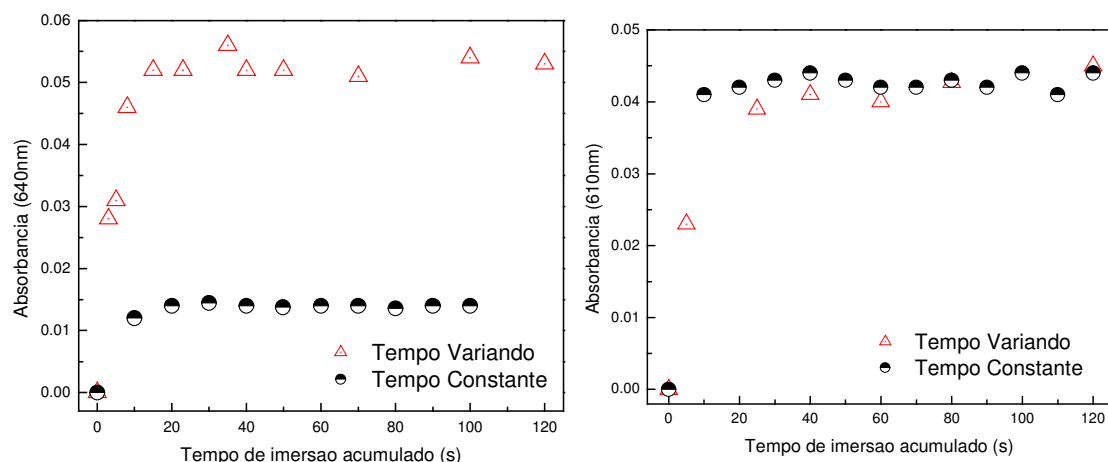


**INVESTIGAÇÃO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS DE *Poli(alilamina hidroclorada)* e *Ftalocianinas Tetrasulfonadas de ferro e cobre* OBTIDO PELA TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM.** Simone de Souza Pinto, José Alberto Giacometti, Nara Cristina de Souza. Física- Departamento de Física, Química e Biologia- Faculdade de Ciências e Tecnologia- Campus de Presidente Prudente

A técnica de automontagem ou deposição por camada (layer-by-layer, LBL) se baseia na interação eletrostática entre camadas adjacentes de materiais carregados eletricamente, com a adsorção de camadas alternadas aniônicas e catiônicas. O interesse tecnológico em polímeros condutores, a nova classe de semicondutores que combinam as propriedades elétricas e ópticas com propriedades mecânicas e vantagem de processamento sob a forma de filmes finos para várias aplicações. Compostos orgânicos baseados em ftalocianinas são de grande interesse científico e tecnológico devido a suas propriedades úteis para aplicações. Esses compostos são utilizados como pigmentos na fabricação de tintas e plásticos, além de terem um grande potencial para o desenvolvimento de dispositivos como, por exemplo, células fotovoltaicas, fotodiodos e sensores de gases. As ftalocianinas são compostos macrocíclicos altamente conjugados que geralmente apresentam coloração azul ou verde. Para aplicações tecnológicas, é necessário que a ftalocianina esteja em estado sólido, sendo essa característica exibida por filmes finos. Dessa forma, a investigação desse tipo de sistema torna-se uma importante linha de pesquisa.

Iniciamos o trabalho de automontagem empregando a poli(alilamina hidroclorada), PAH comercial, o PAH não absorve no visível, portanto as bandas de absorção provenientes dos filmes automontados serão características apenas das ftalocianinas. Nesse trabalho, nós investigamos a cinética de adsorção da primeira camada de CuTsPc e FetsPc sobre uma camada de PAH e sobre a  $n^{\text{th}}$  camada durante a deposição dos filmes. Chamamos de cinética não verdadeira a imersão de um único substrato na solução de interesse para a formação dos filmes. Através desse tipo de experimento é possível investigar: (a) se um determinado material carregado é capaz de adsorver sobre ele mesmo, observando assim que outras interações, além da eletrostática, atuam no processo de adsorção e conseqüente formação do filme LBL; (b) o tempo de adsorção e (c) o número de imersões da amostra na solução. Primeiramente foi verificado que as ftalocianinas de ferro e cobre não adsorvem sobre o substrato hidrofiliado (devido à repulsão das cargas entre elas e o substrato) e por isso o experimento foi realizado sobre uma camada de PAH que foi obtida através da imersão por 3 min na solução de PAH ( $c = 0.5 \text{ g/L}$ ; pH 7.5). O efeito do tempo de imersão nos processos de adsorção das ftalocianinas de ferro e cobre foi investigado quando o tempo de imersão permaneceu constante ou aumentou após cada interrupção para secagem do filme. As figuras 1a e 1b mostram os valores correspondentes ao máximo dos espectros da absorbância de FeTsPc e CuTsPc, respectivamente, sobre apenas uma camada de PAH versus o tempo de adsorção acumulado, quando este varia ou permanece constante durante todo o processo. As curvas foram obtidas a partir da imersão do substrato com uma única camada de PAH nas soluções de FeTsPc e CuTsPc ( $c = 0.5 \text{ g/L}$  e pH 7.5). Para as curvas obtidas com o tempo de imersão variando, a imersão do filme nas soluções de ftalocianinas de ferro ou cobre foi sendo aumentada após cada interrupção para o processo de secagem, sendo assim o gráfico foi construído em função do tempo de imersão acumulado. O número de vezes que o substrato é imerso nas soluções de

ftalocianinas e em seguida seco em fluxo de nitrogênio tem efeito na cinética de adsorção. Para tempos curtos a curva cresce rapidamente e depois mais lentamente tendendo a saturação.



**Figura 1** – Absorbância máxima de FeTsPc e CuTsPc sobre uma camada de PAH em função do tempo de imersão acumulado.

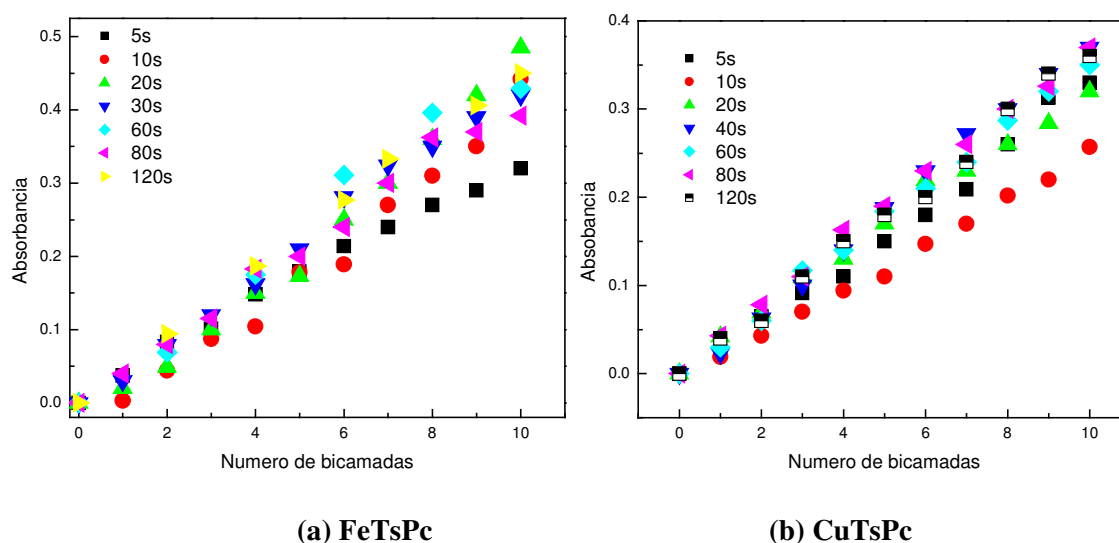
O fato do tempo de imersão ser aumentado durante a construção do filme pode afetar a forma e o tempo de saturação da curva de cinética. Para que essa hipótese fosse testada, repetimos o experimento, sendo que desta vez, o período de imersão do substrato nas soluções de ftalocianinas permaneceu constante (10 seg.) durante toda a construção dos filmes. Tanto para a FeTsPc quanto para CuTsPc podemos notar um patamar de saturação. Ao contrário de filmes obtidos com soluções de polieletrólitos fracos, onde é possível verificar um comportamento de adsorção não-autolimitada<sup>i</sup> (sem tendência à saturação), em experimentos de cinética não verdadeira quando o período de imersão na solução permanece constante, as ftalocianinas de ferro e cobre tendem a saturação quando depositada sobre elas mesmas. Isto significa que as forças envolvidas no processo da construção dos filmes de FeTsPc e CuTsPc devem ser predominantemente eletrostáticas<sup>ii</sup>. Ainda dos gráficos da figura 1 notamos que para a FeTsPc há uma variação na absorbância entre a curva obtida com tempo de imersão variando ou constante. Essa diferença não foi encontrada no resultado referente à adsorção de CuTsPc. Isso pode sugerir que o número de imersão e/ou o tempo de adsorção afeta a forma da curva de cinética. Novos experimentos estão sendo realizados para elucidação deste ponto.

### Cinética de bicamadas

Esse tipo de experimento tem como objetivo principal eliminar o efeito do substrato, uma vez que trabalhos anteriores<sup>iii</sup> mostraram que a interação do material com o substrato influencia a cinética de adsorção, e permitir a investigação do comportamento da cinética verdadeira de ftalocianinas (onde são utilizados substratos distintos na investigação da cinética de adsorção) sobre filmes automontados de PAH/FeTsPc e PAH/CuTsPc. Ou

seja, a partir destes dados é possível indicar qual o tempo máximo de permanência do substrato nas soluções de FeTsPc e CuTsPc capaz de preencher uma camada.

As Figuras 2a e 2b apresentam os gráficos de absorção pelo número de bicamadas. Esses resultados são referentes a filmes automontados de PAH/FeTsPc e PAH/CuTsPc respectivamente, tendo o período de imersão do substrato nas solução de FeTsPc e CuTsPc variado de 5 a 120 segundos na construção de cada filme. O período de imersão na solução de PAH foi igual a 3 minutos para todas as camadas de todos os filmes. Nota-se que há uma linearidade no crescimento dos filmes desde a primeira bicamada, indicando que para este tipo de experimento de adsorção de ftalocianinas, a influência do substrato é desprezível nas medidas. Eletrólitos fracos só deixam de sofrer o efeito do substrato a partir da 6<sup>a</sup> bicamada<sup>iv</sup>. Além disso, como discutido anteriormente a dependência linear da absorbância com o aumento do número de bicamadas, indica que a FeTsPc e CuTsPc são adsorvidas uniformemente, ou seja, com as bicamadas sendo depositadas com aproximadamente a mesma quantidade de material.



**Figura 2** - Absorbância máxima versus número de bicamadas de PAH/FeTsPc e CuTsPc. O tempo de imersão em PAH foi de 3 minutos para todas as amostras.

Observa-se que para tempos maiores ou iguais a 30 segundos, todas as 10 bicamadas apresentam um comportamento constante, praticamente uma sobreposição dos pontos. Essa é uma informação importante que está relacionada ao tempo máximo de adsorção necessário para preencher uma camada de FeTsPc e CuTsPc. Dos resultados vemos que a partir de 30 s, independente de um maior tempo de permanência da amostra em solução, a quantidade de material a ser adsorvida é aproximadamente a mesma. Os pontos das figuras 2a e 2b correspondem à absorbância máxima encontrados nos espectros dos filmes de PAH/FeTsPc (640 nm) e PAH/CuTsPc.

## Referências Bibliográficas

---

<sup>i</sup> R. S. Pontes, M. Raposo, C.S. Camilo, A. Dhanabalan, M. Ferreira, O.N. Oliveira Jr., Phys. Stat. Sol (a) **173** (1999) 41

<sup>ii</sup> Oliveira Jr. O.N., He J.A., Zucolotto V., Balasubramanian S., Li L., Nalwa H.S., Kumar J., Tripathy S.K., Handbook of Polyelectrolytes and their application, Ed. By S.K Tripathy, J. Kumar and H.S. Nalwa, vol 1. Cap.1 Layer-by-layer polyelectrolytes based thin films for electronic and photonic applications.

<sup>iii</sup> Raposo M., Pontes R.S., Mattoso L.H.C., Oliveira Jr., O.N., Macromolecules **30** (1997) 6095

<sup>iv</sup> N.C de Souza, J.R. Silva, R. Di Thommazo, M. Raposo, D.T. Balogh, J.A. Giacometti, O.N. Oliveira Jr., Journal of Physical Chemistry B **108** (2004) 13599