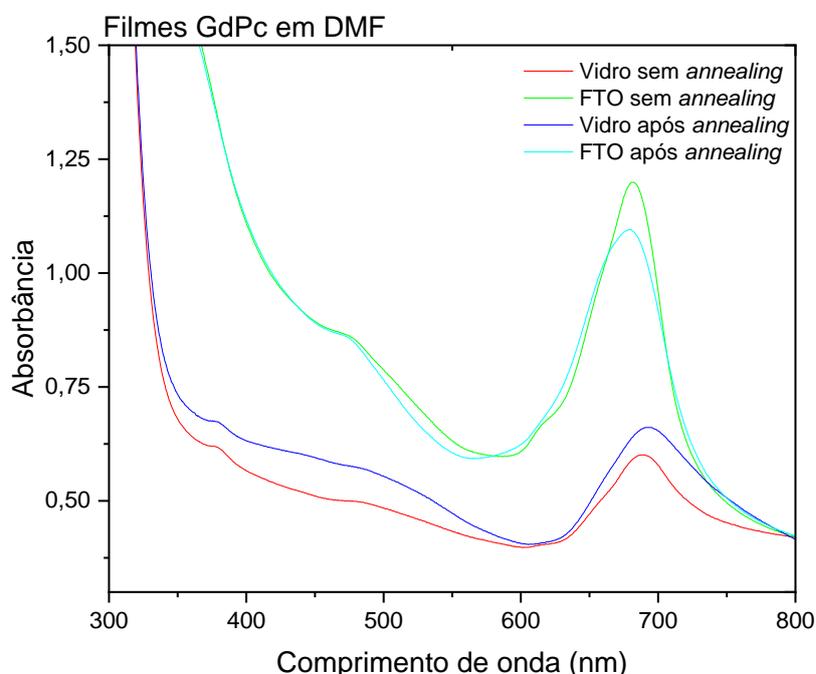


Figura 25: Espectros de absorção na região do UV-Vis para GdPc (DMF) em substrato de vidro e FTO antes e após *annealing*. FONTE: Autora, 2021.

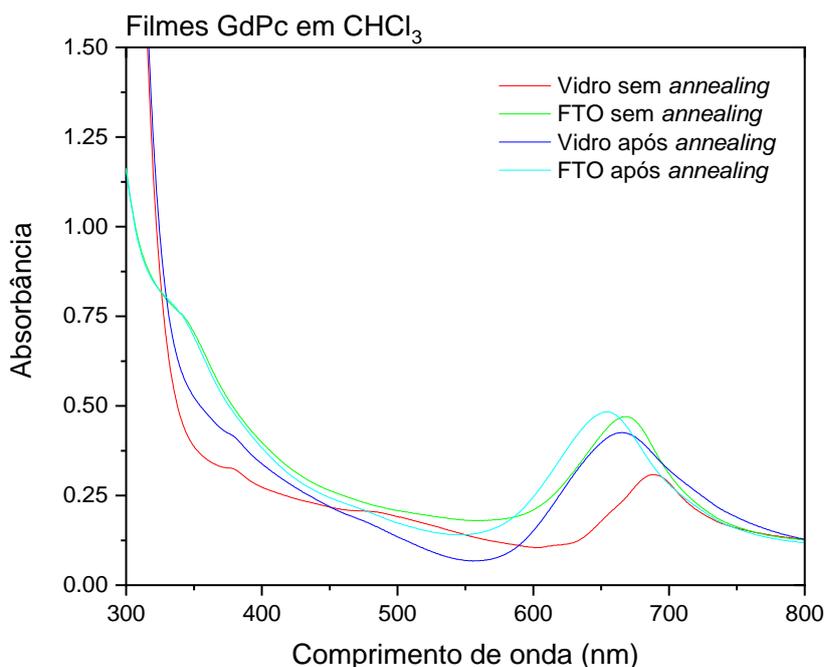


Figura 26: Espectros de absorção na região do UV-Vis para GdPc (CHCl₃) em substrato de vidro e FTO antes e após *annealing*. FONTE: Autora, 2021.

Comparado com as soluções, espectros de absorção dos filmes, apresentam alterações. A maneira em que as moléculas se organizam em relação ao substrato, exerce grande influência nas propriedades dos filmes finos, uma boa organização molecular pode levar estes filmes a possuírem características únicas para a aplicação direta em tecnologias, como dispositivos eletrônicos. Uma das maneiras de modificar esta organização molecular é através do *annealing* dos filmes [67 - 69]. Segundo Gaffo e colaboradores, *annealing* em filmes finos de ftalocianina de zinco (ZnPc) depositados em FTO provocam alteração nas bandas, podendo indicar um reordenamento das moléculas no substrato [70]. Foi observado, para filmes da ftalocianina hexadecafluorada de zinco (F₁₆ZnPc) depositados em ITO, no trabalho de Schlettwein e colaboradores, o surgimento de uma única banda alargada, indicando a formação de agregados [71].

Filmes da GdPc, preparados a partir de solução em DMF, apresentam apenas uma banda e não mais as bandas de dímero e monômero distintas, como na solução. A banda em 450 nm é melhor observada para os filmes em FTO. Isso pode estar relacionado à formação de agregados no estado sólido. Para os filmes formados a partir do solvente CHCl₃, o ombro em maior comprimento de onda desapareceu e houve alargamento das bandas e deslocamento para a região de menor energia, exceto para o filme em vidro sem *annealing*. Em substrato de FTO, DMF, antes do

annealing é visível à banda Q em 680 nm, após o *annealing* a banda Q não apresenta diferença significativa em deslocamento. Em FTO, CHCl_3 , a banda Q sofre deslocamento para a esquerda após *annealing*.

Em filmes finos é comum o aparecimento expressivo de somente uma banda, isso se dá pela predominância de uma das fases α ou β . Para filmes crescidos a temperatura ambiente a predominância é para a fase α , enquanto para filmes com crescimento controlado a temperaturas elevadas, a predominância é para a fase β . Já o deslocamento das bandas pode ser referenciado a junção das espécies predominantes [72].

Os espectros na região do UV-Vis para os filmes da GdPc_2 são apresentados nas Figuras 27 e 28, preparados em solvente DMF e acetona, em substrato de vidro e FTO antes e após o *annealing*.

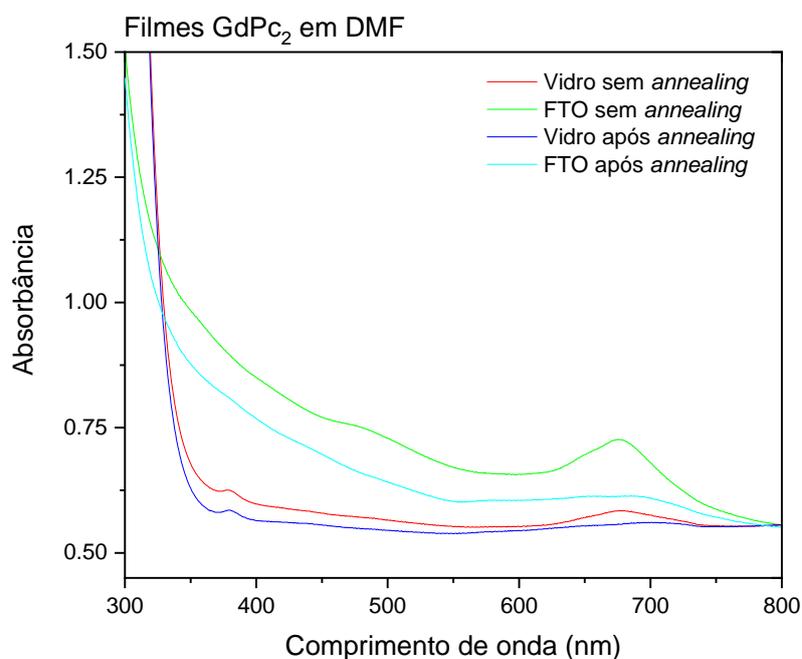


Figura 27: Espectros de absorção na região do UV-Vis para GdPc_2 (DMF) em substrato de vidro e FTO antes e após *annealing*. FONTE: Autora, 2021.

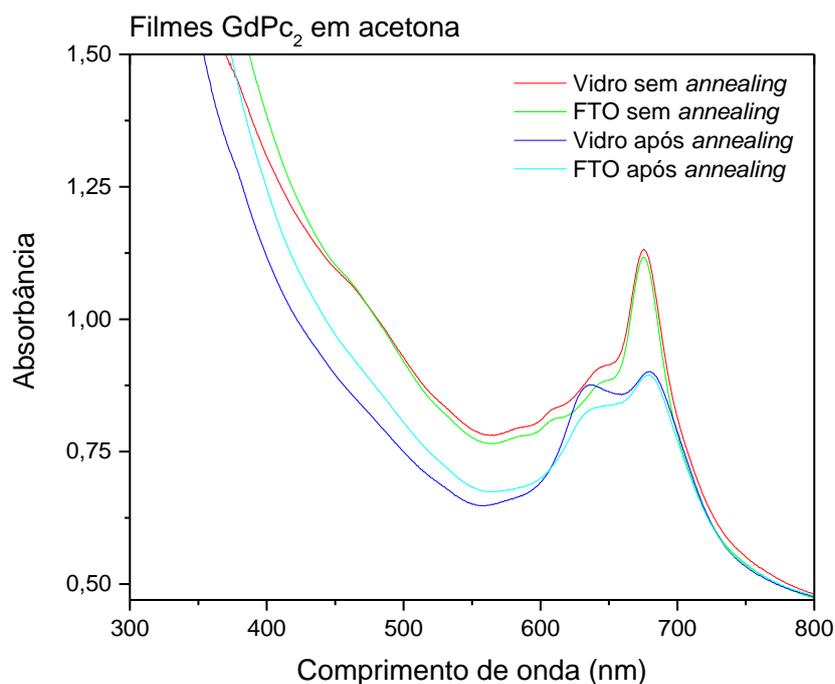


Figura 28: Espectros de absorção na região do UV-Vis para GdPc₂ (acetona) em substrato de vidro e FTO antes e após *annealing*. FONTE: Autora, 2021.

Para a GdPc₂ em substrato de vidro com o solvente DMF após o *annealing* é possível observar que a banda Q quase não aparece, porém ocorre um leve deslocamento para a direita de 675 nm para 700 nm. Para os filmes preparados com acetona à tendência de monômero e dímero é a mesma, com a banda do monômero apresentando maior intensidade. Isso muda um pouco para os filmes após *annealing*, que apresenta ombro do dímero e monômero praticamente na mesma intensidade. Isso indica um rearranjo dos anéis ftalocianina, o que é consistente com um arranjo na forma β que as mesmas podem apresentar. Em substrato de FTO, no solvente DMF antes do *annealing* a banda Q é observada, porém, após o tratamento, a banda Q aparece muito discreta, possivelmente houve perda de composto no filme durante o tratamento. Filmes preparados a partir de solução em acetona apresentam, antes do *annealing*, a banda Q bem intensa em 675 nm. Após *annealing*, o dímero e o monômero aparecem bem definidos, tanto para o substrato de vidro como de FTO, tendo ainda ocorrido diminuição na intensidade das bandas. Estas amostras se destacam das demais por apresentarem características de uma possível transição da fase α para fase β , onde após *annealing*, as bandas Q aparecem com intensidades semelhantes [73].

Possíveis interações moleculares definidas, levando a alta ordem nos filmes finos podendo ser indicada pela presença de bandas de absorção estreitas [74]. Quando ocorrem mudanças para a região de menor energia, Chau sugere que possa ter ocorrido acoplamento em relação aos cromóforos na mesma orientação relativa [75]. Estas variações na absorção indicam claramente transformações nas interações moleculares o que pode afetar expressivamente propriedades dos filmes formados como a cristalinidade e sua orientação molecular.

Para filmes após *annealing* variações das bandas para região de baixa energia, segundo Verderame (1968), em seu trabalho com a monoftalocianina de cobalto (CoPc), exibem predominância da ftalocianina de fase β enquanto para filmes crescidos em temperatura ambiente, a predominância presente é da fase α [72]. Estas mudanças podem ser ainda explicadas em termos do tamanho dos cristalitos e pode ser confirmada pela análise de AFM.

As Tabelas 5, 6,7 e 8 trazem os comprimentos de onda observados:

Tabela 5: Bandas antes e após aquecimento para GdPc em substrato de vidro.

Ftalocianina de gadolínio (GdPc) em substrato de vidro		
Solvente	Sem aquecer (nm)	Após aquecer (nm)
DMF	485 e 688	695
CHCl₃	688	665

Tabela 6: Bandas antes e após aquecimento para GdPc em substrato de FTO.

Ftalocianina de gadolínio (GdPc) em substrato de FTO		
Solvente	Sem aquecer (nm)	Após aquecer (nm)
DMF	479 e 680	476 e 678
CHCl₃	668	654

Tabela 7: Bandas antes e após aquecimento para GdPc₂ em substrato de vidro.

Bisftalocianina de gadolínio (GdPc₂) em substrato de vidro		
Solvente	Sem aquecer (nm)	Após aquecer (nm)
DMF	675	700
Acetona	460, 645 e 675	635 e 660

Tabela 8: Bandas antes e após aquecimento para GdPc₂ em substrato de FTO.

Bisftalocianina de gadolínio (GdPc₂) em substrato de FTO		
Solvente	Sem aquecer (nm)	Após aquecer (nm)
DMF	485 e 675	690
Acetona	465, 645 e 675	635 e 678

A diferença de absorção e o deslocamento das bandas para os diferentes solventes podem estar associadas às diferenças das constantes dielétricas entre eles. Em acetona e clorofórmio é possível sugerir que não tenha ocorrido uma solução totalmente homogênea, tendo ainda presente na solução uma pequena dispersão dos complexos, mantendo assim o empacotamento fazendo com que a banda Q se desloque [57].

A difração de raio X foi utilizada para investigar o efeito do *annealing* na cristalinidade dos filmes.

A Figura 29 traz o difratograma para um filme da GdPc em substrato de FTO, preparado a partir de solução em DMF, antes do *annealing*.

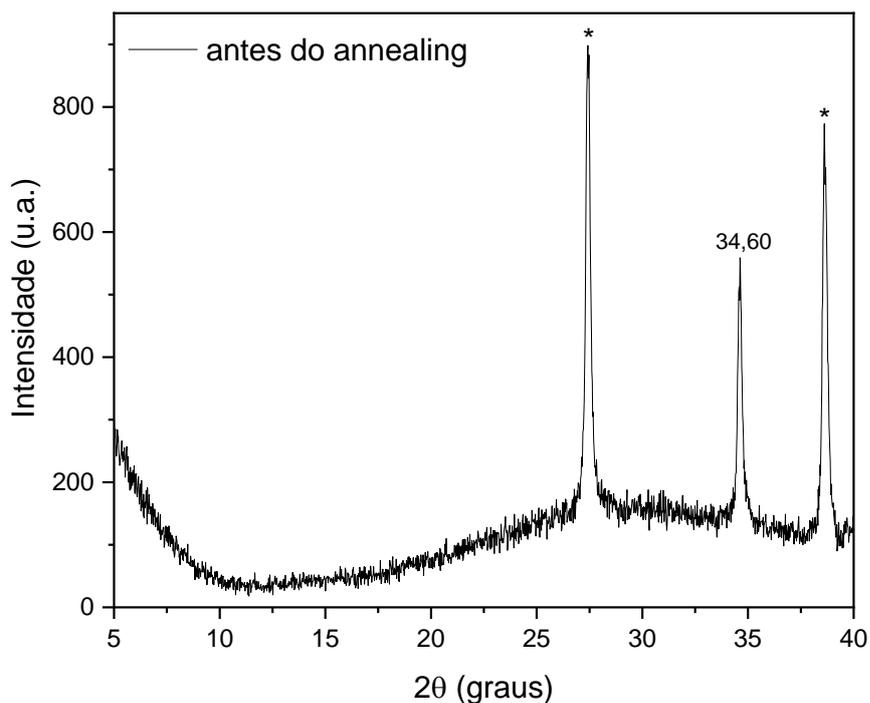


Figura 29: Difração de raio X para o filme da GdPc em FTO (DMF) antes do *annealing*.
 FONTE: Autora, 2021.

Os picos marcados com asterisco são provenientes do substrato FTO [76]. O pico em 34,60° é do arranjo das moléculas de ftalocianina.

As Figuras 30 e 31 apresentam difratogramas para filmes da GdPc₂ em substratos de FTO e vidro, preparados a partir de solução em acetona, antes e após *annealing*.

Assim como para a GdPc, os picos do FTO também aparecem no difratograma da GdPc₂ (Figura 30), em 27,40° e 38,60° [76]. Já o pico em torno de 34,60° corresponde ao arranjo das ftalocianinas [76]. Filmes a GdPc em FTO após *annealing* e filmes depositados em vidro, não apresentaram nenhum sinal nos difratogramas. A única alteração observada para os filmes da GdPc₂, antes e após o *annealing*, foi um decréscimo na intensidade dos sinais.

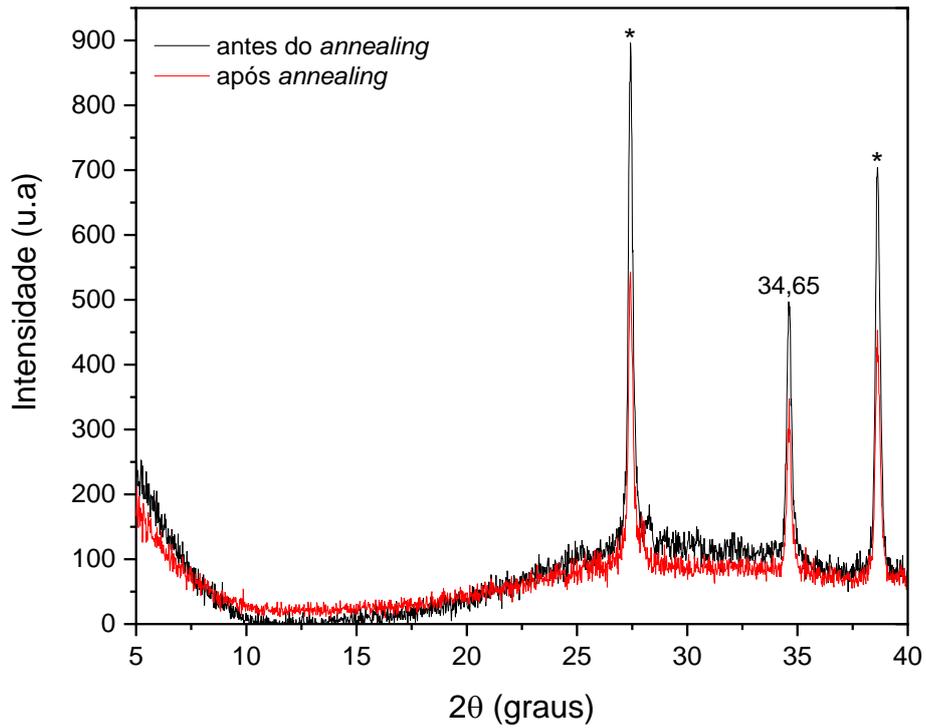


Figura 30: Difração de raio X para o filme da GdPc₂ em FTO (acetona) antes e após *annealing*. FONTE: Autora, 2021.

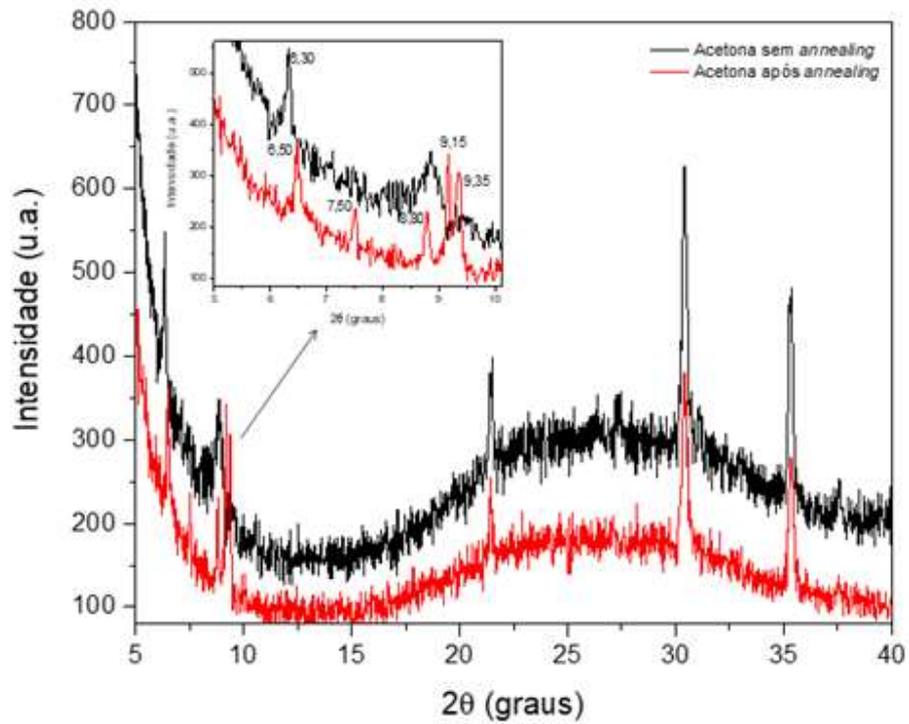


Figura 31: Difração de raio X para o filme da GdPc₂ em vidro (acetona) antes e após *annealing* com ampliação da área de 5 a 10°. FONTE: Autora, 2021.

No difratograma para o substrato de vidro, Figura 31, os picos correspondem às ftalocianinas. A ampliação da região entre 5° e 10° , mostra o deslocamento do pico em $6,30^\circ$, antes do annealing, para $6,50^\circ$, após, e ainda o surgimento de dois picos em $9,15^\circ$ e $9,35^\circ$. Isso pode ocorrer pelo surgimento de novos grãos, fazendo com que o pico se desloque para a direita e sua intensidade seja menor quando tratados pela possível deformação na célula unitária, indicando a transformação da fase α para a fase β [82].

A transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ ocorre para várias ftalocianinas [78-81]. Para Yim, o aquecimento contínuo transforma os cristalitos de fase α em β . A transição inicial produz espaços vazios na superfície do substrato, conforme ocorre a deposição. Com o *annealing*, algumas moléculas podem se inclinar para ocupar espaços vazios, conectando os cristais formados formando a fase β pós-tratamento dos filmes [54].

As Figuras 32 e 33 mostram imagens de AFM obtidas para os filmes da GdPc e GdPc₂, preparadas a partir de DMF e acetona, respectivamente. Os substratos usados para deposição dos filmes foram vidro e FTO.

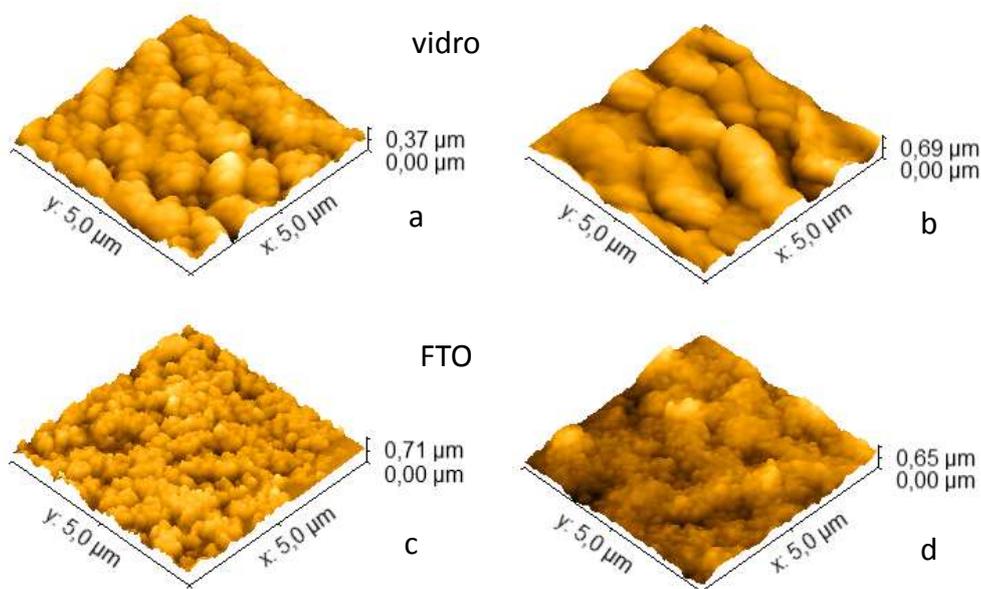


Figura 32: Imagens de AFM para filmes preparados a partir de solução em DMF para a GdPc em seus respectivos substratos: antes do *annealing* (a e b), após *annealing* (c e d). Fonte: Autora, 2021.

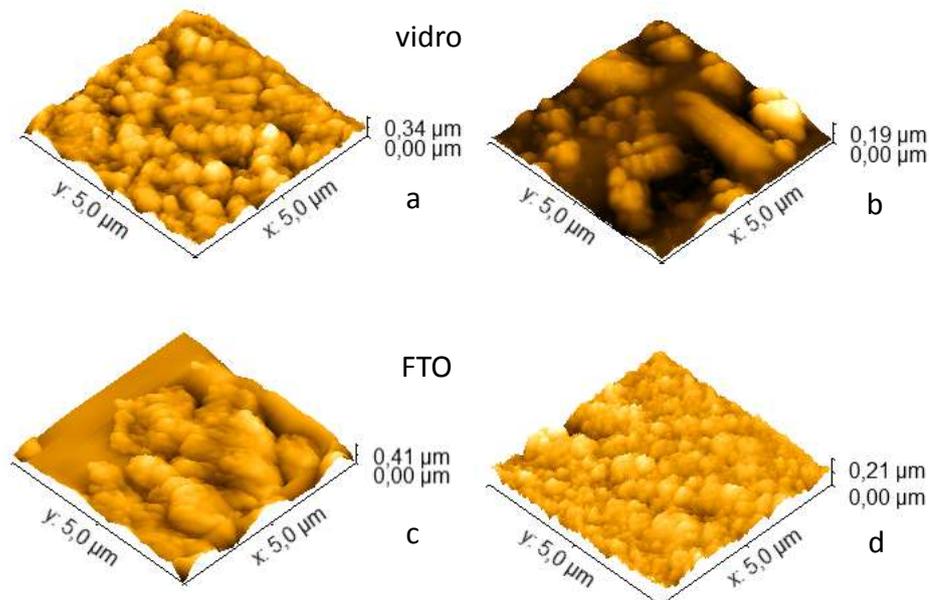


Figura 33: Imagens de AFM para filmes preparados a partir de solução em acetona para a GdPc₂ em seus respectivos substratos: antes do *annealing* (a e b), após *annealing* (c e d). Fonte: Autora, 2021.

Para os filmes da GdPc, antes do *annealing* (Figura 32) são observadas diferenças em relação aos substratos. O filme no vidro apresenta boa homogeneidade com estruturas arredondadas, enquanto no FTO as estruturas formadas são menores e mais pontiagudas. Após o *annealing*, o filme em vidro passa a apresentar arranjo de estruturas ainda maiores e mais alongadas. Em FTO, o filme parece perder homogeneidade, com áreas mais escuras, que podem estar indicando perda de filme e outras partes mais claras, podendo sugerir aglomeração das moléculas em certas partes do substrato. A imagem observada em 32(a) é bastante semelhante com imagens para filmes evaporados da ftalocianina de zinco (ZnPc), apresentadas no trabalho de Sathyamoorthy, R. e Senthilarasu, S., onde é relatada a natureza cristalina dos filmes [84]. Certa cristalinidade foi observada neste trabalho para a GdPc depositada sobre FTO, como verificado pela difratometria de raio X (Figura 29). Não foi possível realizar medidas de raio X para a amostra da Figura 32(d) para comprovar se a cristalinidade se manteve após *annealing*. Imagens obtidas para a GdPc em FTO mostram semelhanças com imagens de AFM para filmes *cast* da hexadecafluoroftalocianina de zinco [85], também em FTO, principalmente após *annealing*. Apesar das diferenças observadas nas imagens de AFM no trabalho de Baréa e colaboradores [85], alterações no raio X não foram detectadas. É possível que as alterações aqui observadas não tenham resultado em uma mudança de fase no

arranjo desses filmes, como sugerido pelos espectros de absorção na região do UV-Visível.

Filmes da $GdPc_2$ em vidro, Figura 33, mostra imagem semelhante à da $GdPc$, porém grãos arredondados são observados mais claramente. Em FTO foi observada uma distribuição bem menos uniforme, com regiões com estruturas maiores e outras onde parece não haver filme. Depois do *annealing*, em vidro, parece haver perda de material, observada pela coloração mais escura e ocorre um alongamento nos arranjos que restaram, o que concorda com um arranjo para a fase β [63]. Já em FTO, uma diferença muito significativa foi verificada nas imagens, o filme passou a apresentar ótima homogeneidade, com estruturas arredondadas e pontiagudas, semelhantes às aquelas observadas para a $GdPc$ antes do *annealing*. A imagem observada na Figura 33(d) é parecida com a da Figura 32(c), indicando cristalinidade dos filmes, como observado no raio X (Figura 30). Apesar das mudanças significativas observadas nas imagens de AFM para o filme da $GdPc_2$ em FTO após *annealing*, os difratogramas de raio X para essa amostra não apresentaram nenhuma alteração. Isso indica que a possível transição da fase α para fase β , referida para os espectros na região do UV-Vis., não ocorreram. Já para o filme em vidro após *annealing*, Figura 33(b), alterações foram observadas na difratometria de raio X (Figura 31) indicando uma possível transição de fase [82]. Mudanças significativas também foram observadas nos espectros na região do UV-Vis. (Figura 28), para os filmes em vidro e FTO após *annealing*. Porém, é possível observar que o espectro para o filme em vidro após *annealing*, mostra as duas bandas Q praticamente na mesma intensidade, enquanto que para o filme em FTO, uma das bandas é menos intensa. As duas bandas Q em intensidades equivalentes pode ser indicativo de arranjo na fase β , já que nessa fase a intensidade da banda Q de menor comprimento de onda (λ) é maior que a banda de maior λ [86].

Outro fator importante a ser discutido é a espessura dos filmes formados, que podem interferir no processo de transição dos filmes utilizando o *annealing*. A falta de material pode deixar lacunas inibindo a transição [83]. Durante o *annealing* ocorre a sublimação dos filmes, podendo ser parciais ou até mesmo totais, dependendo da espessura em que o filme se encontra sobre o substrato [53]. Para filmes muito finos, não há material suficiente para intermediar qualquer transformação da fase α para β sugerindo que as partículas encontradas são mais estáveis na fase α . Em filmes de espessuras intermediárias é possível prever transformação parciais de fase, sugerindo que o filme é espesso o suficiente para permitir transformações, porém não o suficiente

para completar a transformação. Aparentemente, a fase β ocorre em decorrência da presença da fase α em contato com ela. Já em filmes de maior espessura há quantidade suficiente da fase α tornando capaz a transformação completa para a fase β .

6. CONCLUSÕES

Com o estudo da solubilidade dos compostos em diferentes solventes foi possível definir quais os melhores solventes a serem utilizados para formar filmes finos. Os filmes finos de GdPc e GdPc₂ foram obtidos pelo método de aerografia, ambos compostos apresentaram boa solubilidade e facilidade em formar filmes com DMF por ser um solvente com alto poder doador e de constante dielétrica intermediária. Ainda a GdPc foi solúvel em clorofórmio e a GdPc₂ em acetona. Os filmes formados com estes solventes apresentaram bom aspecto visual. Observando os espectros na região do UV-Vis para os filmes da GdPc, antes e após *annealing*, foi observado deslocamento das bandas, principalmente para o substrato de vidro. Para a GdPc₂ as mesmas diferenças foram observadas, contudo ainda foi possível observar características distintas para os dois solventes estudados. Com o DMF, após *annealing*, as bandas quase não aparecem, ficando difícil de observar, possivelmente devido perda de material durante o tratamento. Para acetona, as bandas ficam mais definidas, deixando visível o dímero e o monômero. Estas mudanças pós *annealing* indicam mudança na orientação das moléculas sobre o substrato. As mudanças mais significativas nos filmes formados em substrato de vidro foram confirmadas por difração de raio X, onde na região de 5 a 10° foi possível verificar picos mais definidos e o deslocamento dos mesmos, indicando diferença na morfologia do filme, sugerindo mudança de fase, da α para a β . As imagens de AFM também sugeriram mudanças ocorridas na superfície dos filmes formados, onde antes do *annealing* foram observados cristais mais esféricos, característica de filmes depositados em temperatura ambiente, com predominância da fase α . Após *annealing*, as imagens mostram cristais alargados, em formato de bastões, característicos da formação da fase β , considerada mais estável. Os demais filmes estudados neste trabalho não apresentaram diferença significativa de mudança de fase no arranjo das moléculas, confirmadas pelas caracterizações de DRX e AFM. A espessura do filme formado implica diretamente nesta transformação, uma vez que não se tem quantidade significativa de moléculas depositadas sobre o substrato, a mudança pode não ocorrer.

A maneira em que as moléculas se organizam em relação ao substrato exerce grande influência nas propriedades de filmes finos, uma boa organização molecular pode levar estes filmes a possuírem características únicas para a aplicação direta em tecnologias, como dispositivos eletrônicos. A versatilidade das moléculas de ftalocianinas e a possibilidade de variar suas propriedades químicas e físicas as tornam

promissoras nesta área, o que, aliado à técnica de aerografia, com baixo custo para formação de filmes, possibilita diversas aplicações científicas e tecnológicas para esses compostos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Leznoff C, Lever ABP. Phthalocyanines – properties and applications. New York-NY. John Wiley & Sons, 1989.
- [2] Barrett PA, Linstead RP. Phthalocyanines and Associated Compounds. Part XIV. Further Investigations of Metallic Derivatives. *J.Chem.Soc.* 1938;1157–1163.
- [3] Jianbo L, Yu HL, Fuqun Z, et al. Effects of Protonation and Deprotonation on Phthalocyanines's Spectra. *Acta Phys. Chim. Sin.* 1996; 12:202-207.
- [4] Yu HL, Yang J, Fu Q, et al. Synthesis and spectroscopic properties of a series of new tetra-substituted metal phthalocyanines. *Chemical Research in Chinese Universities.* 2008; 24:123-128.
- [5] Sampaio PGV, González MOA. *Renewable and Sustainable Energy.* 2017; 74:590-601.
- [6] Rodriguez ML, Gobernado MI, Souto J, et al. Response of chemically modified PrPc2, PrPct2 and GdPct2 Langmuir-Blodgett films to tobacco smoke, *Sensors and Actuators B: Chemical.* 1995; 25:643-646.
- [7] Carvalho A. Síntese de ftalocianinas funcionalizadas com grupos sulfonamida [dissertação]. Aveiro: Universidade de Aveiro, Programa de Pós-Graduação em Química; 2009.
- [8] Feltrin MJ, Sartor AN, Noni A, et al. Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates. Part II: substrates, deposition and heat treating processes. *Cerâmica.* 2014; 60:353 – 360.
- [9] Kasuga K, Tsutsuo M. Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews.* 1980; 32:67–95.
- [10] Robertson JM. An X-ray study of phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of metal-free compound. *Journal of Chemical Society.* 1936; 1195 - 1209.
- [11] Lever ABP. *Inorganic electronic spectroscopy.* 2nd ed. New York: Elsevier; 1984.
- [12] Linstead RP, Robertson JM. The stereochemistry of metallic phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society.* 1936; 1736-1738.
- [13] Kadish KM, Smith KM, Guillard R. *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Synthesis.* Academic Press; 2002.
- [14] Kadish KM, Smith KM, Guillard R. *The Porphyrin Handbook Phthalocyanines: Properties and Materials.* Academic Press; 2002.
- [15] Berno B, Nazri A, Aroca R. Europium bisphthalocyanine-NO₂ interactions in monolayers: Spectroscopic and electrical measurements. *Applied Spectroscopy.* 1997; 51:1525–1530.

- [16] Konami H. Redox potentials of a series of lanthanide-bisphthalocyanine sandwich complexes. *Chemical Physics Letters*.1990; 165:397–400.
- [17] Kadish KM, Smith KM, Guillard R. The porphyrin handbook: Phthalocyanines: Spectroscopic and electrochemical characterization. *The Porphyrin Handbook*, Academic Press. San Diego, 2000.
- [18] Kirin IS, Moskalev PN, Mishin VY. Synthesis of phthalocyanines of some heavy metals. *Journal of General Chemistry*. 1967; 37:265-287.
- [19] Berno B, Nazri A, Aroca R. Europium bisphthalocyanine-NO₂ interactions in monolayers: Spectroscopic and electrical measurements. *Applied Spectroscopy*. 1997; 51:1525–1530.
- [20] Zanolim AP. *Fabricação e Caracterização Estrutural de filmes evaporados de Ftalocianinas [Tese]*. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 2009.
- [21] Liao MS, Scheiner S. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. *Journal of Chemical Physics*. 2001; 114:9780-9791.
- [22] Forrest SR. Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. *Chem. Rev*. 1997; 97:1793-1896.
- [23] Wang DW, Tanaka M, Iizuka S, et al. *Journal Appl. Phys*. 1999; 38: 256-273.
- [24] Khalfin G, Gu V. High-efficiency, low-drive-voltage, semitransparent stacked organic light-emitting device. *Journal Appl. Phys*. 1998; 73: 2399-2416.
- [25] Slyke S, van C. Organic electroluminescent devices with improved stability. *Journal Appl. Phys*. 1996; 69:2160-2177.
- [26] Phthalocyanine compounds. In: Othemer K., *Encyclopedia of chemical technology*. 3 ed. New York: J. Wiley. 1982; 17:777-787
- [27] Oliveira KT. *Conceitos Fundamentais e Aplicações de Fotossensibilizadores do Tipo Porfirinas, Clorinas e Ftalocianinas em Terapias Fotônicas*. *Revista Virtual de Química*. 2015; 7:310-335.
- [28] Loutfy RO. Organic photoconductive materials. *Pure Appl. Chem*.1988; 60:1047-1053.
- [29] Claessens CG, Hahn U, Torres T. Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications. *Chemical Record*. 2008; 8:75 -97.
- [30] Kumar N. Metal Phthalocyanines catalyzed selective Organic Transformations: Recent Developments and Promising Future. *Organic chemistry Current Research*. 2012; 176-194.
- [31] George RD, Arthur WS, Shirk JS. The alphasubstitution effect on phthalocyanine aggregation. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 1998; 2:1-7.

- [32] Jianbo L, Fuqun Z, Fushi Z, et al. Effects of Protonation and Deprotonation on Phthalocyanines's Spectra. *Acta Phys. Chim. Sin.* 1996; 12:202-207.
- [33] Beeby A, FitzGerald S, Stanley CF. Protonation of Tetrasulfonated Zinc Phthalocyanine in Aqueous Acetonitrile Solution. *Photochemistry and Photobiology.* 2001; 74:566-569.
- [34] Lowery TM, Richardson KS. *Mechanism and Theory in Organic Chemistry.* 3^a edition. Harper: Collins Publishers, 1987.
- [35] Minassian LT, Adler M, Barraud A, et al. Thin Films Including Layers: Terminology in Relation to Their Preparation and Characterization, *Pure and Applied Chemistry.* 1994; 66:1667-1738.
- [36] Paterno LG, Mattoso LH, Oliveira N. Filmes Poliméricos Ultrafinos Produzidos Pela Técnica de Automontagem: Preparação Propriedades e Aplicações. *Química Nova.* 2001; 24:228-235.
- [37] Constantino JL. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Ligninas [tese]. São Paulo: Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1995.
- [38] Bonardi C. Potencial de Superfície de Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett [tese]. São Paulo: Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1995.
- [39] Pascali S. Obtenção e Caracterização de Filmes de TiO₂ Depositados sobre Cerâmica de Revestimento via Magnetron Sputtering DC [tese]. São Paulo: UFSC, 2007.
- [40] Silva, AO. Estudo da Obtenção de Filmes de Anatásio Utilizando RF-magnetron Sputtering [tese]. São Paulo: UFSC, 2000.
- [41] Brinker CJ, Frye GC, Hurd AJ, Ashley CS. Fundamentals of sol-gel dip coating, *Thin Solid Films.* 1991; 201:97-108.
- [42] Schmidt H, Mennig M. *Wet Coating Technologies for Glass. The Sol-Gel Gateway,* 2000.
- [43] Chang CY, Huang CS. Formation Mechanism and Control of Perovskite Films from Solution to Crystalline Phase Studied by in Situ Synchrotron Scattering. *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2016; 8:267-271.
- [44] ACIMAC, in *Glazing & Decoration of Ceramic Tiles Smaltatura e Decorazione delle Piastrelle Ceramiche.* Italy, 2000.
- [45] Pires RMR. *Otimização Industrial de Revestimentos Cerâmicos com Propriedades Fotocatalíticas* [dissertação]. Portugal: Universidade de Aveiro, 2010.
- [46] Wang J. Silver Nanowire Electrodes: Conductivity Improvement Without Post-treatment and Application in Capacitive Pressure Sensors. *Nano-Micro Letters.* 2015; 7:51-72.

- [47] Sukhikh AS, Klyamer DD, Parkhomenko RG, et al. Effect of fluorosubstitution on the structure of single crystals, thin films and spectral properties of palladium phthalocyanin. 2019; 1-24.
- [48] Tavares, Cassia J. Síntese da bisftalocianina de gadolínio – GdPc₂ [Monografia]. Toledo: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, curso de Química; 2017.
- [49] Mason R, Williams GA, Fielding PE. Structural chemistry of phthalocyaninato-cobalt and manganese (II). *Journal Chem. Soc., Dalton Trans.* 1979; 4:676.
- [50] Gould RD. Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films. *Journal Chem.* 1996; 156:237.
- [51] Iwatsu FJ. Size effects on the α - β transformation of phthalocyanine crystals. *Phys. Chem.* 1988; 92:1678.
- [52] Karan SB. Power spectral density analysis and photoconducting behavior in copper(II) phthalocyanine nanostructured thin films. *Chem. Phys.* 2008; 10:6751.
- [53] Bayliss SM, Heutz S, Rumbles G. Thin film properties and surface morphology of metal free phthalocyanine films grown by organic molecular beam deposition. *TS Phys. Chem.* 1999; 1: 3673.
- [54] Yim S, Heutz S, Jones TS. Model for the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition in phthalocyanine thin films. *Journal of Applied Physics.* 2002; 91:3632.
- [55] Lima LS. *Solvente*, Rev. Ciência Elem. 2014; 2:131
- [56] Niazi A, Ghasemi J, Kubista M. *Spectrochim. Acta, Part.* 2006; 65-73.
- [57] Teixeira MS, Zanfolin A. Os efeitos da temperatura em filmes evaporados (PVD) de ftalocianina de níquel (NiPc), In: ENIC – encontro de iniciação científica, 12°. Mato Grosso do Sul, Anais. PROP – Pró reitoria de pesquisa e pós graduação. Revista eletrônica. 2014.
- [58] Clarisse G, Riou MT. Synthesis and characterization of some lanthanide phthalocyanines. *Inorganica Chimica Acta.* 1987; 130:139–144.
- [59] Gaffo L. Síntese, caracterização e formação de filmes Langmuir-Blodgett das bisftalocianinas de itérbio e samário [Dissertação]. São Carlos: Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 1998.
- [60] Souto J. Spectroscopic Studies of Langmuir-Blodgett Monolayers of Praseodymium Bisphthalocyanines. *Langmuir.* 1992; 8:942–946.
- [61] Jennings C. Raman spectra of solid films-IV. Pb and Sn phthalocyanine complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy.* 1985; 41:1095–1099.
- [62] Lopes WA, Fascio M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova. Anais*, 2004.

- [63] Heutz S, Bayliss SM, Middleton RL, et al. Polymorphism in Phthalocyanine Thin Films: Mechanism of the $\alpha \rightarrow \beta$ Transition. *J. Phys. Chem.* 2000; 104:7124-7129.
- [64] Gaffo L, Gonçalves D, Faria RC, et al. Spectroscopic, electrochemical, and microgravimetric studies on palladium phthalocyanine films. *J. Porphyrins Phthalocyanine.* 2005; 9:16-21.
- [65] Gaffo L, Zucolotto V, Cordeiro MR, et al. Structural aspects of Langmuir–Blodgett and cast films of zinc phthalocyanine and zinc hexadecafluorophthalocyanine. *Thin Solid Films.* 2007; 515:7307-7312.
- [66] Basova T, Plyashkevich V, Hassan A. Spectral characterization of thin films of vanadyl hexadecafluorophthalocyanine VOPcF16. *Surface Science.* 2008; 602:2368-2372.
- [67] Del Caño T, Duff J, Aroca R. Molecular Spectra and Molecular Organization in Thin Solid Films of Bis(Neopentylimido) Perylene. *Appl. Spectrosc.* 2002, 56:744–750.
- [68] Kam A, Aroca R, Duff J, Tripp CP. Evolution of the Molecular Organization in Bis(n -Propylimido) Perylene Films under Thermal Annealing. *Chem. Mater.* 1998; 10:172–176.
- [69] Rodríguez L, Aroca R, Duff J. Spectroscopic Characterization of Thin. 1998; 148.
- [70] Gaffo L, Cordeiro MR, Freitas AR, et al. The effects of temperature on the molecular orientation of zinc phthalocyanine films. *Journal of Materials Science.* 2010; 45:1366-1370.
- [71] Schlettwein D, Graaf H, Meyer JP, et al. 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; 103:3078-3086.
- [72] Verderame LFD. Visible Spectra of Argon Matrix Isolated Phthalocyanines: Pair Interactions *J. Chem. Phys.* 1968; 48:2674.
- [73] 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.
- [74] Britt ES, et al. Effects of temperature on structural and morphological features of CoPc and CoPcF16 thin films. *Thin Solid Films.* 2010; 518:7161–7166.
- [75] Chau LK, England S, Chen NR. Armstrong, Spectra of third-order optical nonlinear susceptibilities of epitaxial chloro-indium-phthalocyanines *J. Phys. Chem.* 1993; 97.
- [76] Zhang W, Yang H, Fu W, et al. Directly hydrothermal growth of CdIn₂S₄ nanosheet films on FTO substrates for photoelectric application. *Journal of Alloys and Compounds.* 2013; 561:10-15

- [77] Senthilarasu S, Hahn YB, Soo-Hyoung Lee, Structural analysis of zinc phthalocyanine (ZnPc) thin films: X-ray diffraction study, *J. Appl. Phys.* 102, 2007.
- [78] Karan S, Mallik B. Power spectral density analysis and photoconducting behavior in copper(II) phthalocyanine nanostructured thin films. *J. Phys. Chem.* 2007.
- [79] Karan S, Mallik B. Effects of annealing on the morphology and optical property of copper (II) phthalocyanine nanostructured thin films. *Solid State Commun.* 2007.
- [80] Iwatsu F. Crystal behavior of zinc phthalocyanine films in alcohols. *J. Cryst. Growth.* 1985; 71:629.
- [81] Iwatsu F, Kobayashi T, Uyeda N. Solvent effects on crystal growth and transformation of zinc phthalocyanine, *J. Phys. Chem.* 1980; 84:3223.
- [82] Rand BP, Cheyng D, Vasseur K, et al. The Impact of Molecular Orientation on the Photovoltaic Properties of Phthalocyanine/Fullerene Heterojunction. *Journal advanced functional materials.* 2021; 2:2987–2995.
- [83] Ashida M, Uyeda N, Suito E. Thermal transformation of vacuum-condensed thin films of copper-phthalocyanine, *Chem. Soc. Jpn.* 1966; 39.
- [84] Sathyamoorthy R, Senthilarasu S. Influence of RMS strain on optical band gap of ZincPhthalocyanine (ZnPc) thin films. *Solar Energy.* 2006; 80:201–208.
- [85] 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.
- [86] Chowdhury A, Biswas B, Majumder M, et al. Studies on phase transformation and molecular orientation in nanostructured zinc phthalocyanine thin films annealed at different temperatures. *Thin Solid Films.* 2012; 520:6695–6704.