

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Tese de Doutorado

Sensor de NO₂ utilizando-se
filmes moleculares
de macrociclos de porfirinas

Autor: Nelício Faria de Sales
Orientador: Prof. Herman Sander Mansur

fevereiro/2009

S163s Sales, Nelício Faria de
Sensor de NO₂ utilizando-se filmes moleculares de macrociclos de porfirinas [manuscrito] / Nelício Faria de Sales – 2009.
enc. : il.

Orientador: Herman Sander Mansur

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais,

Bibliografia: f. 131-140.

1. Detectores químicos – Teses. 2. Porphirina e compostos de porfirina – Teses 3. Óxido nítrico – Teses. 4. Filmes finos multifolhados – Teses 5. Dispositivos de filme fino - Teses I. Mansur, Herman Sander II. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia IV.Título.

CDU: 669.01(043)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Nelício Faria de Sales

Sensor de NO₂ utilizando-se
filmes moleculares
de macrociclos de porfirinas

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica
e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de Concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais
Orientador: Prof. Herman Sander Mansur

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2009

*A terra tem tudo aquilo que precisamos para sobreviver,
mas apenas o necessário.*

Mahatma Ghandi

*Nunca vi um problema, por mais complicado que fosse,
que, quando encarado da maneira certa,
não ficasse ainda mais complicado.*

Poul Anderson

*Grande cousa é haver recebido
do céu uma partícula de sabedoria,
o dom de achar as relações das cousas
e a faculdade de as comparar
e o talento de concluir.*

Brás Cubas

*A base da ciência
é sua habilidade em predizer.*

Richard Feynman

Agradecimentos

Ao meu pai José Corrêa de Faria (in memorian) e à minha mãe Nely Antunes Faria (in memorian) que acreditaram sempre que o estudo poderia me dar algo a mais que eles nunca tiveram. Se pudesse, diria a eles, que esse algo a mais é muito mais do que imaginaram.

À Maria Aparecida, que me ensinou o que é a paz.

À minha filha Estela para que brilhe sempre.

À Patrícia e meu filho Rodrigo para que saibam que sempre estarei presente.

Ao meu orientador Prof. Herman Sander Mansur por suas observações pontuais que influíram decisivamente no direcionamento deste trabalho.

Aos meus irmãos Sebastiana, Paulo e Renata seguindo cada um seu destino.

Aos meus primos Samuel, Cecília, Silas, Ruth e tantos outros.

Aos meus sobrinhos Wagner, Aline, Lívia e tantos outros.

Aos meus colegas de doutorado Ezequiel e Magda.

À Cida e ao Nelson que sempre foram cordiais comigo em todas as solicitações.

À amiga Cecília Rodrigo e ao seu pai o Maestro Joaquín-Rodrigo.

Ao Chefe do Departamento Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono.

Aos demais colegas do departamento.

Aos amigos Marcos Barbosa, Rômulo Martins, Afrânio, Ronaldo, Vanessa, Wanderlúcio, Jorge, Sausmikát e tantos outros da Fundação Hospitalar do Estado de Minas Gerais que sempre acreditaram em mim.

À Todos que entendem a importância da biodiversidade e a necessária inserção da humanidade como sua parte integrante.

Sumário

	Lista de figuras	x
	Lista de tabelas	xviii
	Lista de notações	xix
	Letras gregas.....	xx
	Lista de abreviaturas	xxi
	Glossário	xxii
	Resumo	xxiv
	Abstract	xxv
1.	Introdução	1
2.	Objetivos	5
2.1	Objetivo geral	5
2.2	Objetivos específicos	5
2.2.1	Parâmetros de deposição dos filmes moleculares.....	5
2.2.2	Análise da resposta das soluções e filmes ao gás NO ₂	5
3.	Revisão bibliográfica	6
3.1	Consulta base de dados de patentes.....	6
3.2	Emissões veiculares	7
3.3	Deposição de filmes via Langmuir-Blodgett	8
3.3.1	Histórico	8
3.3.2	Propriedades e estrutura molecular de monocamadas	10
3.3.3	Deposição de filmes LB - Bases porfirínica e ftalocianínicas	13
3.4	Deposição de filmes via Langmuir-Schaefer.....	15
3.5	Sensores	16
3.5.1	Transdução dos sinais.....	18
3.5.2	Sensores de base porfirínica	19
3.5.3	Mecanismos de interação considerados.....	30
3.5.4	Sensores de base ftalocianínica.....	32
3.5.5	Distorções do anel porfirínico	35
3.6	Espectro infravermelho de complexos ftalo e naftalocianínicos	38

3.7	Microscopia de força atômica	43
3.8	Microbalança de cristal de quartzo (QCM).....	45
3.9	Orientação molecular em filmes finos	47
3.10	Elasticidade superficial de filmes depositados via LB.....	48
4.	Procedimentos experimentais	50
4.1	Materiais e métodos	50
4.1.1	Isotermas $\pi - A$	50
4.1.1.1	Fluxograma de obtenção das isotermas π -A	52
4.1.1.2	Estudo da variação do volume de H ₂ TPP na concentração de 1000 μ M espalhado sobre a subfase água deionizada	53
4.1.1.3	Estudo da influência da concentração de H ₂ TPP na área por molécula sobre a subfase água deionizada	53
4.1.1.4	Estudo da variação do volume de CoTPP na concentração de 30 μ M espalhado sobre subfase com pH=8	53
4.1.1.5	Estudo da variação da concentração de H ₂ TPP sobre a subfase com pH=8	54
4.1.1.6	Estudo da variação da concentração de H ₂ TPP sobre a subfase com pH=5	54
4.1.1.7	Estudo da variação da quantidade de moléculas de H ₂ TPP na concentração de 30 μ M espalhadas sobre a subfase com pH=4	55
4.1.1.8	Estudo da variação do modo de espalhamento de H ₂ TPP na concentração de 30 μ M sobre a subfase com pH=4	55
4.1.1.9	Estudo da compressibilidade da monocamada - Isociclos....	56
4.1.2	Espectroscopia dos filmes obtidos	56
4.1.2.1	Experimento de Dicroísmo	57
4.1.3	Sensores de NO ₂	57
4.1.3.1	Produção de NO ₂ e exposição dos filmes e soluções	57
4.1.3.2	Sensores UV-vis utilizando cubetas e lâminas de quartzo ..	59
4.1.3.3	Sensores UV-vis utilizando QCM's	60
5.	Resultados	64
5.1	Isotermas π -A	64

5.1.1	Estudo da variação da quantidade de moléculas de H ₂ TPP na concentração de 1000 µM espalhado sobre a subfase água deionizada	64
5.1.2	Estudo da influência da concentração de H ₂ TPP na área por molécula sobre a subfase água deionizada	65
5.1.3	Estudo da variação do volume de CoTPP na concentração de 30 µM espalhado sobre a subfase com pH=8	67
5.1.4	Estudo da variação da concentração de H ₂ TPP sobre a subfase com pH=8 e avaliação da elasticidade superficial ..	69
5.1.5	Estudo da variação da concentração de H ₂ TPP sobre a subfase com pH=5 e avaliação da elasticidade superficial ..	71
5.1.6	Análise da protonação (pH) na conformação macrocíclica ..	74
5.1.7	Estudo da variação da quantidade de moléculas de H ₂ TPP na concentração de 30 µM espalhadas sobre a subfase com pH=4	77
5.1.8	Estudo da variação do modo de espalhamento de H ₂ TPP na concentração de 30 µM sobre a subfase com pH=4	78
5.1.9	Estudo da compressibilidade da monocamada - Isociclos	78
5.2	Espectroscopia	79
5.2.1	Caracterização espectroscópica UV-vis de soluções e filmes de H ₂ TPP e CoTPP.....	79
5.2.2	Dicroísmo de absorção.....	81
5.3	Sensores de NO ₂	84
5.3.1	Sensor UV-vis por borbulhamento do gás NO ₂ na solução de H ₂ TPP	84
5.3.2	Sensor UV-vis por borbulhamento do gás NO ₂ na solução de CoTPP.....	88
5.3.3	Sensor UV-vis de filme depositado via LS e exposição ao gás NO ₂ em tubo de ensaio	92
5.3.4	Sensor UV-vis de filme depositado via LS e exposição ao gás NO ₂ em pulsos e sob fluxo constante de N ₂	95

5.3.5	Sensor de adsorção de filmes de H ₂ TPP e CoTPP depositados via LB e exposição ao gás NO ₂ sob fluxo constante na concentração de 7000 ppm.....	100
5.3.6	Sensor de adsorção de filme de CoTPP depositado via LB e exposição ao gás NO ₂ sob fluxo constante na concentração de 700 ppm	104
5.3.7	Sensor de adsorção de filme de H ₂ TPP depositado via LB e exposição ao gás NO ₂ sob fluxo constante na concentração de 700 ppm	105
5.3.8	Correlação entre a adsorção de NO ₂ e a absorbância da banda Soret (431 nm)	108
6.	Conclusões.....	108
7.	Contribuições originais ao conhecimento	110
7.1	Artigo publicado na revista JNN (Journal of Nanoscience and Nanotechnology)	110
7.2	Artigo publicado na revista Materials Research	114
7.3	Artigo a publicar	120
7.4	Artigo a publicar	125
8.	Sugestões para trabalhos futuros	131
9.	Referências Bibliográficas	132
10.	Dados biográficos do Autor	142
11.	Anexos.....	143
11.1	Estudo do pH da água deionizada	143
11.2	Estudo da sensibilidade do n-hexano exposto ao gás NO ₂ por borbulhamento	144
11.3	Estudo da sensibilidade do clorofórmio exposto ao gás NO ₂ por borbulhamento.....	144
11.4	Programas desenvolvidos para calculadoras HP49G	145
11.4.1	Programa Hess.....	145
11.4.2	Programa Massa.....	146
11.4.3	Programa Massa Molecular	147
11.5	Tabela de resultados.....	149

Lista de Figuras	Página
Figura 3.1	Curva isotérmica esquemática 11
Figura 3.2	Deposição LB sobre uma superfície hidrofílica: a) imersão sem deposição, b) primeiro filme, c) segundo filme e d) terceiro filme depositados (Adaptado de Hann 1990). 12
Figura 3.3	Modos de deposição: X, Y e Z (Adaptado de Hann 1990) 12
Figura 3.4	Estrutura do componente LaPfNc [Casilli e colaboradores 2005 e Apetrei e colaboradores 2005] 13
Figura 3.5	Estrutura do componente Eu ₂ PfPc ₂ [Casilli e colaboradores 2005 e Apetrei e colaboradores 2005] 14
Figura 3.6	Deposição LS a) filme de Langmuir sobre a subfase, b) extração de uma monocamada sobre o lado inferior do substrato, c) deslocamento do substrato sob o filme de Langmuir e d) extração de outra monocamada elevando-se o substrato.
Figura 3.7	a) Molécula de Pirrolil e b) Molécula de PDA 18
Figura 3.8	Molécula macrocíclica de porfirina (nomenclatura IUPAC). 18
Figura 3.9	Fig. 3.8. Mapa Auto Organizado de sensores [Di Natale e colaboradores 1998] 20
Figura 3.10	Contribuição de cada sensor dentro do arranjo. [Di Natale e colaboradores 1998] 20
Figura 3.11	Espectro típico de uma porfirina de base livre diluída em clorofórmio 21
Figura 3.12	Pico da banda B ou banda Soret, de uma solução diluída de uma porfirina de base livre, a) antes da exposição ao gás NO ₂ (~ 425 nm - vermelho) e b) Pico da banda B e da banda Q, após a exposição ao gás

	NO ₂ , respectivamente, (~ 461 nm e 688 nm – Azul) [Richardson e colaboradores 2005]	22
Figura 3.13	a) Molécula macrocíclica de porfirina e b) Transições de estados permitidos ($\Delta m_l = \pm 1$) e proibidos ($\Delta m_l =$ ± 5) [Richardson e colaboradores 2005].....	24
Figura 3.14	Evolução do espectro visível de uma solução de clorofórmio e EHO durante exposições de 4,4 ppm de NO ₂ (em intervalos de 10s). Figura interna: Variação da intensidade da banda Soret em função do tempo [Richardson e colaboradores 2005].	26
Figura 3.15	Porfirina com ramificações de tertiofene	27
Figura 3.16	Agredados finos formados no composto nitro [Dunbar e colaboradores 2008].....	28
Figura 3.17	Baixa sensibilidade do composto nitro [Dunbar e colaboradores 2008]	28
Figura 3.18	Oxidação de H ₂ TPP a +1,7 V durante 20 minutos [Friedermann 2005].....	29
Figura 3.19	Oxidação de H ₂ TPFPP a +2,0 V durante 20 minutos [Friedermann 2005].....	30
Figura 3.20	Molécula macrocíclica de ftalocianina [Hann 1990].....	32
Figura 3.21	Equilíbrio entre as conformações planar e distorcida do anel porfirínico [Moreira e colaboradores 2004].....	35
Figura 3.22	a) Orbital a _{1u} e e um dos orbitais e _g . b) Demonstração esquemática da redução das interações anti-ligantes no orbital a _{1u} e c) no orbital e _g causados pela deformação em forma de sela do núcleo porfirínico.....	36
Figura 3.23	Espectro FTIR de filmes de MgPc sobre substratos de ouro, In ₂ O ₃ e pastilhas de KBr [Boguta e colaboradores 2004]	37
Figura 3.24	Espectro FTIR relativos às assinalações para o (a) TbOH em estado sólido, (b) TbOH/SA (cast film) e (c) nove camadas de filme LB [Li e colaboradores 2005]	41

Figura 3.25	Espectro FTIR relativos as assinalações para o (a) GdOH em estado sólido, (b) GdOH/SA (cast film) e (c) sete camadas de filme LB [Li e colaboradores 2005]	41
Figura 3.26	TbOH ou GdOH	42
Figura 3.27	TbOH (esquerda), TbOH/AS (direita)	42
Figura 3.28	GdOH (esquerda), GdOH/AS (direita)	43
Figura 3.29	Esquemas ilustrando os possíveis arranjos da porfirina em filmes e monocamadas [Li e colaboradores 2005]	43
Figura 3.30	Corte AT em um cristal de quartzo	44
Figura 3.31	Direção da luz polarizada incidente ao substrato em a) coordenadas cartesianas (x, y, z) e b) para expressar a orientação da macromolécula, Eixoy: direção de imersão, Eixoz: normal ao substrato, Eixon: eixo de centro da macromolécula de porfirina representada pelo círculo.....	46
Figura 4.1	a) 5,10,15,20 Tetrafenilporfirina – H ₂ TPP e b) 5,10,15,20 Tetrafenilporfirina cobalto – CoTPP.....	49
Figura 4.2	Cuba de Langmuir: a) barreira, b) cuba, c) mecanismo de imersão, d) balança de Wilhelmy, e) sensor de papel da balança e f) controle da temperatura da subfase com água gelada	50
Figura 4.3	Esquema de obtenção e exposição das soluções e dos filmes ao gás NO ₂ saturado.....	57
Figura 4.4	Espectro de absorção do gás NO ₂ saturado	58
Figura 4.5	a) sensor por borbulhamento, b) filme exposto em tubo de ensaio e c) filme exposto em fluxo constante	59
Figura 4.6	Esquema de exposição dos sensores de massa (QCM).....	59
Figura 4.7	Esquema para: a) acumulação, b) exposição e c) recuperação.....	60
Figura 4.8	Oscilador de frequência (ICM)	61

Figura 4.9	Características técnicas das Microbalanças de Cristal de Quartzo (QCM).....	62
Figura 4.10	Definição dos tempos de resposta t_{50} e t_{90}	62
Figura 5.1	Isotermas $\pi - A$ para H_2TPP em concentração 1000 μM sobre água deionizada. Quantidade de moléculas espalhadas: a) $6,02 \times 10^{16}$ e b) $3,61 \times 10^{16}$	64
Figura 5.2	Isotermas $\pi - A$ para H_2TPP em concentração a) 500 μM e b) 100 μM sobre água deionizada. Volumes espalhados: a) 60 μL e b) 100 μL	65
Figura 5.3	Modelo geométrico de uma molécula de H_2TPP imaginado como uma caixa	66
Figura 5.4	Isotermas $\pi - A$ para $CoTPP$ em concentração 30 μM e subfase com $pH = 8$. Volumes espalhados: a) 400 μL , b) 300 μL , c) 200 μL e d) 150 μL	67
Figura 5.5	Tendência no aumento da pressão final de compressão para as isotermas $\pi - A$ de $CoTPP$	67
Figura 5.6	Isotermas $\pi - A$ para $pH = 8$ e diferentes concentrações iniciais de H_2TPP : a) 1000 μM , b) 500 μM , c) 250 μM , d) 125 μM , 63 μM e f) 30 μM	68
Figura 5.7	Elasticidade superficial para $pH=8$ e e diferentes concentrações iniciais de H_2TPP : a) 1000 μM , b) 500 μM , c) 250 μM , d) 125 μM , e) 63 μM e f) 30 μM	69
Figura 5.8	Isotermas $\pi - A$ para $pH = 5$ e diferentes concentrações iniciais de H_2TPP : a) 1000 μM , b) 500 μM , c) 250 μM , d) 125 μM , e) 63 μM e f) 30 μM	71
Figura 5.9	Elasticidade superficial para $pH=5$ e diferentes concentrações iniciais de H_2TPP : a) 1000 μM , b) 500 μM , c) 250 μM , d) 125 μM , 63 μM e f) 30 μM	73
Figura 5.10	Variação da Área por molécula com o aumento da concentração	75

Figura 5.11	Tendência no aumento da área por molécula para as isotermas π -A com pH = 5 quando comparadas com as isotermas π -A com pH = 8	75
Figura 5.12	Isotermas π -A para pH 4 e concentração inicial de H ₂ TPP de 30 μ M: a) I=0,3; b) I=0,7 e c) I=1,0	76
Figura 5.13	Isotermas π -A para pH 4 e concentração inicial de H ₂ TPP de 30 μ M: single shot; b) de 1s em 1s; c) de 5s em 5 s	77
Figura 5.14	Estudo de compressibilidade do filme de Langmuir para pH 4 e concentração inicial de H ₂ TPP de 30 μ M.....	78
Figura 5.15	Solução 5 μ M de H ₂ TPP diluída em n-hexano: clorofórmio (6:4 v/v).....	79
Figura 5.16	Solução 5 μ M de CoTPP diluída em n-hexano: clorofórmio (6:4 v/v).....	79
Figura 5.17	Espectro UV-vis de dois filmes (2 camadas), depositados em substrato de quartzo (pH = 5): a) filme LS e b) filme LB.....	80
Figura 5.18	Resultados do dicroísmo de absorção medido para duas camadas sobre substrato de quartzo de um filme de H ₂ TPP e pH 5. a) A_{v0} , b) A_{h0} , c) $A_{v\theta}$, d) $A_{h\theta}$	81
Figura 5.19	Ilustração esquemática dos possíveis arranjos do H ₂ TPP em: a) um filme LB e b) em um filme LS	82
Figura 5.20	Análise de sensibilidade de uma solução 5 μ M de H ₂ TPP exposta ao borbulhamento de NO ₂ : a) referência; b) 0,18 mmol, c) 0,31 mmol, d) 0,54 mmol e e) 0,76 mmol	84
Figura 5.21	Alteração na transição eletrônica da porfirina de base livre H ₂ TPP passando da simetria D _{2h} para a simetria D _{4h}	85
Figura 5.22	Grande estabilização do orbital eg em relação ao orbital a _{1u} após o dobramento em forma de sela do núcleo porfirínico	85

Figura 5.23	Análise de sensibilidade de uma solução 5 uM de H ₂ TPP exposta ao borbulhamento de NO ₂ : a) referência, b) 0,18 mmol, c) 0,31 mmol, d) 0,54 mmol...	86
Figura 5.24	Aumento da intensidade de absorbância com o aumento do volume.....	87
Figura 5.25	Análise de sensibilidade de uma solução 5 uM de CoTPP exposta ao borbulhamento de NO ₂ : a) referência; b) 0,09 mmol c) 0,18 mmol; d) 0,27 mmol; e e) 0,36 mmol	88
Figura 5.26	Alteração na transição eletrônica da porfirina metalada com cobalto (CoTPP) que teve sua simetria D _{4h} novamente alterada após exposição ao gás NO ₂	89
Figura 5.27	Análise de sensibilidade de uma solução 5 uM de CoTPP exposta borbulhamento de NO ₂ : a) referência, b) 0,09 mmol c) 0,18 mmol; d) 0,27 mmol; e e) 0,36 mmol.....	89
Figura 5.28	Aumento da intensidade de absorbância com o aumento da quantidade gás borbulhado	90
Figura 5.29	Espectro UV-vis de duas camadas de um filme LS de H ₂ TPP sobre substrato de quartzo: a) filme não exposto, b) 4 s, c) 8, d) 12 s e e) 16 s	91
Figura 5.30	Evolução do pico 467 nm (banda Soret) de um filme de H ₂ TPP obtido via LS	92
Figura 5.31	Alteração na transição eletrônica de um filme LS de H ₂ TPP que teve sua simetria D _{2h} alterada após exposição ao gás NO ₂	93
Figura 5.32	Evolução da banda Soret e das bandas Q sob fluxo de ar e pulsos de 2,5 mL de NO ₂	94
Figura 5.33	Deslocamento batocrômico do pico da banda Soret.....	95
Figura 5.34	Deslocamento batocrômico do pico da banda Q(1,1)	96

Figura 5.35	Redução da intensidade de absorção do pico da banda Soret durante a exposição ao fluxo contínuo de ar e aos pulsos de NO_2	96
Figura 5.36	Aumento da intensidade de absorção do pico da banda Q(1,1) durante a exposição ao fluxo contínuo de ar e aos pulsos de NO_2	97
Figura 5.37	Aumento da área do pico da banda Q(1,1) em comparação com a redução das áreas das bandas Q(0,0) Q(0,1) e Q(1,0) durante a exposição ao gás NO_2	97
Figura 5.38	Resposta à exposição de sensores: a) com filme de CoTPP e b) com filme de H_2TPP	99
Figura 5.39	Massa de NO_2 adsorvida: a) em filme de H_2TPP e b) em filme de CoTPP.....	100
Figura 5.40	Tempo de resposta ao NO_2 na concentração de 7000 ppm de dois sensores com filmes de H_2TPP e diferentes tempos de exposição: a) 600 s e b) 960 s.....	101
Figura 5.41	Massa de NO_2 adsorvida para diferentes tempos de exposição: a) 600 s e b) 960 s.....	101
Figura 5.42	Tempo de resposta à exposição de um sensor com filme de CoTPP em três ciclos de exposição/recuperação com 20 minutos cada.....	102
Figura 5.43	Massa de NO_2 adsorvida em sensor com filme de CoTPP em três ciclos de adsorção/dessorção	103
Figura 5.44	Tempo de resposta à exposição de um sensor com filme de H_2TPP em três ciclos de exposição/recuperação com 20 minutos cada.....	104
Figura 5.45	Massa de NO_2 adsorvida em sensor com filme de H_2TPP em três ciclos de adsorção/dessorção	104
Figura 5.46	a) Variação da massa de NO_2 adsorvida em filme de CoTPP em ciclos aleatórios de adsorção/dessorção em exposições ao gás NO_2 acompanhada da b) variação da absorvância durante o experimento	105

Figura 11.1	Estudo da influência do tempo no pH da água deionizada	142
Figura 11.2	Análise de sensibilidade do n-Hexano exposto ao borbulhamento de NO ₂ : a) referência, b) 2 mL, c) +1 mL, d) +1 mL e e) +1 mL	143
Figura 11.3	Análise de sensibilidade do n-Hexano exposto ao borbulhamento de NO ₂ : a) referência, b) 2 mL, c) +1 mL, d) +1 mL e e) +1 mL	144

Lista de tabelas	Página
Tabela 3.1. Pesquisa em Bancos de Dados de Patentes (27/01/2009) ..	6
Tabela 3.2. Limite máximo de emissão de NO _x estabelecido pelo PROCONVE [Garcez 1991].....	7
Tabela 3.3. Frequências principais e relativas assinalações para o CuNc(OC ₂ H ₅) ₈ obtidas via FTIR [Huo e colaboradores 2005].....	38
Tabela 3.4. Frequências principais e relativas assinalações para o CoNc(OC ₄ H ₉) ₈ obtidas via FTIR [Gao e colaboradores 2004].....	39
Tabela 3.5. Frequências principais e relativas assinalações para o CuNc(OC ₄ H ₉) ₈ obtidas via FTIR [Huo e colaboradores 2005].....	39
Tabela 3.6. Frequências principais e relativas assinalações para o TbOH, TbOH/SA, GdOH, GdOH/SA obtidas via FTIR [Li e colaboradores 2005].....	40
Tabela 5.1. Tendência no aumento da Área por molécula para diferentes valores de pH	74
Tabela 5.2. Dicroísmo de absorção UV-vis calculado para a banda Soret (433 nm) para dois filmes de H ₂ TPP obtidos via LB e LS LB....	83
Tabela 5.3. Bandas do espectro eletrônico de uma solução 5 μM de H ₂ TPP antes e após exposição ao gás NO ₂	85
Tabela 5.4. Bandas do espectro eletrônico de uma solução 5 μM de CoTPP antes e após exposição ao gás NO ₂	88
Tabela 5.5. Bandas do espectro eletrônico de um filme LS de H ₂ TPP antes e após exposição ao gás NO ₂	93

Lista de notações

e_g	Energia de transição do elétron.
E_{m1}	Estado energético
G	Energia livre de Gibbs.
h	Constante de Planck: $6,62628 \times 10^{-34}$, J.s.
n_i	Composição.
s	Área superficial.
T	Temperatura.
P	Pressão.
\hbar	Constante de Planck dividida por 2π : $1,054 \times 10^{-34}$, J.s.
m	Massa do elétron: $9,1091 \times 10^{-31}$, kg.
r_e	Raio da molécula porfirínica.
dq/dt	Razão de adsorção de um gás.
q	Quantidade de gás adsorvido.
Δf	Variação da frequência de ressonância, Hz.
f_0	Frequência de ressonância do modo fundamental do cristal de quartzo, Hz.
Δm	Variação de massa por unidade de área, g/cm ² .
A	Área piezoelectricamente ativa do QCM, cm ² .
LD	Dicroísmo linear.
D_β	Razão dicróica que é a razão entre as absorções A_v e A_h tomadas no ângulo β .
A_v	Absorção tomada com o polarizador na vertical.
A_h	Absorção tomada com o polarizador na horizontal.
E	Elasticidade compressional.

Letras gregas

$\psi(\theta)$	Equação de onda
θ	Ângulo do elétron em relação à origem
γ	Tensão superficial, ou tensão superficial na ausência de uma monocamada.
γ_0	Tensão superficial na presença de uma monocamada.
λ	Comprimento de onda, nm.
π	Pressão superficial.
ρ_q	Densidade do quartzo, 2,648 g/cm ³ .
μ_q	Módulo de cisalhamento do quartzo, 2,947x10 ¹¹ g/cm.s ² .

Lista de abreviaturas

AFM	Atomic force microscopy ou microscopia de força atômica.
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente.
COV	Compostos orgânicos voláteis.
EPC	Eletrodo de pasta de carbono.
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy ou análise espectroscópica infravermelha por transformada de Fourier.
LB	Langmuir Blodgett.
LS	Langmuir Schaeffer.
MAO	Mapa auto organizado.
NIR	Near infrared ou infravermelho próximo.
PROCONVE	Programa de controle de poluição do ar por veículos automotores.
QCM	Microbalança de cristal de quartzo.
SC	Spin coated ou revestimento por rotação.
UV-vis	Ultravioleta e visível.
VET	Vacuum evaporated technique ou técnica de evaporação em vácuo.

Glossário

Batocrômico: Diz-se do deslocamento de um pico de absorção de uma banda qualquer quando esta se dá no sentido de redução de energia ou aumento do comprimento de onda. O contrário de hipsocrômico.

CoNc(OC₄H₉)₈: Octabutoxi 2,3-naftalocianina cobalto (II).

CuNc(OC₂H₅)₈: Octaetiloxil-2,3-naftalocianina cobre (II).

CuNc(OC₄H₉)₈: Octabutoxi 2,3-naftalocianina cobre (II).

E_h: Energia de um fóton, $E_h = h \cdot c / \lambda$, [J].

EHO: 5,10,15,20-tetrakis(3,4-bis[2-etilhexiloxiofenil])-21*H*,23*H*-porfina [Richardson e colaboradores 2005].

EuPc₂: Bisftalocianinato európio (III).

Eu₂PfPc₂ ou (TPP)Eu(Pc)Eu(Pc) ou T-(p-OC₁₂H₂₅)PP]EuPc(OC₈H₁₇)₈]EuPc(OC₈H₁₇)₈ .

1

GdOH ou 5,10,15,20-tetra-(p-clorofenil)-gadolínio porfirina hidroxila.

GdOH/AS: solução de 5,10,15,20-tetra-(p-clorofenil)-gadolínio porfirina hidroxila com ácido esteárico.

GdPc₂: Bisftalocianinato gadolínio (III).

Hipsocrômico: Diz-se da mudança de posição de um pico de absorção de uma banda qualquer quando esta se dá no sentido de aumento de energia ou redução do comprimento de onda. O contrário de batocrômico.

HOMO: The highest occupied molecular orbital, ou o orbital molecular ocupado de maior energia.

H₂TPP: 5,10,15,20-Tetrafenilporfirina ou 5,10,15,20-tetrafenil-21*H*,23*H*-porfina.

Isoterma π -A: O mesmo que o gráfico de Pressão Superficial pela Área Molecular, que também é comumente chamada de Curva Isotérmica. O símbolo grego π é o equivalente a pressão.

ITO: Indium-tin oxide. Óxido de índio-estanho. É um óxido condutor transparente.

LaPfNc ou (PyPP)La(Nc) ou [T(3-Py)PP]La[2,3-Nc(tBu)₄]: Tetrakis-3-piridilporfirinato-tetratert-butil-naftalocianato lantânio (III).

LB: Filmes obtidos via metodologia de Langmuir-Blodgett.

LS: Filmes obtidos via metodologia de Langmuir-Schaeffer.

LUMO: “Lowest unoccupied molecular orbital”, ou o orbital molecular vazio de menor energia.

LuPc₂: Bisftalocianinato lutécio (III).

MgPc: Ftalocianina Magnésio.

PPy-co-PDA : Polipirrol co-ácido 12-pirrol dodecanoico.

Subfase: Fase sobre a qual o filme de Langmuir é depositado. Geralmente como subfase usa-se água de ultra pureza. Outros líquidos usados como subfases são: etileno glicol, glicerol e o mercúrio.

Substrato: Material cuja superfície será recoberta com o filme de Langmuir.

Necessariamente precisa de tratamento superficial de modo a torná-lo conveniente para o tipo de filme a ser depositado, ou seja, deve ser hidrofóbico ou hidrofílico.

TbOH: 5,10,15,20-tetra-(p-clorofenil)-térbio porfirina hidroxila.

TbOH/AS: solução de 5,10,15,20-tetra-(p-clorofenil)-gadolínio porfirina hidroxila com ácido esteárico.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi o estudo, caracterização e desenvolvimento de sensores usando as técnicas de deposições de filmes moleculares por Langmuir-Blodgett (LB) e Langmuir-Schaeffer (LS). Tais sensores foram usados para a detecção do gás dióxido de nitrogênio (NO_2), mas não se descarta, entretanto, o seu uso para detecção de outros gases ou substâncias voláteis como álcoois, herbicidas, etc. Os materiais usados para a montagem dos sensores foram as moléculas 5,10,15,20-tetrafenilporfirina ou 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina (H_2TPP) ou a sua molécula derivada que tem o cobalto coordenado ao centro, cobalto 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (CoTPP). A escolha destas macromoléculas foi feita considerando-se suas propriedades ópticas, eletroquímicas, elétricas e outras associadas às fortes interações π - π . O metal coordenado utilizado nos experimentos foi o cobalto, que tem influência significativa na formação, na estabilidade e nas propriedades de sensibilidade a gases nos filmes formados, alterando a simetria da molécula e tendo como consequência uma alteração no espectro de absorção. Os resultados das isotermas π -A indicaram que a formação dos filmes é dependente do pH com resultados de maior área por molécula para menores valores de pH. Foi possível estabelecer uma janela de trabalho para deposição dos sensores como sendo pH igual a 5 e concentração igual a 30 μM . Utilizando-se as técnicas LB e LS foram montados sensores com monocamadas controladas sobre lâminas de quartzo e sobre microbalanças de cristal de quartzo (QCM). Foram feitas análises UV-vis, dicroísmo de absorção UV-vis e adsorção em presença do gás NO_2 . Os resultados de dicroísmo de absorção revelaram que os macrociclos presentes nas monocamadas estão inclinados em relação à normal ao substrato e que tal inclinação pode ter influencia da técnica de deposição utilizada. Os resultados estão de acordo com outros encontrados na literatura indicando que os materiais estudados devem se agregar no modo “jogo de cartas”. Os sensores UV-vis e QCM foram testados em concentrações acima de 7000 ppm (vapor saturado), 7000 ppm e 700 ppm de NO_2 .

Palavras chave: sensor, porfirina, óxido nítrico, filmes moleculares, LB, LS.

Abstract

The object of this work is the study, characterization and development of new sensors using the LB and LS of thin films deposition techniques. Such sensors has been used for the gas sensing of NO₂, although, not discarding its use for detecting other gases or substances such as alcohols or herbicides, etc. The materials used for assemble the sensors were the 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine (H₂TPP) and its derivative with the cobalto at center, Cobalt 5,10,15,20 meso-tetraphenyl porphyrin (CoTPP). We have evaluated the influence of concentration of 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H porphine solutions on π -A isotherms, varing the pH of subphase. The obtained π -A isotherms indicated the existence of different aggregation states and the dependence of area/molecule with the pH was established. There is an increase in the area/molecule for both pH=5 and pH=8 in low concentrations with a marked increase for the acid pH. Such trend has given such clearly evidence that proton (H⁺) effect in the chromophore macrocycle is potentially indicated for the pH-sensitive gas sensors.

The sensitivity of 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrin (H₂TPP) to the presence of NO₂ gas in diluted solutions and in Langmuir-Blodgett (LB) and Langmuir-Schaefer (LS) films was investigated by UV-visible spectroscopy. The shift of Soret and Q bands were analyzed and the energies involved were calculated. The exposure of LB porphyrin films deposited onto glass slides to NO₂ has performed as an active chemsensor with 7000 ppm gas concentration. Furthermore, the UV-vis dichroism absorption results associated with the Soret bands have given evidence of the tilt angle of the macrocycle related to the substrate. H₂TPP in LB film was tilted by an angle of $51 \pm 5^\circ$ and in the LS film was tilted by an angle of $36^\circ \pm 5^\circ$ indicating the formation of a preferential organization of the molecular films depending on the deposition method.

Keywords: sensor, porphyrin, nitrogen oxide, molecular films, LB, LS.

1. Introdução

Devido ao aumento na demanda de combustíveis fósseis e diminuição das reservas destes combustíveis, até na metade deste século, começaremos a viver um grande problema social com alcance internacional e será um desafio encontrar soluções, disponíveis economicamente e tecnicamente viáveis. Nos últimos anos o consumo anual esteve em torno de 25 bilhões de barris por ano (bba) [Dresselhaus e colaboradores 2005]. As estimativas indicam que haverá um pico de consumo, provavelmente no ano de 2016 (27 bba) ou em torno de 2037 (45 bba), quando então, o consumo (devido à escassez do produto), começará a cair, vindo a acabar, na pior das hipóteses, por volta de 2100 [Dresselhaus e colaboradores 2005].

Acompanhando a grande demanda destes combustíveis fósseis, haverá um aumento na necessidade de preservação ambiental, e de melhoria da qualidade do ar e da água. O homem terá, talvez, se conscientizado e compreendido a necessidade de evitar mudanças climáticas em consequência do aumento de gases do tipo CO₂, CH₄, NO₂, etc, que estão intimamente ligados aos padrões atuais de consumo energético [Dresselhaus e colaboradores 2005].

Desde a revolução industrial no século XIX, o balanço natural destes poluentes no meio ambiente foi modificado e hoje cerca de 50% do NO₂ produzido é proveniente de emissões veiculares [Richardson e colaboradores 2005].

O entendimento dos riscos para a saúde humana vivendo próximas a fontes de NO₂ requer informações mais precisas acerca da abundância desse gás. Estas informações não podem ser obtidas até que sejam desenvolvidos e estejam disponíveis sensores precisos e seguros [Dunbar e colaboradores 2008].

A detecção e o monitoramento do NO₂, CO₂, CH₄ e de outros gases poluentes é de fundamental importância na prevenção do efeito estufa e na preservação da qualidade de vida, de modo localizado, nos grandes centros urbanos, onde grandes concentrações desses gases podem levar a uma inadequada qualidade do ar.

Sabe-se que existem relações complexas de dependência entre a concentração de ozônio (O_3) e a variação de NO_2/NO nas áreas urbanas, sugerindo-se que a formação do O_3 ocorra durante a fotólise do NO_2 [Shao e colaboradores 2008]. Sabe-se que a diminuição dramática de O_3 na estratosfera do Ártico resulta da ativação da clorina nas nuvens desta região com reações catalíticas e fotoquímicas posteriores [Melo e colaboradores 2004]. Por um lado o NO_2 tem um papel importante na moderação da perda de O_3 até 25 km de altitude, porém entre 25 km até 40 km de altitude o NO_2 está envolvido em um ciclo catalítico que responde por cerca de 50% da remoção de O_3 por reações de fase gasosas [Melo e colaboradores 2004]. Os estudos de Lin e Cheng [2007] sugerem uma diferença significativa entre o dia e a noite nas reações de fases gasosas que produzem o HNO_3 e o NO_3^- que são muito sensíveis às variações ambientais.

Na Inglaterra, os níveis de NO_2 são monitorados desde 1993, sendo possível acompanhar a evolução da concentração desse poluente ao longo dos anos de 2001 a 2003 [<http://www.airquality.co.uk/archive/no2diff.php> NO_2 , consulta em 14/12/2005].

Para coleta e análise desse poluente é usado um protocolo, que estabelece as distâncias de colocação de captores desse gás nas principais rodovias (entre 1 m e 5 m, entre 20 m e 30 m da rodovia e em local afastado mais de 50 m). São usados tubos de difusão que possuem em seu interior material adsorvente de NO_2 , que após exposição de um mês, são posteriormente coletados e analisados [<http://www.airquality.co.uk/archive/no2caldr.php.php>, consulta em 14/12/2005].

Por ser um método indireto este tipo de monitoramento não permite uma análise dinâmica deste poluente em especial.

Para um melhor monitoramento faz-se necessário a produção de sensores ativos capazes de detectar e responder dinamicamente à presença destes poluentes.

O método sol-gel tem sido usado na imobilização de derivados porfirínicos e filmes finos depositados sobre alumina pela técnica de revestimento por rotação (Spin Coated) foram utilizados na detecção de metanol [Nardis e colaboradores 2004].

A técnica de produção de filmes moleculares LB é conhecida, tanto por permitir um controle efetivo da estrutura e a deposição de um número específico de camadas, quanto pela repetibilidade, além disso, permite controlar a interação entre o eletrodo e a molécula depositada e a orientação molecular da mesma [Isoda e colaboradores 2003, Boguta e colaboradores 2004].

Sensores baseados em filmes finos são candidatos promissores para este fim. Filmes de monofalocianinas de cobalto e cobre já foram usados como sensores voltamétricos. A técnica LB permite que se obtenha eletrodos com alta razão superfície/volume o que facilita os processos eletroquímicos e ajuda a aumentar a sensibilidade destes sensores [Arrieta e colaboradores 2003].

Arrieta e colaboradores 2003 compararam os sensores obtidos a partir de filmes LB de ftalocianinas, depositados em substratos de vidro recobertos com óxido de índio-estanho (ITO), com os sensores preparados usando a técnica de EPC e concluíram que os resultados são similares, sendo a sensibilidade dos eletrodos via LB maior que os EPC, porém com menor reproducibilidade e menor reversibilidade.

Gao e colaboradores [2004] obtiveram filmes via LB de naftalocianinas de cobalto, mostrando boa sensibilidade e respostas rápidas quando testados em temperatura ambiente para o gás NH_3 (30 ppm até 150 ppm) e para o $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (5 ppm até 25 ppm).

As bisftalocianinas são conhecidas também pela possibilidade de sua deposição por diferentes técnicas tais como: Langmuir-Blodgett (LB), Langmuir-Schaefer (LS) e Spin Coating (SC) [Apetrei e colaboradores 2005].

Os filmes de bisftalocianinas e terras raras podem ser usados tanto como sensores de gases oxidantes ou redutores tais como NO_2 ou NH_3 , quanto para compostos orgânicos

voláteis (COV), tais como a fumaça de tabaco, tornando-os candidatos na detecção de aromas ou herbicidas (narizes eletrônicos) e também como sensores em líquidos (sensores de gosto) [Apetrei e colaboradores 2005].

Como contribuição original, este projeto avaliou o efeito do confinamento eletrônico em macromoléculas de porfirina de base livre (não coordenada ao centro a um metal) e porfirina com cobalto coordenado ao centro, de modo a determinar qual delas apresenta melhores propriedades em seu uso como sensores dinâmicos de gases, quando depositadas via LB ou LS.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente estudo foi a a avaliação da sensibilidade de filmes moleculares de H₂TPP e CoTPP obtidos por meio das técnicas LB e LS quando expostos ao gás NO₂.

2.2 Objetivos específicos

2.2.1 Parâmetros de deposição dos filmes moleculares

Avaliar e controlar as variáveis de deposição de modo a controlar as áreas por molécula obtidas garantindo uma deposição uniforme e otimizando a sensibilidade dos filmes ao gás NO₂.

Depositar estas moléculas através das técnicas LB e LS sobre quartzo e microbalanças de cristal de quartzo (QCM).

Avaliar a orientação dos anéis porfirínicos nos filmes obtidos através do dicroísmo de absorção na região ultravioleta e visível (UV-vis).

2.2.2 Análise da resposta das soluções e filmes ao gás NO₂

Avaliar as variações de absorção na região UV-vis e correlacioná-las à presença do gás NO₂ pela observação da variação da banda de Soret e das bandas Q.

Avaliar a massa adsorvida através da avaliação da variação da frequência utilizando sensores produzidos com QCM's recobertos por filmes depositados via LB.

3. Revisão bibliográfica

3.1 Consulta bases de dados de patentes

A Tabela 3.1 mostra o resultado de consulta a alguns dos principais bancos de dados mundiais e nacionais de patentes, usando os termos nos idiomas respectivos: porphyrin (P), porfirina (P), phthalocyanine (Pc), ftalocianina (Pc), naphthalocyanine (NPc), naftalocianina (NPc), cobalt (Co), cobalto (Co), Langmuir-Blodget (LB), isoladamente ou associados.

Tabela 3.1. Pesquisa em Bancos de Dados de Patentes (27/01/2008).

Termos utilizados na pesquisa	Bancos de dados			
	INPI 27/01/2009	USPTO 27/01/2009	WIPO 27/01/2009	EPO 27/01/2009
P	5	5775	270	979
Pc	32	28124	8212	4133
NPc	0	1176	449	139
LB	1	2192	1218	128
Co	129	121880	44047	10133
P+LB	0	31	78	2
P+Co	0	9443	1109	4
P+LB+Co	0	39	25	0
Pc+LB	0	301	105	1
Pc+Co	0	9443	2328	54
Pc+LB+Co	5	55	35	0
NPc+LB	0	30	5	0
NPc+Co	0	290	80	0
NPc+LB+Co	0	10	4	0
LB+Co	0	233	190	0

Dessa consulta podemos verificar que para a ftalocianina existe uma predominância de patentes entre as três substâncias pesquisadas, indicando talvez, melhores propriedades de reações de fotosensibilidade e fotocatalise. Devido aos resultados promissores das

ftalocianinas, seguindo as tendências de pesquisas, vemos que, recentemente as naftalocianinas receberam e estão recebendo bastante atenção. São macromoléculas que possuem um grande potencial de estudo devido às mesmas propriedades das porfirinas e ftalocianinas.

O resultado para o cobalto mostra uma ampla gama de processos em que é usado, entretanto, este termo, ao ser associado com os termos da pesquisa atual: “LB, porfirina e ftalocianina”, revelou que o presente estudo pode possibilitar o registro de patentes.

3.2 Emissões veiculares

A partir da década de 70, iniciaram-se mundialmente movimentos de proteção ambiental, com a formação de grupos ecológicos e o desenvolvimento de uma nova consciência que trouxe como consequência o surgimento de tecnologias voltadas aos reclamos da sociedade e do meio ambiente [Garcez 1991].

Nasceram assim novas legislações e normas que regulamentavam o que fosse danoso ao meio ambiente, especificamente, a lei de emissões trata esse assunto voltada para os fabricantes de veículos automotores [Garcez 1991].

O PROCONVE foi implantado no Brasil através do CONAMA com a Resolução Conama 18/86, visando reduzir as concentrações de poluentes na atmosfera, estabelecendo limites de controle e de prazos para tal atendimento (Tabela 3.2).

Tabela 3.2. Limite máximo de emissão de NO_x estabelecido pelo PROCONVE [Garcez 1991].

Data	Limite (g.km^{-1})
01/06/1988	2,0
01/01/1989	2,0
01/01/1990	2,0
01/01/1992	1,4
01/01/1997	0,6

Para atingir estes resultados foram necessários desenvolvimentos tais, que surgiram componentes como o conversor catalítico e a adoção da injeção eletrônica. Hoje, em face aos atuais limites de emissões, os carros com injeção eletrônica, necessariamente, devem vir equipados com conversor catalítico, além de seus motores, terem que ser garantidos para uma rodagem de 80.000 km ou 5 anos de uso [Garcez 1991].

3.3 Deposição de filmes via Langmuir Blodgett

3.3.1 Histórico

Os primeiros escritos acerca do uso do espalhamento de óleo sobre água datam do século 18 antes de Cristo e foram feitos pelos Babilônios. São escritos cuneiformes em tabletes de barro do período Hammurabi [Giles e colaboradores 1990].

A primeira aplicação de filmes orgânicos em monocamadas é creditada aos japoneses, usados na arte de pintura chamada “sumi-nagashi”. Compreende esta técnica o uso de uma suspensão de partículas sub-micrométricas de carbono e de proteínas espalhadas sobre a superfície de água; aplicando-se gelatina a esta camada uniforme faz-se com que a mesma se converta em domínios claros e escuros que podem ser transferidos a folhas de papel colocadas em sua superfície [Giles e colaboradores 1990].

A primeira tentativa de colocar em bases científicas o assunto de monocamadas foi feito por Benjamin Franklin entre os anos de 1770 e 1771, quando, derramando óleo sobre a água, notou o efeito óptico de decomposição da luz e o efeito físico de modificação da tensão superficial da água por várias jardas quadradas [Giles e colaboradores 1990].

Shields, em 1880, registra patente sobre um dispositivo simples para espalhamento de óleo a partir de válvulas em tubulações submarinas e a partir de bóias na entrada de baías [Giles e colaboradores 1990].

Rayleigh examinou, experimentalmente, as condições nas quais, jatos verticais transformam-se em gotas que se repelem umas às outras. Experimentos posteriores

pareciam provar que a formação de gotas era devida à monocamada de ácido graxo do sabão usado; desse modo pôde publicar, poucos anos mais tarde, cinco trabalhos em que lidava de diferentes maneiras com a superfície da água [Giles e colaboradores 1990].

Pockels, descreve o uso de uma cuba retangular de 70 cm x 5 cm x 2 cm, cheia de água até a borda, com uma tira de 1,5 cm em contato com a água. Então, movendo a tira ela podia variar a área superficial da água completamente limpa e comprimida. Ela verificou que a limpeza superficial e o controle da tensão superficial da água eram as partes técnicas mais críticas do processo e das quais dependiam todo o trabalho posterior. O primeiro trabalho contendo uma isoterma de pressão superficial foi publicado por ela [Giles e colaboradores 1990].

Em 1899, Rayleigh retomou os estudos quantitativos de filmes de óleo sobre água, repetiu e entendeu os experimentos de Pockels, examinando as condições em que a tensão superficial era alterada. Obteve novos resultados e pode inferir que a espessura de uma monocamada de óleo de oliva era de aproximadamente de 1 nm. Isso parece concordar com o experimento de Franklin, que espalhou 2,5 mL de óleo de oliva em cerca de meio acre, o que daria uma espessura similar [Giles e colaboradores 1990].

Hardy descobre que moléculas que possuíam grupos funcionais polares não poderiam ser espalhadas sobre a água da mesma maneira que óleos vegetais. Ele propõe, erroneamente, que as forças coesivas entre as moléculas de óleos vegetais tem características de longo alcance [Giles e colaboradores 1990].

Langmuir descreveu a natureza da adsorção superficial, a teoria cinética dos gases e descreveu corretamente as características das forças coesivas entre moléculas (curto alcance). Desenvolveu várias metodologias de medição da pressão de filmes finos, vindo a desenvolver uma balança para filmes superficiais que está associada ao seu nome. Ele confirmou que os filmes tinham a espessura de uma molécula simples e concluiu que as moléculas estavam orientadas na superfície com o grupo funcional polar imerso na água enquanto o grupo longo, não polar, estava direcionado quase verticalmente na superfície [Giles e colaboradores 1990].

A Senhorita Blodgett em 1919, sob orientação de Langmuir, fez diversas deposições de monocamadas de ácidos graxos para suportes sólidos. Devido a sua ativa cooperação e trabalhos realizados sozinha ou em conjunto com Langmuir, hoje, as monocamadas depositadas levam o nome destes dois cientistas [Giles e colaboradores 1990].

3.3.2 Propriedades e estrutura molecular de monocamadas

A superfície da água, devido a uma combinação única de propriedades, fazem desta substância a mais favorável no uso como subfase na formação de filmes de Langmuir.

A tensão superficial da água a 20 °C é de 72,8 mN.m⁻¹, sob pressão atmosférica, sendo um valor muito maior do que o de outras substâncias como por exemplo da glicerina (59,4 mN.m⁻¹) e do nitrobenzeno (43,9 mN.m⁻¹) [Koshkin e Shirkevich 1968].

Devido à interação entre a monocamada superficial e a superfície da água existe uma variação da tensão superficial. Na ausência de uma barreira que faça uma compressão da monocamada, esta tem o comportamento semelhante a um gás bi-dimensional. Cada molécula irá exercer uma repulsão sobre as outras. Essa tensão superficial (π) é dada pela fórmula (3.1):

$$\pi = \gamma - \gamma_0 \quad (3.1)$$

onde : γ é a tensão superficial na ausência de uma monocamada
e γ_0 é a tensão superficial na presença de uma monocamada.

A pressão superficial pode ser relacionada com a área disponível para cada molécula. Fazendo isso à temperatura constante chamamos o gráfico obtido, de pressão superficial x área da curva isotérmica, de curva isotérmica [Hann 1990], ou simplesmente, de isoterma π -A.

Uma curva isotérmica possui basicamente, três regiões distintas (Figura 3.1), que são: a) uma região horizontal (não resolvida pelo aparelho), b) uma região de inclinação constante e c) uma nova inclinação mais abrupta. Em cada uma dessas três regiões as moléculas se comportam de maneira diferente. Na região “a”, como um gás bi-dimensional, na região “b”, como um líquido bi-dimensional e na região “c”, um arranjo ordenado, bi-dimensional e sólido das moléculas. Uma vez que o filme tenha sido comprimido e mantido a uma pressão constante ele poderá ser depositado sobre uma superfície tratada adequadamente de modo a ficar hidrofílica ou hidrofóbica. Caso esteja sendo feito apenas um estudo da curva isotérmica sem o objetivo de executar uma deposição poderá ser observado o ponto de colapso do filme.

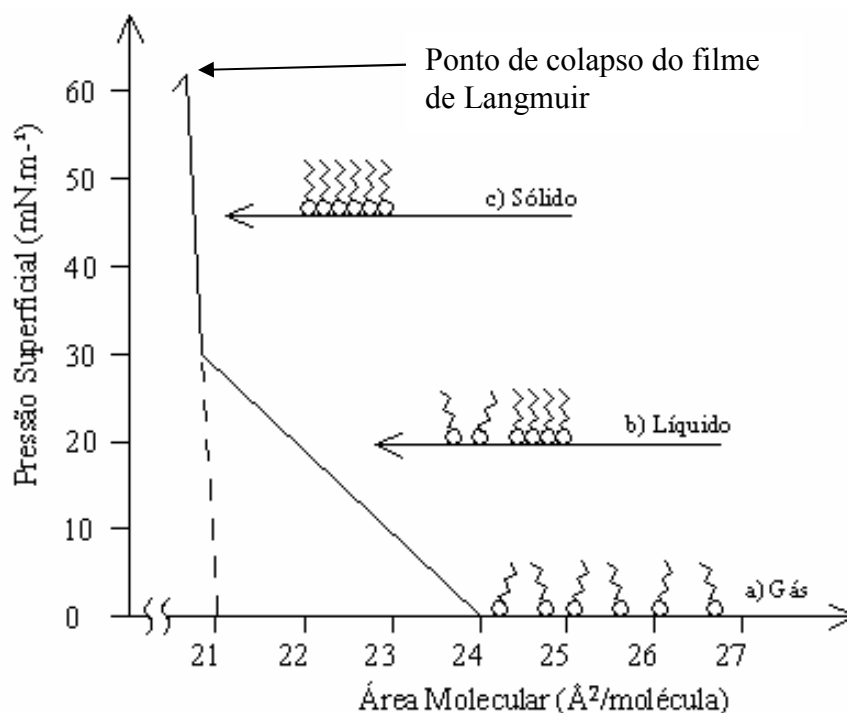


Fig. 3.1. Curva isotérmica esquemática.

No caso da deposição sobre uma superfície hidrofílica a sequência se dá conforme mostrado na Figura 3.2, sendo que inicialmente a água molhará a superfície e o menisco se voltará para cima, não havendo deposição durante a descida. Posteriormente, durante sua retirada os grupos hidrofílicos irão aderir ao substrato e será depositada uma monocamada durante este processo. Parte do líquido da subfase é retirado junto com o filme havendo necessidade de esperar sua secagem para uma posterior imersão (passos

“c” e “d”), completando um ciclo de deposição do tipo “Y” (Figura 3.3). Se o substrato inicialmente é hidrofóbico, a deposição será iniciada durante a primeira imersão na subfase, havendo então um número par de camadas do tipo “Y” a cada ciclo completo, em contraste com a deposição hidrofílica que neste caso seria ímpar.

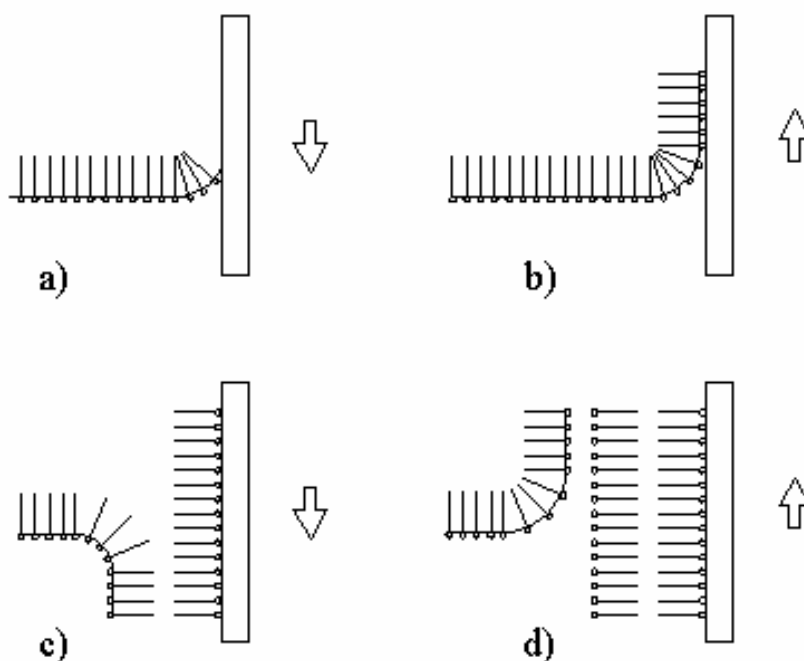


Fig. 3.2. Deposição LB sobre uma superfície hidrofílica: a) imersão sem deposição, b) primeiro filme, c) segundo filme e d) terceiro filme depositados.

(Adaptado de Hann 1990).

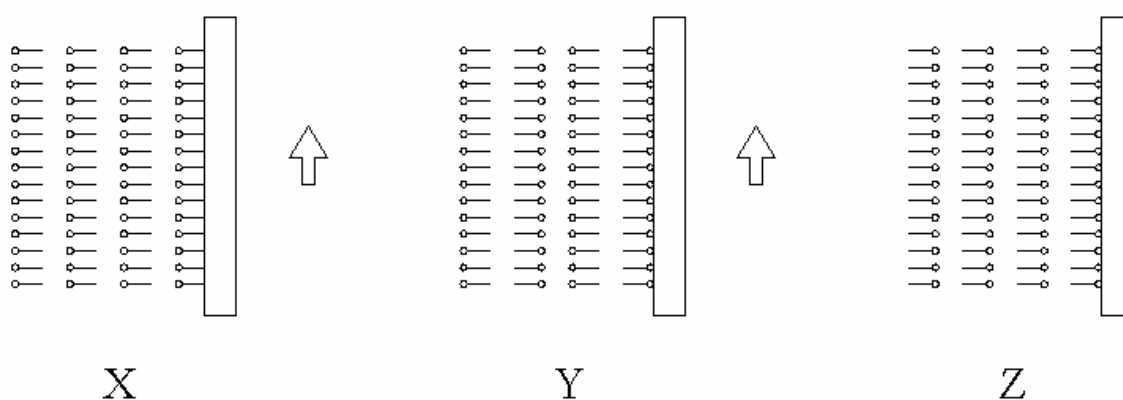


Fig. 3.3 – Modos de deposição: X, Y e Z. (Adaptado de Hann 1990).

3.3.3 Deposição de filmes via Langmuir-Blodgett de bases porfirínicas e ftalocianínicas

Apetrei e colaboradores [2005], relatam a conformação de filmes estáveis de Langmuir dos complexos heterolépticos de dois e três níveis moleculares, respectivamente, LaPfNc (Figura 3.4) e Eu₂PfPc₂ (Figura 3.5), encontrando valores de área por molécula de 200 Å²/mol e 400 Å²/mol, respectivamente, tendo sido as macromoléculas em estudo, diluídas em clorofórmio sobre uma subfase de água deionizada, mantida a temperatura constante. As macromoléculas foram comprimidas a uma taxa de 5 mm/min após a evaporação do solvente (10 min). Neste estudo a deposição de camadas foi feita via LS.

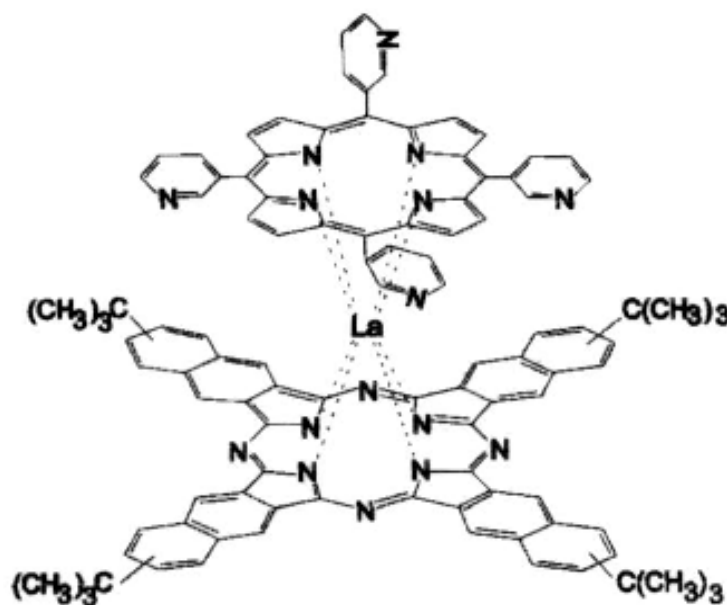


Fig. 3.4. Estrutura do componente LaPfNc [Casilli e colaboradores 2005 e Apetrei e colaboradores 2005].

Li e colaboradores [2005], depositaram filmes de LB após o espalhamento de 400 µL das soluções ou misturas de TbOH, GdOH, TbOH mais ácido esteárico (AS) ou GdOH mais ácido esteárico (AS), sobre água deionizada como subfase. Após a evaporação do solvente (20 min) os filmes foram comprimidos a uma taxa de 20 mm/min. Para a

deposição de filmes LB dos mesmos complexos, foram usadas pressões de 10 mN.m^{-1} para os filmes de TbOH e GdOH, 19 mN.m^{-1} para o filme da mistura de TbOH/AS e de 34 mN.m^{-1} para o filme da mistura de GdOH/AS. Os filmes de TbOH e GdOH foram transferidos no modo de deposição do tipo Z, enquanto os filmes da mistura com ácido esteárico foram transferidos no modo de deposição Y. A temperatura foi mantida a $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

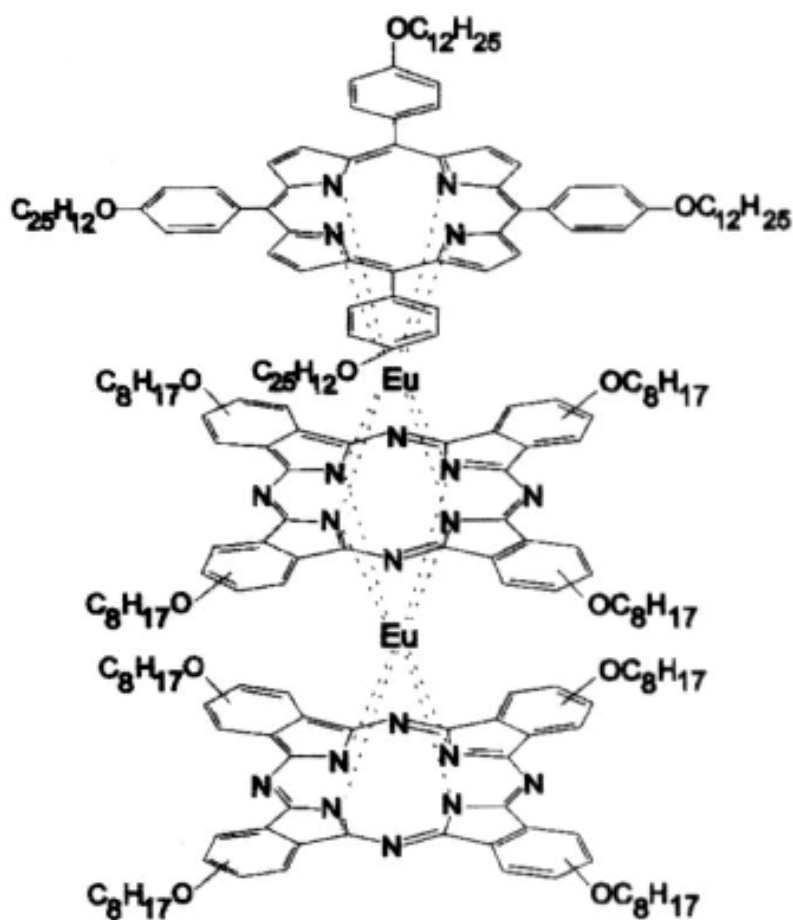


Fig. 3.5. Estrutura do componente Eu_2PfpC_2 [Casilli e colaboradores 2005 e Apetrei e colaboradores 2005].

Casilli e colaboradores [2005] depositaram filmes LB dos complexos LuPc_2 e GdPc_2 a uma pressão superficial de 20 mN.m^{-1} , com uma velocidade de imersão do substrato de 3 mm/min , sendo depositadas 30 camadas no modo de deposição do tipo Z.

McNaughton e colaboradores [2007] avaliaram a cinética de adsorção do gás NO_2 em filmes de multicamadas depositadas por LB do derivado EHO do H_2TPP . Propuseram um modelo da cinético teórico para a difusão do NO_2 e sugeriram que uma mistura deste derivado porfirínico com outros materiais que favorecessem a obtenção de uma estrutura mais aberta poderia melhorar o tempo de resposta do filme uma vez que isto favoreceria uma difusão mais rápida do gás.

Miguel e colaboradores [2007] avaliaram a sensibilidade da solução de EHO e calix[8]areno em diferentes proporções obtendo áreas por molécula intermediárias entre os compostos e obtendo filmes estáveis e homogêneos com sensibilidade maior devido à influência do calix[8]areno que favoreceu a redução da formação de agregados da estrutura porfirínica EHO.

3.4 Deposição de filmes via Langmuir-Schaefer

A deposição de filmes via LS consiste na imersão de um substrato a ser recoberto em uma subfase recoberta com uma monocamada, mantida a uma determinada pressão superficial. Antes da deposição é necessário a realização das isotermas π -A, para verificação da melhor pressão a ser mantida durante a deposição, garantindo assim que as moléculas do filme sejam depositadas como um arranjo bi-dimensional e sólido de moléculas, como explicado em 3.3.2.

Casilli e colaboradores [2005] depositaram filmes LS dos complexos LaPfNc e Eu_2PfPc_2 a uma pressão superficial de $25 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Em outro artigo, este mesmo grupo de pesquisadores, fez a deposição de filmes LS, usando os mesmos complexos, a uma pressão superficial de $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [Apetrei e colaboradores 2005].

Dunbar e colaboradores [2008], usando 5 derivados do H_2TPP avaliaram a variação das áreas por molécula de filmes de Langmuir antes e após sua exposição ao gás NO_2 notando que a pré-exposição melhora a resposta dos sensores feitos pela deposição de filmes LS sobre vidro.

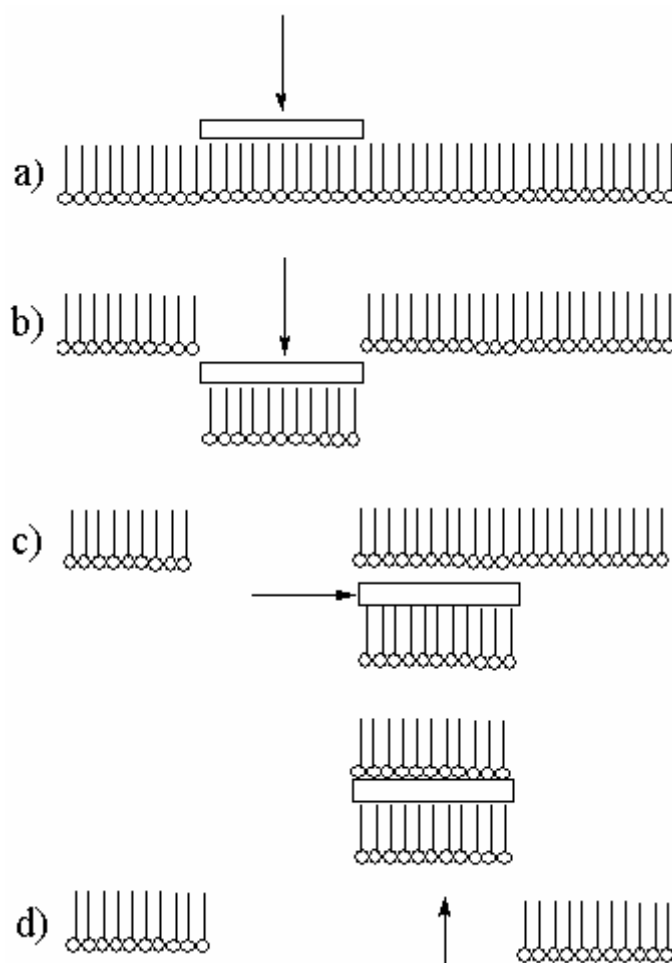


Fig. 3.6. Deposição LS a) filme de Langmuir sobre a subfase, b) extração de uma monocamada sobre o lado inferior do substrato, c) deslocamento do substrato sob o filme de Langmuir e d) extração de outra monocamada elevando-se o substrato.

3.5 Sensores

As moléculas macrocíclicas derivadas de porfirina, ftalocianina e naftalocianina tem sido estudadas há algum tempo com o objetivo de usá-las como sensores ópticos, sensores voltamétricos e mostradores eletrônicos devido às suas propriedades de alto eletrocromismo [Apetrei e colaboradores 2005].

As alterações espectrais de absorção mais observadas dessas macromoléculas, variam desde a faixa do UV (200 nm) até o infravermelho próximo (NIR) (1000 nm) [Apetrei e

colaboradores 2005, Richardson e colaboradores 2005, McNaughton e colaboradores 2006, Hardy e colaboradores 2006].

Filmes heterolépticos de ftalocianinas foram preparados por LB e LS e usados como sensores voltamétricos por Apetrei e colaboradores [2005] para detecção de KCl (10^{-1} mol L⁻¹), KClO₄ (10^{-1} mol L⁻¹), ácido cítrico (10^{-3} mol L⁻¹) e também ácido vanílico (10^{-3} mol L⁻¹).

No mesmo ano, Casilli e colaboradores usaram filmes homolépticos e heterolépticos de ftalocianinas preparados por LB, também como sensores voltamétricos, no estudo de antioxidantes. Estes sensores foram comparados com outro grupo de sensores preparados via eletrodos de pasta de carbono (EPC).

Os sensores voltamétricos baseados nestas macromoléculas tem-se mostrado interessantes devido a sua alta sensibilidade, versatilidade e simplicidade, possibilitando escolher a faixa de potencial, forma de onda e o material do eletrodo [Arrieta e colaboradores 2003].

Huo e colaboradores [2005] usaram filmes derivados da naftalocianina tendo o cobre como metal coordenado ao centro e preparados via LB como sensores ópticos e avaliaram sua sensibilidade quando expostos a metanol, etanol e propanol.

Gao e colaboradores [2004] usaram filmes derivados da naftalocianina tendo o cobalto como metal coordenado ao centro e preparados via LB como sensores ópticos e avaliaram sua sensibilidade quando expostos a etanol e NH₃.

Arrieta e colaboradores [2003] usando eletrodos de pasta de carbono e eletrodos de filmes LB de monoftalocianinas de cobalto e cobre e bisftalocianinas de európio, gadolínio e lutécio como sensores voltamétricos conseguiram identificar os gostos doce, ácido e azedo. Os gostos amargo e salgado não foram convenientemente distinguidos eletronicamente.

3.5.1 Transdução dos sinais

Quando falamos na transdução dos sinais, o substrato mais comum, usado nos eletrodos em estudo de deposição via LB ou LS é o ITO, mas seu alto custo, limita seu uso em larga escala.

Arrieta e colaboradores [2003], Apetrei e colaboradores [2005] e Casilli e colaboradores [2005] utilizaram filmes obtidos via LB ou LS sobre vidro recoberto com ITO para estudo de voltametria cíclica, Boguta e colaboradores [2004] utilizaram filmes obtidos via LB sobre eletrodos de ITO para estudos de espectroscopia infravermelha por reflectância.

Alternativamente podemos usar outros eletrodos tais como: SnO₂, ouro [Huo e colaboradores 2005 e Boguta e colaboradores 2004], alumínio [Isoda e colaboradores 2005, Isoda e colaboradores 2003], prata, e eletrodos de pasta de carbono [Arrieta e colaboradores 2003], desde que a espessura, principal fator limitante, permita a transmissão através destes filmes, quando falamos em análises via UV-vis-NIR ou de seu uso em fotocélulas do lado exposto à radiação solar.

Também é possível a deposição via LB, de polímeros sabidamente condutores. Estes polímeros são materiais de interesse e importância para muitas aplicações, entre as quais sensores para gases [Park e colaboradores 2003].

Nas áreas que requerem a aplicação de dispositivos eletrônicos e sensores baseados em moléculas condutoras é desejável que estes polímeros sejam processados de modo a controlar sua espessura e densidade [Park e colaboradores 2003].

Os filmes obtidos pelo espalhamento de uma mistura de pirrol (Figura 3.7a) mais ácido 12-pirrolil dodecanóico (PDA) (Figura 3.7b) numa razão ótima de 1:300, respectivamente, diluídos em clorofórmio sobre um substrato hidrofóbico e uma subfase aquosa contendo 1% em peso de FeCl₃ mostraram uma condutividade de $2,3 \times 10^{-3}$ S/cm [Park e colaboradores 2003].

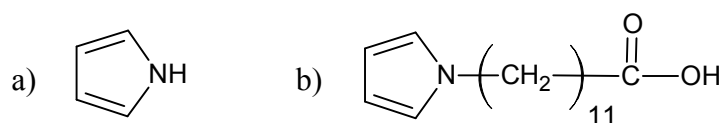


Fig. 3.7. a) Molécula de Pirrol e b) Molécula de PDA.

3.5.2 Sensores de base porfirínica

A porfirina é uma substância cuja molécula macrocíclica (Figura 3.8), possui derivados altamente coloridos quase onipresentes na natureza. Estes derivados diferem basicamente pela possibilidade de ligação de um grande número de grupos na periferia do sistema porfirínico ligados aos carbonos de número 5, 10, 15 e 20, possibilitando alterar o caráter hidrofóbico ou hidrofílico da macromolécula em estudo; os átomos centrais de hidrogênio podem ser substituídos por um íon metálico, que, no caso da clorofila-a é o magnésio [Hann 1990].

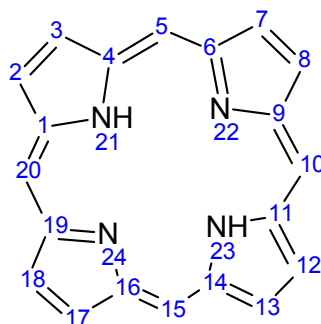


Fig. 3.8. Molécula macrocíclica de porfirina (nomenclatura IUPAC).

Desde seus primeiros desenvolvimentos, a ciência dos sensores químicos tem-se dirigido principalmente, para a necessidade de valores de alta sensibilidade, estabilidade e seletividade [Göpel e colaboradores 1991 in: Di Natale e colaboradores 1998].

Enquanto a sensibilidade e a estabilidade são conceitos diretos, a seletividade, merece uma discussão mais profunda. De fato, a resposta de um sensor pode ser considerada como resultado de um processo de síntese de todas as características do ambiente, às quais o sensor é exposto [Di Natale e colaboradores 1998].

O mecanismo de seletividade pode ser entendido, comparando-se, por exemplo, com a sensibilidade óptica, onde em princípio todos os comprimentos de onda tomam parte do processo. Nos sensores químicos os mesmos processos podem ser entendidos, levando-se em consideração que cada substância presente no ambiente, em uma determinada concentração, pode ser representada em um histograma tridimensional. Desse modo a seletividade pode ser obtida usando-se um grande número de sensores não seletivos de banda larga, onde cada um, terá uma sensibilidade relativa para cada substância e formará um padrão, visualizável num histograma e possibilitando a identificação de um componente específico pela soma da influência de cada sensor [Di Natale e colaboradores 1998].

Utilizando cinco diferentes derivados porfirínicos Di Natale e colaboradores [1998] trabalhando na deposição sobre QCM's com frequência de 20 MHz conseguiu, através da utilização do conceito de mapa auto organizado (MAO) (Figura 3.9), não só verificar a sensibilidade individual de cada sensor a vários gases mas fazer com que a contribuição individual de cada sensor pudesse servir para uma interpretação dentro do arranjo, fornecendo uma imagem tridimensional do resultado quando expostos a quinze diferentes compostos orgânicos voláteis (COV) (Figura 3.10).

Na natureza, o senso do olfato e do gosto são baseados neste paradigma, de sermos capazes de cheirar e sentir o gosto dos alimentos, identificando-os, classificando-os e discriminando diferentes aromas, mesmo sem fazermos uso de sensores específicos.

Dunbar e colaboradores [2006b] utilizaram a sensibilidade óptica de quatro diferentes derivados porfirínicos em solução quando expostos a diferentes compostos orgânicos voláteis montando um histograma tridimensional para uma escolha seletiva de quais derivados seriam usados para a deposição e estudo de filmes finos via LB. As mesmas técnicas podem ser usadas para a construção de sensores de gosto (língua eletrônica) [Arrieta e colaboradores 2003].

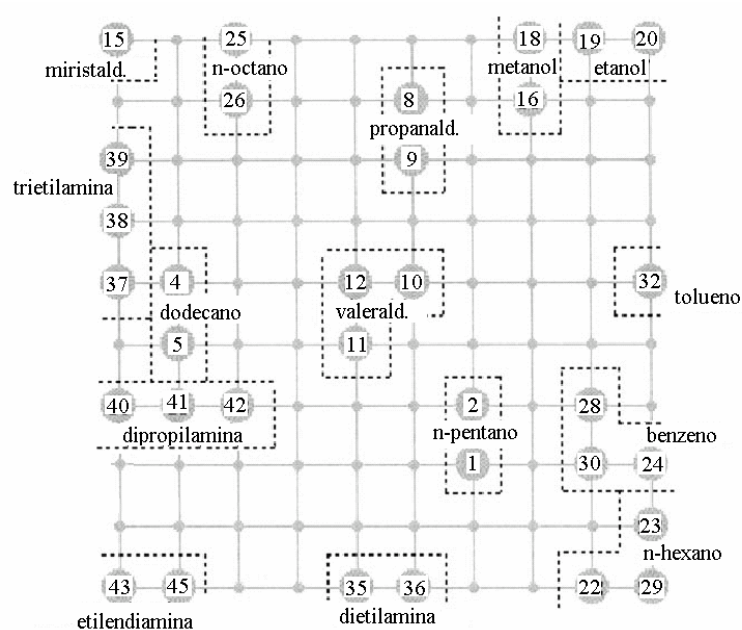


Fig. 3.9. Mapa Auto Organizado de sensores [Adaptado de Di Natale e colaboradores 1998].

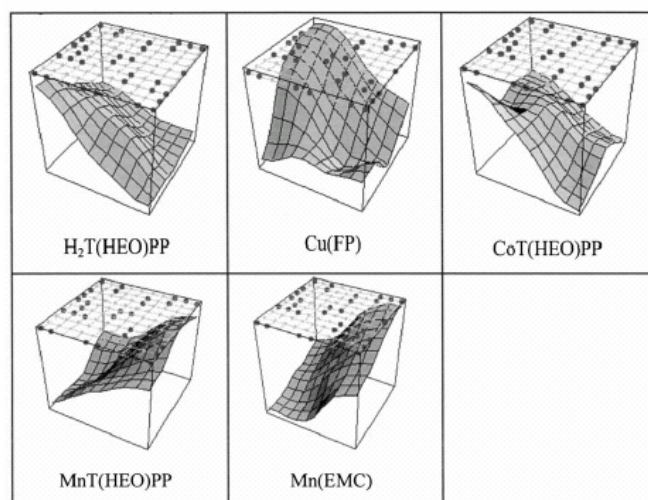


Fig. 3.10. Contribuição de cada sensor dentro do arranjo. [Di Natale e colaboradores 1998].

Os materiais porfirínicos formam uma família de pigmentos coloridos, historicamente, altamente utilizados devido a esta característica [Richardson e colaboradores 2005]. O espectro UV-vis, de uma porfirina típica de base livre (Figura 3.11), na sua forma monomérica, diluída em clorofórmio é descrito por duas bandas de absorção principais, associadas às transições entre os orbitais (ligantes e antiligantes) $\pi \rightarrow \pi^*$: as bandas Q centradas na faixa de comprimentos de onda , iguais a 480-700 nm e a banda B (ou

banda Soret) centrada em torno do comprimento de onda, igual a 425 nm [Richardson e colaboradores 2005, Li e colaboradores 2005 e Liu e colaboradores 2003].

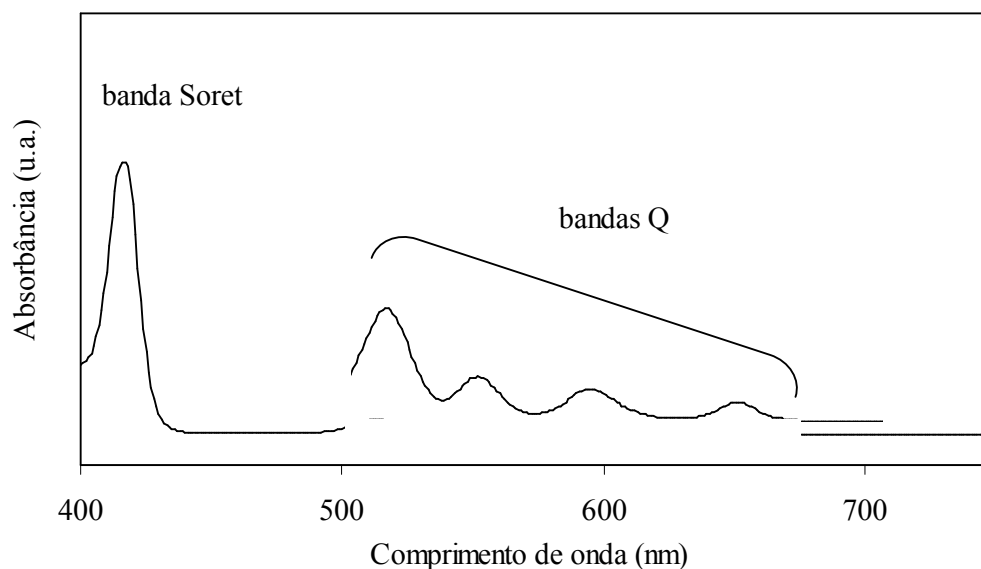


Fig. 3.11. Espectro típico de uma porfirina de base livre diluída em clorofórmio.

A porfirina na molécula de hemoglobina provê o mecanismo para fixar o oxigênio e facilitar sua transferência pelo corpo; na molécula de clorofila, promove a transferência de elétrons e energia na fotossíntese. A porfirina é uma molécula macrocíclica que apresenta características de alta absorção na região visível (vis) [Richardson e colaboradores 2005].

Sua exposição a gases redutores ou oxidantes faz com que haja transferência de carga entre o gás e o sistema π da molécula macrocíclica. Esta transferência modifica o espectro de absorção óptico e é a base para uma técnica simples de obtenção de um sensor de gás. Durante a exposição (Figura 3.12), a banda Soret decresce rapidamente e ocorre a formação de duas novas bandas em comprimentos de onda maiores, uma banda B em 461 nm e a banda Q em 688 nm [Richardson e colaboradores 2005].

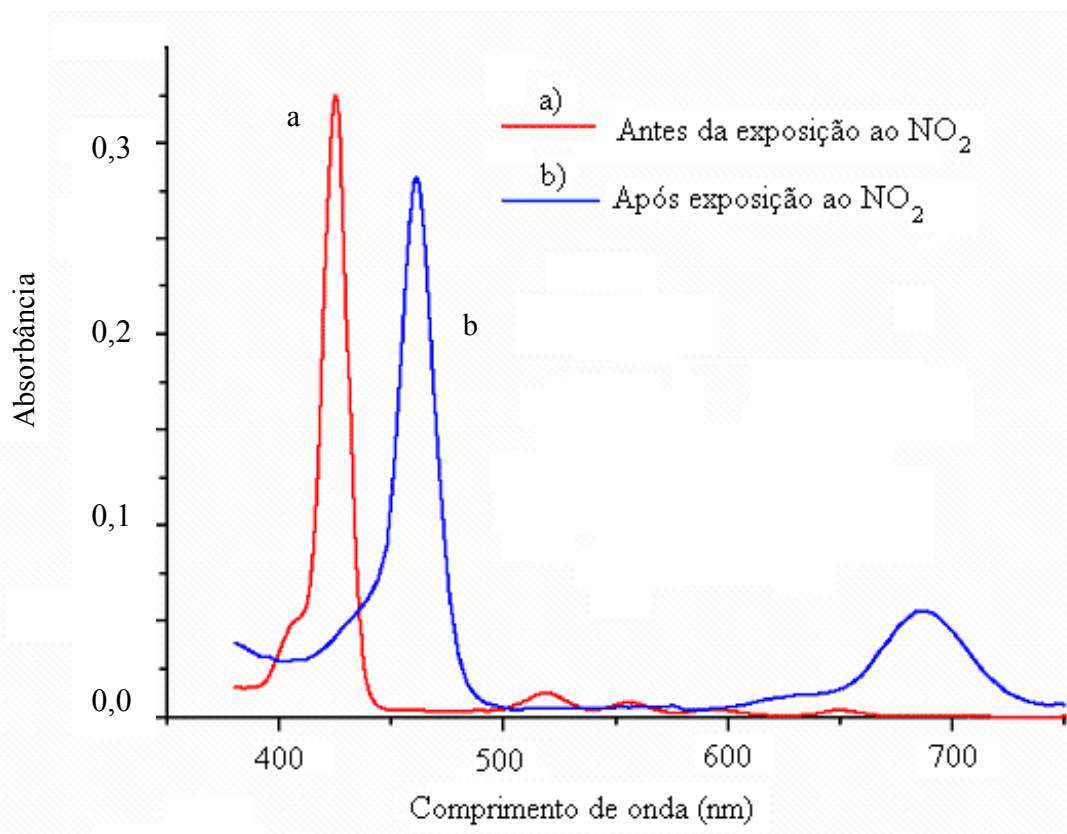


Fig. 3.12. Pico da banda Soret, de uma solução diluída de uma porfirina de base livre, a) antes da exposição ao gás NO_2 (vermelho) e b) após a exposição ao gás NO_2 , respectivamente, (Azul) [Adaptado de Richardson e colaboradores 2005].

Richardson e colaboradores [2005] estudaram uma série de seis porfirinas de base livre com substituintes laterais depositadas via LB e avaliaram as respostas destas macromoléculas ao serem expostas ao gás NO_2 . Estas macromoléculas puderam ser usadas na detecção de NO_2 , tendo sido medidos tempos de respostas a 50% (t_{50}), durante as exposições, variáveis entre 11 s a 450 s, para cada um dos substituintes estudados.

Os arranjos dessas macromoléculas podem ser controlados, sendo que a distância e a orientação entre anéis porfirínicos nos filmes e nas monocamadas são os dois parâmetros que influenciam na interação entre estes anéis. Liu e colaboradores 2003, estudaram diferentes macromoléculas hidrofílicas ligadas na periferia e diferentes

metais ligados centralmente, sendo possível modelar esquematicamente a orientação e a organização destes anéis porfirínicos em relação ao ângulo normal do substrato.

A posição relativa das bandas Q fornecem informações a respeito da posição e do tipo de grupos substituintes presentes. Por exemplo em uma metalo-porfirina existem apenas duas bandas Q como resultado da sua simetria molecular [Richardson e colaboradores 2005 e Setúbal 2007].

Conforme Richardson e colaboradores [2005], o modelo de elétrons livres presos a um potencial uni-dimensional pode ser usado para descrever a alta intensidade das bandas B (bandas Soret) quando comparadas com as bandas Q. No caso das macromoléculas de porfirina, supõe-se que os elétrons estão presos a um anel de raio r_e que é igual ao raio molecular, gerando estados energéticos eletrônicos rotacionais (Figura 3.13a região escurecida). A equação de onda (3.2) de Schrödinger pode então ser simplificada e colocada na forma polar, quando Θ e r são constantes:

$$\frac{-\hbar^2}{2mr_e^2} \frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} \psi(\Theta) = E \psi(\Theta) \quad (3.2)$$

onde: \hbar é a Constante de Planck,
 m é a massa do elétron,
 r_e é o raio da molécula porfirínica e
 Θ é o ângulo do elétron em relação à origem.

Esta equação têm soluções da forma,

$$\psi(\Theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\Theta}, \quad (3.3)$$

possibilitando os estados energéticos:

$$E_{ml} = m_l^2 \frac{\hbar^2}{2mr_e^2}, \quad (3.4)$$

$$2mr_e^2$$

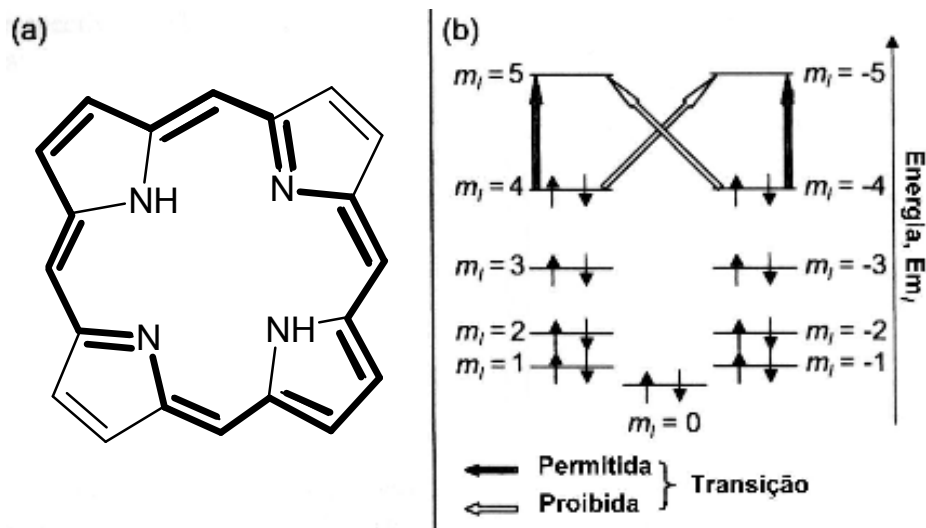


Fig. 3.13. a) Molécula macrocíclica de porfirina e b) Transições de estados permitidos ($\Delta m_l = \pm 1$) e proibidos ($\Delta m_l = \pm 5$) [Richardson e colaboradores 2005].

Estes estados energéticos dependem do momento angular associado com o movimento eletrônico no anel porfirínico e mostram que com exceção do estado inferior, todos os níveis são duplamente degenerados devido ao sinal do número quântico do momento angular, m_l [Richardson e colaboradores 2005].

No anel porfirínico uma excitação ocorre entre o orbital molecular de maior energia ocupado (HOMO) e o orbital molecular de vazio de menor energia (LUMO), podendo no caso da porfirina ocorrer entre $m_l = \pm 4$ a $m_l = \pm 5$, o que dá uma possibilidade de variação $\Delta m_l = \pm 9$ ou $\Delta m_l = \pm 1$ (Figura 4.1). Como o estado $\Delta m_l = \pm 9$ é uma transição proibida, resta apenas, como permitida, a transição $\Delta m_l = \pm 1$, que corresponde ao pico da banda B (ou banda Soret) [Richardson e colaboradores 2005].

Conforme Richardson e colaboradores [2005], a porfirina diluída de base livre, ao ser exposta ao gás NO_2 , tem seu espectro de absorção UV-vis modificado, a banda Soret tende a sumir e dois novos picos tendem a aparecer, um centrado em torno do comprimento de onda, $\lambda = 461 \text{ nm}$ e outro em torno do comprimento de onda, $\lambda = 688 \text{ nm}$.

A variação do pico de absorção da banda Soret pode ser avaliado pelo modelo de medida do tempo de resposta a 50%, que é chamado de modelo de Elovich, tendo sido desenvolvido para descrever o processo da cinética de oxidação. O modelo estabelece que a razão de adsorção de um gás, (dq/dt) (3.5) sobre uma superfície heterogênea, decai exponencialmente, com o aumento da quantidade de gás adsorvido (q):

$$dq/dt = ae^{-bq} \quad (3.5)$$

onde: a e b são constantes.

A equação (3.5) após ser resolvida nos dá a quantidade de gás adsorvida superficialmente, q , através da relação (3.6):

$$q = 1/b \ln(t) + K \text{ (válido para } t > 0) \quad (3.6)$$

onde: K é uma constante.

Conforme Li e colaboradores [2005] e Liu e colaboradores [2003] existe um deslocamento batocrômico quando comparamos os espectros de absorção das soluções de porfirina e dos filmes já depositados. Parece haver uma dependência sensível dos substituintes laterais das porfirinas quando comparamos estes espectros antes e depois da deposição. Liu e colaboradores 2003, encontraram variações para o comprimento de onda ($\Delta\lambda = \lambda_{\text{filme}} - \lambda_{\text{sol.}}$) entre 6 nm e 22 nm, quando variou o íon metálico central e alguns substituintes laterais.

O estudo de Richardson e colaboradores [2005] mostra que a intensidade da banda Soret ao analisar uma solução de EHO, (5, 10, 15, 20-tetrakis(3,4-bis[2-etilhexiloxifenil])-21H, 23H-porfina) em clorofórmio, diluído em 200 mL de CHCl_3 e exposto a um borbulhamento de NO_2 de 4 ppm durante 10 s por ciclo, diminui progressivamente enquanto outras duas bandas, uma centrada em 464 nm e outra em 700 nm, aumentam progressivamente a cada ciclo. Existe um ponto (isosbético) em que a absorção é

constante, indicando que existem dois estados de reação durante o processo: $P_A + NO_2 \rightarrow P_B$. A adição de NO_2 causa uma mudança de estado em algumas macromoléculas de EHO e isso se reflete na intensidade relativa da banda Soret e da banda centrada em torno do comprimento de onda de 464 nm, indicando as populações relativas dos estados A e B, respectivamente, durante o processo (Figura 3.14).

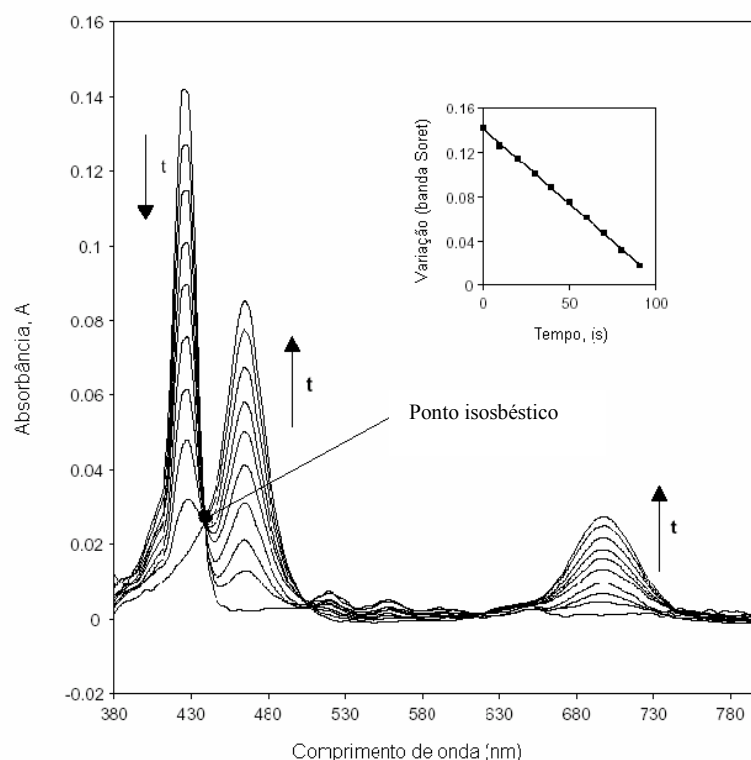


Fig. 3.14. Evolução do espectro visível de uma solução de clorofórmio e EHO durante exposições de 4,4 ppm de NO_2 (em intervalos de 10 s). Figura interna: Variação da intensidade da banda Soret em função do tempo [Richardson e colaboradores 2005].

Além das propriedades físico-químicas, as propriedades fotoelétricas de hetero-junções e homo-junções de macromoléculas tipo flavina-porfirina, depositadas via LB foram estudadas por Isoda e colaboradores 2003. O estudo feito mostrou que as hetero-junções apresentaram efeitos fotovoltaicos de alta eficiência quando comparadas com as homo-junções. Nas hetero-junções a foto-geração de cargas é devida principalmente a processos de separação de cargas com uma constante de tempo menor do que 300 picossegundos, sendo esta rápida separação determinante para a alta eficiência primária das propriedades fotoelétricas da hetero-junção.

As macromoléculas porfirínicas estão sendo consideradas atualmente na produção de junções fotovoltaicas. O copolímero porfirínico com tertiofeno (Figura 3.15), após ter sido incorporado com zinco, apresentou uma eficiência de conversão energética de 0,12% sob iluminação de luz branca [Wallace e colaboradores 2005].

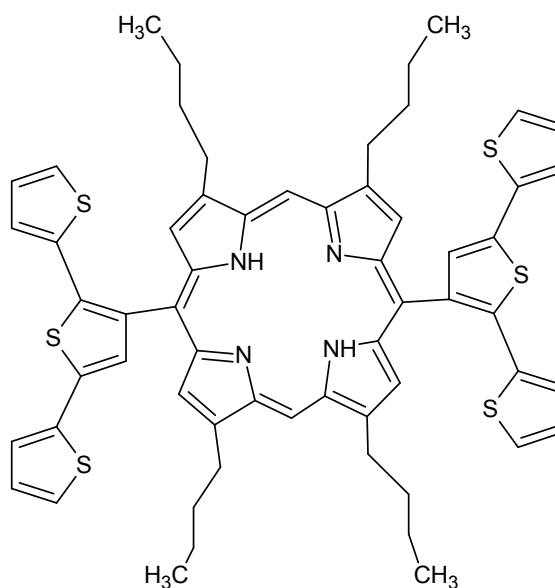


Fig. 3.15. Porfirina com ramificações de tertiofeno.

Dunbar e colaboradores [2008] estudando cinco filmes de porfirinas de base livre mostrou que existem grandes variações no estado de agregação molecular quando os filmes destes compostos são expostos ao gás NO₂. Um dos compostos, que diferencia-se apenas por uma terminação do tipo nitro (O = N = O) do composto H₂TPP do nosso estudo (Figura 3.16) apresenta a formação de finos agregados moleculares nas imagens AFM, obtidas destes filmes. Devido ao forte caráter de receptora de elétrons a terminação do tipo nitro é suficientemente forte para causar maior agregação molecular e dificultar a interação molecular em um sensor de gás (Figura 3.17). Os outros compostos em geral mostraram uma variação do tamanho dos agregados, geralmente um aumento, induzido pela interação com o gás NO₂ e pela temperatura de recuperação utilizada nos experimentos [Dunbar e colaboradores 2008].

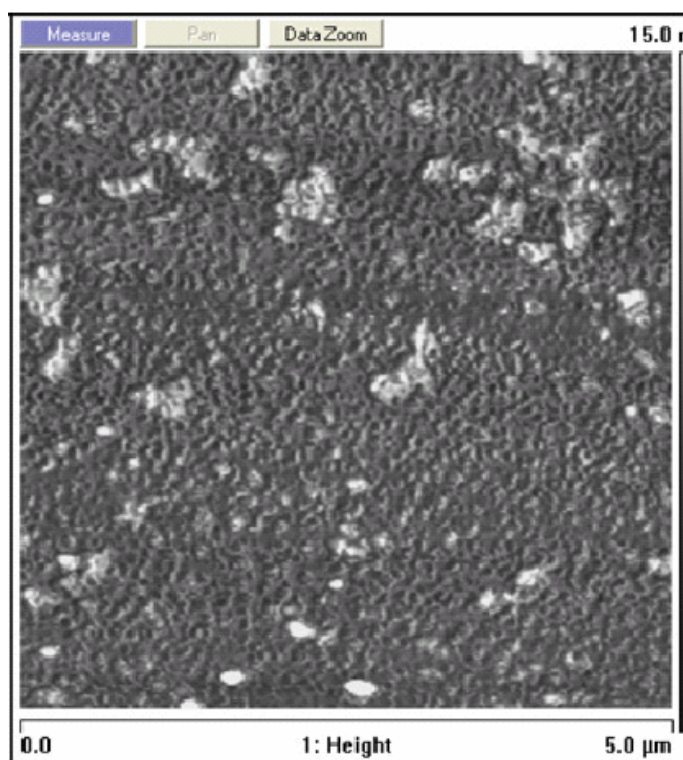


Figura 3.16. Agregados finos formados no composto nitro
[Dunbar e colaboradores 2008].

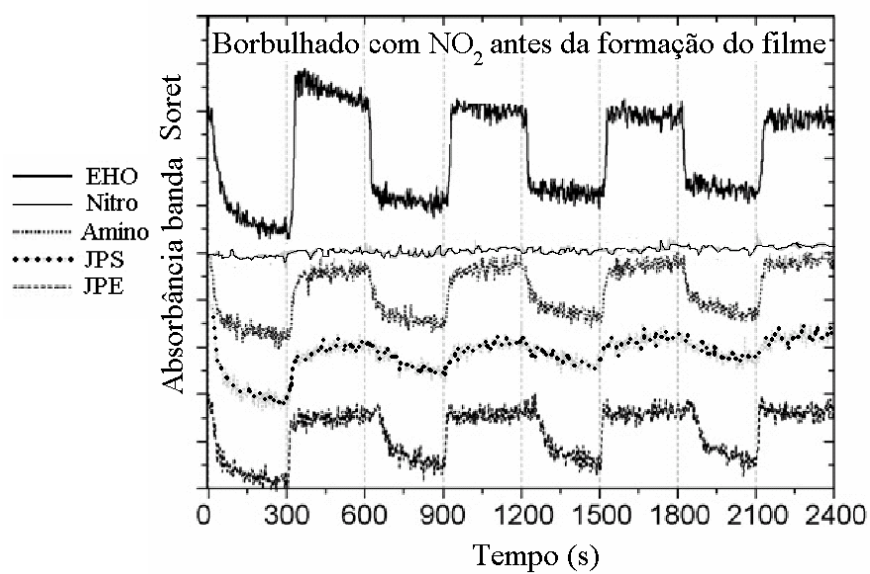


Figura 3.17. Baixa sensibilidade do composto nitro.
[Adaptado de Dunbar e colaboradores 2008].

3.5.3 Mecanismos de interação a serem considerados

Conforme Richardson e colaboradores [2005] os mecanismos de interação entre as macromoléculas porfirínicas e o gás NO_2 não estão completamente entendidos. Existem numerosas teorias que tentam explicar estas interações, entre as quais se destacam:

1) Oxidação – Este é o mecanismo proposto para a maioria das metaloporfirinas que quando expostas a gases eletrofilicos não exibem a formação de uma nova banda de absorção entre 460 nm e 480 nm associadas com a protonação. Kurtikyan e Stepanyam [1998] verificaram, usando a espectroscopia infravermelha, que nas meso-tetraporfirinas de zinco e cobalto (TPP) expostas à oxidação por NO_2 ocorria a produção de um cátion π -radical. A oxidação requer a formação de uma ligação química, energia e a presença de outras espécies que são necessárias para reverter este processo. A facilidade de recuperação após exposição ao gás NO_2 para as macromoléculas não coordenadas a um metal deixa dúvidas sobre a possibilidade deste mecanismo explicar estas interações.

Conforme Friedermann [2005] na oxidação a +1,7 V do H_2TPP , a espécie com a banda Soret em 436 nm ganha intensidade conforme mostrado na Figura 3.18. O perfil das bandas Q é alterado, desaparecendo as quatro bandas (512, 546, 588 e 644 nm) e surgindo uma nova em 658 nm e uma pequena inflexão em 596 nm.

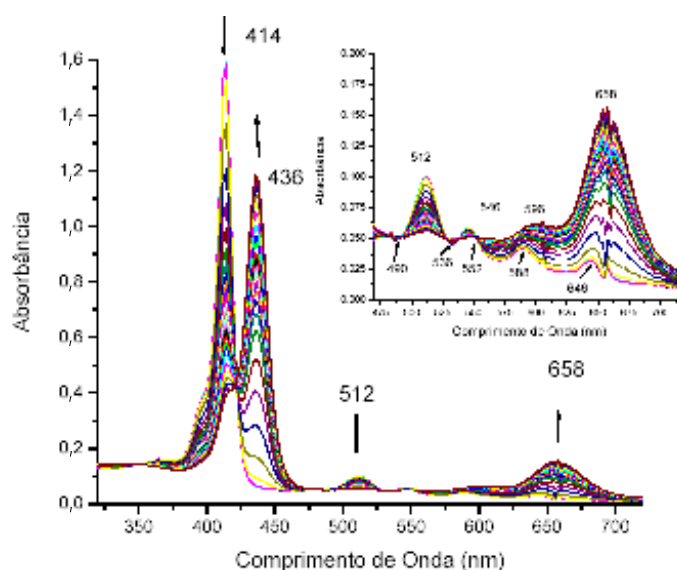


Fig. 3.18. Oxidação de H_2TPP a +1,7 V durante 20 minutos.

[Friedermann 2005].

Já nos experimentos de oxidação do H₂TPFPP Friedermann [2005] aplicou um potencial de +2,0 V durante doze minutos observando a formação de uma espécie intermediária com a banda Soret em 410 nm (Figura 3.19). A absorção de tal banda sugere a formação de uma espécie oxidada pela observação de pelo menos 4 pontos isobésticos (334, 414, 472 e 520 nm). As bandas Q apresentaram um comportamento semelhante ao observado na oxidação das demais porfirinas, com o desaparecimento da banda em 502 nm, a intensificação das bandas em 540 e 580 nm.

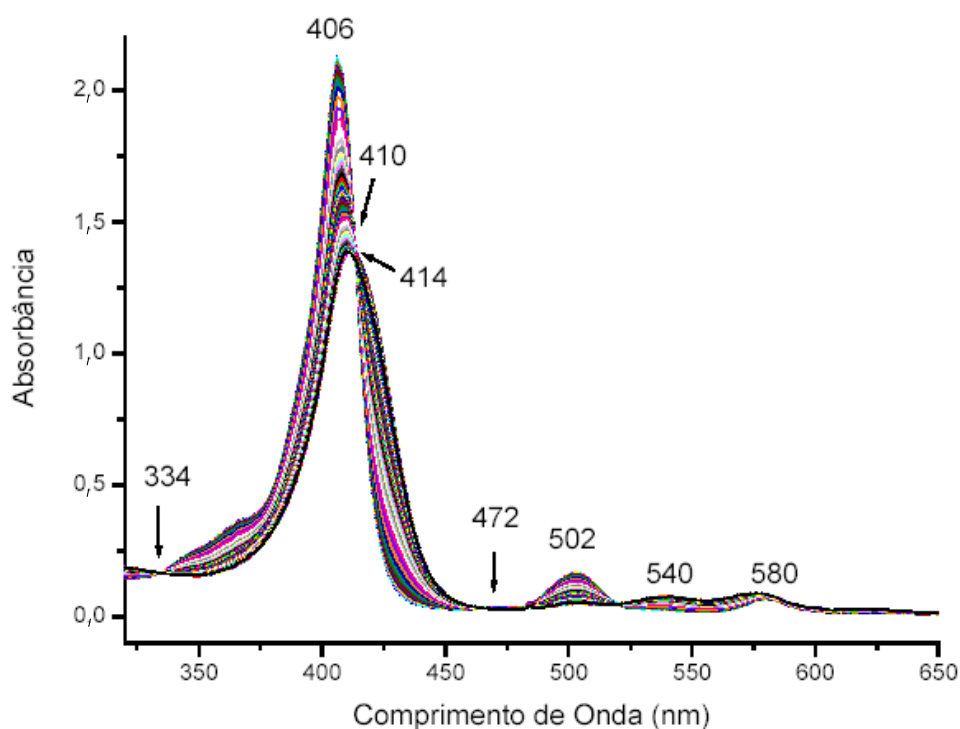


Fig. 3.19. Oxidação da porfirina H₂TPFPP a +2,0 V durante 20 minutos.
[Friedermann 2005].

2) Protonação – O mecanismo para esta interação poderia ser considerado como protonação do macrociclo porfirínico para formar um duplo cátion. Expondo uma porfirina de base livre (não coordenada ao centro a um metal), a um gás eletrofílico resulta uma mudança espectral semelhante àquela observada quando ela é exposta a um gás ácido como HCl. Para acontecer a protonação, o gás de NO₂ precisaria ser dissolvido em água para produzir ácido nítrico e nitroso. Como este processo é reversível, a porfirina protonada teria que se comportar como um ácido mais forte que o ácido nítrico e nitroso para que a recuperação ocorresse.

3) Transferência de carga - Esta teoria sugere que a molécula eletrofílica interaja com o sistema de elétrons π , nos mesmos sítios onde ocorreria a protonação ou a oxidação produzindo um complexo de transferência de carga. Embora esta não seja uma ligação química, altera as propriedades de conjugação como comprimento de conjugação e número de elétrons π , resultando numa mudança espectral. Não se sabe se as moléculas do gás NO_2 se ligam ao centro do anel porfirínico ou em sua periferia ou quantas se coordenariam a cada molécula de porfirina. Tepore e colaboradores [1998] usaram uma porfirina derivada do níquel para investigar a mudança de condutividade associada com o processo de transferência de carga. Eles criaram um modelo que relaciona a mudança na concentração de carga (condutividade) com o número de moléculas de NO_2 que interagem com cada porfirina, achando o valor cinco. Infelizmente calcular o número de moléculas de NO_2 que interagem quando usamos a técnica de absorção óptica, requer um método mais delicado como a espectroscopia infravermelha ou que avalie a mudança de massa. Como a energia necessária para quebrar este tipo de ligação é pequena e nenhuma outra espécie é requerida nesta consideração, este modelo parece a explicação mais provável para o comportamento de reversibilidade do sensor de NO_2 .

3.5.4 Sensores de bases ftalocianínicas

Outra molécula que pode ser usada na construção de arranjos de sensores não seletivos é a ftalocianina (Figura 3.20). Esta molécula macrocíclica está entre as mais interessantes para fabricação de sensores químicos devido às suas características elétricas, ópticas e suas propriedades redox serem extremamente sensíveis às condições ambientais e as mudanças produzidas pela presença de outras moléculas poderem ser monitoradas por diferentes modos de transdução [Casilli e colaboradores 2005].

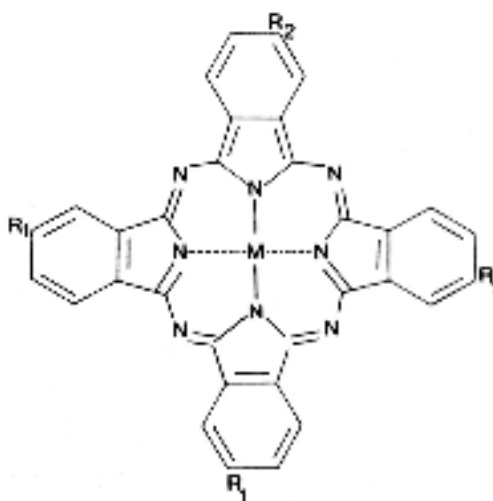


Fig. 3.20. Molécula macrocíclica de ftalocianina [Hann 1990].

O uso de eletrodos metálicos para classificar amostras líquidas já foi anteriormente estudado [Winqvist e colaboradores 1997 e 1999, Schreyer e colaboradores 2000, Artursson e colaboradores 2002].

Os sabores salgado, doce, ácido e amargo e outro denominado “umami”, delicioso em inglês, podem ser analisados por voltametria cíclica. Diferentes metodologias podem ser usadas na preparação dos eletrodos voltamétricos, dentre eles o método de pasta de carbono e também a técnica de LB [Arrieta e colaboradores 2003].

As propriedades físico-químicas destas duas macromoléculas, ftalocianina e porfirina, têm sido objeto de profundo interesse. Possuem bandas características de absorção na região UV-vis bastante conhecidas (bandas B, ou bandas Soret), que para a porfirina está centrada em torno do comprimento de onda, igual a 425 nm e para a ftalocianina está centrada em torno do comprimento de onda, igual a 325 nm. Outras bandas características de absorção na região UV-vis aparecem entre os comprimentos de onda de 480 nm até 700 nm (bandas Q) [Richardson e colaboradores 2005].

As metaloftalocianinas são conhecidas há muito tempo como eletrocatalisadoras para a redução molecular do oxigênio e para outras reações eletroquímicas. O cobalto nestas macromoléculas funciona como um catalisador “redox” e sua atividade catalítica

depende do íon central dos macrociclos desta molécula e do estado total de oxidação do complexo [Isaacs e colaboradores 1997].

Os processos eletroquímicos associados às bisftalocianinas de lantânio, LnPc₂, estão ligados à remoção ou adição de um elétron ao anel da ftalocianina. Estes processos mostram um rico eletrocromismo, sendo descritos para mais de seis diferentes metais ou terras raras [Apetrei e colaboradores 2005].

O espectro UV-vis, de macromoléculas homolépticas de bisftalocianinas derivadas de terras raras são descritos por duas bandas de absorção principais, associadas às transições de orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$: a banda Q centrada na faixa de comprimentos de onda , entre 640-690 nm e a banda B (ou banda Soret) centrada na faixa de comprimentos de onda , entre 320-350 nm. [Apetrei e colaboradores 2005 e Boguta e colaboradores 2004]. Picos encontrados em torno da faixa de comprimentos de onda , entre 450-490 nm estão associados com a estrutura do radical livre da terra rara. As soluções de clorofórmio apresentam uma banda NIR centrada em torno dos comprimentos de onda , entre 900-1100 nm, que é relativa ao anel de ftalocianina e uma banda em torno dos comprimentos de onda , entre 1400-1600 nm que pode ser atribuída às transferências de carga intramoleculares [Apetrei e colaboradores 2005].

Para a molécula de Ftalocianina de cobalto, as bandas Soret aparecem nos comprimentos de onda de 325 nm e 321 nm, respectivamente e as bandas Q, nos comprimentos de onda de 675 nm e 750 nm, respectivamente [Isaacs e colaboradores 1997].

O espectro UV-vis para os complexos Ftalocianina de cobalto mostram uma inflexão perto das bandas Q que estão associados a uma transição envolvendo um estado excitado [Stillman e Nyokong 1993 em: Isaacs e colaboradores 1997].

Os complexos Ftalocianina de cobalto tem simetria D_4h e suas transições eletrônicas podem ser caracterizadas como: Banda Soret, que corresponde a transição de maior

energia é devida a b_{2u} , $a_{2u} \rightarrow e_g$ e a banda Q a $a_{1u} \rightarrow e_g$. [Stillman e Nyokong 1993 em: Isaacs e colaboradores 1997].

Os resultados mostram que as bandas Soret para estes complexos aparecem, praticamente, com a mesma energia, mas a banda Q, para as naftalocianinas, possuem um deslocamento para energias menores. Este deslocamento, sem alteração significativa da banda Soret, sugere que a energia de LUMO é praticamente a mesma para estes complexos, todavia, considerando que a energia de HOMO é maior no complexo naftalocianínico, pode-se supor que o gap HOMO-LUMO para as naftalocianinas é menor que o das ftalocianinas. Este fato já havia sido apontado por Kobayashi e Konani 1993 baseados em cálculos semi-empíricos e dados experimentais [Isaacs e colaboradores 2005].

3.5.5 Distorções do anel porfirínico

Segundo Moreira e colaboradores [2004], em um sistema onde não são alterados os substituintes periféricos do anel porfirínico, os ligantes axiais são determinantes nas propriedades de todo o macrociclo, não apenas pelo tipo de ligante e suas propriedades, como também por sua disposição espacial. As porfirinas podem apresentar-se tanto em uma disposição planar ou em uma conformação não-planar ondulada (conformação distorcida), sendo que a capacidade de distorcer-se está estritamente relacionada ao arranjo das insaturações deste anel. É importante salientar que estes estados distorcidos e planares podem apresentar-se interconvertíveis, vindo a constituir um equilíbrio químico (Figura 3.21). A influência da orientação dos planos dos ligantes axiais é efetiva sobre a configuração eletrônica e as propriedades dos sistemas ferro-porfirínicos [Cheesman e colaboradores 1996 e Nakamura e colaboradores 1996, in: Moreira e colaboradores 2004], podendo ser um fator mais significativo que a propriedade de acidez/basicidade dos ligantes em questão [Nakamura e colaboradores 1997 e Safo e colaboradores 1997, in: Moreira 2004].

As conformações do anel são fundamentais para a interpretação dos deslocamentos das bandas dos espectros de absorção na região UV-vis de sistemas porfirínicos. As

chamadas bandas B (Soret) e Q são transições $\pi-\pi^*$, logo, transições do anel porfirínico e, portanto, sensíveis às mudanças conformacionais do anel [Moreira e colaboradores 2004].

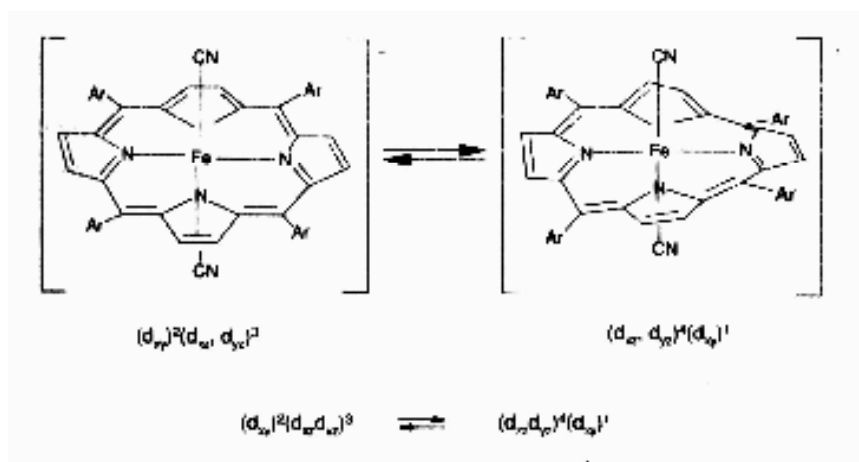


Fig. 3.21. Equilíbrio entre as conformações planar e distorcida do anel porfirínico [Moreira e colaboradores 2004].

Está bem estabelecido que quanto mais distorcido o anel, maior o deslocamento batocrômico. Esse deslocamento batocrômico é justificado por uma maior desestabilização do *homo* em relação ao *lumo* (orbital molecular vazio de menor energia) em sistemas distorcidos, o que foi constatado através de estudos eletroquímicos por meio da determinação dos potenciais na redução e na oxidação de porfirinas contendo diversos centros metálicos como cobalto, níquel e zinco [Saitoh e colaboradores 1997, Barkigia e colaboradores 1988 e Takeuchi e colaboradores 1994, in: Moreira e colaboradores 2004].

De acordo com o modelo de quatro orbitais das porfirinas, proposto por Gouterman 1959, os orbitais a_{1u} e e_g tem 4 e 5 nós, respectivamente. O dobramento em sela do núcleo porfirínico é acompanhado por uma alternância de lado dos anéis pirrólicos acima e abaixo do plano médio da porfirina foi proposto como causa da redução das interações antiligantes entre as densidades eletrônicas nas posições C_α e aquelas nas posições alternadas C_α e adjacentes C_{meso} dos orbitais a_{1u} e e_g , respectivamente [Figura 3.22].

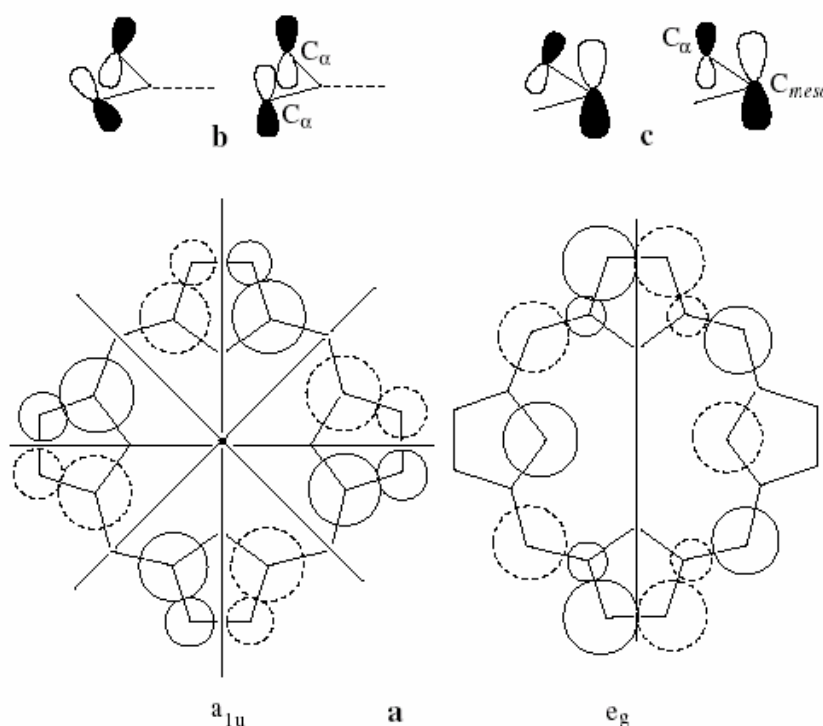


Fig. 3.22. a) Orbital a_{1u} e um dos orbitais e_g . b) Demonstração esquemática da redução das interações anti-ligantes no orbital a_{1u} e c) no orbital e_g causados pela deformação em forma de sela do núcleo porfirínico.

Então a deformação do núcleo porfirínico parece reduzir os níveis de energia de ambos os orbitais a_{1u} e e_g . Devido à grande distância entre as posições das densidades eletrônicas alternadas C_α relativamente àquelas adjacentes aos átomos, C_α e C_{meso} , parece razoável assumir que a deformação em sela do núcleo porfirínico conduz a uma maior estabilização do orbital e_g com respeito ao orbital a_{1u} , ocorrendo como consequência o deslocamento batocrômico da banda Soret [Zakavi e Gharab 2007].

Um aspecto interessante que, conforme Moreira e colaboradores [2004], ainda está sob estudo é o fato da configuração planar apresentar uma variação de deslocamentos das linhas espectrais de RMN maior que a configuração distorcida. Uma das causas está relacionada à maior anisotropia da conformação planar, causada pela corrente do anel, que é um fenômeno que pode ser minimizado quando ocorrem distorções na porfirina devido à uma diminuição da sobreposição dos orbitais p_π do anel, orbitais estes que constituem todo o sistema conjugado π do macrociclo. De qualquer maneira, ainda não

está clara a diferença do mecanismo de acoplamento hiperfino nos dois sistemas e suas consequências nos respectivos desdobramentos de linhas.

3.6 Espectro infravermelho de complexos ftalo e naftalocianínicos

Boguta e colaboradores [2004], estudando as macromoléculas de MgPc observaram que as frequências vibracionais se modificaram após as deposições via LB sobre os substratos de ouro e In_2O_3 e os efeitos mais importantes estavam associados às frequências vibracionais centradas em torno dos números de onda 1061 cm^{-1} , 1087 cm^{-1} e 1116 cm^{-1} para o MgPc em KBr, que eles associaram às ligações C-N. Para o substrato de ouro foram observadas as vibrações 1061 cm^{-1} , 1087 cm^{-1} e 1119 cm^{-1} e divisões de frequência em 1098 cm^{-1} e 1130 cm^{-1} . Para o In_2O_3 foram observadas as vibrações 1055 cm^{-1} , 1084 cm^{-1} e 1115 cm^{-1} e as divisões de frequências em 1099 cm^{-1} e 1130 cm^{-1} (Figura 3.23).

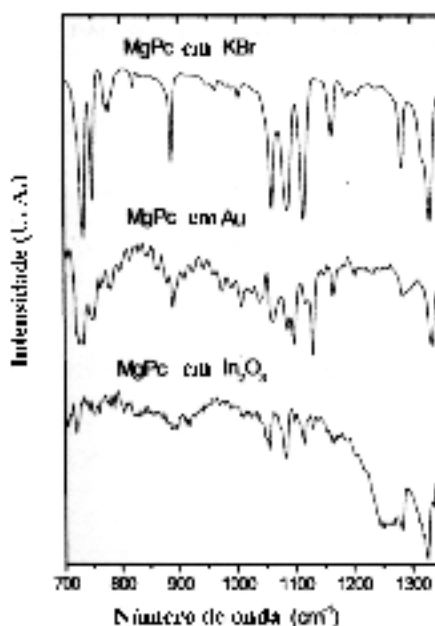


Fig. 3.23. Espectro FTIR de filmes de MgPc sobre substratos de ouro, In_2O_3 e pastilhas de KBr [Boguta e colaboradores 2004].

As principais vibrações associadas às ligações do complexo naftalocianínico de cobre, $\text{CuNc}(\text{OC}_4\text{H}_9)_8$ e $\text{CuNc}(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$, obtidas via espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR), foram descritas por Huo e colaboradores [2005]

(Tabelas 3.3 e 3.4). Neste estudo é feita uma comparação entre as vibrações obtidas via pastilha de KBr e com o filme do complexo depositado sobre CaF_2 . As mudanças ocorridas nas frequências vibracionais, tais como $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2-$), $\nu_{\text{C=C}}$ (macrociclo) e $\nu_{\text{C-C}}$ quando analisadas nas duas formas diferentes, pastilha de KBr e filme depositado, foram atribuídas a um melhor empacotamento molecular, à formação de agregados no filme e a um comportamento de quase-cristal. A diminuição de intensidade e de frequência de algumas bandas de absorção foi atribuída a força de interação do campo cristalino dos filmes LB depositados.

As principais vibrações associadas às ligações do complexo naftalocianínico de cobalto, $\text{CoNc}(\text{OC}_4\text{H}_9)_8$, também obtidas por FT-IR, foram descritas por Gao e colaboradores [2004] (Tabela 3.5). Neste estudo é feita uma comparação entre as vibrações obtidas via pastilha de KBr e com o filme do complexo depositado sobre um wafer de silício. As frequências vibracionais de 3072 cm^{-1} e de 1695 cm^{-1} , associadas às ligações $\nu_{\text{C-H}}$ do benzeno e $\nu_{\text{C=C}}$ e $\nu_{\text{C=N}}$ no macrociclo, mudaram e quase não puderam ser distinguidas.

Tabela 3.3. Frequências principais e relativas atribuições para o $\text{CuNc}(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ obtidas via FTIR [Huo e colaboradores 2005].

$\text{CuNc}(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$		Atribuição
Pó (KBr)	Filme L.B (CaF ₂)	
2957(s)	2958(s)	$\nu_{\text{C-H}}(-\text{CH}_3)$
2922(s)	2924(s)	$\nu_{\text{C-H}}(-\text{CH}_2-)$
2858(s)	2852(m)	$\nu_{\text{C-H}}(-\text{CH}_2-)$
1626(s)	1647(m)	$\nu_{\text{C=C}}, \nu_{\text{C=N}}$
1593(s)	1596(m)	$\nu_{\text{C=C}}$ (macrocycle)
1512(w)	1510(w)	$\nu_{\text{C=C}}$ (pyrrole)
1468(s)	1458(s)	$\delta_{\text{C-H}}(-\text{CH}_2-), \nu_{\text{C=N}}$ (macrocycle)
	1400(m)	$\nu_{\text{C=C}}$ (pyrrole)
1342(m)	1340(m)	$\nu_{\text{C=C}}$
1259(s)	1259(s)	$\nu_{\text{C-O-C}}$
1190(m)		$\beta_{\text{C-H}}$ (benzene)
1092(s)	1087(s)	$\beta_{\text{C-H}}$ (benzene)
1026(s)	1020(s)	$\beta_{\text{C-H}}$ (benzene)
864(w)		$\rho_{\text{C-H}}$ (benzene)
802(s)		$\rho_{\text{C-H}}$ (benzene)

A intensidade relativa das bandas de absorção IR são dadas entre parênteses.

Os filmes LB depositados tinham 6 camadas.

Tabela 3.4. Frequências principais e relativas atribuições para o $\text{CuNc}(\text{OC}_4\text{H}_9)_8$ obtidas via FTIR [Huo e colaboradores 2005].

$\text{CuNc}(\text{OC}_4\text{H}_9)_8$		Atribuição
Pó (KBr)	Filme LB (CaF_2)	
2956(s)	2959(s)	$\nu_{\text{C-H}}(-\text{CH}_3)$
2926(s)	2922(s)	$\nu_{\text{C-H}}(-\text{CH}_2-)$
2862(s)	2866(m)	$\nu_{\text{C-H}}(-\text{CH}_2-)$
1634(s)	1642(m)	$\nu_{\text{C=C}}, \nu_{\text{C=N}}$
1585(m)	1590(m)	$\nu_{\text{C=C}}(\text{macrocycle})$
1510(w)	1506(w)	$\nu_{\text{C=C}}(\text{pyrrole})$
1459(m)	1465(s)	$\delta_{\text{C-H}}(-\text{CH}_2-), \nu_{\text{C=N}}(\text{macrocycle})$
	1397(m)	$\nu_{\text{C=C}}(\text{pyrrole})$
1348(s)	1347(m)	$\nu_{\text{C-C}}$
1257(m)	1255(s)	$\nu_{\text{C-O-C}}$
1188(m)		$\beta_{\text{C-H}}(\text{benzene})$
1120(s)	1083(s)	$\beta_{\text{C-H}}(\text{benzene})$
1022(m)	1010(s)	$\beta_{\text{C-H}}(\text{benzene})$
	864(w)	$\rho_{\text{C-H}}(\text{benzene})$
	810(s)	$\rho_{\text{C-H}}(\text{benzene})$

A intensidade relativa das bandas de absorção IR são dadas entre parênteses.

Os filmes LB depositados tinham 9 camadas.

Tabela 3.5. Frequências principais e relativas atribuições para o $\text{CoNc}(\text{OC}_4\text{H}_9)_8$ obtidas via FTIR [Gao e colaboradores 2004].

Número de onda IR (cm^{-1})			
Pó (KBr)	Filme vazado (KBr)	Filme LB (pastilha de Si)	Atribuição
3072(w)	3073(w)		$\nu_{\text{C-H}}(\text{benzene})$
2957(s)	2957(vs)	2954(m)	$\nu_{\text{C-H}}(-\text{CH}_3)$
2929(s)	2927(vs)	2922(s)	$\nu_{\text{C-H}}(-\text{CH}_2-)$
2870(s)	2871(s)	2846(m) 1727(w)	$\nu_{\text{C-H}}(-\text{CH}_2-)$ $\nu_{\text{C=O}}$
1695(w)	1698(m)		$\nu_{\text{C=C}}, \nu_{\text{C=N}}$
1591(s)	1596(s)	1598(m)	$\nu_{\text{C=C}}(\text{macrocycle})$
1510(m)	1515(m)	1517(m)	$\nu_{\text{C=C}}(\text{pyrrole})$
1463(s)	1464, 1456(vs)	1466, 1458(s)	$\delta_{\text{C-H}}(-\text{CH}_2-), \nu_{\text{C=N}}(\text{macrocycle})$
1398(s)	1393(s)		$\nu_{\text{C=C}}(\text{pyrrole})$
1376(s)	1378(s)	1383(s)	$\nu_{\text{C=N}}(\text{pyrrole})$
1357(vs)	1344(s)	1346(m)	$\nu_{\text{C-C}}$
1265(m)	1264(w)	1268(w)	$\nu_{\text{C-C}}$
1252(s)	1253(m)	1236(vw)	$\nu_{\text{C-O-C}}$
1190(m)	1194(m)	1194(m)	$\beta_{\text{C-H}}(\text{benzene})$
1158(vs)	1147(s)	1151(s)	$\beta_{\text{C-H}}(\text{benzene})$
1078(m)	1087(s)	1084(vs)	$\beta_{\text{C-H}}(\text{benzene})$
1020(m)	1021(m)	1018(m)	$\beta_{\text{C-H}}(\text{benzene})$
940(w)	941(w)	942(w)	$\rho_{\text{C-H}}(\text{benzene})$
765(m)	767(m)	764(s)	$\rho_{\text{C-H}}(\text{benzene})$

A intensidade relativa das bandas de absorção IR são dadas entre parênteses.

Os filmes LB depositados tinham 21 camadas.

McNaughton e colaboradores [2006] descrevem que a interação entre o gás NO₂ e o carbono externo do anel pirrolil é o que apresenta menor energia de configuração sendo o ponto provável de uma ligação química. A energia de ligação neste ponto foi calculada como sendo 2,01 eV.

Li e colaboradores monitoraram as principais vibrações que ocorrem nos compostos de TbOH, TbOH/AS (Figura 3.24), GdOH e GdOH/AS (Figura 3.25). Para os filmes LB de TbOH/ácido esteárico foram atribuídas as frequências de 1458 cm⁻¹ para a vibração assimétrica longitudinal para a ligação C-N e para o CH₂ em vibração tipo tesoura. Outras vibrações atribuídas podem ser vistas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Frequências principais e relativas atribuições para o TbOH, TbOH/AS, GdOH, GdOH/AS obtidas via FTIR [Li e colaboradores 2005].

Número de onda (cm⁻¹) e assinalações para as frequências IR de MOH sólido e filmes LB de MOH/AS

TbOH sólido Número de onda (cm ⁻¹)	TbOH/AS Número de onda (cm ⁻¹)	GdOH sólido Número de onda (cm ⁻¹)	GdOH/AS Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
	1740			Free state C=O stretching
			1721	Hydrogen-bonded C=O stretching
				Hydrogen-bonded C=O stretching
			1660	COO ⁻ antisymmetric stretching and C=C&C=N stretching
			1599	Phenyl C=C stretching
1516		1516		C _β -C _β stretching
1491	1493	1489	1500	Phenyl stretching
1475		1477		C _α -N stretching and C-C-N deformation
1456	1458		1453	C-N stretching and CH ₂ scissoring
1393		1393		C _α -C _β stretching and C _β -H deformation
	1373		1378	COO ⁻ symmetric stretching
1325		1325		C _α -N stretching and C _β -H deformation
			1261	Phenyl in-plane C-H deformation

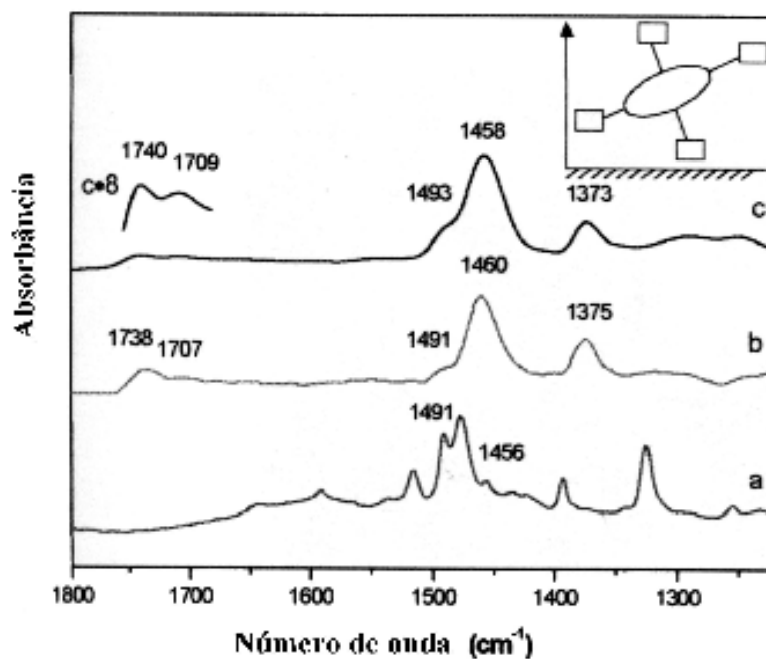


Fig. 3.24. Espectro FTIR relativos às atribuições para o (a) TbOH em estado sólido, (b) TbOH/SA (cast film) e (c) nove camadas de filme LB [Li e colaboradores 2005].

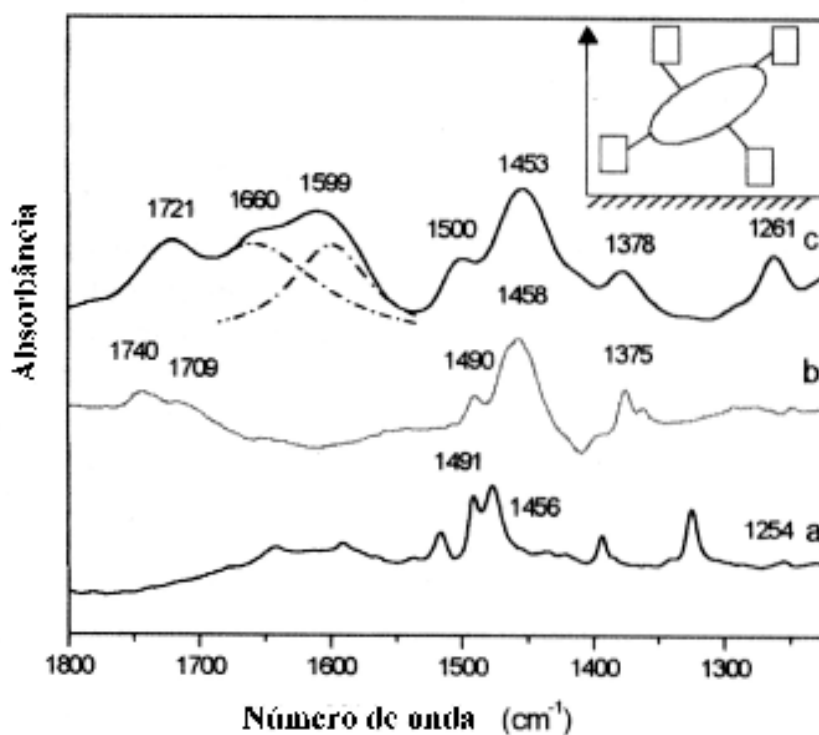


Fig. 3.25. Espectro FTIR relativos às atribuições para o (a) GdOH em estado sólido, (b) GdOH/SA (cast film) e (c) sete camadas de filme LB [Li e colaboradores 2005].

3.7 Microscopia de força atômica

Conforme Li e colaboradores [2005] a microscopia de força atômica é uma ferramenta poderosa para investigar a miscibilidade e a separação de fase de moléculas componentes de filmes mistos obtidos via LB. Estudando filmes de TbOH e GdOH (Figura 3.26), depositados sobre mica, foi possível observar os agregados nos filmes de TbOH (Figura 3.27 esquerda) e a separação de fase nos filmes de TbOH/AS (Figura 3.26 direita). O uso do ácido esteárico (AS), causou uma quebra das ligações π - π entre as macromoléculas de TbOH, ficando evidenciadas duas fases, uma de multicamadas de porfirina (mais alta ao AFM) e outra de monocamada de porfirina e ácido esteárico (mais baixa ao AFM), claramente visíveis em altura na análise por microscopia de força atômica (AFM). Quando foram depositados filmes de GdOH/AS não foi observada a separação de fases através da microscopia de força atômica (AFM) (Figura 3.28), desse modo puderam concluir que não houve a formação de monocamadas de GdOH/AS devido às fortes interações entre as macromoléculas de GdOH. [Li e colaboradores 2005].

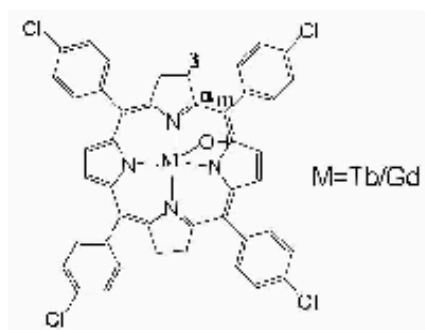


Fig. 3.26. TbOH ou GdOH.

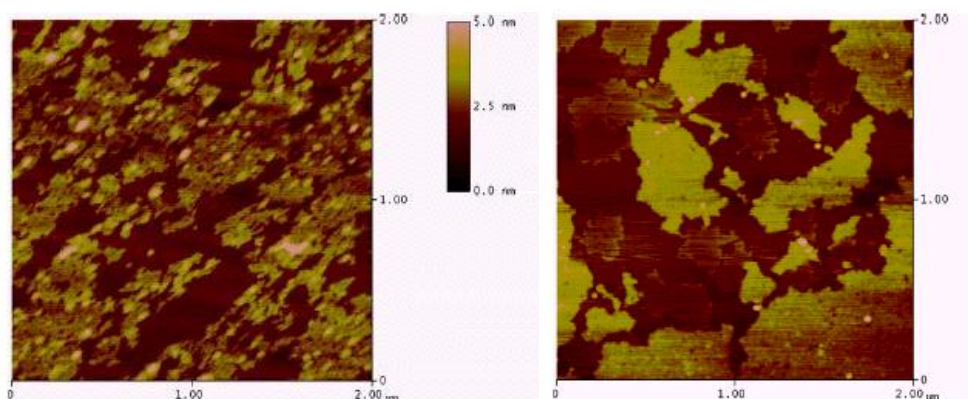


Fig. 3.27. TbOH (esquerda), TbOH/AS (direita).

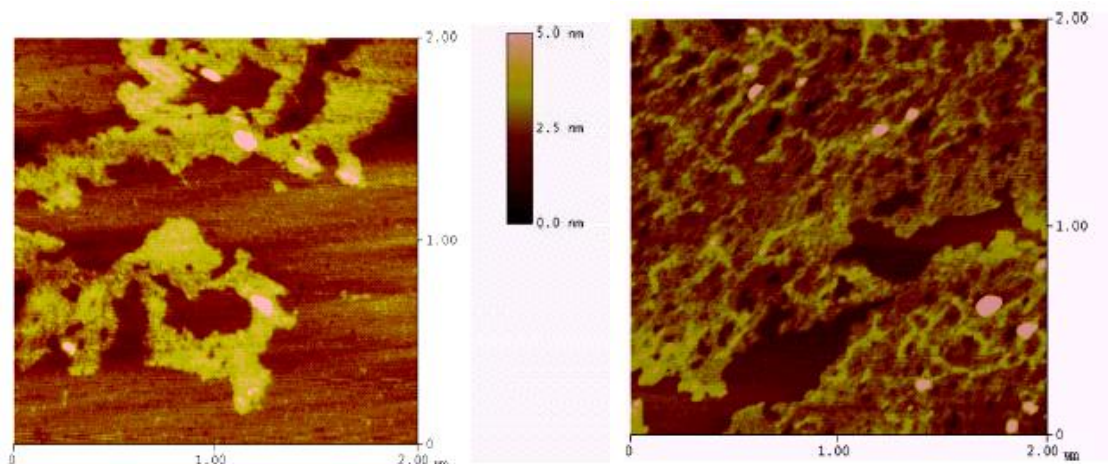


Fig. 3.28. GdOH (esquerda), GdOH/AS (direita).

O estudo de Li e colaboradores procurou demonstrar que a microscopia de força atômica (AFM), pode ajudar a entender o efeito do metal coordenado ao centro das macromoléculas de porfirina em sua formação e organização, chegando a dois modelos possíveis para os arranjos dos filmes estudados (Figura 3.29).

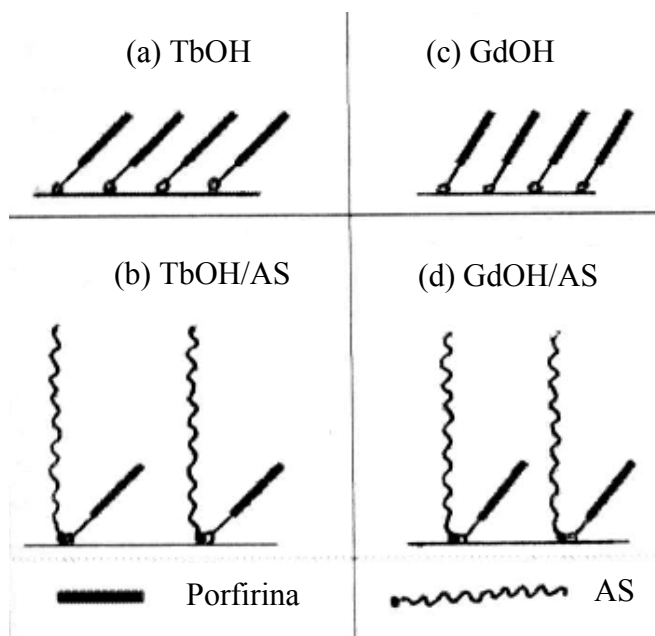


Fig. 3.29. Esquemas ilustrando os possíveis arranjos da porfirina em filmes e monocamadas: a) monocamada de TbOH, b) monocamada de GdOH, c) monocamada de TbOH/AS e d) monocamada de GdOH/AS [Li e colaboradores 2005].

3.8 Microbalança de cristal de quartzo (QCM)

A partir da descoberta em 1880, por Pierre e Marie Curie do efeito piezoelétrico, abriu-se a possibilidade do uso dos cristais como transdutores de ultra-som a partir de 1917 que resultou atualmente em diversas aplicações industriais e médicas. Microfones, alto-falantes, etc [<http://www.ksvltd.com>, consulta em 10/2004].

Em 1921 foi desenvolvido o primeiro oscilador controlado de cristal de quartzo a partir do corte de cristais na direção cristalográfica X. Esse corte apresentava o inconveniente de ser sensível às variações de temperatura, apesar disso, continua a ser usado até hoje em aplicações nas quais o coeficiente de variação com a temperatura não é muito importante (Ex.: transdutores de sonares) [<http://www.ksvltd.com>, consulta em 10/2004].

Em 1934 um novo tipo de corte foi introduzido, de modo que a frequência independia da variação da temperatura ambiente. Para este tipo de corte (AT), representado na Figura 3.30, a variação de frequência é praticamente nula numa faixa de 20 °C a 60 °C.

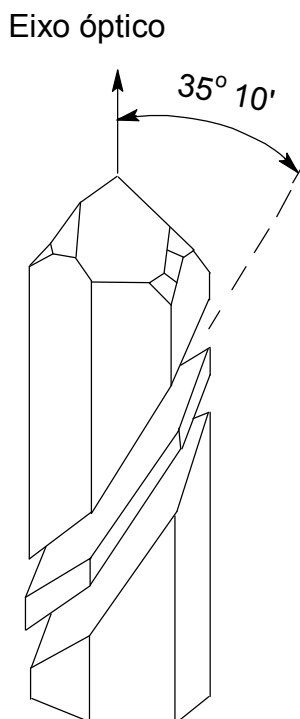


Fig. 3.30. Corte AT em cristal de quartzo.

Nesta época notou-se que a frequência do ressonadores de quartzo variavam quando eram feitas marcas de grafite sobre os eletrodos, ou ao contrário, quando eram apagadas. Havia um entendimento qualitativo deste comportamento que começou a ser entendido quantitativamente a partir de 1959 com os trabalhos de Sauerbrey, que mostraram que as variações de frequência dos ressonadores eram proporcionais às variações de massa abrindo a possibilidade de criação das microbalanças de cristais de quartzo. [http://www.http://www.ksvltd.com, consulta em 10/2004].

Quando depositamos filmes rígidos sobre um ou ambos os lados do substrato de quartzo a frequência de ressonância irá decrescer proporcionalmente de acordo com a massa adsorvida pelo filme depositado, conforme a equação de Sauerbrey [Vago e colaboradores 2004 e Ariga e colaboradores 2000]:

$$\Delta m = \frac{\Delta f \cdot A \cdot (\rho_q \mu_q)^{1/2}}{-2 f_0^2} \quad (3.7)$$

onde: Δm é a variação de massa por unidade de área (g/cm^2),
 Δf é a variação da frequência de ressonância (Hz),
 f_0 é a frequência de ressonância do modo fundamental do cristal de quartzo (Hz),
 A é a área piezoelectricamente ativa do QCM (cm^2),
 ρ_q é a densidade do quartzo ($2,648 \text{ g/cm}^3$) e
 μ_q é o módulo de cisalhamento do quartzo ($2,947 \times 10^{11} \text{ g/cm.s}^2$).

Ariga e colaboradores [2000] depositaram filmes de Zn-porfirina-bis (resorcinol) sobre um dos lados de QCM's com frequência de 9,0 MHz cuja equação após aplicação dos diversos parâmetros sobre a equação 3.7 resultou na expressão 3.8:

$$\Delta m = -(0,95 \pm 0,01) \cdot \Delta f \quad (3.8)$$

A variação da frequência foi usada então para avaliar a variação de massa adsorvida para diferentes gases.

3.9 Orientação molecular em filmes finos

A orientação de macromoléculas de porfirina em filmes LB (Figura 3.31), pode ser estudada através de medidas de dicroísmo de absorção [Feng e colaboradores 2000]. Para isto devemos medir os valores de absorção para a luz polarizada com o vetor do campo elétrico a) paralelo (A_v) e b) perpendicular (A_h) à direção (y) de imersão do filme LB. A razão destes valores (razão dicróica), deve ser feita para mais de um ângulo de incidência em relação ao plano_{xy}, desse modo, $D_\beta = A_v / A_h$; onde β é o ângulo de incidência ao plano_{xy} [Jie e colaboradores 2007, Li e colaboradores 2005, Ogi e colaboradores 2005, Biadasz e colaboradores 2005, Boguta e colaboradores 2002, Feng e colaboradores 2000]. A orientação das macromoléculas nos filmes pode então ser estimada medindo-se tais absorções para a banda Soret.

O ângulo de orientação das macromoléculas com relação à normal ao filme e à direção de imersão, são dados respectivamente, pelas equações, (3.9) e (3.10) [Yoneyama e colaboradores 1986]:

$$\cos^2 \theta = [D_0 - (1 + D_0 \sin^2 \beta) D_\beta] / [(1 - 2 \sin^2 \beta) D_\beta - (1 + D_\beta \sin^2 \beta) D_0] \quad (3.9)$$

$$\sin^2 \theta \cos^2 \varphi = (D_0 - \cos^2 \theta) / (1 + D_0) \quad (3.10)$$

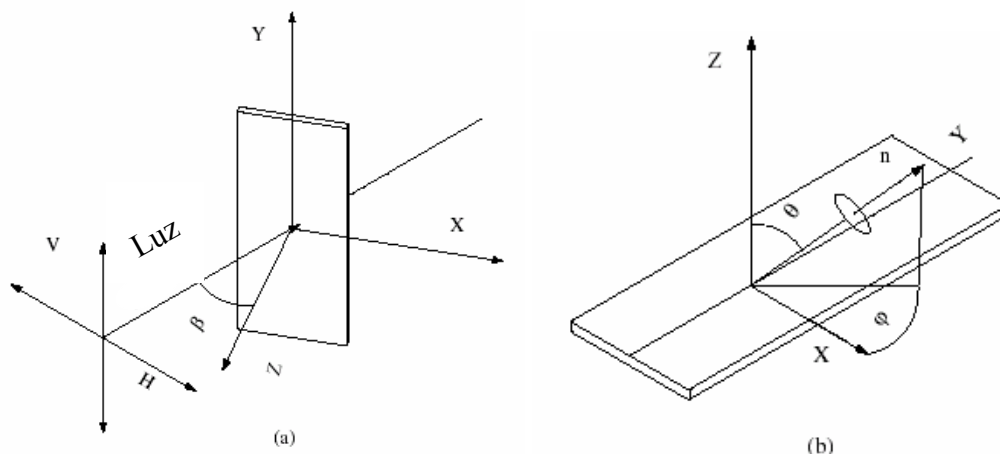


Fig. 3.31. Direção da luz polarizada incidente ao substrato em: a) coordenadas cartesianas (x, y, z) e b) para expressar a orientação da macromolécula, Eixo_y: direção de imersão, Eixo_z: normal ao substrato, Eixo_n: eixo de centro da macromolécula.

Existe certa controvérsia na definição do termo dicroísmo linear (LD) que conforme Biadasz e colaboradores [2002] é dado por:

$$LD = (A_v - A_h) / (A_v + A_h), \quad (3.11)$$

Já Boguta e colaboradores [2002] definem o mesmo termo como sendo:

$$LD = (A_v - A_h) / (A_v + 2 \cdot A_h), \quad (3.12)$$

Conforme Ogi e colaboradores [2005] a absorvância tomada em um ângulo β , para a luz polarizada verticalmente ($A_{v\beta}$), aumenta de acordo com a espessura, mas independe da orientação do eixo molecular da porfirina. De outra forma, a absorvância para a luz polarizada horizontalmente ($A_{h\beta}$), depende desta orientação.

3.10 Elasticidade superficial de filmes depositados via LB

A representação do gráfico de elasticidade superficial pela área por molécula permite que possamos representar precisamente o valor de área por molécula em que a monocamada apresenta a maior rigidez. Para medir precisamente as diferenças de elasticidade de compressão superficial a partir dos gráficos das isotermas π -A podemos utilizar a equação 3.12, que é definida como a elasticidade compressional, E [Shen e colaboradores 2005]:

$$E = - A \left[\frac{d\pi}{dA} \right]_T, \quad (3.13)$$

onde: A é a área da ocupada pelas moléculas em dado instante e
 $d\pi/dA$ é a derivada parcial da pressão em relação à área.

Pode-se utilizar também o coeficiente de compressão (3.13), C_s é definido como o inverso da elasticidade compressional [Yin e colaboradores 2006]:

$$C_s = -\frac{1}{A} \left[\frac{dA}{d\pi} \right]_T, \quad (3.14)$$

onde: $1/A$ é o inverso da área da ocupada em um dado instante e
 $dA/d\pi$ é a derivada parcial da área em relação à pressão.

Quando comparados com o gráfico convencional das isotermas π - A , a elasticidade ou o coeficiente de compressão permitem também caracterizar com mais precisão as transições de fase sendo mais sensíveis às mudanças nas interações intermoleculares [Yin e colaboradores 2006].

A área por molécula obtida no valor máximo do gráfico de elasticidade é considerada como a menor área por molécula ocupada pelas moléculas no filme [Shen e colaboradores 2005], portanto, o estudo da elasticidade deve preceder às deposições definindo-se em qual pressão deve ser feita a deposição quando desejamos uma menor área ocupada pelas moléculas em estudo.

A área ocupada pelas moléculas na interface ar/água é determinada pela competição envolvendo forças atrativas de Van der Waals entre as cadeias alifáticas e forças repulsivas (por exemplo as eletrostáticas) entre as cadeias polares em contato com a água [Yin e colaboradores 2006].

4. Procedimentos experimentais

4.1 Materiais e métodos

4.1.1 Isotermas π -A

A porfirina 5, 10, 15, 20 tetrafenilporfirina (H_2TPP), objeto deste estudo (Figura 4.1), é um derivado das porfirinas de base livre tendo quatro grupos fenila ligados à periferia do sistema de anéis pirrólicos através dos carbonos 5,10,15 e 20 segundo a nomenclatura IUPAC. O outro derivado estudado, a 5, 10, 15, 20 tetrafenilporfirina cobalto (CoTPP), difere apenas pelo átomo de cobalto coordenado ao centro desta molécula.

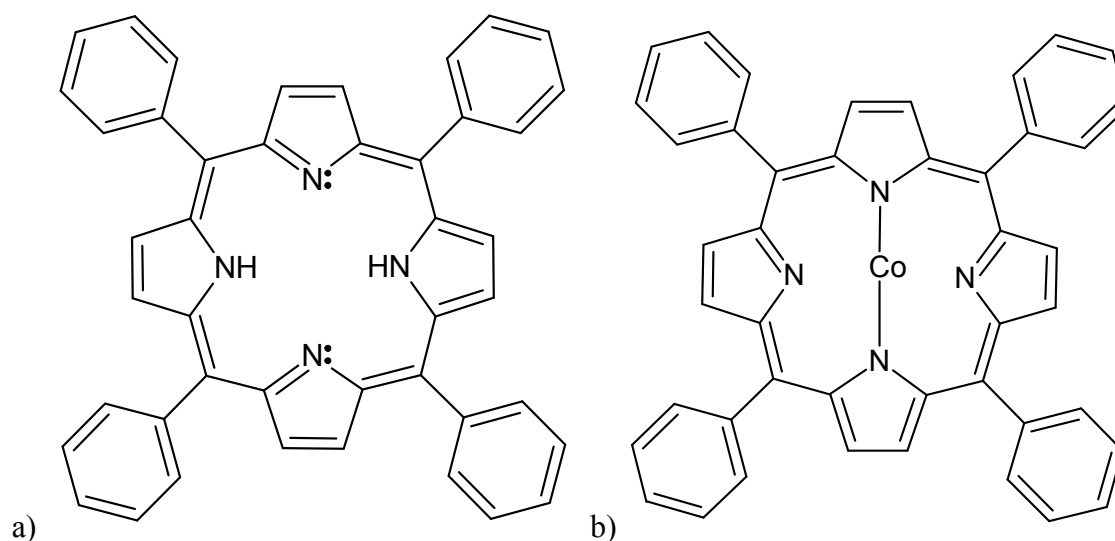


Fig. 4.1. a) 5,10,15,20 Tetrafenilporfirina – H_2TPP e
b) 5,10,15,20 Tetrafenilporfirina cobalto – CoTPP.

As porfirinas (H_2TPP e CoTPP, Sigma Aldrich Co) foram dissolvidas em clorofórmio p.a. (Merck) ou uma solução contendo hexano p.a. (Cromatos Produtos Químicos Ltda) e clorofórmio p.a. (Merck) abreviada para (n-hexano:clorofórmio) na proporção 6:4 v/v. A subfase utilizada foi a água deionizada e para modificação do pH foi utilizando HCl e NaOH de grau analítico.

A obtenção das isotermas π -A foi feita utilizando-se a cuba para filme de Langmuir, modelo NIMA 311D (Figura 4.2), com balança de prato de Wilhelmy. Neste modelo tanto a cuba quanto a barreira são feitos de Teflon[®]. A área da cuba com a barreira aberta é de 250 cm² e quando totalmente fechada reduz-se para 35 cm². A qualidade do solvente de espalhamento e da subfase usada foi testada contra a possível presença de resíduos comprimindo-se a barreira depois do espalhamento e evaporação do reagente. A pressão superficial final foi mantida sempre abaixo de 0,2 mN.m⁻¹. A água, inicialmente destilada e posteriormente purificada por deionização (Sistema MilliQ – 18 M Ω .cm de resistividade) foi utilizada na preparação da solução de todas as subfases antes de ter seu pH corrigido. A temperatura da subfase foi controlada com a precisão de ± 1 °C, inicialmente utilizando-se gelo em cubos e posteriormente automatizando-se este controle.

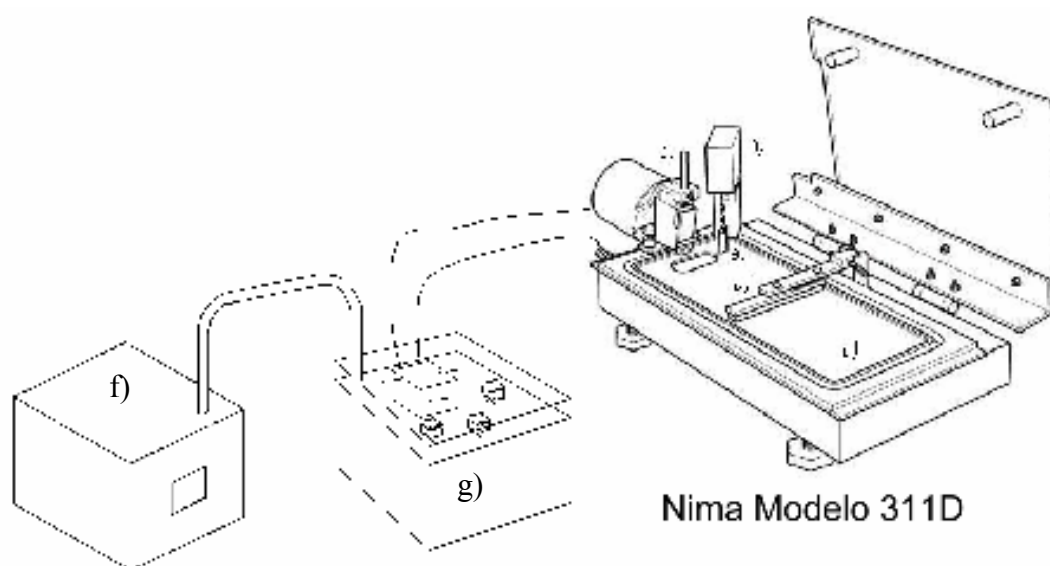
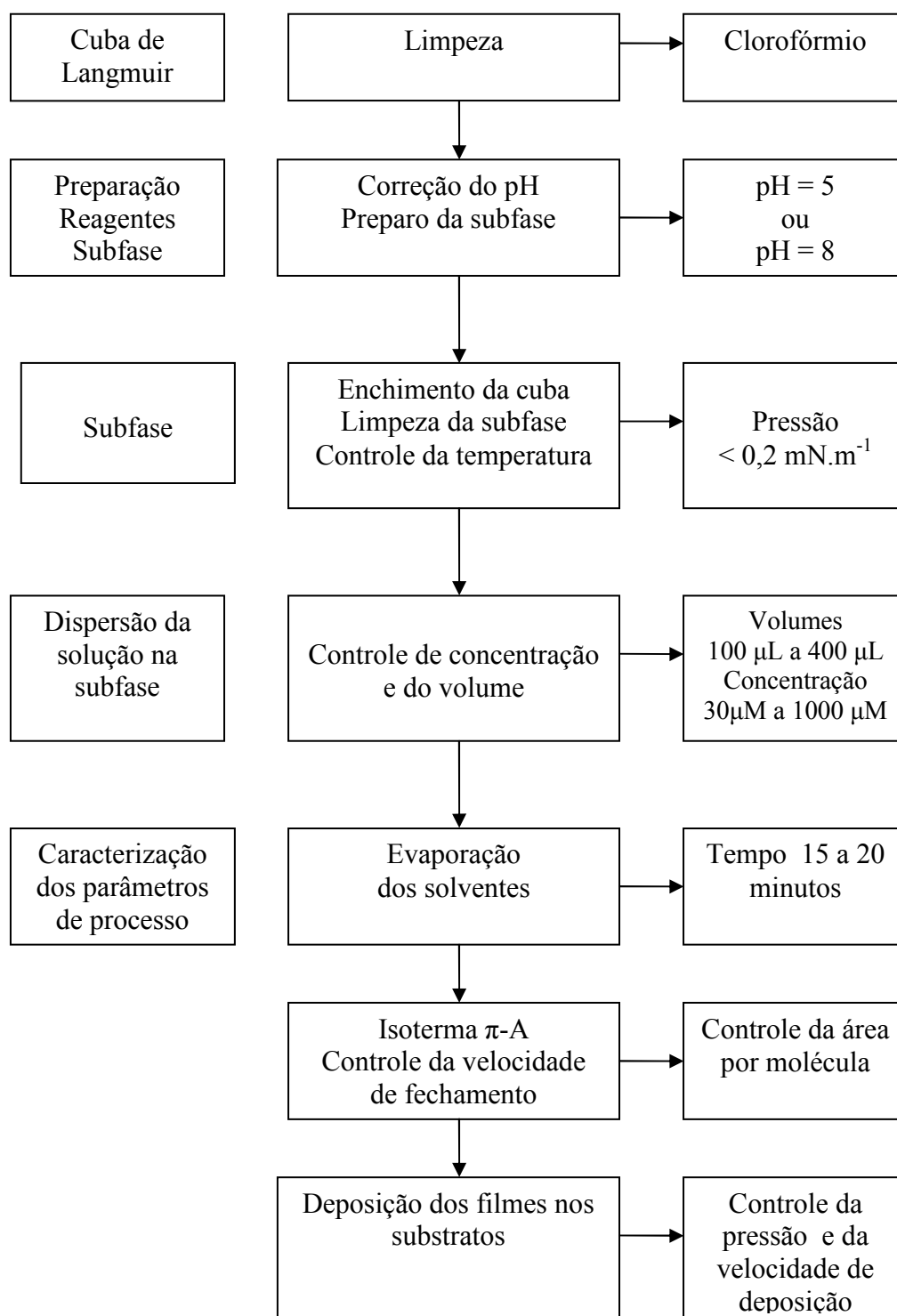


Fig. 4.2. Cuba de Langmuir: a) barreira, b) cuba, c) mecanismo de imersão, d) balança de Wilhelmy, e) sensor de papel da balança, f) controle eletrônico da temperatura da subfase e g) controle da temperatura da subfase com gelo.

4.1.1.1 Fluxograma de obtenção das isotermas $\pi - A$



4.1.1.2 Estudo da variação da quantidade de moléculas de H₂TPP espalhadas sobre água deionizada na concentração de 1000 µM

H₂TPP dissolvido em clorofórmio foi espalhado sobre a subfase em gotejamentos de 3s em 3 s. A temperatura do experimento foi a ambiente tendo sido medida ao início e no fim do experimento. A variação registrada foi de 25,5 °C ± 0,5 °C. O pH estimado foi de 6,0 ± 0,5. Os volumes espalhados neste experimento, foram de 60 µL e 100µL, que correspondem a 3,61x10¹⁶ e 6,02x10¹⁶ moléculas, respectivamente. A subfase utilizada foi água deionizada. Após cada espalhamento de H₂TPP esperou-se 30 minutos para a evaporação dos solventes antes de iniciar a compressão da barreira numa velocidade constante de 3 cm²/min que corresponde a 0,83 Å².min⁻¹.molécula⁻¹ e 0,50 Å².min⁻¹.molécula⁻¹, respectivamente.

4.1.1.3 Estudo da influência da concentração de H₂TPP na área por molécula sobre a subfase água deionizada

H₂TPP foi dissolvido em uma solução de n-hexano:clorofórmio (6:4 v/v) e as concentrações estudadas foram de 500 µM, 100 µM. O H₂TPP foi espalhado sobre a subfase em gotejamentos de 3s em 3s sem correção do pH que foi estimado em 6,0 ± 0,5. Os volumes espalhados neste experimento, foram de 60 µL e 100 µL, correspondendo, respectivamente a 1,81x10¹⁶ e 6,02x10¹⁵ moléculas. Após o espalhamento do H₂TPP esperou-se 30 minutos para a evaporação dos solventes antes de iniciar a compressão da barreira numa velocidade constante de 3 cm²/min, que corresponde a 1,66 Å².min⁻¹.molécula⁻¹ e a 4,98 Å².min⁻¹.molécula⁻¹. A temperatura do experimento foi avaliada pela medida da temperatura da subfase, tendo sido medida ao início e no fim do experimento. A variação registrada foi de 24,5 °C ± 0,5 °C.

4.1.1.4 Estudo da variação do volume de CoTPP na concentração de 30 µM espalhado sobre a subfase com pH=8

CoTPP dissolvido em clorofórmio foi espalhado sobre a subfase em gotejamentos de 3s em 3s. A temperatura do experimento foi a ambiente tendo sido medida ao início e no

fim do experimento. A variação registrada foi de $27,0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. A subfase teve sua temperatura controlada e a variação registrada foi de $22,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os volumes espalhados neste experimento, foram de $150\text{ }\mu\text{L}$, $200\text{ }\mu\text{L}$, $300\text{ }\mu\text{L}$ e $400\text{ }\mu\text{L}$, correspondendo respectivamente a $2,48 \times 10^{15}$, $3,31 \times 10^{15}$, $4,96 \times 10^{15}$ e $6,62 \times 10^{15}$ moléculas. Após cada espalhamento do CoTPP esperou-se 30 minutos para a evaporação dos solventes antes de iniciar a compressão da barreira numa velocidade constante de $3\text{ cm}^2/\text{min}$ que corresponde a $12,09\text{ }\text{\AA}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$, $9,07\text{ }\text{\AA}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$, $6,05\text{ }\text{\AA}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$ e a $4,54\text{ }\text{\AA}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$, respectivamente.

4.1.1.5 Estudo da variação da concentração de H₂TPP sobre a subfase com pH=8 e avaliação da elasticidade superficial das monocamadas

O H₂TPP foi dissolvido em uma solução de n-hexano:clorofórmio (6:4 v/v) e o volume espalhado foi de $100\text{ }\mu\text{l}$ para as concentrações de $30\text{ }\mu\text{M}$, $63\text{ }\mu\text{M}$, $125\text{ }\mu\text{M}$, $250\text{ }\mu\text{M}$ e $500\text{ }\mu\text{M}$ e de $200\text{ }\mu\text{l}$ para a concentração de $1000\text{ }\mu\text{M}$, correspondendo respectivamente, a $3,61 \times 10^{15}$, $4,55 \times 10^{15}$, $7,53 \times 10^{15}$, $1,51 \times 10^{16}$, $3,01 \times 10^{16}$ e $6,63 \times 10^{16}$ moléculas. O H₂TPP foi espalhado sobre a solução da subfase em gotejamentos de 3s em 3s com o pH corrigido para o $\text{pH} = 8,0 \pm 0,1$. A temperatura da subfase foi mantida na faixa de $23,5 \pm 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ para todas as isotermas. Após o espalhamento do H₂TPP esperou-se 30 minutos para a evaporação dos solventes antes de iniciar a compressão da barreira numa velocidade constante de $3\text{ cm}^2/\text{min}$, correspondendo a $8,30\text{ }\text{\AA}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$, $7,91\text{ }\text{\AA}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$, $3,98\text{ }\text{\AA}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$, $1,99\text{ }\text{\AA}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$, $1,00\text{ }\text{\AA}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$ e $0,50\text{ }\text{\AA}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$.

4.1.1.6 Estudo da variação da concentração de H₂TPP sobre a subfase com pH=5 e avaliação da elasticidade superficial das monocamadas

O H₂TPP foi dissolvido em uma solução de n-hexano:clorofórmio (6:4 v/v) e o volume espalhado foi de $100\text{ }\mu\text{l}$ para as concentrações de $30\text{ }\mu\text{M}$, $63\text{ }\mu\text{M}$, $125\text{ }\mu\text{M}$ e $250\text{ }\mu\text{M}$, de $120\text{ }\mu\text{l}$ para a concentração de $500\text{ }\mu\text{M}$ e de $200\text{ }\mu\text{l}$ para a concentração de $1000\text{ }\mu\text{M}$, correspondendo respectivamente, a $3,61 \times 10^{15}$, $4,55 \times 10^{15}$, $7,53 \times 10^{15}$, $1,51 \times 10^{16}$,

$3,01 \times 10^{16}$ e $6,63 \times 10^{16}$ moléculas. O H₂TPP foi espalhado sobre a solução da subfase em gotejamentos de 3s em 3s com o pH corrigido para $5,0 \pm 0,1$. A temperatura da subfase foi mantida na faixa de $23,5 \pm 1,0$ °C para todas as isotermas. Após o espalhamento do H₂TPP esperou-se 30 minutos para a evaporação dos solventes antes de iniciar a compressão da barreira numa velocidade constante de 3 cm²/min, correspondendo a 8,30 Å².min⁻¹.molécula⁻¹, 6,59 Å².min⁻¹.molécula⁻¹, 3,98 Å².min⁻¹.molécula⁻¹, 1,99 Å².min⁻¹.molécula⁻¹, 1,00 Å².min⁻¹.molécula⁻¹ e 0,45 Å².min⁻¹.molécula⁻¹.

4.1.1.7 Estudo da variação da quantidade de moléculas de H₂TPP espalhadas sobre subfase com pH = 4 na concentração de 30 µM

O H₂TPP foi dissolvido em uma solução de n-hexano:clorofórmio (6:4 v/v) e a concentração das soluções foi de 30 µM. As quantidades espalhadas foram de 200 µl, 400 µl e 600 µl, correspondendo, respectivamente, a $3,6 \times 10^{15}$, $7,2 \times 10^{15}$ e $1,1 \times 10^{16}$ moléculas. Após o espalhamento do H₂TPP esperou-se 20 minutos para a evaporação dos solventes antes de iniciar a compressão da barreira numa velocidade constante de 3 cm².min⁻¹ para as três isotermas, correspondendo a 8,3 Å².min⁻¹.molécula⁻¹, 4,2 Å².min⁻¹.molécula⁻¹ e 2,8 Å².min⁻¹.molécula⁻¹, respectivamente. O H₂TPP foi espalhado sobre a solução da subfase em gotejamentos de 3s em 3s com o pH corrigido para $4,0 \pm 0,1$. A temperatura da subfase foi mantida na faixa de $20,5 \pm 1,0$ °C para todas as isotermas.

4.1.1.8 Estudo da variação do modo de espalhamento de H₂TPP com concentração de 30 µM sobre subfase com pH = 4

O H₂TPP foi dissolvido em uma solução de n-hexano:clorofórmio (6:4 v/v) e a concentração das soluções de H₂TPP foi de 30 µM. O H₂TPP foi espalhado sobre a solução da subfase com o pH corrigido para $4,0 \pm 0,1$. A temperatura da subfase foi mantida na faixa de $20,5 \pm 1,0$ °C para todas as isotermas. Os volumes espalhados foram mantidos constantes e iguais a 200 µL, correspondendo a $3,61 \times 10^{15}$ moléculas. Após o espalhamento do H₂TPP esperou-se 20 minutos para a evaporação dos solventes antes

de iniciar a compressão da barreira numa velocidade constante de 3 cm²/min, correspondendo a 8,3 Å².min⁻¹.molécula⁻¹. Os modos de espalhamento testados foram: a) “single shot” ou um jato, b) de 3 em 3 segundos e c) de 5 em 5 segundos.

4.1.1.9 Estudo da compressibilidade da monocamada - Isociclos

Utilizando os mesmos parâmetros do experimento anterior (4.1.1.8) estudamos a compressibilidade do H₂TPP espalhando 200 µL de solução, que corresponde a 3,61x10¹⁵ moléculas. Após o espalhamento esperou-se 20 minutos para a evaporação dos solventes antes de iniciar a compressão da barreira numa velocidade constante de 3 cm²/min, correspondendo a 8,3 Å².min⁻¹.molécula⁻¹. Foram realizados dois isociclos.

4.1.2 Espectroscopia dos filmes obtidos

Os substratos utilizados para deposição dos filmes de H₂TPP e CoTPP foram lâminas de quartzo (0,5 mm x 10 mm x 30 mm) (SPI Co).

Para realizar a espectroscopia UV-vis foi utilizado o espectrofotômetro Lambda EZ210 (Perkin Elmer Co). As referências utilizadas foram as lâminas e as cubetas de quartzo. Os espectros foram coletados a uma taxa de varredura de 200 nm.min⁻¹ na região espectral compreendida entre 300 nm a 900 nm.

As lâminas de quartzo foram preparadas de modo a deixá-las hidrofílicas seguindo o seguinte protocolo:

1. Em um béquer de 100 mL foram adicionados 70,0 mL de água deionizada (H₂O DI).
2. Juntou-se 27,0 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂).
3. Posicionaram-se as lâminas inclinadas no béquer de modo a entrarem em contato com a solução.
4. O béquer foi aquecido até cerca de 60 °C durante cerca de 30 minutos.
5. Adicionou-se então 2,0 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH).
6. Esperou-se cerca de 15 minutos.

7. Desligou-se o aquecimento.
8. Lavou-se em H₂O DI abundantemente.
9. Deixou-se secar ao ar.

4.1.2.1 Experimento de Dicroísmo

A orientação molecular de dois filmes de H₂TPP obtidos via LB e LS foi estudada através da espectroscopia de absorção UV-vis de luz polarizada. A concentração para os dois filmes foi de 30 μM e o pH = 5, tendo sido obtidos durante a mesma compressão. As absorções A_v e A_h foram medidas conforme as orientações da Figura 3.30a que mostram a incidência da luz polarizada na amostra e a Figura 3.30b que mostra o espaço de coordenadas (x, y, z) de modo a expressar a orientação do macrociclo porfirínico. Para a obtenção da luz polarizada foi adaptado um sistema de ajuste do posicionamento e rotação de um filtro polarizador linear no trajeto luminoso.

4.1.3 Sensores de NO₂

4.1.3.1 Produção de NO₂ e exposição dos filmes e soluções

O gás NO₂ utilizado nas análises foi produzido através de um reator composto inicialmente de um tubo de ensaio, uma rolha de madeira furada onde foram introduzidos dois capilares. Um dos capilares servindo para a retirada do gás e o outro para equalização da pressão interna (Figura 4.3a). A reação de produção do NO₂ começa com a reação do cobre metálico (Cu⁰) com ácido nítrico concentrado, o gás inicialmente produzido (NO) é incolor e à medida em que ele reage com o ar contido no interior do tubo de ensaio transforma-se em NO₂ de cor marrom clara característica, através das reações 4.2, 4.3 e 4.4 sob pressão constante. O NO₂ foi coletado por um dos capilares através de uma seringa permitindo realizar o borbulhamento quantitativo de soluções de H₂TPP e CoTPP na concentração 5 μM. Não foram realizados experimentos para outras concentrações. As soluções foram colocadas em cubeta padrão do UV-vis (percurso óptico de 1,0 cm) (Figura 4.3b). Os filmes LB ou LS foram expostos neste experimento diretamente no tubo de ensaio após a retirada da rolha de madeira (Figura

4.3c). A análise foi feita observando-se a variação da banda Soret e das bandas Q antes e após a exposição ao gás na faixa do ultravioleta e visível (300 nm a 700 nm).

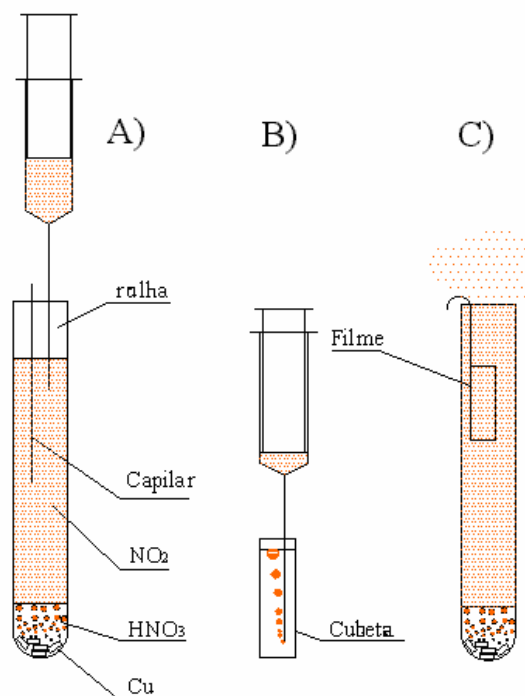
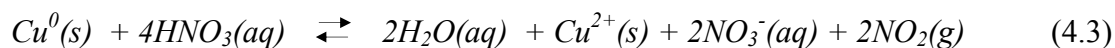
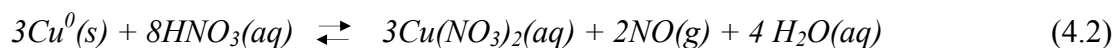


Fig. 4.3. Esquema de obtenção e exposição das soluções e dos filmes ao gás NO₂ saturado.

De modo a garantir a reação de formação do gás NO₂ a reação foi realizada apenas quando a temperatura ambiente estava acima de que 25°C pois o NO₂ tem ponto de ebulição em 21,1 °C (293,25 K).



O gás NO₂ produzido pelo reator (Figura 4.4) analisado na faixa de comprimento de onda de 300 nm a 900 nm mostrou uma cor marrom (característico de sua formação), conforme pode ser notado pela sua característica espectral de maior absorção nas

regiões azul e verde e decaindo gradativamente entre o verde e o amarela do espectro visível.

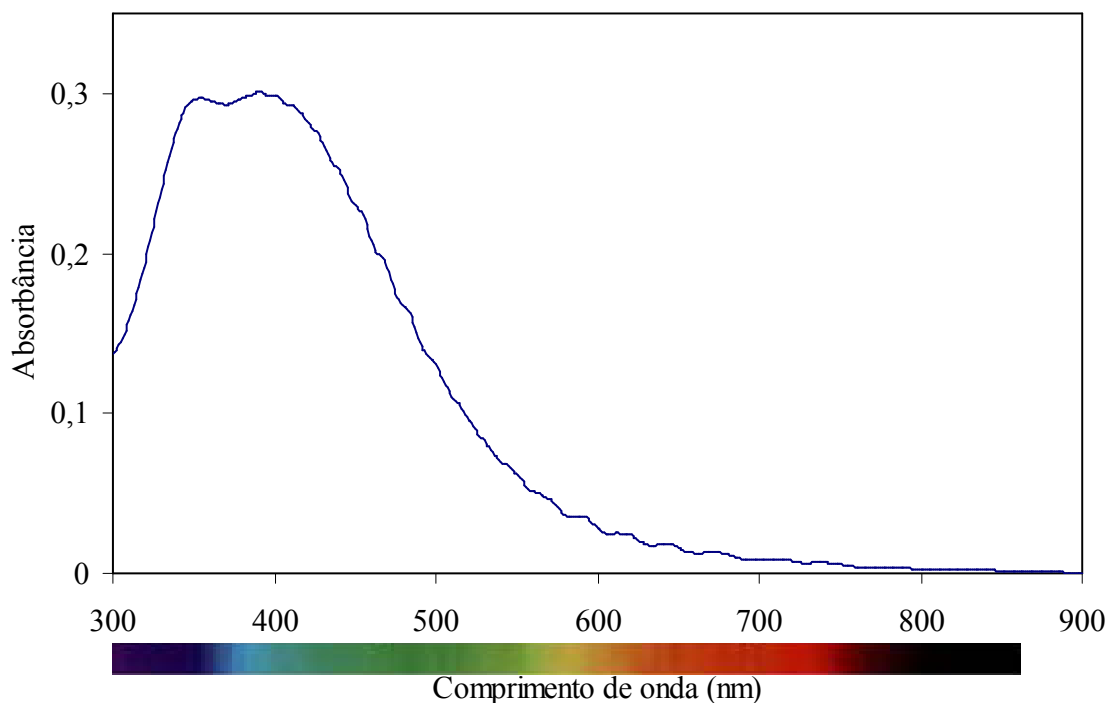


Fig. 4.4. Espectro de absorção do gás NO_2 saturado.

4.1.3.2 Sensores UV-vis utilizando cubetas e lâminas de quartzo

A Figura 4.5 mostra os diversos esquemas utilizados no estudo da sensibilidade dos sensores de base porfirínica quando analisados na faixa do UV-vis. O esquema mais simples (Fig. 4.5a) é a utilização da solução a ser depositada como um sensor fazendo passar por ela o gás a ser testado. O segundo esquema (Fig. 4.5b) mostra a lâmina de quartzo já com a monocamada exposta ao gás saturado. O terceiro esquema (Fig. 4.5c) mostra a medida de “background” do filme ainda sem exposição para posteriormente ser comparado ao espectro do filme exposto. O quarto esquema (Fig. 4.5d) mostra como podemos fazer uma análise UV-vis dinâmica na exposição ao gás NO_2 e na recuperação com N_2 . Este esquema está melhor detalhado na Figura 4.6.

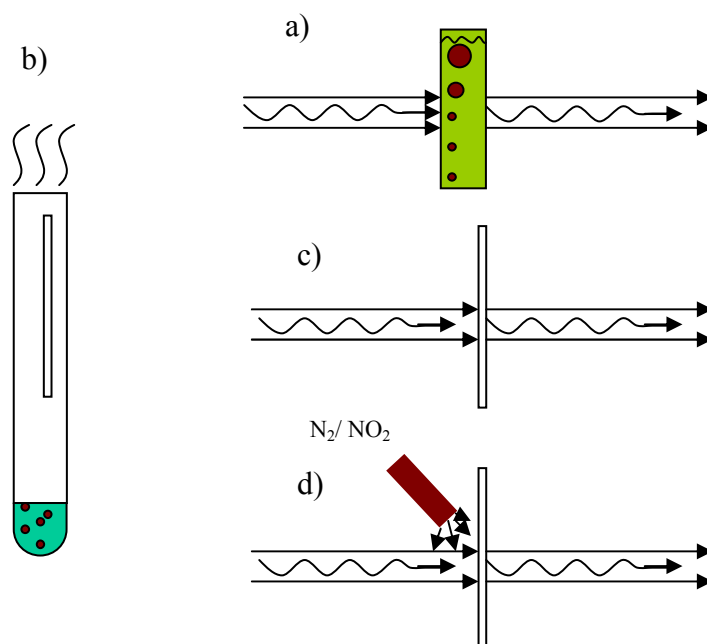


Fig. 4.5. Sensores UV-vis: a) solução em borbulhamento b) filme exposto em tubo de ensaio, c) filme não exposto e d) filme exposto ao gás analisado dinamicamente.

4.1.3.3 Sensores utilizando Microbalanças de Cristal de Quartzo (QCM)

A Figura 4.6 mostra o esquema de exposição dinâmica dos sensores QCM para possibilitar uma análise dinâmica da adsorção/dessorção que vier a ocorrer através do uso de uma Microbalança de Cristal de Quartzó (QCM).

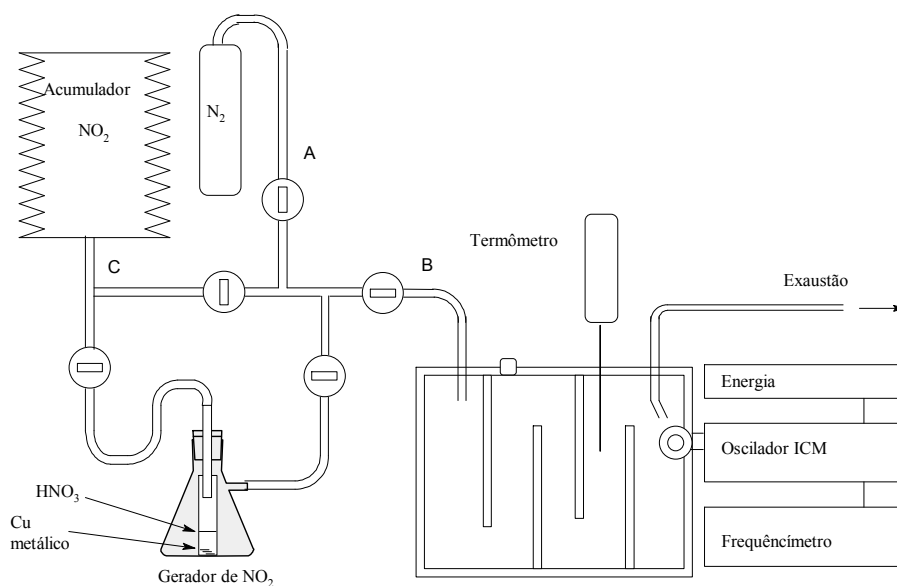


Fig. 4.6. Esquema de exposição dos sensores de massa (QCM).

A Figura 4.7 mostra o posicionamento utilizado para a produção e acumulação do NO_2 , para a exposição a este gás e para a recuperação do sensor após a exposição utilizando o N_2 .

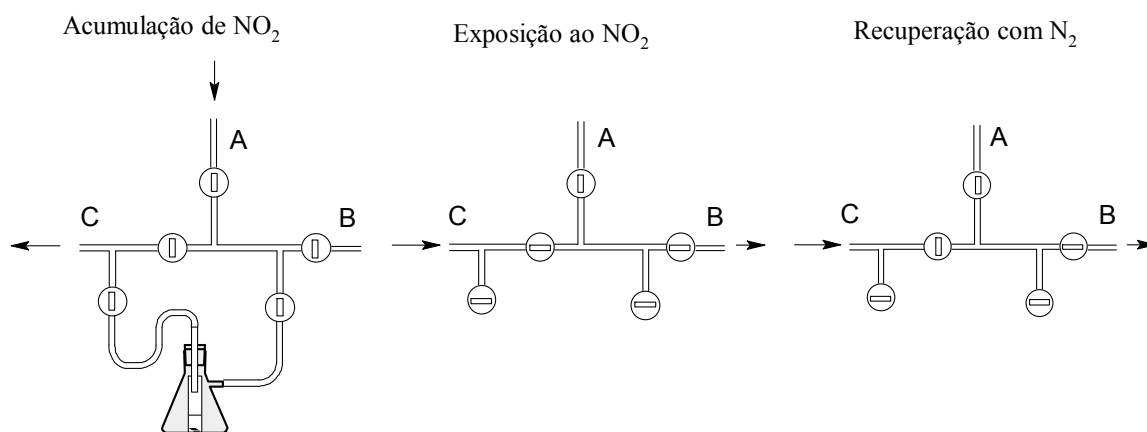


Fig. 4.7. Esquema para a) acumulação, b) exposição e c) recuperação.

As frequências foram tomadas antes e após a deposição da monocamada de porfirina sobre o QCM para análise da massa depositada. Durante o experimento verificamos a massa de NO_2 que foi adsorvida e depois dessorvida pelo fluxo de do gás N_2 .

As alterações de frequência foram acompanhadas através de um contador universal de frequência (Fluke, modelo PM 6669). A frequência foi controlada por um oscilador de frequência também fabricado pela ICM (ICM Lever Oscillator 35366 de 9000 MHz) (Figura 4.8). O QCM empregado em nosso estudo é do tipo comercial, em quartzo, com frequência de 9 MHz, cortado no modo AT. O diâmetro do eletrodo é 4,01 mm (Figura 4.9), adquirido da ICM (International Crystal Manufacturing Company, Inc, Oklahoma City, OK, EUA). A lâmina de quartzo do QCM possui eletrodos recobertos com ouro e titânio em ambos os lados.

A equação de Sauerbrey (3.7), aplicada aos sensores utilizados nos experimentos é dada pela igualdade 4.5 que resulta numa relação próxima de 0,69 (Equação 4.6) após a substituição da frequência (9×10^6) pela frequência própria do QCM utilizado em cada experimento e nos permitiu avaliar a massa adsorvida por unidade de área.

$$\Delta m = \frac{0,126 \times \sqrt{(2,648 \times 2,947 \times 10^{11})} \cdot \Delta f}{-2 \times (9 \times 10^6)^2} \quad (4.5)$$

$$\Delta m = - (0,69 \pm 0,01) \times 10^{-9} \cdot \Delta f \quad (4.6)$$

onde: Δf é a variação da frequência medida (Hz),
 f_0 a frequência própria de oscilação do QCM (9×10^6 Hz),
 Δm é a variação de massa (g/cm^2).

Para quantificar a sensibilidade dos sensores de H₂TPP e CoTPP os tempos de resposta t_{50} e t_{90} em termos de variação de frequência dos sensores foram avaliados durante a exposição ao gás NO₂ nas concentrações de 7000 ppm e 700 ppm. Os tempos de resposta t_{50} e t_{90} (Figura 4.10), são definidos como sendo o tempo necessário para se atingir 50% e 90% do tempo total para a estabilização:

$$\Delta f = 0.5 \cdot (f_0 - f_f) \rightarrow t_{50} \quad (4.7)$$

$$\Delta f = 0.9 \cdot (f_0 - f_f) \rightarrow t_{90} \quad (4.8)$$

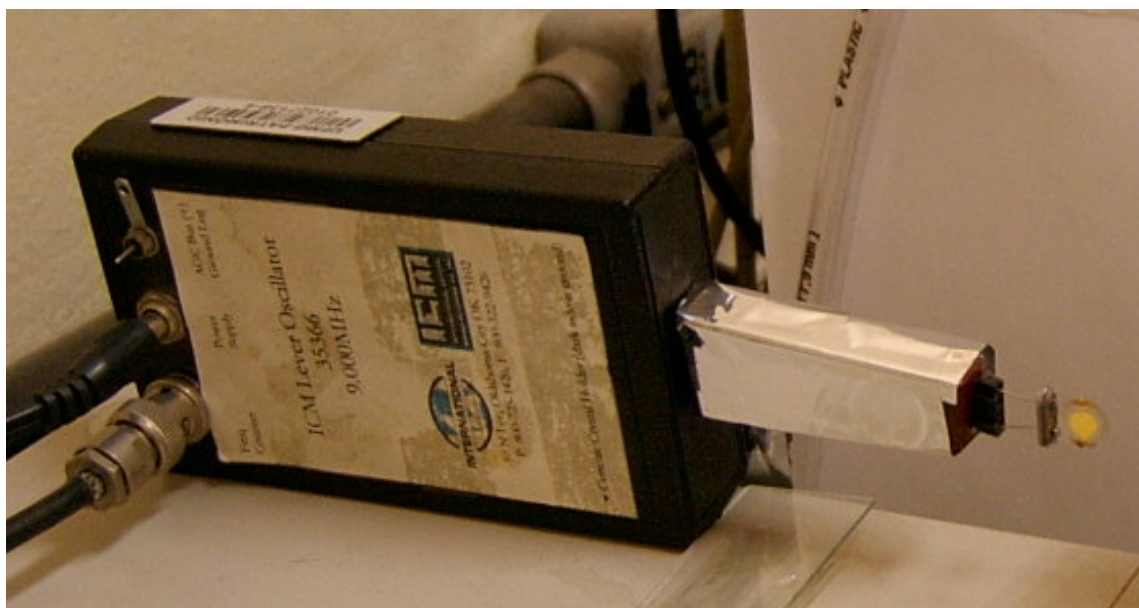


Figura 4.8. Oscilador de frequência (ICM).

Os tempos t_{50} e t_{90} foram escolhidos para se tenha a noção da velocidade da adsorção total a 50% e a 90%. O tempo t_{90} foi usado para que não seja necessário esperar o tempo total de adsorção já que a partir desta posição no gráfico a tendência da curva é praticamente horizontal, sendo a adoção deste tempo feita por medida de economia.

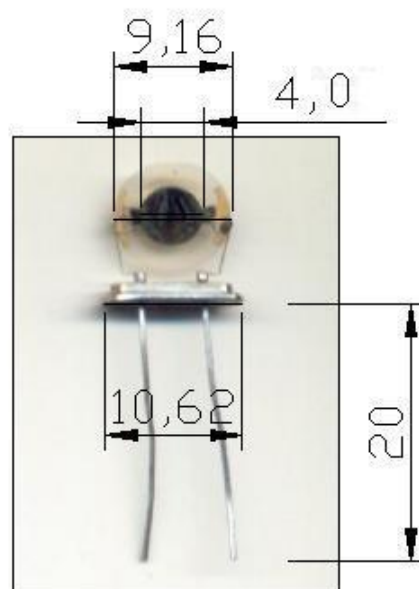


Fig. 4.9. Características técnicas da microbalança de cristal de quartzo (QCM).

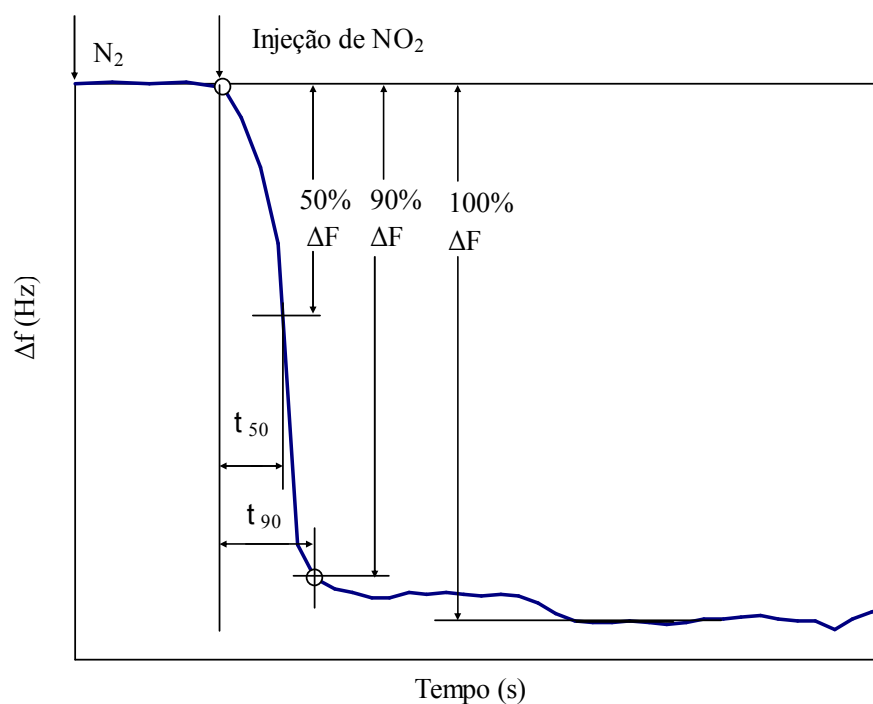


Figura 4.10. Definição dos tempos de resposta t_{50} e t_{90} .

5. Resultados

5.1 Isotermas π -A

5.1.1 Estudo da variação da quantidade de moléculas de H₂TPP espalhadas sobre água deionizada na concentração de 1000 μ M

As isotermas obtidas para os volumes espalhados de 60 μ L e 100 μ L apresentaram baixas áreas por molécula, e a compacidade que mede a razão entre o número de moléculas espalhadas e o número de moléculas que cabem na cuba, foi de 3,3 e 5,5 respectivamente. A área aberta do tanque neste experimento foi de $247 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ passando a $35 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ após seu fechamento. Considerando o tamanho médio da molécula de H₂TPP na configuração horizontal como sendo de $225 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, verificamos para estas condições que a adição de uma maior quantidade de moléculas teve o efeito de aumentar a pressão final de compressão passando de 16 mN.m^{-1} para 27 mN.m^{-1} e de reduzir a área por molécula, aqui estimadas como sendo $13 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ (Figura 5.1a) e $8 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ (Figura 5.1b). Não foi possível avaliar a pressão de rompimento do filme (pressão de colapso).

As isotermas π -A apresentaram apenas duas fases: G (gás) e LC (líquido comprimido). Apesar do fato de estarmos trabalhando com uma quantidade bem maior de moléculas não foi possível atingir grandes valores de área por molécula neste experimento. Conforme a literatura os valores de área por molécula para porfirinas e ftalocianinas são respectivamente, $60\text{-}120 \text{ \AA}^2$ e $120\text{-}190 \text{ \AA}^2$, sendo que podem haver variações, explicadas, não só pela existência de diferentes grupamentos laterais mas também pela diferença na orientação molecular [Boguta e colaboradores 2002], ou pela presença de agregados moleculares [Zhou e colaboradores 2009]. Como os valores alcançados neste experimento foram muito abaixo daqueles reportados pela literatura [Boguta e colaboradores 2002], a explicação mais lógica é a formação e a presença de agregados na subfase.

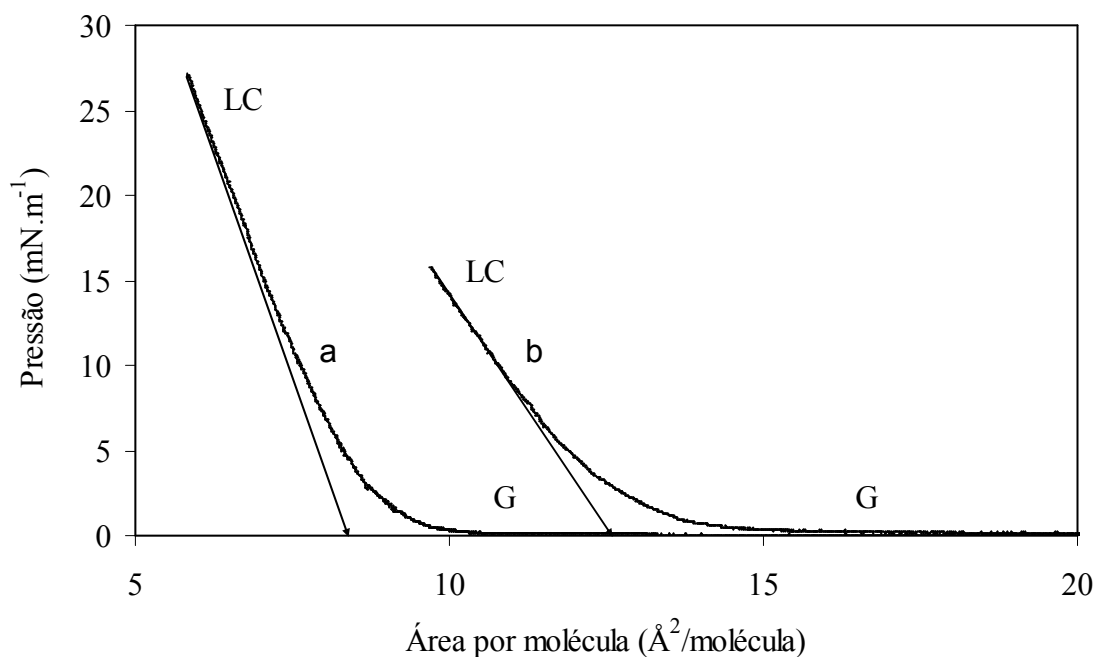


Fig. 5.1. Isothermas $\pi - A$ para H_2TPP em concentração $1000 \mu M$ sobre água deionizada. Quantidade de moléculas espalhadas: a) $6,02 \times 10^{16}$ e b) $3,61 \times 10^{16}$.

Em geral, a formação de agregados de porfirina é estudada em solução e suas propriedades físico-químicas podem ser afetadas pela força iônica, temperatura, pH, substituição periférica e a presença de surfactantes [Zhou e colaboradores 2009].

Os volumes espalhados em nosso experimento estão de acordo com os volumes encontrados na literatura para derivados porfirínicos, que normalmente são grandes, $200 \mu L$, conforme Manno e colaboradores [1999] e $400 \mu L$, conforme Li e colaboradores [2005].

5.1.2 Estudo da influência da concentração de H_2TPP na área por molécula sobre a subfase água deionizada

As isothermas obtidas para as concentrações de $100 \mu M$ e $500 \mu M$ apresentaram um aumento significativo das áreas por molécula, e a compacidade foi de 0,5 e 1,5 respectivamente. A área aberta do tanque neste experimento foi de $247 \times 10^{-4} m^2$. Verificamos para estas condições que a redução da concentração teve o efeito de

deslocar a área por molécula de $33 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ (Figura 5.2a) para $110 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ (Figura 5.2b).

Considerando a molécula de H_2TPP como o volume representado por uma caixa de lados $4,5 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$ e seu tamanho médio na configuração horizontal como sendo de 225 \AA^2 [Li e colaboradores 2005], o resultado de $33 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ para a concentração de 500 \mu M indica que as moléculas de H_2TPP não estão numa posição horizontal, nem na posição vertical ($70 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$), então, para esta concentração parece que ainda ocorreu a formação de agregados, talvez induzidos pelo alto valor da compacidade.

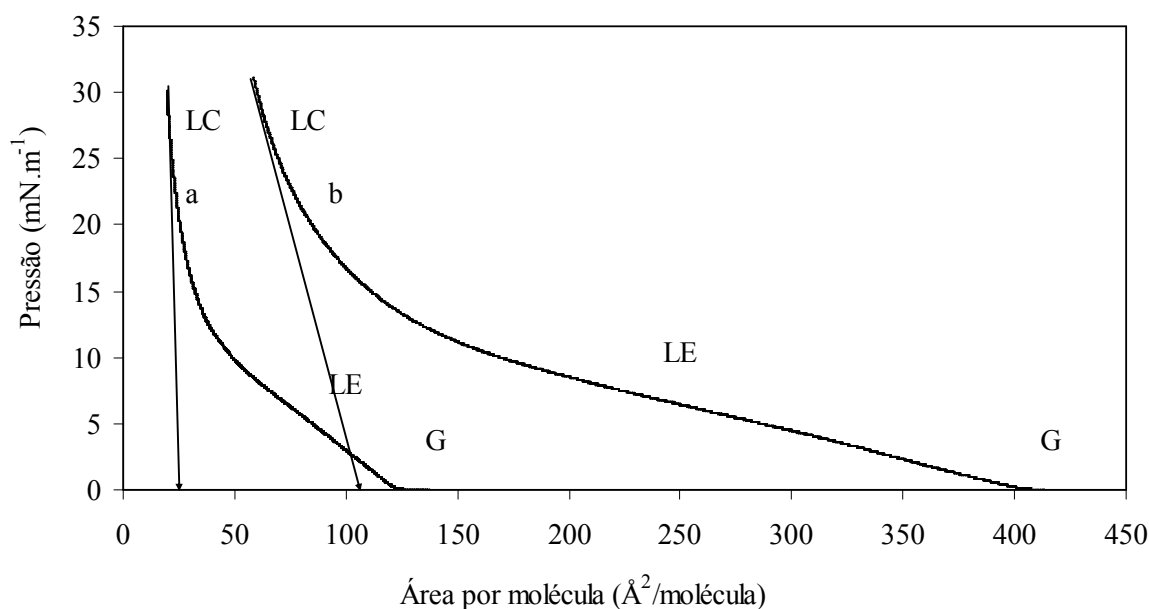


Fig. 5.2. Isotermas $\pi - A$ para H_2TPP em concentração a) 500 \mu M e b) 100 \mu M sobre água deionizada. Volumes espalhados: a) 60 \mu L e b) 100 \mu L .

Para a concentração de 100 \mu M que apresentou um valor da área por molécula de cerca de $110 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ podemos dizer, que as moléculas apresentam-se inclinadas (Figura 5.3), já que esse valor é intermediário entre os valores reportados na literatura para as posições horizontal e vertical.

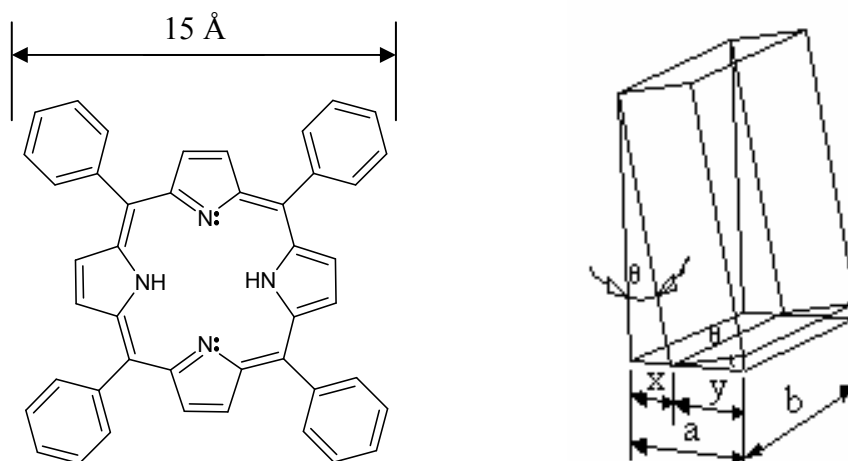


Fig. 5.3. Modelo geométrico de uma molécula de H₂TPP imaginado como uma caixa.

Considerando que quando os derivados porfirínicos formam agregados não temos uma monocamada e sua área se reduz, não é possível apenas pelos resultados da área por molécula inferir com segurança sobre sua inclinação, sendo necessários outros estudos.

5.1.3 Estudo da variação da quantidade moléculas de CoTPP na concentração 30 μM espalhadas sobre a subfase modificada com cobalto na concentração de 5x10⁻⁵ M e pH=8

As isotermas obtidas para os volumes espalhados de 150 μL, 200 μL, 300 μL e 400 μL apresentaram deslocamentos decrescentes para valores de área por molécula conforme era aumentado o volume embora não seja possível afirmar o valor real uma vez que não houve o colapso da monocamada (Figura 5.4). Os valores de compactidade foram de 0,2, 0,3, 0,5 e 0,6, respectivamente. O valor da área aberta do tanque que neste experimento foi de 247x10⁻⁴ m². Verificamos para estas condições que a adição de uma maior quantidade de moléculas teve o efeito de aumentar a pressão final de compressão passando, respectivamente, de 7,5 mN.m⁻¹ para 11,5 mN.m⁻¹, 16,5 mN.m⁻¹, 19,5 mN.m⁻¹ e de diminuir a área por molécula, conforme tendência mostrada na Figura 5.5.

Considerando o mesmo tamanho médio da molécula de CoTPP visto anteriormente como sendo de 225x10⁻²⁰ m² e sabendo que o valor da área por molécula para a pressão

de $19,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, obtido por extrapolação foi de cerca de $90 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, podemos dizer que as moléculas apresentam-se inclinadas em relação à subfase.

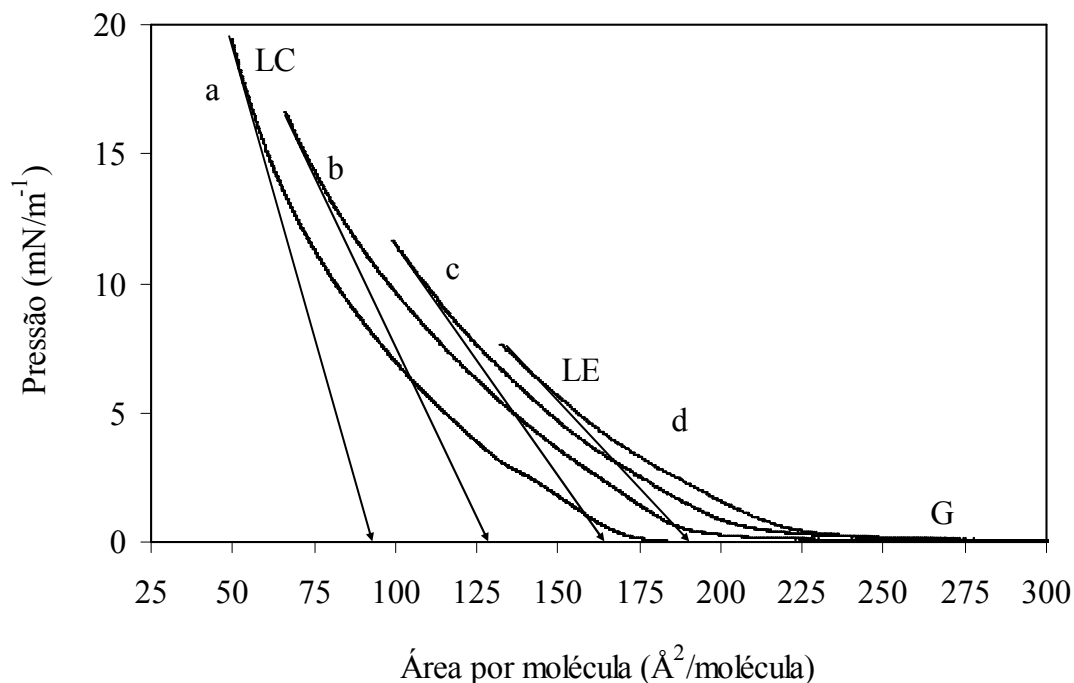


Fig. 5.4. Isotermas $\pi - A$ para CoTPP em concentração $30 \mu\text{M}$ e subfase com $\text{pH} = 8$.

Volumes espalhados: a) $400 \mu\text{L}$, b) $300 \mu\text{L}$, c) $200 \mu\text{L}$ e d) $150 \mu\text{L}$.

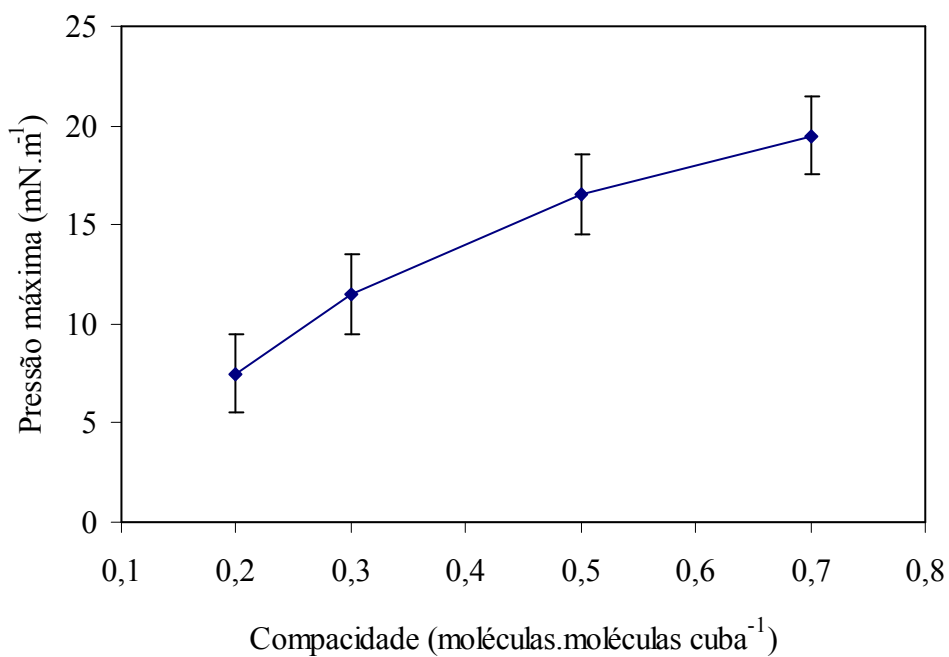


Fig. 5.5. Tendência de aumento na pressão final de compressão para as isotermas $\pi - A$ de CoTPP.

5.1.4 Estudo da variação da concentração de H₂TPP sobre a subfase com pH=8 e avaliação da elasticidade superficial

A figura 5.6 (a, b, c, d, e, f) mostra as isotermas obtidas para a H₂TPP nas concentrações de 1000 μ M, 500 μ M, 250 μ M, 125 μ M, 63 μ M e 30 μ M, para a solução da subfase com pH=8. Foram executadas duas isotermas para cada concentração, exceto para a concentração de 500 μ M para a qual obtivemos apenas uma isoterma.

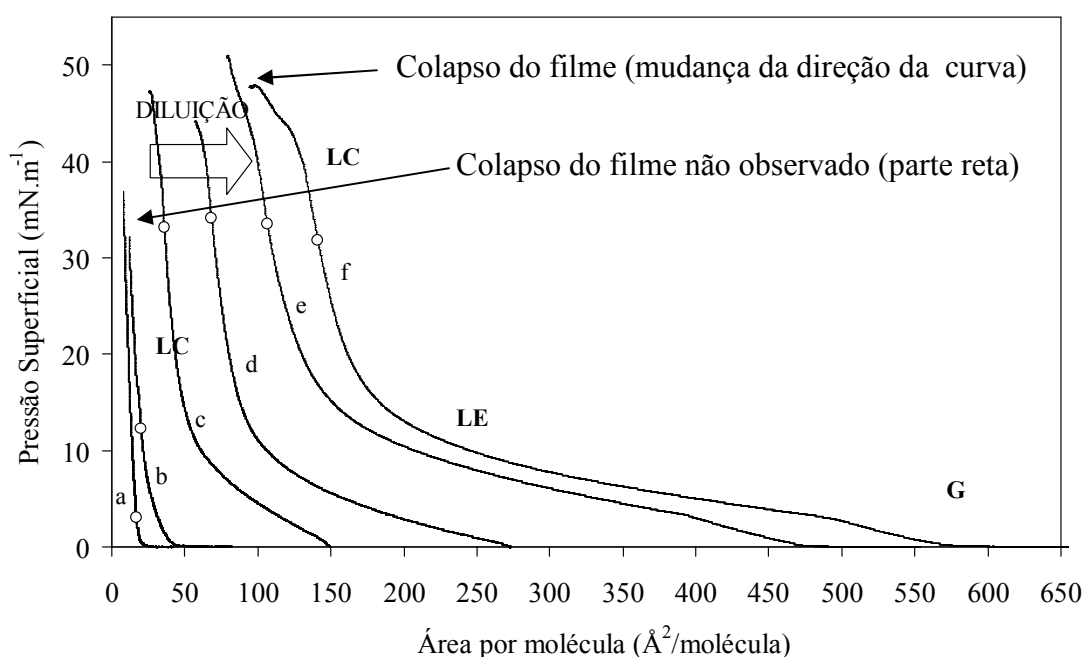


Figura 5.6. Isotermas π -A para pH=8 e diferentes concentrações iniciais de H₂TPP: a) 1000 μ M, b) 500 μ M, c) 250 μ M, d) 125 μ M, e) 63 μ M e f) 30 μ M.

Não foi possível observar o rompimento do filme para concentrações superiores a 500 μ M enquanto que para as outras concentrações o colapso ocorreu entre 40 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ e 50 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. As isotermas obtidas evidenciaram que para as concentrações 1000 μ M e 500 μ M aparecem apenas as fases G (gas) e LC (líquido comprimido), enquanto que para as concentrações 250 μ M, 125 μ M, 63 μ M e 30 μ M aparecem três fases: G, LE (líquido expandido) e a fase LC. A ausência da fase LE para as concentrações 1000 μ M e 500 μ M é um forte indicador de um excesso de moléculas espalhadas ou um excesso de concentração o que acarreta dificuldades de reproducibilidade destas isotermas.

As isotermas obtidas indicam que é possível controlar a formação do filme em uma boa faixa de concentrações, muito embora, com variações de até $11 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ para concentrações de $30 \mu\text{M}$ e $63 \mu\text{M}$. Houve uma tendência de aumento no valor médio de área/molécula à medida em que as concentrações foram sendo reduzidas. Embora não tenhamos atingido o valor teórico de cerca de $225 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ os resultados obtidos para o $\text{pH} = 8$ indicam que é possível conseguir valores próximos. Considerando o mesmo tamanho médio da molécula de H_2TPP visto anteriormente como sendo de $225 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ e sabendo que o valor da área por molécula média para a concentração de $30 \mu\text{M}$, obtido por extrapolação foi de cerca de $171 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, podemos dizer que as moléculas apresentam-se inclinadas em relação à subfase.

A Figura 5.7 mostra as diferentes curvas de elasticidade superficial obtidas a partir dos gráficos das isotermas π -A. A máxima compressibilidade para os filmes com concentração: a) $1000 \mu\text{M}$, b) $500 \mu\text{M}$, c) $250 \mu\text{M}$, d) $125 \mu\text{M}$, e) $63 \mu\text{M}$ e f) $30 \mu\text{M}$ ocorre, respectivamente em: a) $17 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, b) $20 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, c) $36 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, d) $69 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, e) $106 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ e f) $141 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$.

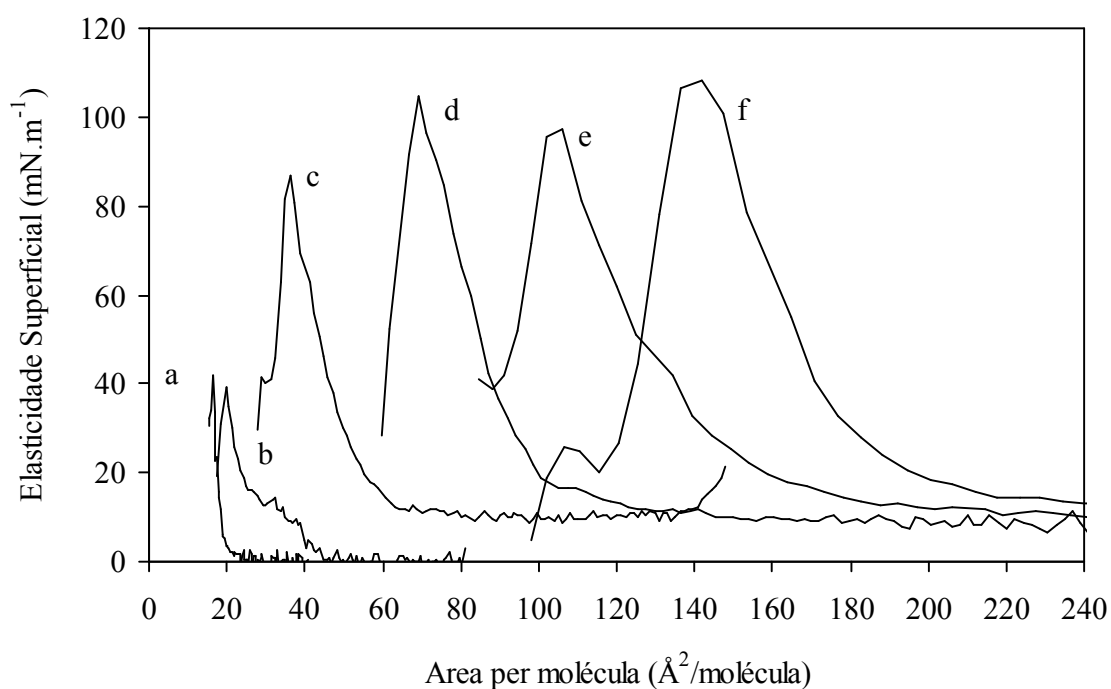


Figura 5.7. Elasticidade superficial para $\text{pH}=8$ e diferentes concentrações iniciais de H_2TPP : a) $1000 \mu\text{M}$, b) $500 \mu\text{M}$, c) $250 \mu\text{M}$, d) $125 \mu\text{M}$, e) $63 \mu\text{M}$ e f) $30 \mu\text{M}$.

É possível verificar que para concentrações iguais ou acima de 500 μM a elasticidade máxima diminuiu drasticamente ocorrendo em pressões abaixo de $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Os pontos onde a máxima elasticidade ocorreu foram indicados na Figura 5.6 correspondendo à máxima elasticidade extraída do gráfico 5.7. Normalmente, um maior valor de elasticidade é indicativo de que a área ocupada pelas moléculas é maior. Isto deixa claro que para altas concentrações pode ter ocorrido a formação de agregados ou a formação de multicamadas.

Para concentrações abaixo de 500 μM não houve alteração significativa da pressão em que ocorre a máxima elasticidade ficando os valores de pressão compreendidos entre $32 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ e $34 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

5.1.5 Estudo da variação da concentração de H_2TPP sobre a subfase com $\text{pH}=5$ e avaliação da elasticidade superficial

A figura 5.8 (a, b, c, d, e e f) mostra as isotermas obtidas para a porfirina de base livre (H_2TPP) nas concentrações de 1000 μM , 500 μM , 250 μM , 125 μM , 63 μM e 30 μM , para a solução da subfase com $\text{pH} = 5$.

Não foi possível observar o rompimento do filme para concentrações superiores a 500 μM enquanto que para as outras concentrações o colapso ocorreu entre $33 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ e $48 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. As isotermas obtidas evidenciaram que para as concentrações 1000 μM e 500 μM aparecem apenas as fases G (gas) e LC (líquido comprimido), enquanto que para as concentrações 250 μM , 125 μM , 63 μM e 30 μM aparecem três fases: G, LE (líquido expandido) e a fase LC. A ausência da fase LE para as concentrações 1000 μM e 500 μM é um forte indicador de um excesso de moléculas espalhadas ou um excesso de concentração o que acarreta dificuldades de reproducibilidade destas isotermas. Houve uma tendência de aumento no valor médio de área/molécula à medida em que as concentrações foram reduzidas.

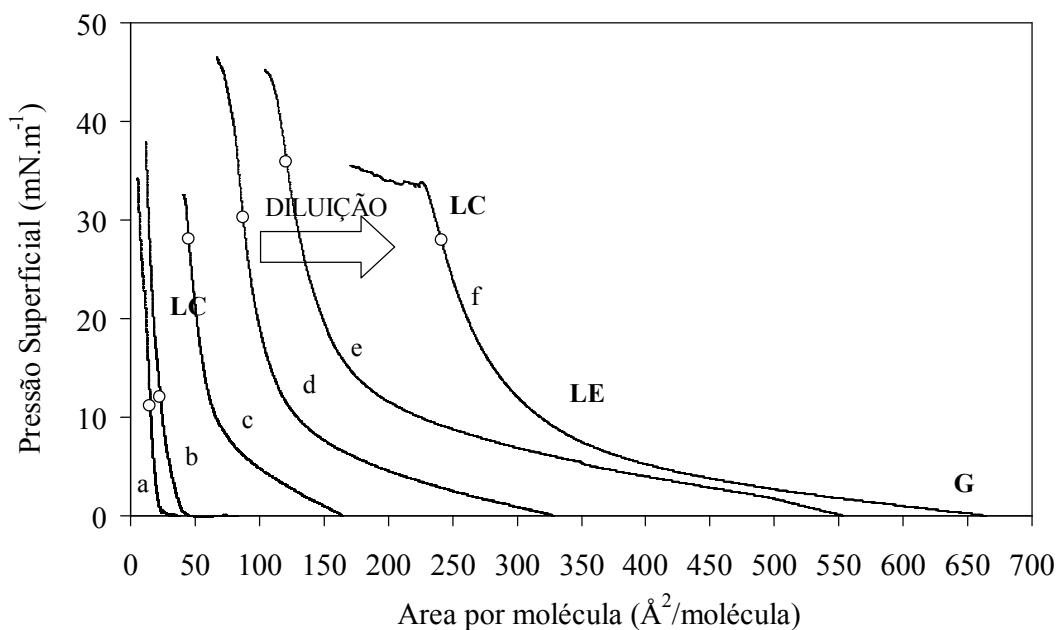


Figura 5.8. Isothermas π -A para pH=5 e diferentes concentrações iniciais de H₂TPP:

a) 1000 μ M, b) 500 μ M, c) 250 μ M, d) 125 μ M, e) 63 μ M e f) 30 μ M.

O valor de 300 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ obtido para a concentração de 30 μ M, bem acima do valor teórico de cerca de 225 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ indica que pode ter havido alguma contaminação. Apesar disso as moléculas estariam na configuração horizontal. O valor de 32 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ obtido para concentração de 30 μ M inferior aos valores obtidos para as concentrações de 63 μ M (46 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) e 125 μ M (48 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) é um indicativo de que o filme obtido é menos estável.

Os resultados obtidos para o H₂TPP para as diversas concentrações mostrou que para o pH = 5 a concentração influenciou mais no resultado final da área por molécula obtida. Isto indica que os prótons são responsáveis por tal comportamento. Pode-se sugerir que o pH altere o balanço de carga da macromolécula, principalmente associado com o par eletrônico não ligante dos nitrogênios. De acordo com Zakavi e Gharab [2007], na estrutura da porfirina, este par não ligante dos dois átomos de nitrogênio (pK_b ~ 9) podem ser facilmente protonados com ácidos tal como o ácido acético. De fato, a ionização e as propriedades de compostos tetrapirrólicos incluem a formação de espécies aniônicas e catiônicas, como por exemplo, processos que envolvem mudanças de carga. As porfirinas podem ser consideradas como compostos anfotéricos tendo

propriedades ambivalentes (NH-ácidas) e (N-básicas) ao mesmo tempo. Os átomos do tipo imina (-N=) tem propensão em receber prótons em excesso, enquanto que os átomos do tipo pirrólico (N-H) são propensos doadores de prótons. Conseqüentemente, os diferentes tipos de adensamento molecular para os meios ácidos (pH=5) e básicos (pH=8) estão relacionados com o balanço de carga de protonação e deprotonação.

O surgimento da fase LE para as concentrações menores do que 250 μM mostra uma mudança no comportamento da macromolécula de H_2TPP na formação do filme. Muito usualmente, os derivados tetrapirrólicos formam agregados 3D ou multicamadas (modelo do jogo de cartas) [Liu e colaboradores 2003], com a parte central da macromolécula inclinada em relação à superfície da água [Richardson e colaboradores 2005].

A Figura 5.9 mostra as diferentes curvas de elasticidade superficial obtidas a partir dos gráficos das isotermas π -A. A máxima compressibilidade para os filmes com concentração: a) 1000 μM , b) 500 μM , c) 250 μM , d) 125 μM , e) 63 μM e f) 30 μM ocorre, respectivamente em: a) 15 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$, b) 23 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$, c) 45 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$, d) 87 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$, e) 121 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ e f) 241 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$. Podemos notar que a partir da concentração de 250 μM a influência do pH é mais acentuada, resultando em valores de compressibilidade maiores do que para o pH=8.

A elasticidade para altas concentrações teve o mesmo comportamento daquele apresentado pelo pH=8 ocorrendo sempre abaixo de 15 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Durante os experimentos verificou-se que a repetibilidade dos gráficos π -A, para altas concentrações, foi menor do que para menores concentrações.

Para concentrações abaixo de 500 μM houve uma maior alteração da pressão em que ocorre a máxima elasticidade ficando os valores compreendidos entre 28,5 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ e 36,5 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

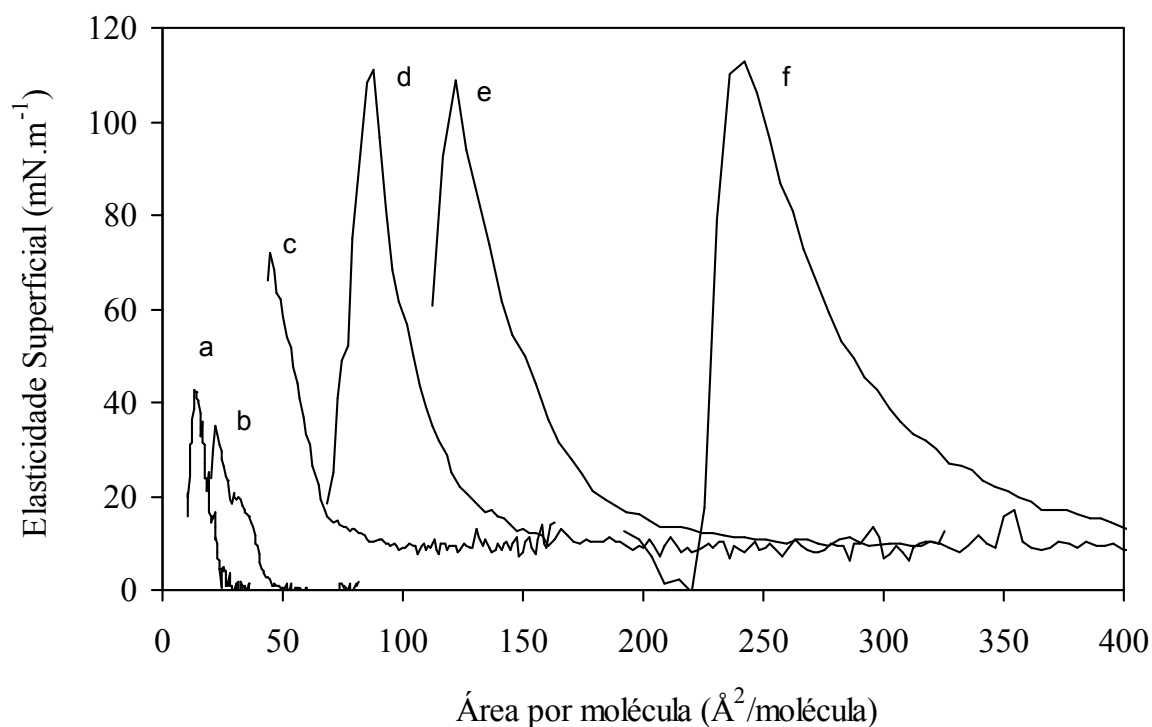


Figura 5.9. Elasticidade superficial para pH = 5 e diferentes concentrações iniciais de H₂TPP: a) 1000 μM, b) 500 μM, c) 250 μM, d) 125 μM, e) 63 μM e f) 30 μM.

5.1.6 – Análise da protonação (pH) na conformação macrocíclica

A Tabela 5.1 mostra os resultados extrapolados para a área por molécula para os gráficos mostrados nas Figuras 5.6 e Figura 5.8. Observa-se que para todas as isotermas π -A houve uma tendência no aumento da área por molécula com o aumento da diluição para os dois valores de pH que foram estudados. Embora possamos falar que há tendência neste aumento, não podemos afirmar que o valor medido reflete exatamente o da área ocupada por cada molécula uma vez que, conforme Hann [1990], estes materiais porfirínicos tendem a formar pilhas de multicamadas (agregados), nas quais a estrutura e estabilidade são governados principalmente por forças de atração intermoleculares ao invés de interações hidrofílicas ou hidrofóbicas.

Tabela. 5.1. Tendência no aumento da Área por molécula para diferentes valores de pH.

Concentração de H ₂ TPP [μ M]	A _{obs} para pH= 8 [\AA^2 /molécula]	A _{obs} para pH= 5 [\AA^2 /molécula]	$\Delta A(\%)$
1000	12 \pm 4	18 \pm 5	50
500	22 \pm 5	23 \pm 5	5
250	47 \pm 6	62 \pm 5	32
125	83 \pm 12	110 \pm 12	33
63	131 \pm 11	160 \pm 12	22
30	171 \pm 11	300 \pm 10	75

A tendência de aumento no valor da área por molécula é mais evidente para baixas concentrações e baixos valores de pH (Figura 5.10), o que enfatiza que o efeito do próton (H⁺) sob tais condições.

Nam e colaboradores [2004], estudando a deposição da clorofila-a na concentração de 1000 μ M sobre tampão de fosfato de 1000 μ M obtiveram valores de área por molécula que variaram de 110 \AA^2 /molécula a 180 \AA^2 /molécula quando o pH foi variado de 5 a 10 e de 110 \AA^2 /molécula a 140 \AA^2 /molécula quando a temperatura foi variada de 10 °C a 30 °C indicando a grande susceptibilidade desse derivado porfirínico a esses fatores.

O valor relativo da tendência de aumento no valor da área por molécula ($\Delta A\% = A_{\text{obs pH=5}} \times 100 / A_{\text{obs pH=8}}$), está mostrado na Figura 5.11 que quantifica cada concentração. Observa-se que para concentrações abaixo de 500 μ M a confiabilidade nos resultados é menor devido a uma maior variabilidade de resultados. Sugere-se que tal variabilidade é induzida pelas forças de atração intermoleculares que são mais fortes para maiores concentrações.

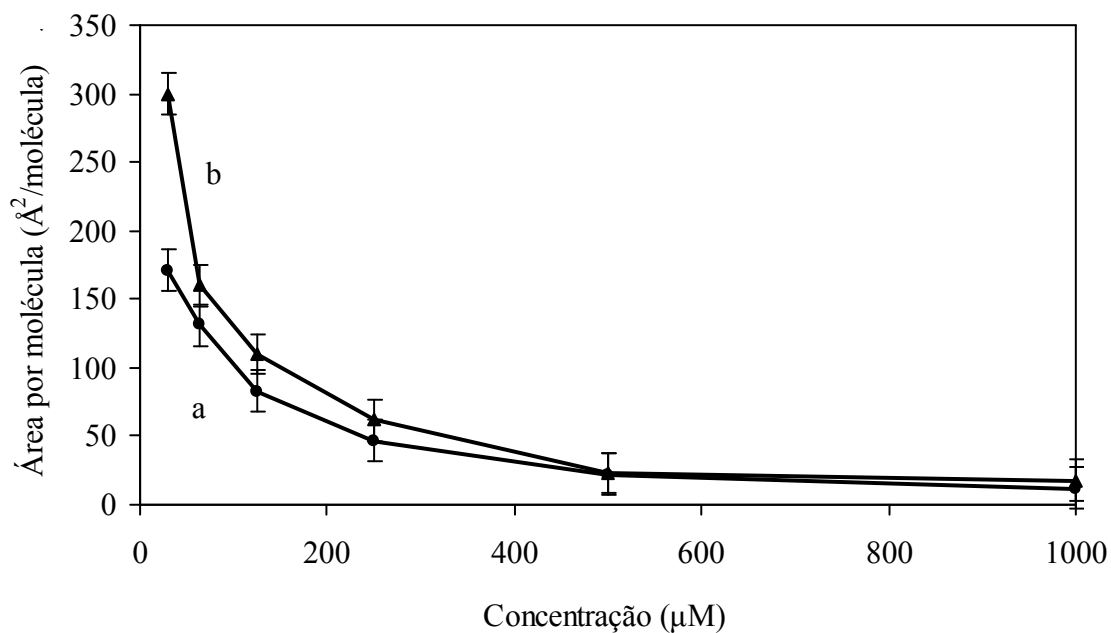


Fig. 5.10. Variação da Área por molécula com o aumento da concentração:
a) pH = 8 e b) pH = 5

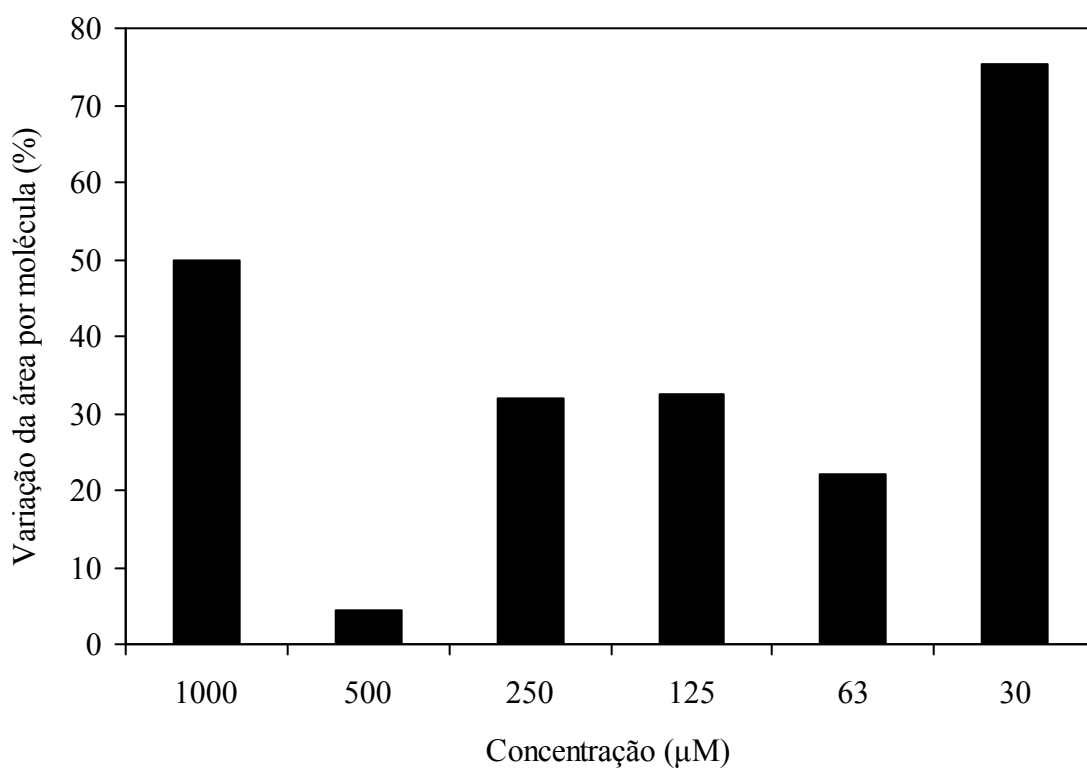


Fig. 5.11. Tendência no aumento da área por molécula para as isothermas π -A com pH = 5 quando comparadas com as isothermas π -A com pH = 8.

5.1.7 - Estudo da variação da quantidade de moléculas de H₂TPP na concentração de 30 μ M espalhadas sobre subfase com pH = 4

A Figura 5.12 mostra três isotermas obtidas para as razões de compacidade “I” com valores de: a) $I = 0,3$, b) $I = 0,7$ e c) $I = 1,0$. A área aberta do tanque é de $247 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Verificamos para estas condições que a adição de uma maior quantidade de moléculas teve o efeito de aumentar a pressão final de compressão (passando de 8 mN.m^{-1} para 10 mN.m^{-1} e depois para 13 mN.m^{-1}) e de reduzir a área por molécula, aqui estimadas como sendo $32 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ (Figura 5,12a), $38 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ (Figura 5,12b) e $72 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ (Figura 5,12c). Não foi possível avaliar a pressão de colapso.

Nas isotermas $\pi - A$ foram observadas apenas duas fases: G (gás) e LC (líquido comprimido).

Apesar do fato de estarmos trabalhando com uma quantidade bem maior de moléculas não foi possível atingir grandes valores de área por molécula neste experimento.

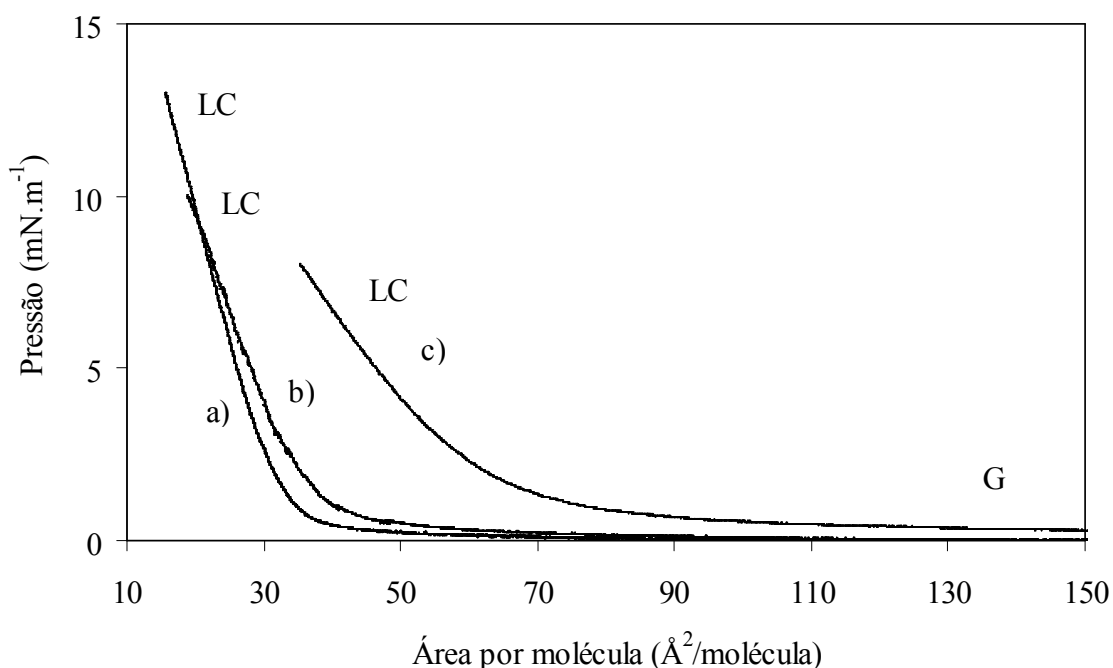


Fig. 5.12. Isotermas π -A para pH = 4 e concentração inicial de H₂TPP de 30 μ M:

a) $I = 0,3$; b) $I = 0,7$ e c) $I = 1$.

5.1.8 Estudo da variação da velocidade de espalhamento de H₂TPP na concentração de 30 μ M sobre subfase com pH = 4

A Figura 5.13 mostra as isotermas obtidas para os volumes espalhados de 200 μ L e variação apenas do modo de espalhamento. Podemos observar que quanto mais rápido foi o espalhamento menor foi a área por molécula. O espalhamento em velocidade maior parece favorecer uma maior formação de agregados.

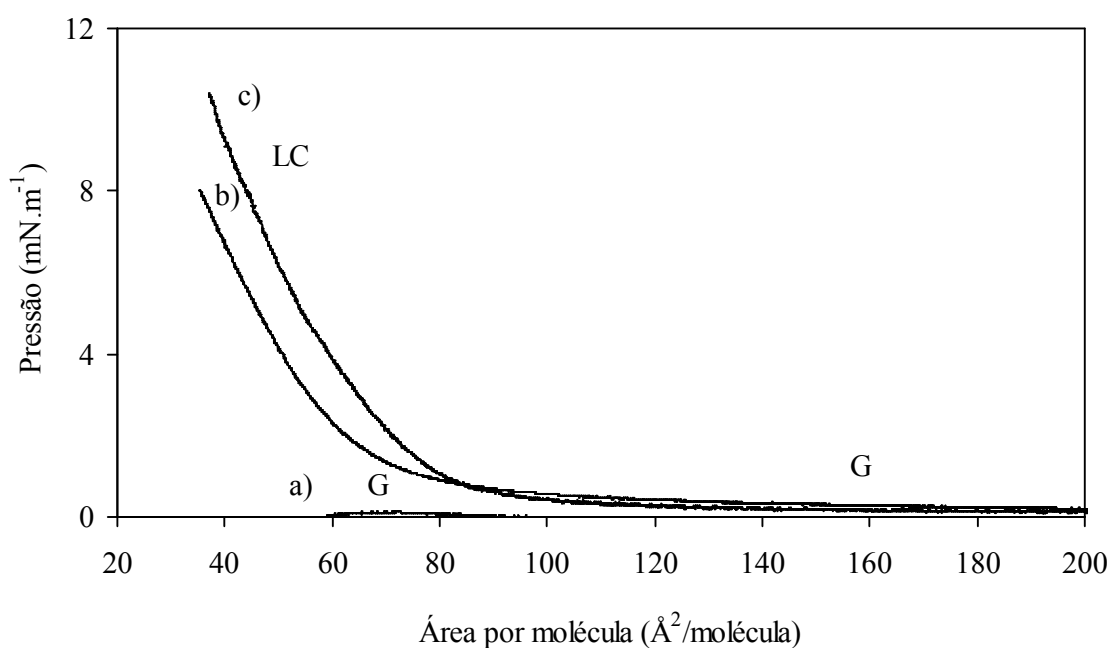


Fig. 5.13. Isotermas π -A para pH = 4 e concentração inicial de H₂TPP de 30 μ M e gotejamento: a) single shot; b) de 1s em 1s; c) de 5s em 5 s.

5.1.9 Estudo da compressibilidade da monocamada - Isociclos

A repetição da compressão da barreira (isociclo) mostrou que a monocamada formada tem comportamento repetitivo apresentando praticamente a mesma área por molécula anterior ao primeiro ciclo compressivo (Figura 5.14). A repetição da compressão serve para estudar a variação de energia livre de Gibbs que o sistema apresenta.

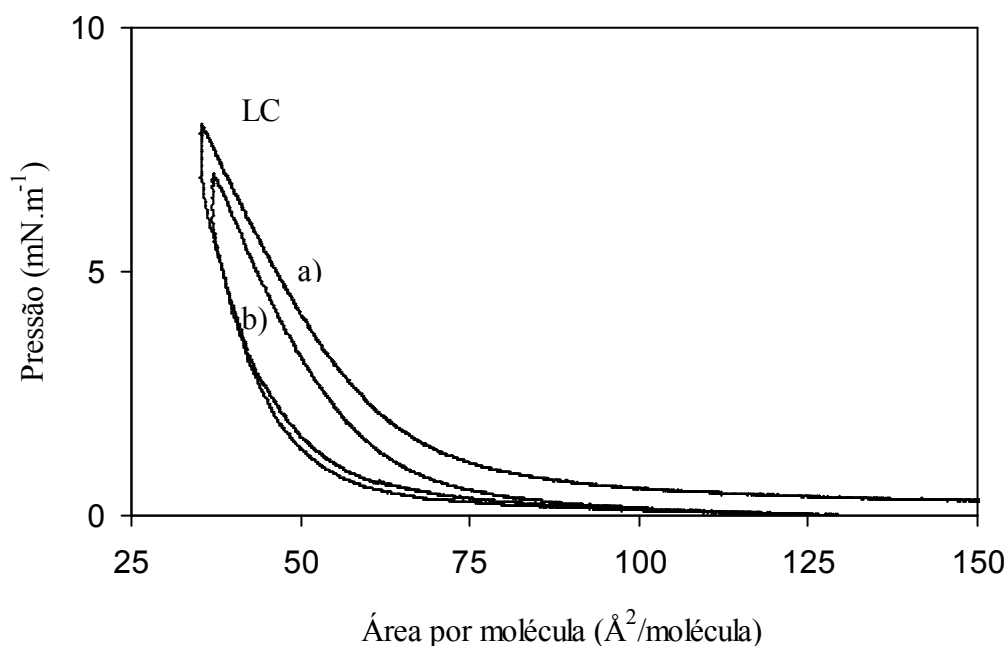


Fig. 5.14. Estudo de compressibilidade do filme de Langmuir para pH = 4 e concentração inicial de H₂TPP de 30 μ M: a) 1º ciclo e b) 2º ciclo.

5.2 Espectroscopia

5.2.1 Caracterização espectroscópica UV-vis de soluções e filmes de H₂TPP e CoTPP

O resultado da caracterização por UV-vis de duas soluções com concentração de 5 μ M de H₂TPP e de Co TPP estão mostrados nas Figuras 5.15 e 5.16. Para o H₂TPP observa-se a banda Soret em 417 nm e quatro bandas Q em 513 nm, 548 nm, 590 nm e 645 nm. Para o CoTPP observa-se a banda Soret em 415 nm e quatro bandas Q, sendo uma em 519 nm, duas em torno de 588 nm e 648 nm bastante atenuadas e outra como uma inflexão em torno de 547 nm.

Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura para o H₂TPP [Richardson e colaboradores 2005, Dunbar e colaboradores 2008], para o CoTPP a literatura descreve apenas duas bandas Q [Setúbal 2007], ao invés das quatro bandas observadas em nossos experimentos.

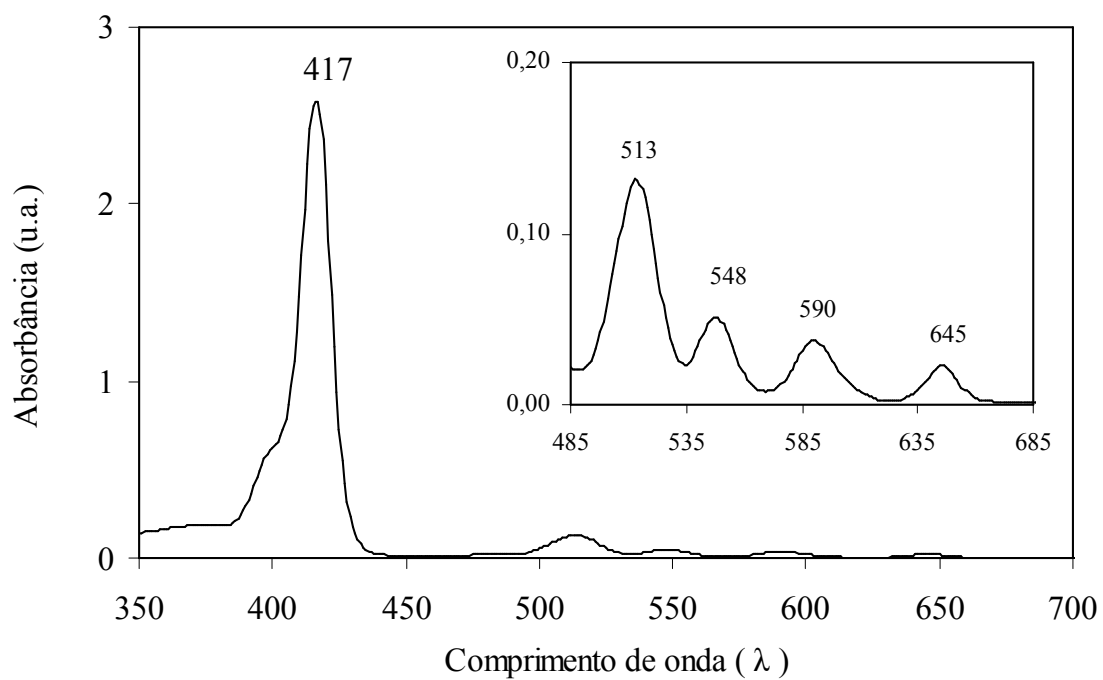


Fig. 5.15. Solução 5 μM de H₂TPP diluída em n-hexano:clorofórmio (6:4 v/v).

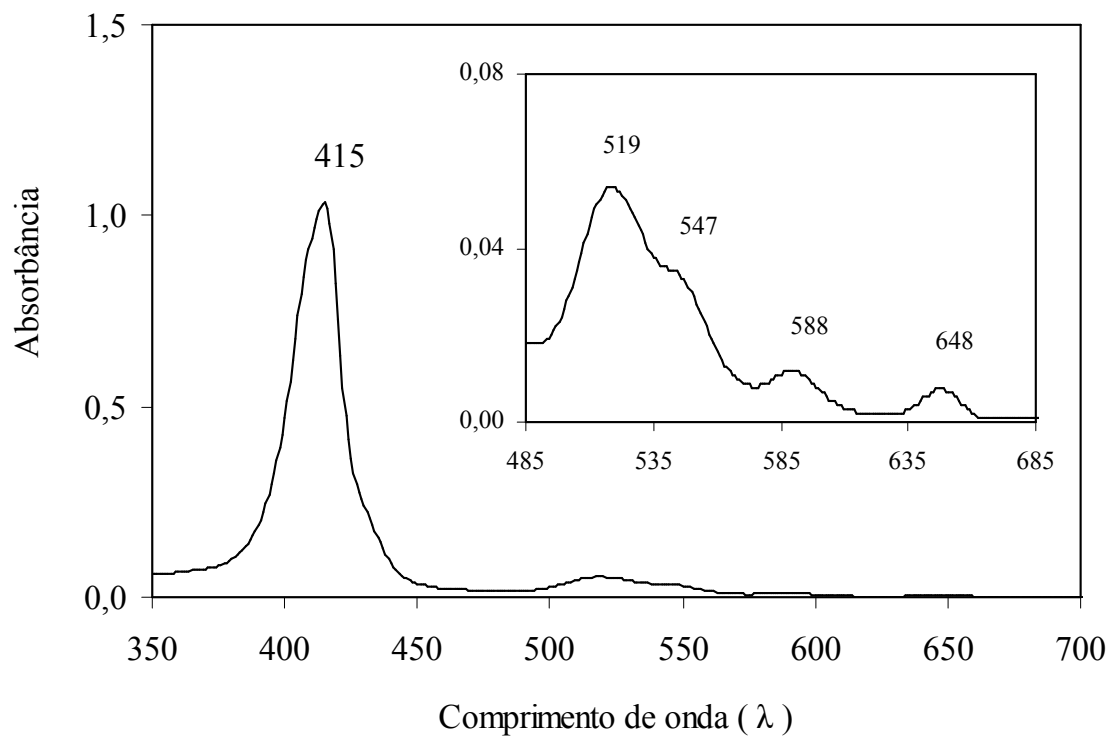


Fig. 5.16. Solução 5 μM de CoTPP diluída em n-hexano:clorofórmio (6:4 v/v).

A Figura 5.17 mostra a diferença de absorção entre dois filmes obtidos através da deposição LB e LS. Observando-se o gráfico e baseado na lei de Beer, que diz que a espessura é proporcional à absorbância é possível afirmar que a espessura obtida na deposição LS é maior do que aquela obtida na deposição LB. Estes resultado já havia sido observado em nosso estudo anterior [Sales e Mansur 2009]. As alterações conformacionais e as tensões causadas pelos diferentes processos na extração parece ser a explicação mais lógica para esta diferença.

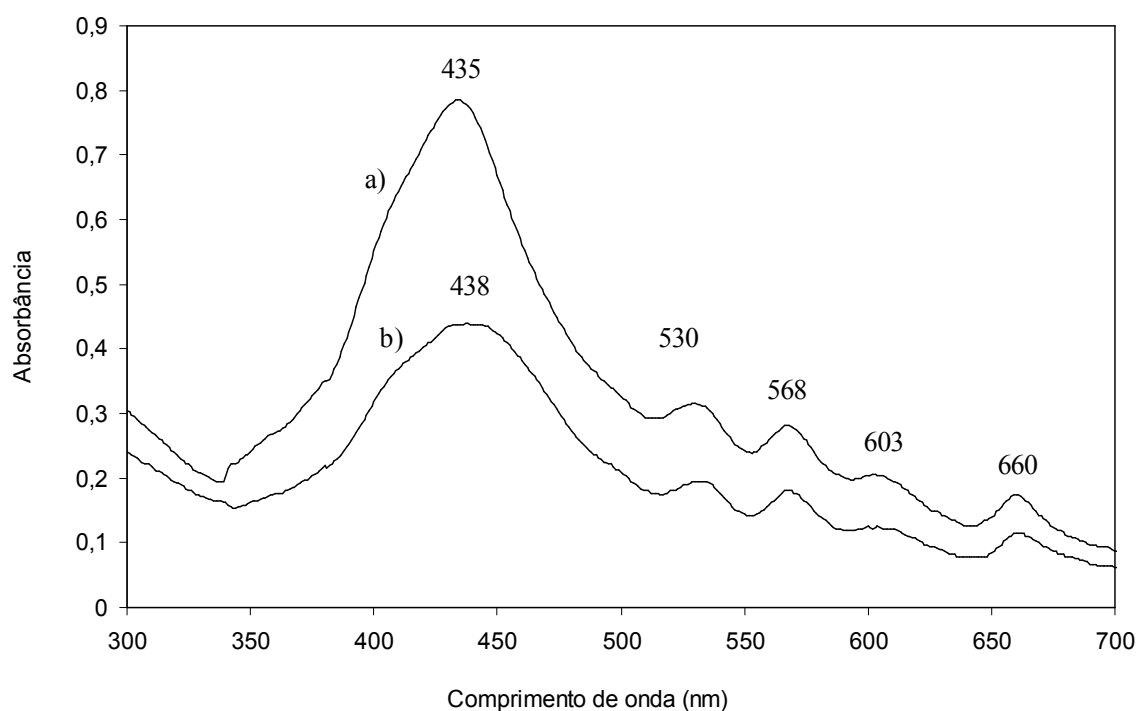


Fig. 5.17. Espectro UV-vis de dois filmes (2 camadas), depositados em substrato de quartzo (pH = 5): a) filme LS e b) filme LB.

5.2.2 Dicroísmo de absorção

A Figura 5.18 mostra os espectros de absorção após as variações de posicionamento conforme esquematizado na Figura 3.30. O ângulo normal ao filme e a direção de imersão, respectivamente, θ e φ foram calculadas pelas equações 3.9 e 3.10.

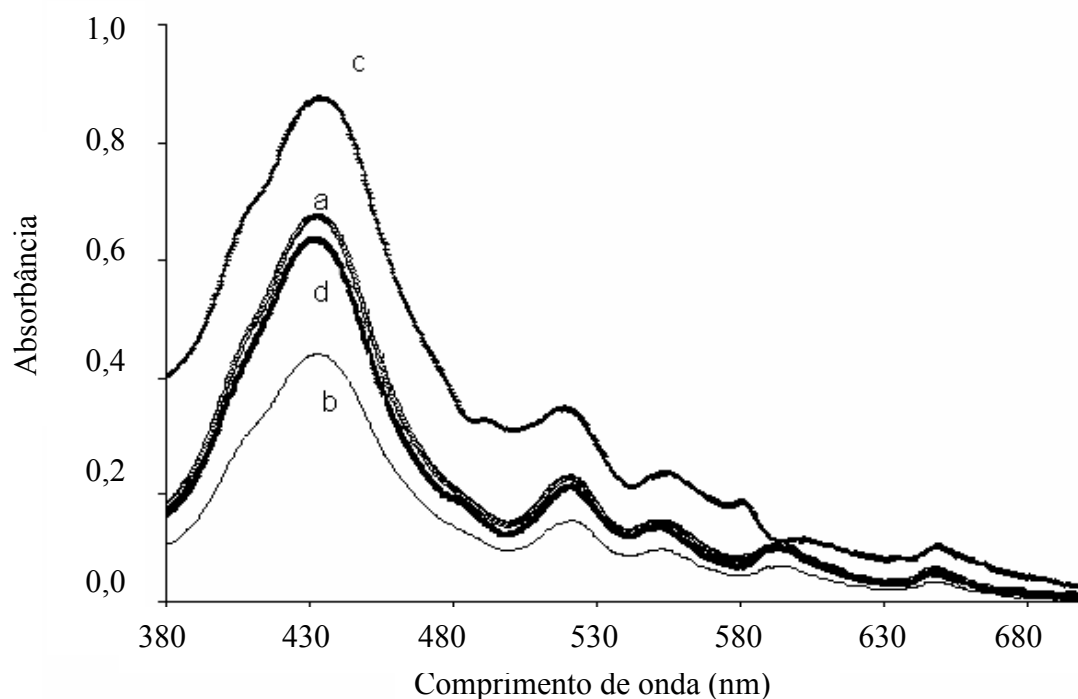


Fig. 5.18. Dicroísmo de absorção de um filme LB de H_2TPP e $pH=5$ sobre substrato de quartzo. a) A_{v0} , b) A_{h0} , c) $A_{v\theta}$, d) $A_{h\theta}$.

A orientação dos macrociclos da molécula de H_2TPP nos dois filmes obtidos via LB e LS (Figura 5.19), foi obtida pela medição do dicroísmo de absorção do pico da banda de Soret situada em torno de 433 nm. Considerando uma incerteza de $\pm 5^\circ$, característica da metodologia UV-vis com luz polarizada [Liu e colaboradores 1999 e Li e colaboradores 2005], os resultados mostram que para a deposição LB o ângulo θ é de $51 \pm 5^\circ$ e para a deposição LS é de $35 \pm 5^\circ$ conforme pode ser visto na Tabela 5.2 juntamente com os outros resultados parciais. Ambos os resultados estão de acordo com a literatura [Li e colaboradores 2005] e confirmam que estas moléculas formam filmes inclinados em relação ao substrato e cujo empacotamento está de acordo com o modelo de jogo de cartas [Liu e colaboradores 2003]. O resultado para o filme LB quando comparado ao filme LS parece indicar que o método de deposição parece influenciar o maior direcionamento molecular uma vez que há um tensionamento do filme na sua direção de extração (y). Outros estudos devem ser conduzidos para entender em profundidade esta influência.

A estrutura das monocamadas antes e após sua transferência para um substrato sólido pode diferir devido às condições ambientais, ou seja, o ângulo dos macrociclos porfirínicos em relação à normal do substrato é ligeiramente maior do que em relação à normal com a interface ar/líquido [Li e colaboradores 2005]. De acordo com o modelo de jogo de cartas os macrociclos porfirínicos se arranjam paralelamente uns com os outros e os momentos de transição correspondentes nos anéis adjacentes também estão paralelos na estrutura supramolecular formada na interface ar/líquido.

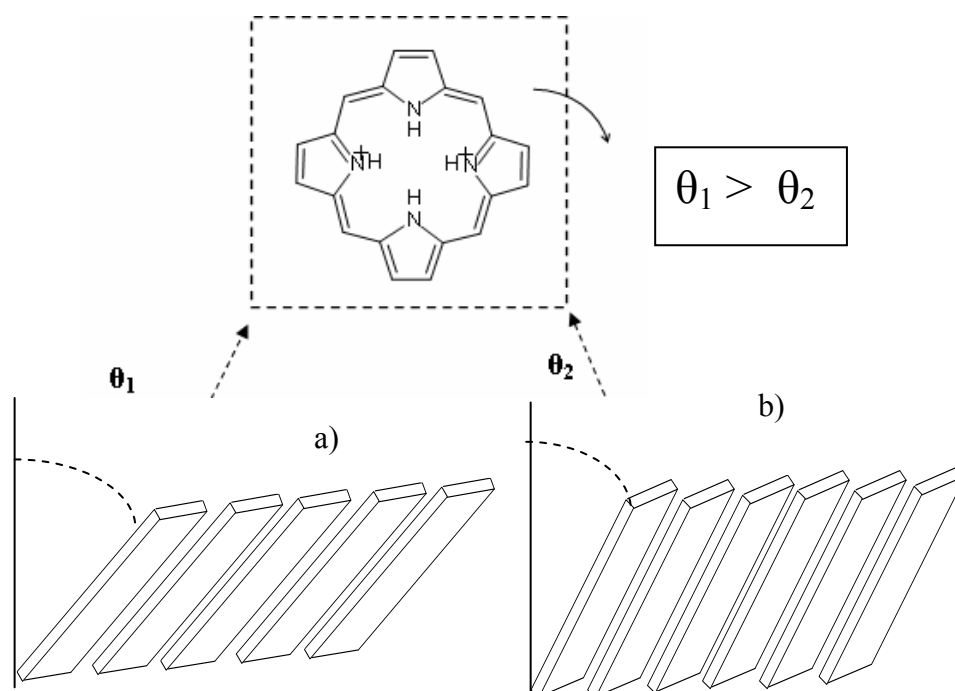


Fig. 5.19. Ilustração esquemática dos possíveis arranjos do H₂TPP em:
a) um filme LB e b) em um filme LS.

Para este tipo de alinhamento de momentos de transição, o modelo de “exciton” desenvolvido por Kasha e colaboradores 1965 prevê, que o deslocamento ou a divisão das bandas de absorção é causado pela interação dos momentos de dipolos localizados em sistemas eletrônicos fracamente ligados. Esta teoria explica que para as porfirinas de base livre que possuem dois momentos de transição ortogonais existem dois ângulos α_1 e α_2 , relativos à linha de ligação centro-centro entre os macrociclos adjacentes. Se o ângulo $\alpha_2 = 90^\circ$ então α_1 corresponde ao ângulo de orientação θ , do macrociclo em

relação ao ângulo normal ao substrato. Um ângulo $\theta = \alpha_1 < 54,7^\circ$ indica que haverá um deslocamento batocrômico e a formação de agregados J.

Tabela 5.2. Dicroísmo de absorção UV-vis calculado para a banda Soret (433 nm) para dois filmes de H₂TPP obtidos via LB e via LS.

		LB film	LS film
$\beta = 0^\circ$	Av	0,659	0,135
	Ah	0,425	0,097
	D ₀	1,551	1,392
$\beta = 45^\circ$	Av	0,905	0,238
	Ah	0,619	0,126
	D _{β}	1,462	1,889
	cos ² θ	0,746	0,914
	θ	51	35
	φ	30	17

Conforme Zhou e colaboradores [2009], comparando o espectro Raman dos agregados de H₂TPP com o espectro do seu monômero observa-se que são praticamente iguais. Isto implica que a conformação original é preservada nos agregados porfirínicos.

5.3 Sensores de NO₂

5.3.1 Sensor UV-vis por borbulhamento de gás NO₂ na solução de H₂TPP

A Figura 5.20 mostra o experimento de borbulhamento de NO₂ em uma solução de H₂TPP na concentração 5 μ M evidenciando que este derivado porfirínico possui sensibilidade a este gás. A banda Soret centrada em 417 nm sofreu um deslocamento para cerca de 439 nm quando foram feitos sucessivos borbulhamentos de NO₂ saturado.

Este deslocamento está associado à presença do gás NO_2 . Não é possível afirmar que houve uma sensibilidade crescente desta nova banda Soret com a exposição sucessiva a volumes crescentes deste gás, uma vez que o valor desta banda não sofreu novos deslocamentos significativos ($< 1 \text{ nm}$) e que o valor de absorbância para estas exposições sucessivas variou entre 2,58 e 2,67 nm. Sugere-se, a partir do fato de estarmos trabalhando com o NO_2 em alta concentração (cerca de 7000 ppm) e com o H_2TPP bastante diluído, que todos os sítios reagiram durante o primeiro borbulhamento.

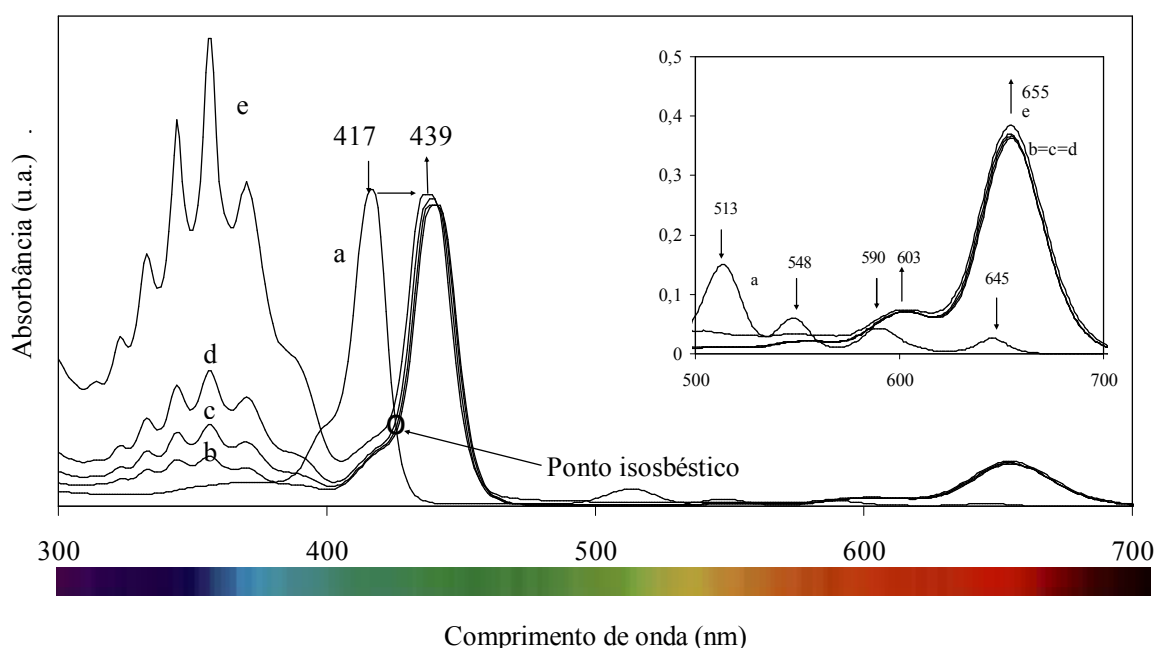


Fig. 5.20. Análise de sensibilidade de uma solução 5 μM de H_2TPP exposta ao borbulhamento de NO_2 : a) referência; b) 0,18 mmol, c) 0,31 mmol, d) 0,54 mmol e e) 0,76 mmol.

As bandas Q, situadas em torno de 513 nm, 548 nm, 590 nm e 645 nm, desapareceram, enquanto que duas novas bandas Q, situadas em torno de 655 nm e uma inflexão em torno de 603 nm surgiram. A tabela 5.3 mostra um resumo dos resultados da exposição da solução de 5 μM de H_2TPP ao gás NO_2 . Os resultados são semelhantes aos obtidos por Richardson e colaboradores [2005], trabalhando com outro derivado porfirínico.

Tabela 5.3. Bandas do espectro eletrônico de uma solução 5 μM de H_2TPP antes e após exposição ao gás NO_2 .

Exposição ao NO_2	Banda Soret	Banda Q(0,0)	Banda Q(0,1)	Banda Q(1,0)	Banda Q(1,1)
Antes	417	513	548	590	645
Após	439	-	-	603	655
$\Delta\lambda(\text{nm})/\Delta E(\text{eV})$	22/-0,15				

Após a reação as quatro bandas Q ficam reduzidas a apenas duas devido à alteração de simetria dos estados energéticos, conforme esquematizado na Figura 5.21. A banda Soret passa a um estado de menor energia evidenciado pelo deslocamento batocrômico ($\lambda_2 > \lambda_1$). Conforme Zakavi e Gharab [2007] o dobramento em forma de sela (saddling) do núcleo do H_2TPP acompanhado da inclinação dos anéis pirrólicos explicaria a redução de energia dos níveis a_{1u} e e_g (Figura 5.22).

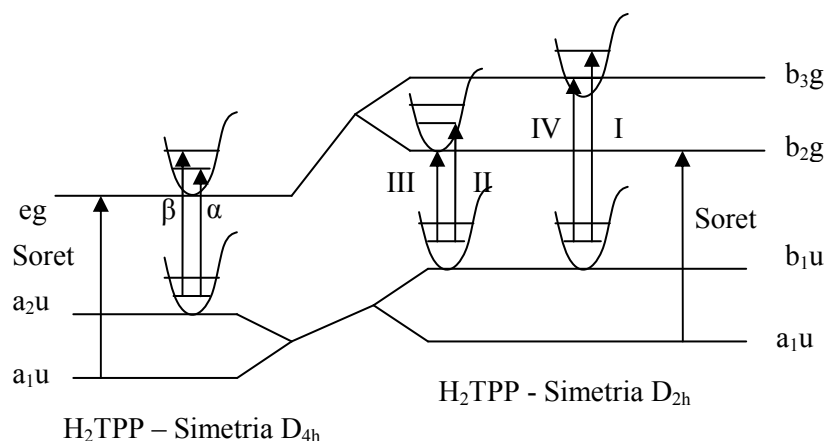


Fig. 5.21. Alteração na transição eletrônica da porfirina de base livre H_2TPP passando da simetria D_{2h} para a simetria D_{4h} .

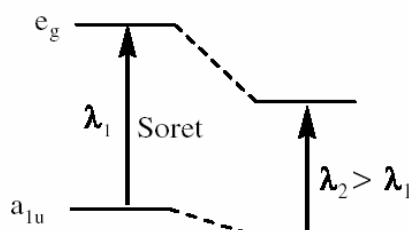


Fig. 5.22. Grande estabilização do orbital e_g em relação ao orbital a_{1u} após o dobramento em forma de sela do núcleo porfirínico [Zakavi e Gharab 2007].

Na faixa entre 300 nm e 400 nm ficou evidente a sensibilidade da solução às exposições sucessivas ao gás NO_2 (Figura 5.23) e o aparecimento de seis bandas situadas em torno de 314 nm, 323 nm, 333 nm, 344 nm, 356 nm, 370 nm e uma inflexão em torno de 390 nm. Estas bandas estão associadas à presença do clorofórmio.

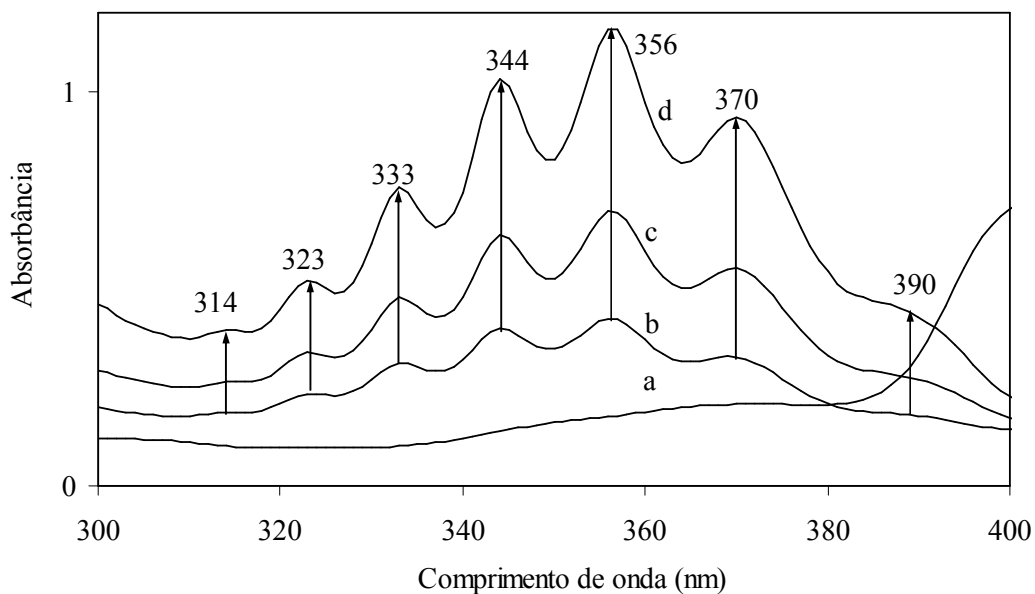


Fig. 5.23. Análise de sensibilidade de uma solução 5 μM de H_2TPP exposta ao borbulhamento de NO_2 : a) referência, b) 0,18 mmol, c) 0,31 mmol, d) 0,54 mmol.

Os resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Friederman [2005], quando da oxidação a +1,7 V da porfirina, ou seja, a espécie com a banda Soret em 439 nm aumentou a intensidade e o perfil das bandas Q foi alterado da mesma maneira, ou seja, as quatro bandas Q desapareceram, surgiu uma inflexão em 603 nm e uma nova banda Q em 655, conforme relatado anteriormente. Visualmente, a solução de H_2TPP , passou de uma solução de cor rosa a um verde claro intenso. O aumento da intensidade das bandas entre 300 nm e 400 nm é mostrado na Figura 5.24. A linearidade não se observa para todos os comprimentos de onda, mas é claramente visível entre 0,18 mmol até 0,54 mmol. O fato de haver sensibilidade crescente, provavelmente indica que há um excesso de sítios ainda por reagir com o gás que está sendo borbulhado, contrário ao que ocorreu com a banda Soret e as bandas Q que são indicativas da presença do H_2TPP .

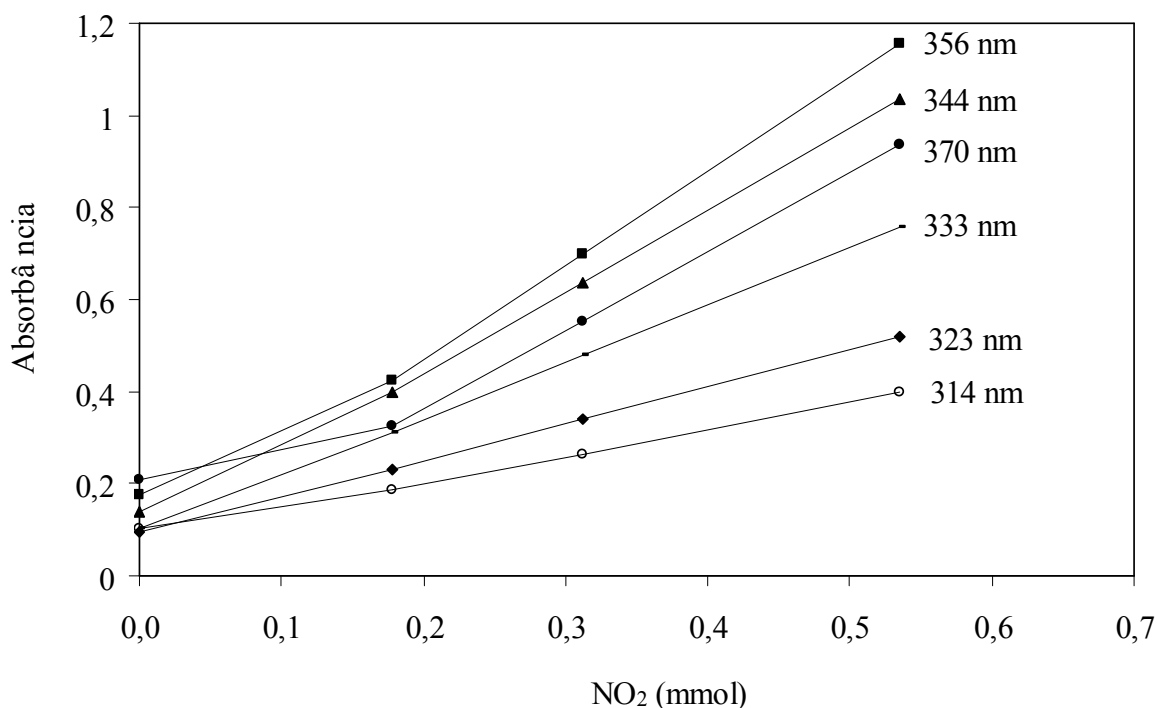


Fig. 5.24. Aumento da intensidade de absorbância com o aumento da quantidade de gás borbulhada.

5.3.2 Sensor UV-vis por borbulhamento de gás NO₂ na solução de CoTPP

A Figura 5.25 mostra o experimento de borbulhamento de NO₂ em uma solução de CoTPP na concentração 5 μ M evidenciando que este derivado porfirínico também possui sensibilidade a este gás. A banda Soret centrada em 414 nm sofreu um deslocamento para cerca de 439 nm quando foram feitos sucessivos borbulhamentos de 0,09 mmol de NO₂. Também não é possível afirmar que houve uma sensibilidade crescente desta nova banda Soret com essa exposição sucessiva, uma vez que o valor desta banda não sofreu novos deslocamentos significativos (< 1 nm). O valor de absorbância para as exposições flutuou entre 0,546 e 0,586. Podemos deduzir, do fato de estarmos trabalhando com o NO₂ em alta concentração (cerca de 7000 ppm) e com o CoTPP bastante diluído que todos os sítios reagiram durante o primeiro borbulhamento. A banda Q situada em torno de 519 nm desapareceu, enquanto que uma nova banda Q, situada em torno de 654 nm, surgiu.

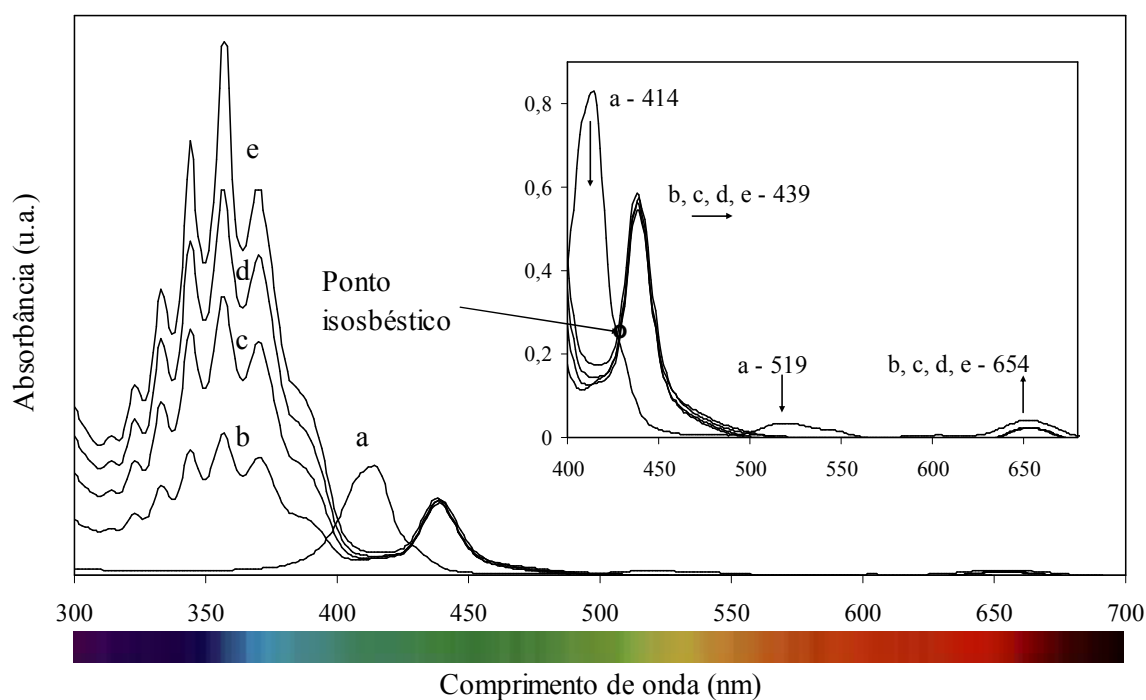


Fig. 5.25. Análise de sensibilidade de uma solução 5 μM de CoTPP exposta a borbulhamento de NO_2 : a) referência; b) 0,09 mmol c) 0,18 mmol; d) 0,27 mmol; e) 0,36 mmol.

A tabela 5.4 mostra um resumo dos resultados da exposição da solução de 5 μM de CoTPP ao gás NO_2 . Como o CoTPP já possui simetria D_{4h} devido ao cobalto coordenado ao centro ele apresenta apenas duas bandas Q, uma banda em torno de 519 nm e uma banda não resolvida (inflexão) em 547 nm. Após a exposição ao gás NO_2 a simetria alterou-se novamente sendo que houve um desaparecimento dessas bandas Q existentes e o surgimento de outra centrada em torno de 654 nm.

Tabela 5.4. Bandas do espectro eletrônico de uma solução 5 μM de CoTPP antes e após exposição ao gás NO_2 .

Exposição ao NO_2	Banda Soret	Banda Q(0,0)	Banda Q(0,1)	Banda Q(1,0)	Banda Q(1,1)
Antes	414	519	547	-	-
Após	439	-	-	-	654
$\Delta\lambda(\text{nm})/\Delta E(\text{eV})$	25/-0,17				

A Figura 5.26 mostra o esquema de transição destes estados eletrônicos e sua alteração para um novo estado de simetria.

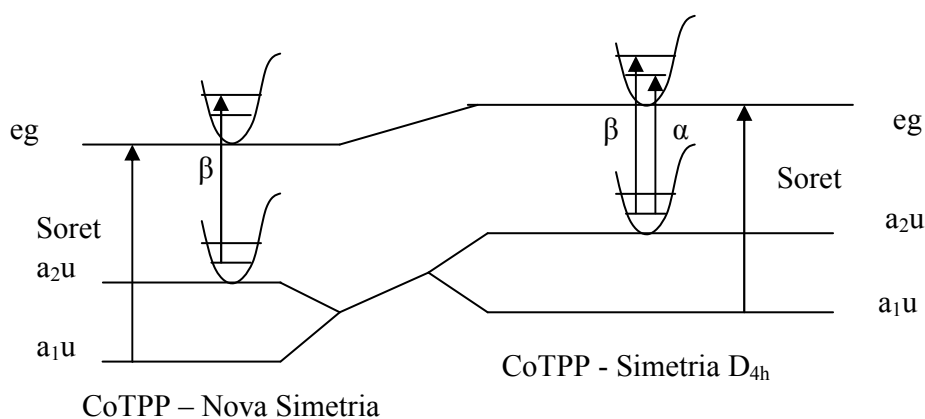


Fig. 5.26. Alteração na transição eletrônica da porfirina metalada com cobalto (CoTPP) que teve sua simetria D_{4h} novamente alterada após exposição ao gás NO_2

Na faixa entre 300 nm e 400 nm também ficou evidente a sensibilidade da solução às exposições sucessivas ao gás NO_2 (Figura 5.27) e novamente o aparecimento das seis bandas situadas em torno de 314 nm, 333 nm, 344 nm, 356 nm, 370 nm e uma inflexão em torno de 390 nm. Estas bandas, conforme já comentado anteriormente, estão associadas à presença do clorofórmio.

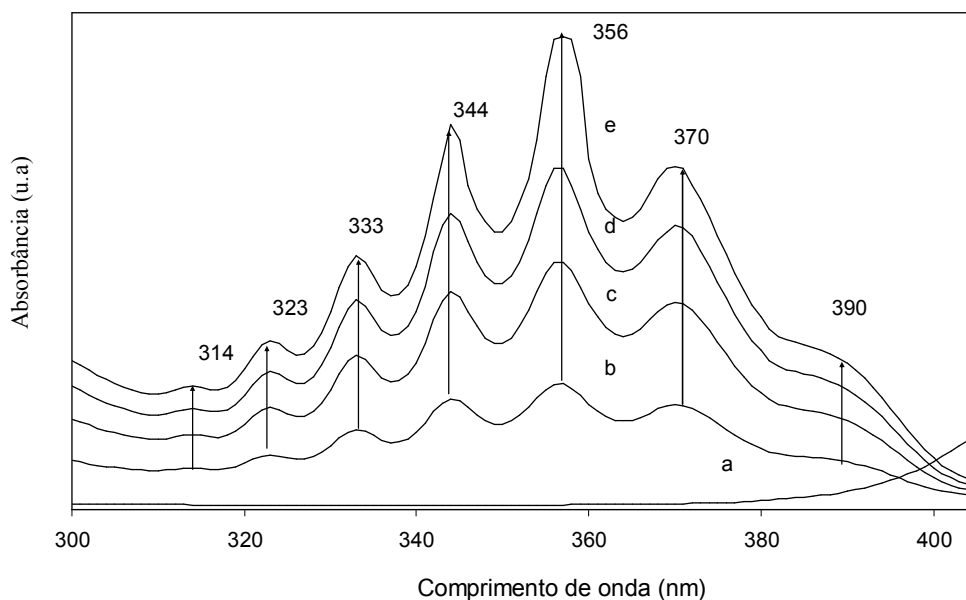


Fig. 5.27. Análise da sensibilidade de uma solução 5 μM de CoTPP exposta ao borbulhamento de NO_2 : a) referência, b) 0,09 mmol, c) 0,18 mmol, d) 0,27 mmol e e) 0,36 mmol.

A Figura 5.28 mostra a avaliação da sensibilidade de cada uma destas bandas observando-se que existe uma linearidade entre o volume e a absorbância. Isto indica, conforme visto anteriormente a presença de sítios ainda por reagir com o gás que está sendo borbulhado. O mesmo que ocorreu anteriormente com a banda Soret e bandas Q que são indicativas da presença do CoTPP.

Richardson e colaboradores [2005] estudando o derivado porfirínico EHO após a sua exposição ao gás NO_2 verificaram que a adição de NO_2 causa uma mudança de estado, por exemplo do estado A para o estado B. A banda Soret neste caso indica as populações relativas de cada estado, respectivamente, devido ao que ele chama de ponto isosbético que mostra um valor de absorção constante entre o pico inicial e o pico final.

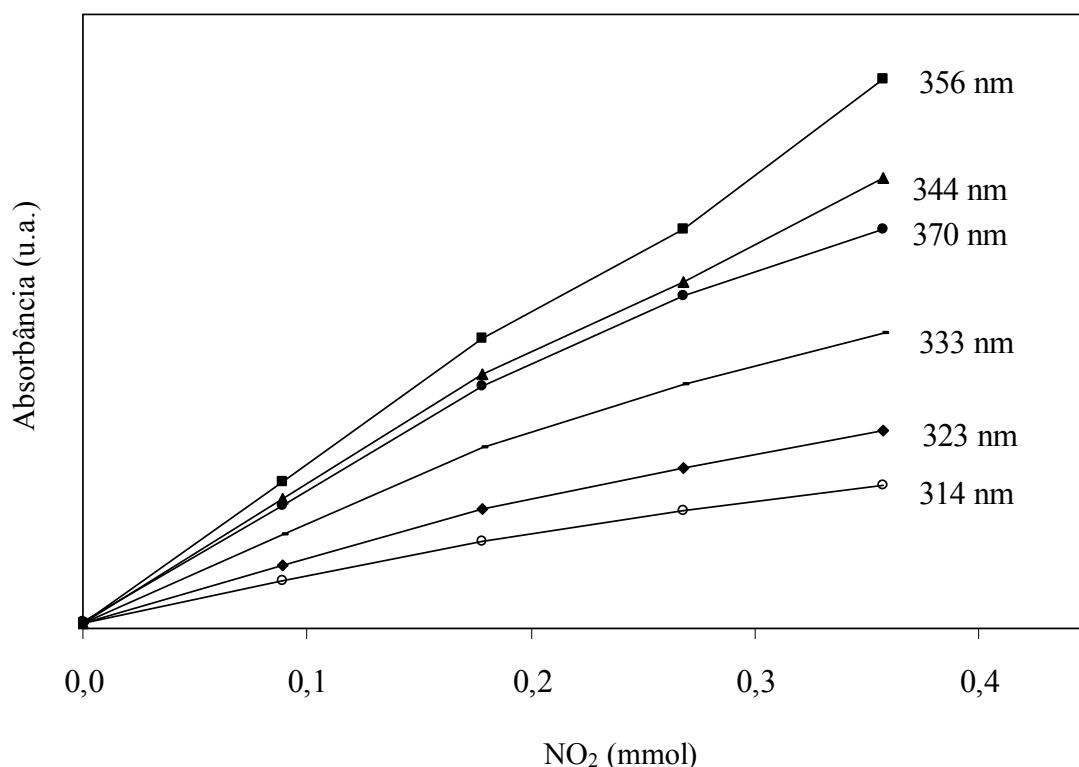


Fig. 5.28. Aumento da intensidade de absorbância com o aumento da da quantidade de gás borbulhado.

Em nosso caso, como trabalhamos com o gás em seu estado de saturação não foi possível ver o decréscimo do pico da banda Soret (H_2TPP : 417 nm, CoTPP : 414 nm) com o conseqüente aumento da nova banda Soret (H_2TPP : 439 nm, CoTPP : 439 nm),

mas é possível identificar este ponto isobéptico como o ponto de cruzamento entre espectros antes e após a exposição ao gás.

Está claro que para a solução de CoTPP o cobalto coordenado ao centro da molécula porfirínica causou alterações significativas no espectro resultando na redução de absorção da banda Soret e das bandas Q. Os espectros mostram que este material pode não ser totalmente puro uma vez que a literatura fala na ocorrência de apenas duas bandas Q. Isto talvez explique a semelhança observada nos resultados de exposição das duas soluções ao NO_2 .

5.3.3 Sensor UV-vis através de filme depositado via LS e exposição ao gás NO_2 em tubo de ensaio

Após a deposição do H_2TPP sobre a lâmina de quartzo (LS) a banda Soret e as bandas Q foram estudadas seguindo-se sua variação pela exposição dos filmes ao gás NO_2 . A amostra do filme LS foi exposta ao gás saturado de NO_2 num tubo de teste durante 4 s, 8 s, 12 s e 16 s, intercaladas com o transporte da amostra até o equipamento de UV-vis e sua análise. O pico de absorção da banda Soret do filme formado apresentou um deslocamento batocrômico em comparação com o mesmo pico na solução (417 nm para 434 nm) (Figura 5.29).

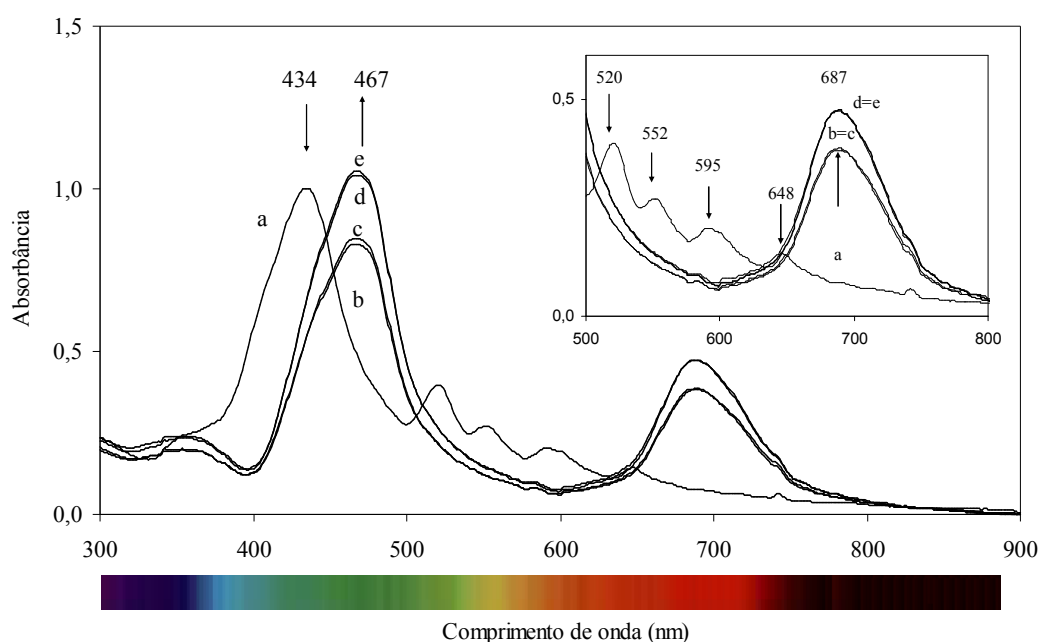


Fig. 5.29. Espectro UV-vis de duas camadas de um filme LS de H₂TPP sobre substrato de quartzo: a) filme não exposto, b) 4 s, c) 8, d) 12 s e e) 16 s.

Após a exposição das duas camadas do filme LS de H₂TPP na concentração de 30 μ M e pressão de 18 mN.m⁻¹ houve um deslocamento batocrômico de cerca de 33 nm do pico da banda Soret (434 nm para 467 nm) quando comparamos com o mesmo filme ainda não exposto. Todos os dois deslocamentos batocrômicos (solução \rightarrow filme não exposto \rightarrow filme exposto) podem ser atribuídos ao estado de agregação das macromoléculas no filme. Estes resultados são parcialmente endossados pelo trabalho de Tonezzer e colaboradores [2007], estudando filmes de H₂TPP e de CoTPP produzidos por SC e vacuum evaporated techniques (VET). Estes sistemas foram estudados em diferentes atmosferas (metanol, etanol e propanol) e os efeitos na absorbância óptica foram analisados [Tonezzer e colaboradores 2007].

A banda Soret é mais larga no filme (~122 nm) do que na solução (~61 nm) o que segundo Richardson e colaboradores [2005], pode ser atribuído ao efeito do campo cristalino para macromoléculas porfirínicas relativamente próximas na montagem do filme fino. A tendência de aumento da banda Soret com a exposição ao gás está mostrado na Figura 5.30. Não podemos afirmar que houve um crescimento da banda Q, proporcional ao volume do gás uma vez os picos para as exposições de 4 s e 8 s estão praticamente coincidentes e as exposições de 12 s e 16 s também, mas como resultado final houve um aumento desta nova banda.

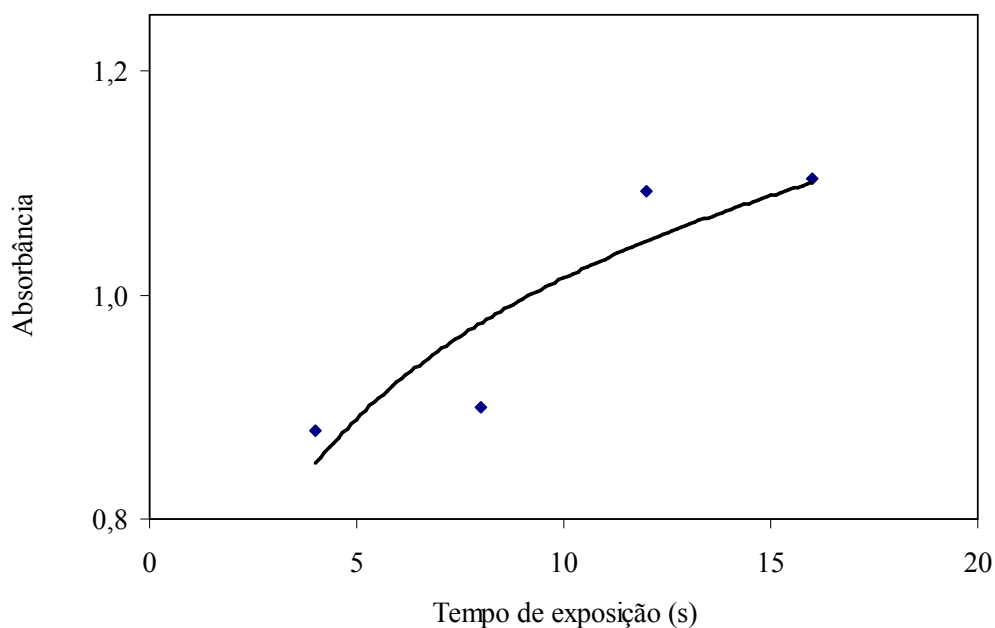


Fig. 5.30. Evolução do pico 467 nm (banda Soret) do filme de H₂TPP obtido via LS. A tabela 5.5 mostra um resumo dos resultados da exposição desse filme de H₂TPP ao gás NO₂. Como o H₂TPP possui simetria D_{2h} ele apresenta as quatro bandas Q características desta simetria (521 nm, 552 nm, 595 nm e 648 nm).

Tabela 5.5. Bandas do espectro eletrônico de um filme LS de H₂TPP antes e após exposição ao gás NO₂.

Exposição ao NO ₂	Banda Soret	Banda Q(0,0)	Banda Q(0,1)	Banda Q(1,0)	Banda Q(1,1)
Antes	434	520	552	595	648
Após	467	-	-	-	687
$\Delta\lambda(\text{nm})/\Delta E(\text{eV})$	33/-0,20				

A Figura 5.31 mostra que as alterações das bandas Q indicam que as moléculas de NO₂ interagiram com os centros das macromoléculas alterando sua simetria (D_{2h}), produzindo uma simplificação destas bandas Q, neste caso resultando no desaparecimento das quatro bandas Q e no surgimento de uma nova banda (687 nm) associada a uma nova simetria.

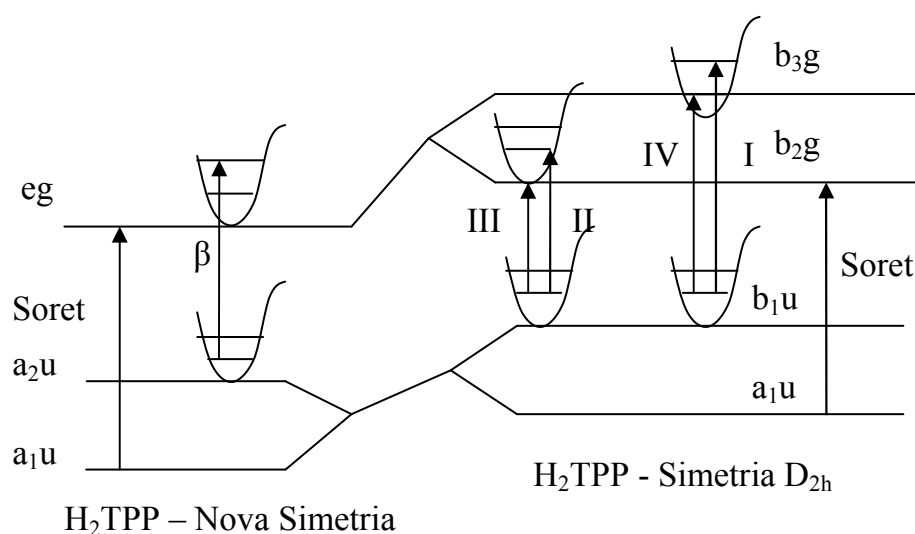


Fig. 5.31. Alteração na transição eletrônica de um filme LS de H_2TPP que teve sua simetria D_{2h} alterada após exposição ao gás NO_2 .

5.3.4 Sensor UV-vis dinâmico através de um filme depositado via LS e exposição ao gás NO_2 em pulsos e sob fluxo constante de N_2

Após a deposição via LS do H_2TPP sobre uma lâmina de quartzo a banda Soret e as bandas Q foram estudadas seguindo-se a sua variação pela exposição dos filmes ao gás NO_2 (Figura 5.32a). A amostra sob fluxo constante de $4,5 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 foi exposta ao gás saturado de NO_2 através de pulsos de $0,1 \text{ mmol}$ de gás NO_2 injetados e intercalados com o tempo necessário para a realização da análise UV-vis. O deslocamento observado não correspondeu ao observado na literatura por Richardson e colaboradores [2005] para derivados similares uma vez que o pico da banda Soret não se reduziu mantendo o mesmo comprimento de onda e nem houve o aparecimento de outro pico correspondente em um comprimento de onda maior. Isto talvez possa ser explicado pela baixa sensibilidade do H_2TPP , apesar da alta concentração (7000 ppm). Após a realização do experimento o filme LS foi colocado em uma estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 horas constatando-se que houve recuperação do pico da banda Soret que teve um deslocamento hipsocrômico voltando a 435 nm , porém com intensidade menor (Figura 5.32b).

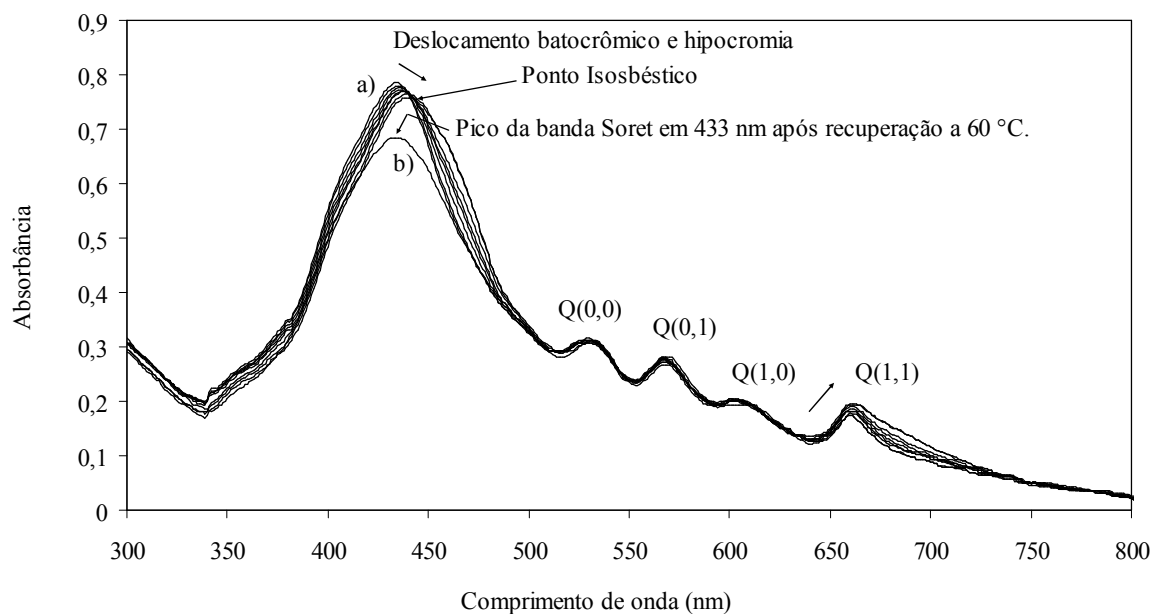


Fig. 5.32. Evolução das bandas Soret e bandas Q a) sob fluxo constante de N_2 e pulsos de 0,1 mmol de NO_2 e b) recuperação em forno, para um filme LS.

Interessante notar que Friedermann [2005] obteve resultados semelhantes aos de Richardson e colaboradores [2005] (Figura 3.13) ao utilizar um potencial de oxidação de +1,7 V para oxidar o H_2TPP . Os resultados de exposição do H_2TPP que obtivemos são similares aos de Friedermann [2005] para o H_2TPFP . Existe uma redução gradativa da banda Soret seguido de alterações significativas das bandas Q. Em nosso estudo podemos notar um ponto isobéptico em torno de 440 nm sugerindo-se que pode ter havido o surgimento de uma espécie oxidada, conforme explica Friedermann [2005]. No caso de Friedermann [2005], o ponto isobéptico estava situado em 414 nm para o H_2TPFP (Figura 3.18).

O pico de absorção da banda Soret apresentou um deslocamento batocrômico passando de 435 nm para 443 nm (Figura 5.33).

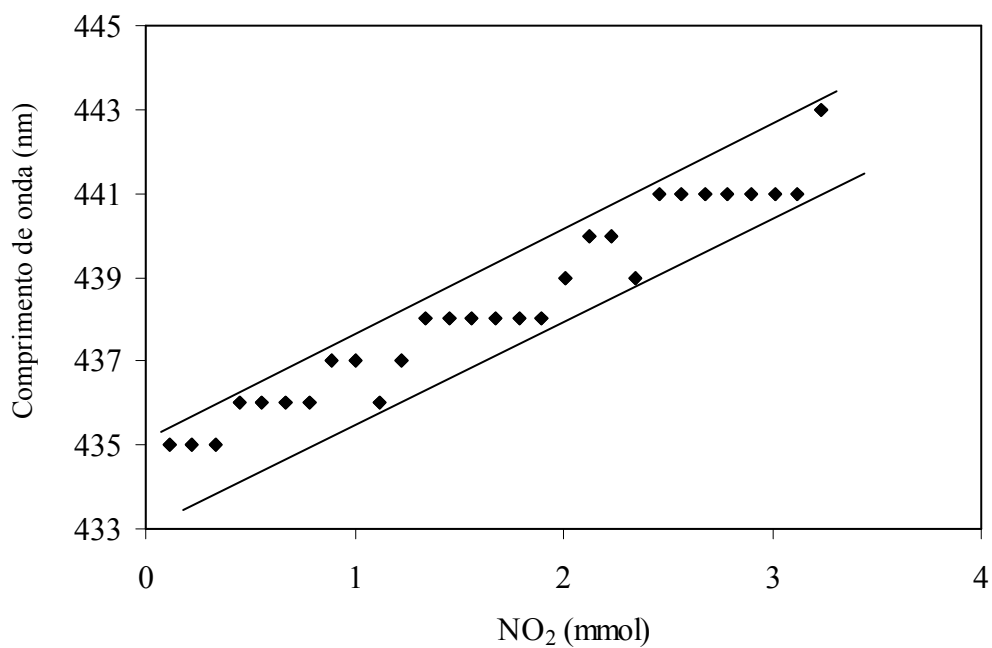


Fig. 5.33. Deslocamento batocrômico do pico da banda Soret.

O pico de absorção da banda Q(1,1) também teve um deslocamento batocrômico passando de 660 nm para 662 nm (Figura 5.34).

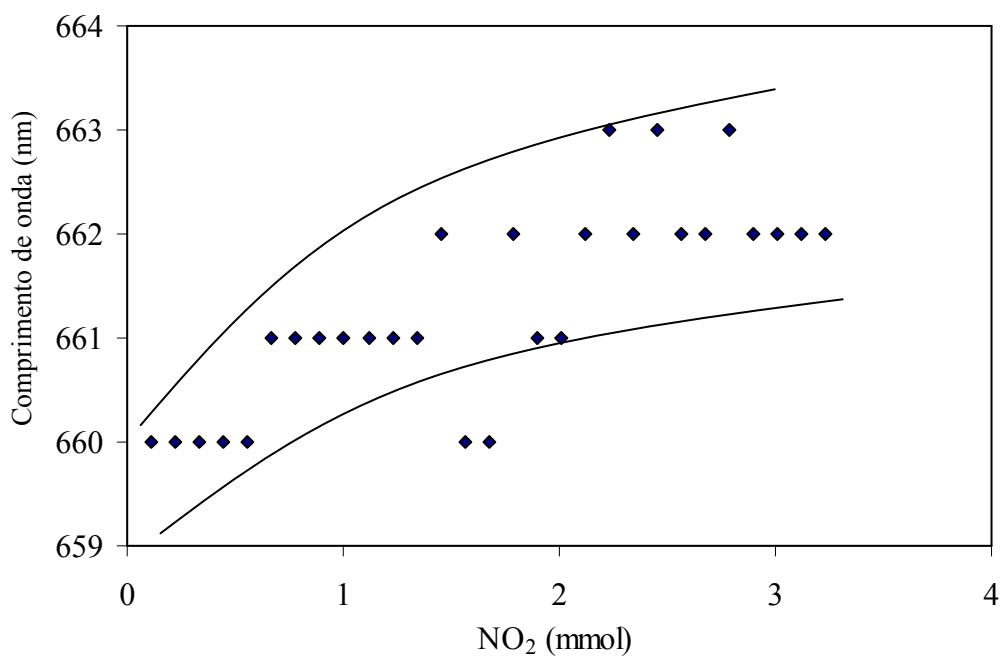


Fig. 5.34. Deslocamento batocrômico do pico da banda Q(1,1).

Durante a exposição houve uma diminuição da intensidade do pico da banda Soret (Figura 5.35) enquanto que o pico da banda Q(1,1) teve sua intensidade aumentada (Figura 5.36).

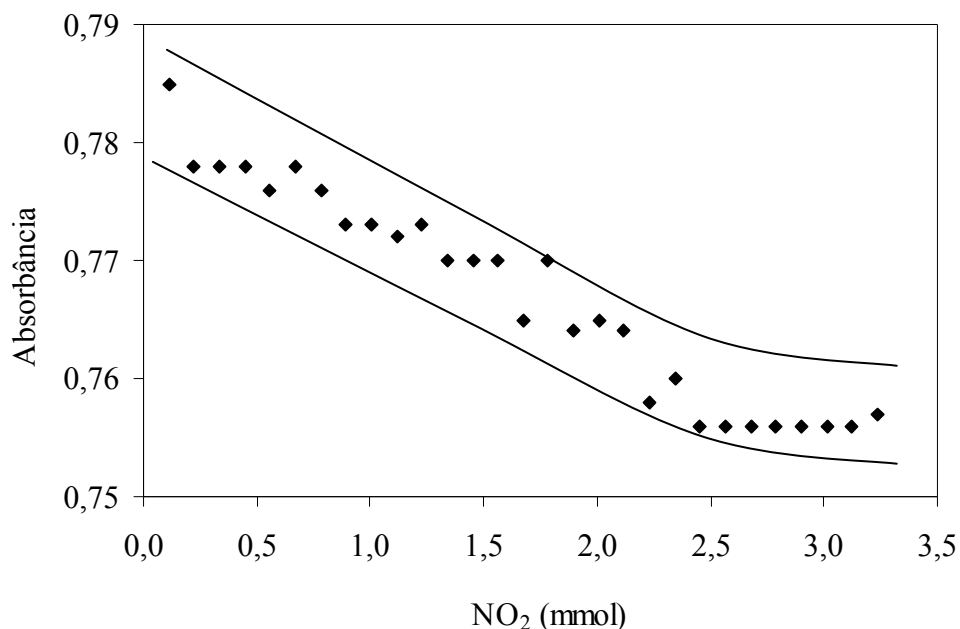


Fig. 5.35. Redução da intensidade de absorção do pico da banda Soret durante a exposição ao fluxo contínuo de N_2 e a pulsos de NO_2 .

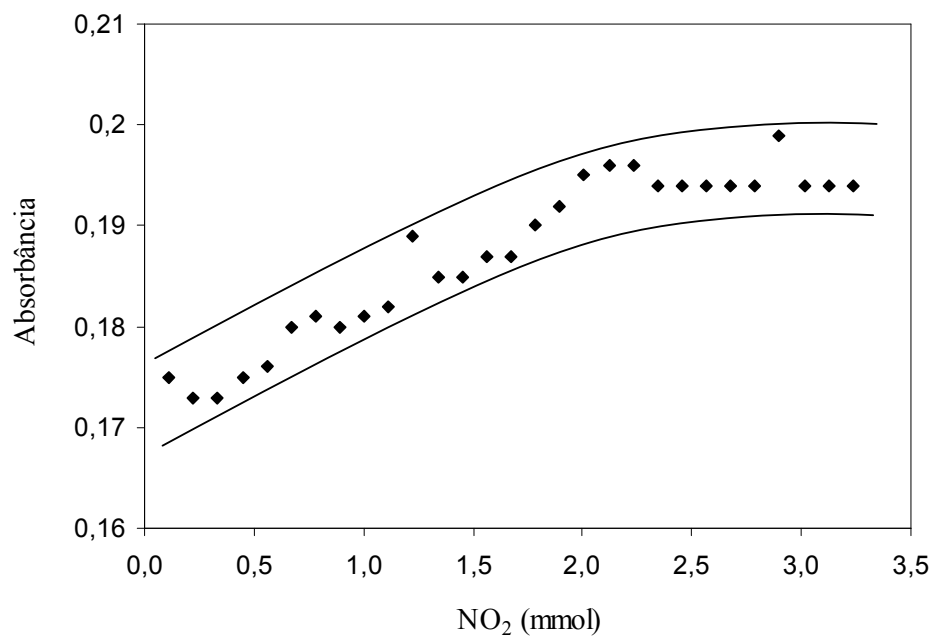


Fig. 5.36. Aumento da intensidade de absorção do pico da banda Q(1,1) durante a exposição ao fluxo contínuo de N_2 e a pulsos de NO_2 .

A área da banda Q(1,1) teve um aumento em comparação com soma das áreas das outras bandas (Q(0,0) Q(0,1) e Q(1,0)) que somadas tiveram uma pequena redução durante o experimento mas ainda ficando evidentes (Figura 5.37).

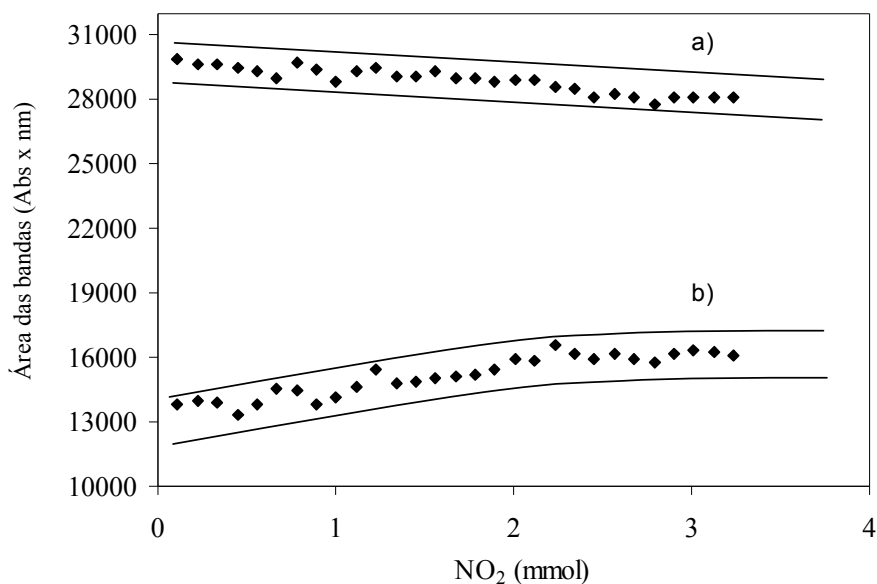


Fig. 5.37. Aumento da área do pico da banda Q(1,1) em comparação com a redução das áreas dos picos Q(0,0) Q(0,1) e Q(1,0) durante a exposição ao gás NO_2 .

Espera-se que filmes cujo estado de agregação seja alto, tenham uma menor interação do gás com as moléculas porfirínicas. Conforme Dunbar e colaboradores [2008] após cerca de 4 ciclos existe uma degradação do sensor, especialmente durante o primeiro ciclo e após a recuperação. Conforme resultados de AFM, tanto a exposição quanto a recuperação em forno parecem aumentar a agregação dos filmes, alterando-os morfológicamente [Dunbar e colaboradores 2008].

Um filme LB obtido no mesmo experimento foi exposto ao gás NO_2 em tubo de ensaio. Em contato íntimo do gás houve deslocamento batocrômico e hipercromia da banda Soret e da banda Q(1,1) após a exposição (Figura 5.38). Nesta exposição houve uma diminuição significativa das bandas Q(0,0) Q(0,1) e Q(1,0).

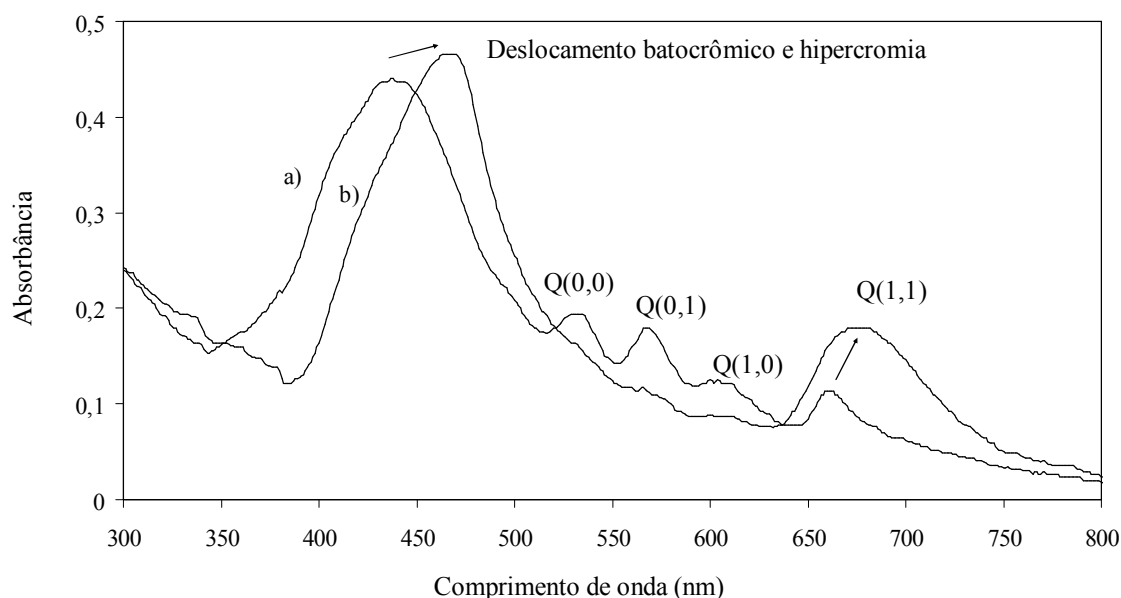


Fig. 5.38. Evolução das bandas Soret e bandas Q para um filme LB:
a) não exposto e b) exposto em tubo de ensaio.

Conforme Yavorski e Detlaf [1977], para que haja dispersão de Rayleigh da luz (efeito Tyndall), as dimensões das partículas devem ser da ordem de 0,1 a 0,2 do comprimento de onda que passa através do meio. Neste caso para o comprimento de análise referente ao pico da banda de Soret (435 nm), teríamos um tamanho de partícula que poderia variar de 43,5 nm a 87 nm. Imagens obtidas por STM (Scanning Tunneling Microscopy) em um recente estudo de alguns derivados porfirínicos mostrou que o domínio das fases do composto Co(II)TTBPP é da ordem de 10 nm a 50 nm [Buchner 2007]. Desse modo, o tamanho dos agregados é compatível com o tamanho necessário para que haja dispersão da luz. Isso talvez explique a redução da absorbância dos compostos estudados durante os experimentos, podendo tal redução estar associada a uma alteração estrutural dos agregados porfirínicos.

5.3.5 Sensor de adsorção de filmes de H₂TPP e CoTPP depositados via LB e exposição ao gás NO₂ sob fluxo constante

A Figura 5.38a mostra a resposta à exposição ao gás NO₂ na concentração de 7000 ppm de um sensor (QCM) obtido pelo recobrimento do mesmo com uma solução 30 μM depositado a 10 mN.m⁻¹. A exposição foi realizada sob fluxo constante de 0,2 L.min⁻¹. A

Figura 5.38b mostra o resultado de outro sensor recoberto com filme de CoTPP na mesma concentração e depositado a 14 mN.m^{-1} . O sensor com filme de H_2TPP apresentou respostas t_{50} e t_{90} de 100 s e de 180 s, respectivamente, enquanto que o sensor com filme de CoTPP apresentou respostas t_{50} e t_{90} de 180 s e de 360 s, respectivamente. A menor sensibilidade do sensor com filme CoTPP pode estar associada à presença do cobalto coordenado ao centro da molécula porfirínica causando um impedimento estérico para esta ligação e dificultando a ligação do NO_2 ao centro desta.

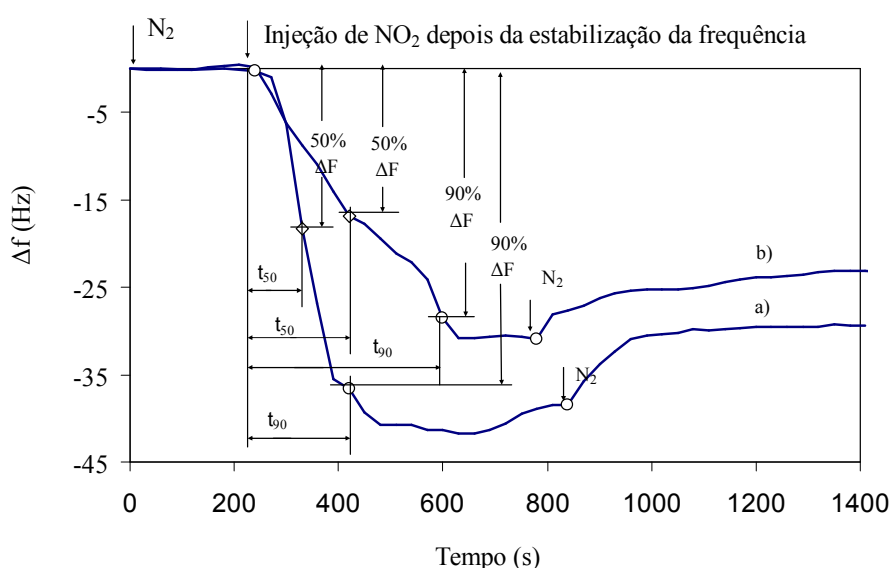


Fig. 5.38. Resposta à exposição de dois sensores: a) com filme de H_2TPP e b) com filme de CoTPP ao gás NO_2 na concentração 7000 ppm.

Aplicando-se a Equação 4.6 nos resultados da variação da frequência, verificamos que o sensor com filme de H_2TPP adsorveu cerca de 28,6 ng de gás NO_2 após 600 s de exposição ao fluxo (Figura 5.39a), com uma oscilação superior de cerca de 3.2 Hz que corresponde a cerca de 2.2 ng. Após o início da dessorção houve uma estabilização após cerca de 600 s com uma recuperação percentual de 22,6 % que correspondeu a cerca de 6,3 ng.

O sensor com filme de CoTPP adsorveu cerca de 21,0 ng de gás NO_2 após 540 s de exposição ao fluxo (Figura 5.39b), não apresentando oscilação superior. Após o início

da dessorção houve uma estabilização após cerca de 600 s com uma recuperação percentual de 24,8 % que correspondeu a cerca de 5,3 ng.

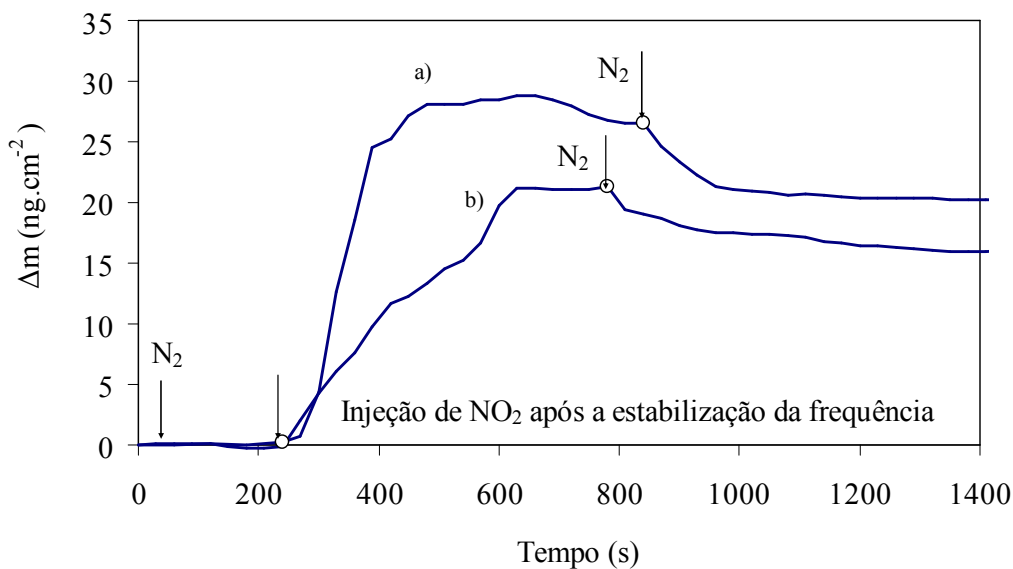


Fig. 5.39. Massa de NO_2 adsorvida: a) QCM com filme de H_2TPP e
a) QCM com filme de CoTPP .

Quando comparamos dois sensores recobertos com filmes de H_2TPP com diferentes tempos de exposição ao gás NO_2 notamos que os dois tempos t_{50} foram praticamente os mesmos (100 s) e que os tempos t_{90} foram de 180 s e 135 s, respectivamente. Os sensores experimentaram diferentes graus de recuperação, que é definida como o tempo necessário para que se atinja a máxima frequência após o início da injeção de N_2 . O sensor que foi menos exposto (600 s) teve uma variação na frequência de 12,5 Hz (8,6 ng) e aquele que foi mais exposto teve uma variação de 7,8 Hz (5,3 ng) o que corresponde a cerca de 30% e 18% de recuperação relativa, respectivamente (Figura 5.40a e Figura 5.40b).

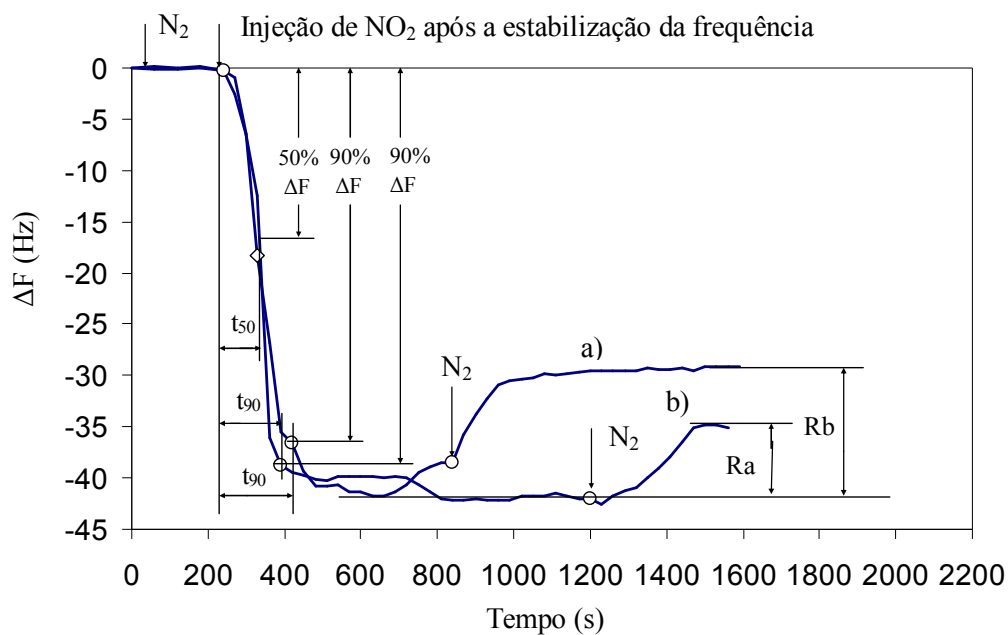


Fig. 5.40. Tempo de resposta ao NO_2 na concentração de 7000 ppm, de dois sensores com filmes de H_2TPP e diferentes tempos de exposição: a) 600 s e b) 960 s.

A Figura 5.41 mostra o gráfico de adsorção correspondente, calculado pela Equação 4.6.

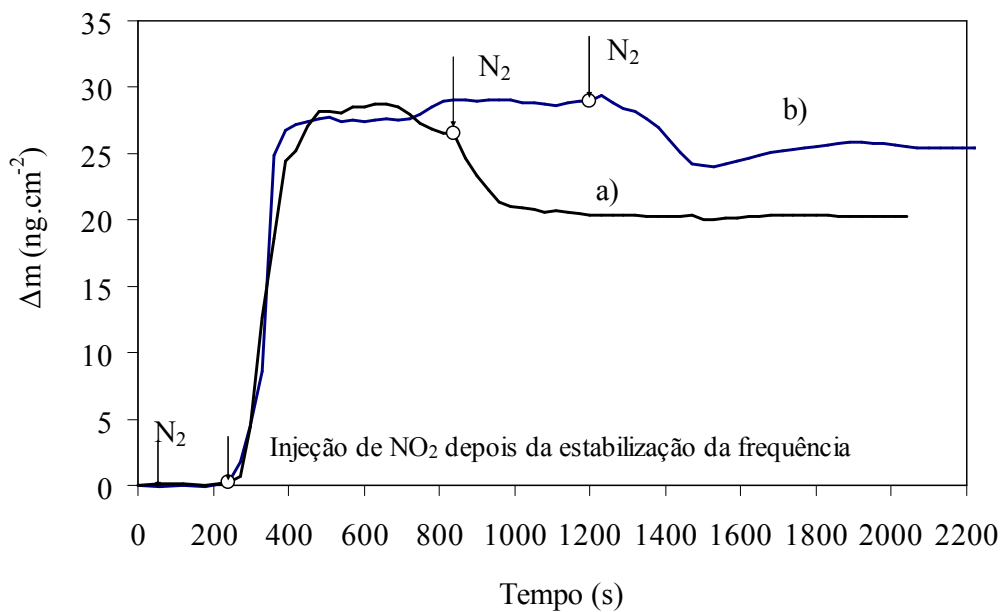


Fig. 5.41. Massa de NO_2 adsorvida para tempos de exposição: a) 600 s e b) 960 s.

5.3.6 Sensor de adsorção de filme CoTPP depositado via LB e exposição ao gás NO_2 sob fluxo constante

A Figura 5.42 mostra a resposta à exposição ao gás NO_2 na concentração de 700 ppm de um sensor (QCM) com um filme de CoTPP na concentração de $30 \mu\text{M}$, depositado a $5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. A exposição foi realizada sob fluxo constante de $0,2 \text{ l}/\text{min}$. O sensor mostrou uma resposta inicial rápida, sendo a resposta t_{50} de 60 s e a resposta t_{90} de 120 s. Foram realizados três ciclos adsorção/dessorção com intervalos de 10 min entre um e outro. A média de t_{50} para os três ciclos foi de 60 s e de t_{90} foi de 120 s. A repetição mostrou que a variação da frequência foi praticamente a mesma nos três ciclos indicando que houve uma clara recuperação induzida pelo gás N_2 .

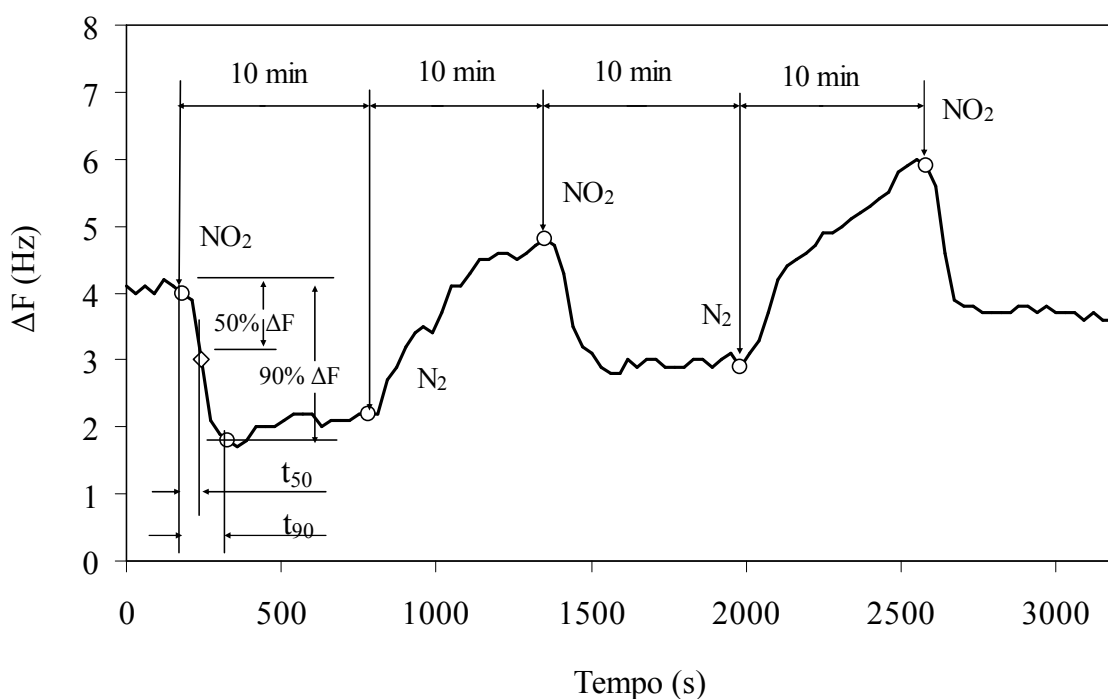


Fig. 5.42. Tempo de resposta à exposição de um sensor com filme de CoTPP em três ciclos de exposição/recuperação com duração de 20 minutos cada.

A adsorção média ocorrida nos três ciclos de exposição foi de $1,4 \text{ ng} \pm 0,2 \text{ ng}$ de gás NO_2 sob um fluxo constante de $0,2 \text{ l}/\text{min}$ (Figura 5.43). Após cada ciclo houve uma dessorção pelo N_2 superior à adsorção de NO_2 ocorrida. Isso indica uma tendência dessortiva do filme depositado. Como o valor da pressão de deposição foi baixo, cerca de $5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, isso talvez explique essa tendência de adsorção/dessorção ocorrida que

pode estar associada à espessura da camada obtida e à sua capacidade de adsorção/dessorção.

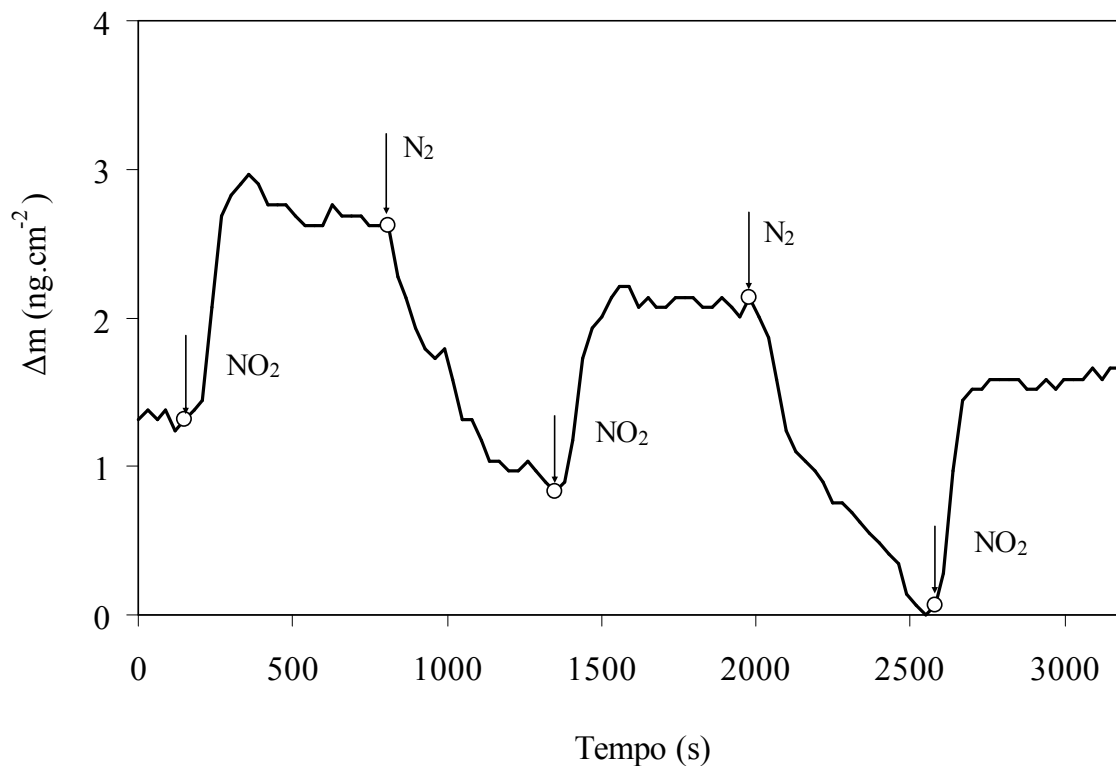


Figura 5.43. Massa de NO_2 adsorvida em sensor com filme de CoTPP em três ciclos de adsorção/dessorção.

5.3.7 Sensor de adsorção de filme H_2TPP depositado via LB e exposição ao gás NO_2 sob fluxo constante

A Figura 5.44 mostra a resposta à exposição ao gás NO_2 na concentração de 700 ppm de um QCM com um filme de H_2TPP na concentração de $30 \mu\text{M}$, depositado a 15 mN.m^{-1} . O sensor mostrou respostas t_{50} de 60 s e t_{90} de 390 s. Foram realizados três ciclos adsorção/dessorção com intervalos de 10 min entre um e outro. A média de t_{50} para os três ciclos foi de 103 s e de t_{90} foi de 390 s.

A adsorção média ocorrida nos três ciclos de exposição foi de $14,7 \text{ ng} \pm 0,2 \text{ ng}$ de gás NO_2 sob um fluxo constante de $0,2 \text{ l/min}$ (Figura 5.44). Após cada ciclo houve uma dessorção pelo N_2 inferior à adsorção de NO_2 ocorrida. Isso indica uma tendência de

saturação. De maneira contrária ao experimento anterior, como o valor da pressão de deposição foi maior isto talvez explique os valores maiores para a adsorção.

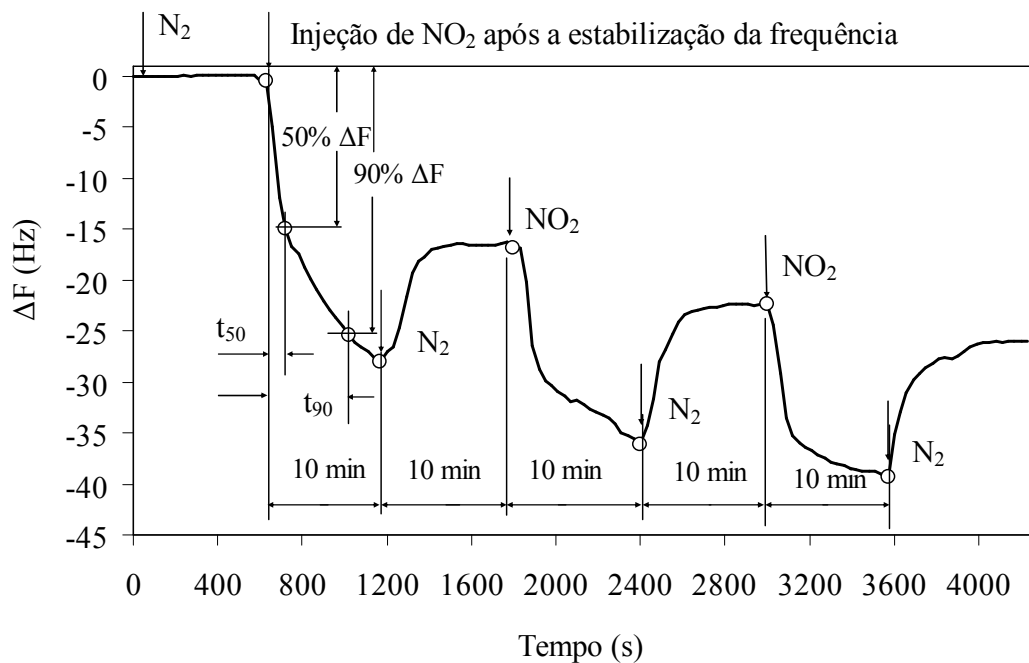


Fig. 5.44. Tempo de resposta à exposição de um sensor com filme de H2TPP em três ciclos de exposição/recuperação, com duração de 20 minutos cada.

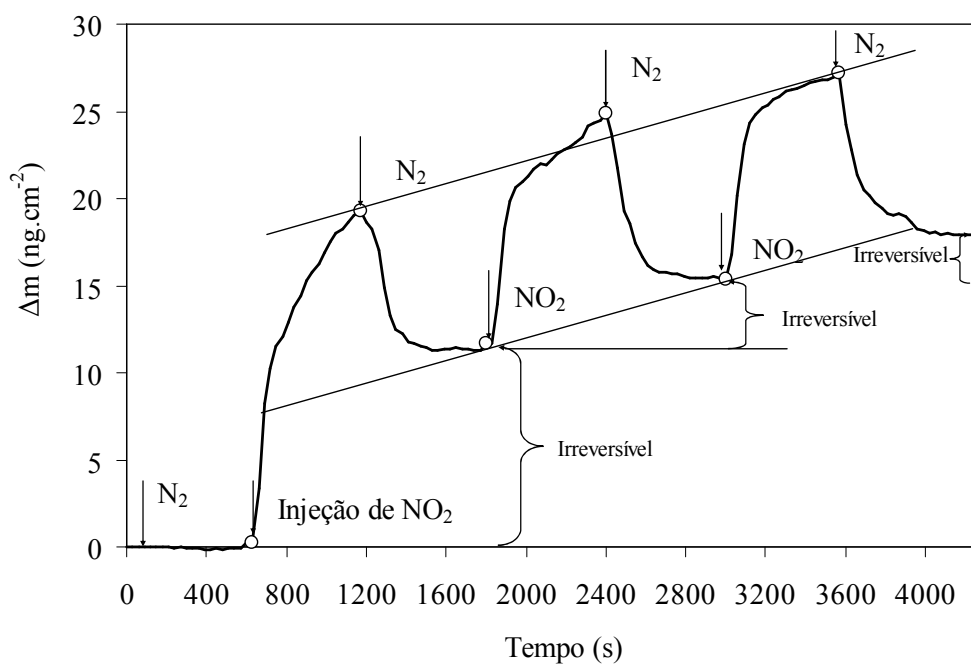


Figura 5.45. Massa de NO_2 adsorvida em um sensor com filme de H2TPP em três ciclos de adsorção/dessorção.

5.3.8 Correlação entre a adsorção de NO₂ e a absorbância da banda Soret

Um sensor obtido através da deposição de um filme de CoTPP na concentração de 30 μM depositado a $14 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ foi exposto a um fluxo constante de $0,2 \text{ l}/\text{min}$ do gás NO₂ na concentração de 7000 ppm. A Figura 5.46 mostra a evolução da adsorção acompanhada da variação da absorbância avaliada para o comprimento de onda da banda Soret (431 nm). Depois da estabilização da frequência ($t > 30 \text{ min}$), o gás NO₂ foi aberto e foram realizados ciclos aleatórios de adsorção/dessorção. Ocorreram flutuações máximas de cerca de $15 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ havendo uma tendência de saturação do sensor. Essa tendência foi acompanhada da variação na intensidade do pico da banda Soret com uma diminuição gradativa durante o experimento. Conforme comentários anteriores a formação de agregados a um nível morfológico da ordem 10 nm a 15 nm aumentando a dispersão seria uma explicação razoável para a redução da absorbância. Tais alterações podem também estar associadas ao dobramento em sela dos anéis porfirínicos reduzindo o estado energético final.

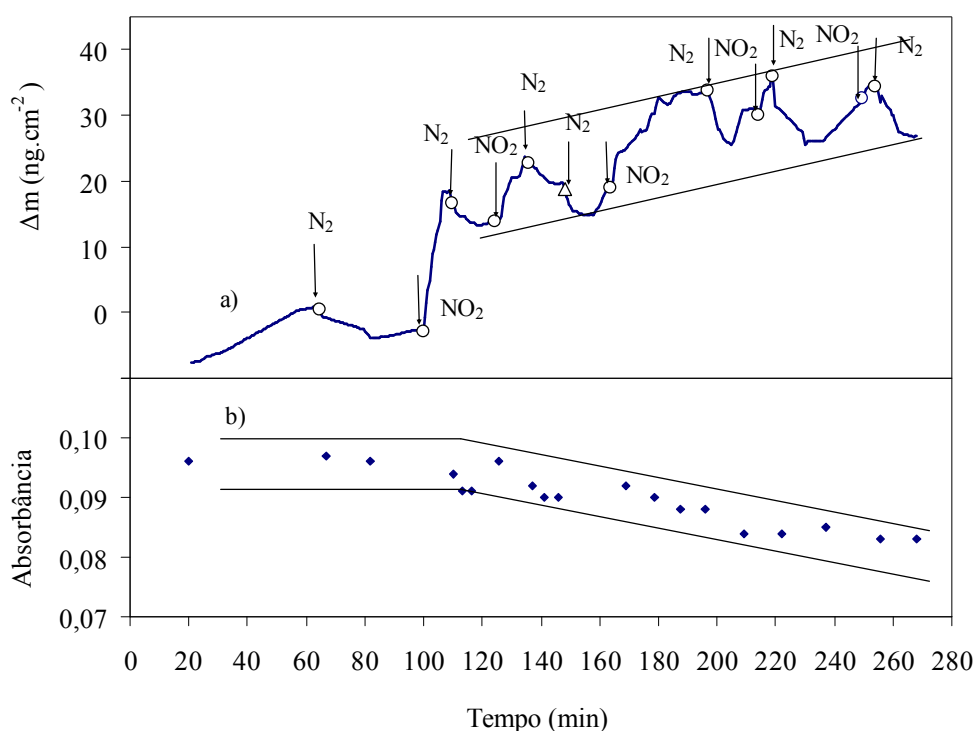


Figura 5.46. a) Variação da massa de NO₂ adsorvida em filme de CoTPP em ciclos aleatórios de adsorção/dessorção em exposições ao gás NO₂ acompanhada da b) variação da absorbância durante o experimento.

6. Conclusões

Os ciclos de compressão/expansão e as isotermas obtidas indicaram a possibilidade de controle da área por molécula para os derivados porfirínicos H₂TPP e CoTPP controlando-se a concentração inicial e o pH da subfase.

Os valores de área por molécula obtidos nos experimentos sugerem que é possível a formação de filmes na conformação horizontal (300 Å² até 160 Å²) ou em uma conformação inclinada (156 Å² até 70 Å²). Os valores estão de acordo com os encontrados na literatura para derivados porfirínicos [Boguta e colaboradores 2004, Li e colaboradores 2005].

Observou-se o aumento da área por molécula para o pH = 8 e para o pH = 5 com um aumento maior da influência do pH = 5, evidenciando o efeito do proton (H⁺) nos macrociclos.

O aumento do número de moléculas espalhadas tende a aumentar a pressão final de deposição e a reduzir área por molécula. O tempo de espalhamento das moléculas também afeta o estado de agregação molecular do filme na interface ar/água, sendo que para reduzir a agregação deve-se aumentar o tempo de espalhamento. A recompressão da barreira tende a aumentar a agregação molecular confirmando, de acordo com Hann 1990, que as forças dominantes são as de empacotamento molecular.

A janela de processo definida para a deposição dos derivados porfirínicos H₂TPP e CoTPP, após a otimização dos parâmetros foi o pH = 5 para a subfase, e a concentração de 30 µM para as soluções, diluídas na razão 6:4 v/v em n-hexano:clorofórmio.

O dicroísmo de absorção na região UV-vis foi utilizado para estudar os filmes formados apresentando variações consideráveis evidenciando a anisotropia óptica destes filmes. Foi possível avaliar que os filmes formados apresentam-se inclinados em relação à normal ao substrato. Os ângulos medidos foram de 36° ± 5° para os filmes LS e de 51° ± 5° para os filmes LB. Os resultados sugerem que a técnicas de deposição influenciam

decisivamente na estrutura dos sensores. Os valores estão de acordo com a bibliografia encontrada [Liu e colaboradores 1999, Liu e colaboradores 2003].

Os resultados UV-vis mostraram que existe um deslocamento batocrômico comparando-se as soluções com os filmes depositados indicando a formação de agregados. Estudos de espectroscopia Raman mostraram que os filmes formados conservam sua conformação molecular original monomérica [Gao e colaboradores 2004, Zhou e colaboradores 2009].

Observou-se que é possível utilizar-se a espectroscopia na região UV-vis dos filmes formados para a detecção do gás NO_2 em concentrações da ordem de 7000 ppm havendo deslocamento batocrômico, diminuição da absorbância e saturação do sensor. Os sensores mostraram-se reversíveis através do aquecimento em forno a 50 °C, ocorrendo um deslocamento hipsocrômico com redução da absorbância causada por maior agregação molecular conforme Dunbar e colaboradores [2008].

Foi possível a deposição de H_2TPP e CoTPP em QCM's e a utilização dos sensores para a avaliação da massa adsorvida pelo filmes moleculares formados e a comparação simultânea da massa adsorvida com a variação da absorbância da banda Soret.

A comparação entre os sensores mostrou que o metal coordenado ao centro da molécula de CoTPP tem influência significativa nos tempos t_{50} e t_{90} para uma única exposição dos sensores ao gás NO_2 na concentração de 7000 ppm. Os tempos t_{50} medidos para o CoTPP foram cerca de 80% maior do que o tempo t_{50} do H_2TPP e cerca de 100% maior para o tempo t_{90} .

Em um fluxo de NO_2 numa taxa de $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e na concentração de 700 ppm houve recuperação através do fluxo de N_2 numa taxa de $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, evidenciando que é possível a repetibilidade do processo de adsorção/dessorção. Para estes sensores a pressão final de deposição mostrou-se um fator decisivo quanto às características de adsorção ou dessorção dos gráficos obtidos.

7. Contribuições para a literatura

7.1 Artigo publicado na Revista Journal of Nanoscience and Nanotechnology



Copyright © 2008 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

Journal of
Nanoscience and Nanotechnology
Vol. 8, 1-4, 2008

Influence of Subphase Parameters on the Nanostructures of 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-Porphine Films at Air-Water Interface

N. Faria de Sales and H. S. Mansur*

Department of Metallurgical and Materials Engineering of Federal University of Minas Gerais,
Rua Espirito Santo, 35/316-Centro. Belo Horizonte/MG, 30.160-030, Brazil

In this work, we have evaluated the influence of concentration of 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine solutions on π -A isotherms, varying the pH of subphase. The obtained π -A isotherms indicated the existence of different aggregation states and the dependence of area/molecule with the pH was established. There is an increase in the area/molecule for both pH = 5 and pH = 8 in low concentrations with a marked increase for the acid pH. Such trend has given such clearly evidence that proton (H⁺) effect in the chromophore macrocycle is potentially indicated for the pH-sensitive gas sensors.

Keywords: Langmuir-Blodgett Method, Nanostructured Sensors, Chromophore Molecules.

1. INTRODUCTION

Porphyrin is a macrocyclic substance whose highly colored derivatives are almost ubiquitous in nature.¹ All porphyrins have the same core structure known as porphin, that is the porphyrin nucleus.¹ The simplest porphyrins to have been investigated are the tetraphenylporphyrins (TPPf). Isotherms with extrapolated areas of only 13–17 Å² per molecule contrast with expected value of 160 Å² per molecule if the molecules lay flat on the surface and with the expected value of 70 Å² per molecule for a vertical array of molecules.¹ Hence, even the relatively simple example deviates from the normal requirement of having well-defined head and tail groups and this is reflected in their monolayer properties.¹ The material must therefore form multilayer stacks in which the structure and stability of the film (collapse 40 mN/m) is governed mainly by molecular packing rather than by hydrophilic/hydrophobic interactions.¹ For macrocyclic molecules, such as porphyrins, organized supramolecular structures are formed in monolayers, like in Langmuir monolayer and self-assembled monolayer, in which the macrocycles arrange parallel due to the organization of the rings. The model proposed, called as playing-card model, has been confirmed by many AFM of Langmuir and self-assembled monolayers of porphyrins and phthalocyanines.²

In recent studies,³ for 5,10,15,20-tetrakis(3,4-bis[2-ethylhexyloxyphenyl])-21H,23H-porphine (EHO), (Fig. 1), Richardson et al. have observed a quasi-solid region of the isotherm that yields an area per molecule of ~120 Å² and the theoretical value calculated for this configuration yields an area per molecule of ~150 Å². The organization of supramolecular assemblies of Pf films are dependent of pH,⁴ temperature subphase,⁵⁻⁷ subphase modifications⁸ and meso-substituents.^{1,3} According to Richardson,³ the optical absorption spectrum of free-base meso-substituted porphyrin in its monomeric form, diluted in chloroform, consists of an intense absorption band around 425 nm known as Soret band and four bands of lower intensity and longer wavelength referred to as Q bands (usually 480–700 nm) are also observed. The relative absorption wavelength and intensity of these Q bands give information on the position and type of substituent group present.³ For example, in a metalloporphyrin only two Q bands exist as a result of its molecular symmetry.⁴ These bands are associated to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions and the exposure to oxidizing or strong reducing gases causes charge to be transferred between the gas and the delocalized π -system of the porphyrin macrocycle. This transfer modifies the optical absorbance spectrum, providing the basis for gas sensing technique.³ The intense absorption (extinction coefficient >200,000 M⁻¹·cm⁻¹) of Soret Band is due to the presence of highly conjugated aromatic macrocycle⁴ (Fig. 2). On increasing the subphase pH from 5 to 10, it

*Author to whom correspondence should be addressed.

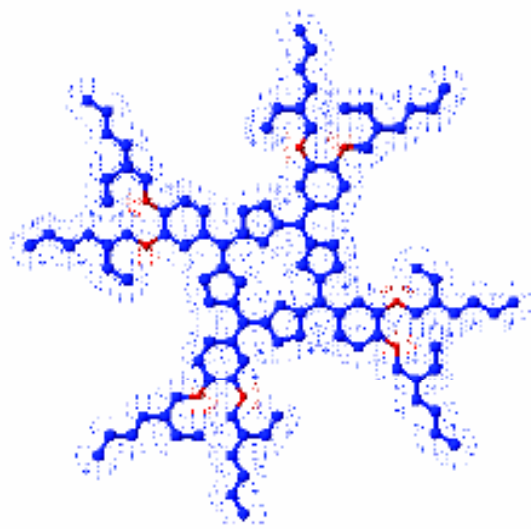


Fig. 1. Chemical structure of PPH3.

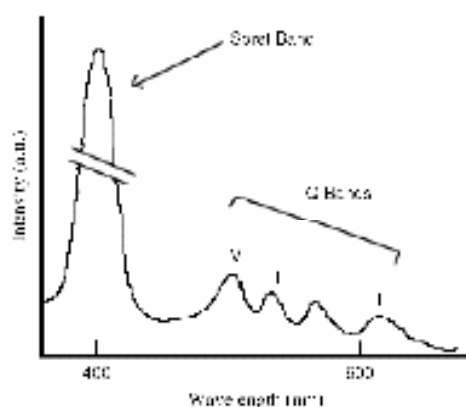


Fig. 2. Typical UV visible absorption spectrum of a porphyrin.

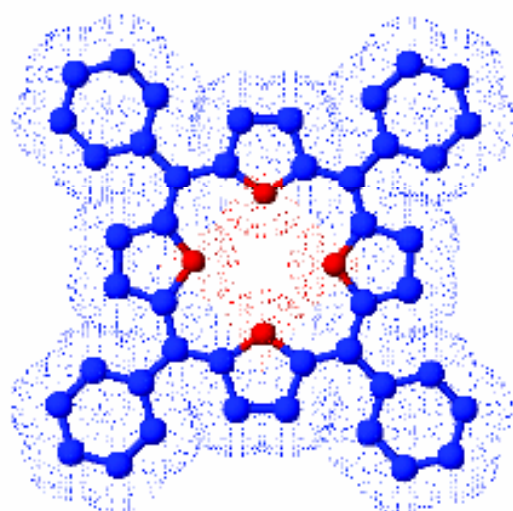


Fig. 3. Chemical structure of TPPC.

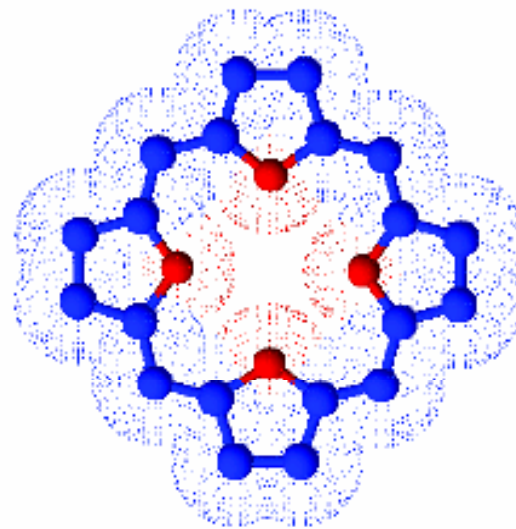


Fig. 4. Chemical structure of Porphyrin.

was observed that, the area/molecule and the surface pressure of the transition regions of the chlorophyll monolayer of the gas state (GS), liquid state (LS) and solid-like (SL) states were all increased.⁵

This work aimed to study the behavior of 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine (TPPC) (Fig. 3), that is a derivative of porphyrin (PI) (Fig. 4), having a benzene group attached to the periphery of the ring system. The concentrations and pH subphase were varied to control the final aggregation state of molecules.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Materials

TPPC was purchased from Sigma, USA. Chloroform PA (Merck) was used as the spreading solvent and hexane PA, was purchased from Cremates Produtos Químicos Ltda. Hydrochloric acid and sodium hydroxide used for pH control were all of analytical grade. Double-distilled water further purified by the Milli-Q system (18.2 M Ω -cm) was used in the preparation of all solutions.

2.2. Measurements of Surface Pressure-Molecular Area Isotherms and Deposition of LB-LS Films

The measurements of surface pressure-molecular area isotherms were carried out at 23 \pm 1 $^{\circ}$ C on a Nima model 311D Langmuir trough with a Wilhelmy plate balance. The trough and the barrier are made of Teflon[®]. The quality of the spreading solvent and of the subphase used was tested for the possible presence of residues by compressing the interfacial film after the spreading and evaporation of the reagent. The final surface pressure was always lower than 0.2 mN \cdot m⁻¹. TPPC was dissolved in

n-hexane/chloroform/(6/4 in volume), and the concentrations of TPPf in the solutions varying between 31.2 μM to 1000.0 μM . Mono and multilayers are obtained by spreading the TPPf onto a pure water subphase with $\text{pH} = 8.0 \pm 0.1$ and for $\text{pH} = 5.0 \pm 0.1$. The solvents were allowed to evaporate on about 30 min and the barrier was compressed at a constant rate of $3 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$. For UV-vis analysis a Langmuir-Shaefer (LS) films and Langmuir-Blodgett (LB) films were prepared by immersion of a quartz plate treated (hydrophilic), onto a monolayer maintained at $18 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ for different solutions. In order to obtain a hydrophilic surface a quartz plate ($0.5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$) was treated with hydrogen peroxide at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min and then dried in an oven at $40 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$.

2.3. Ultraviolet-Visible Spectroscopy Characterization

UV-vis spectra were recorded on a Perkin-Elmer Spectrophotometer, model Lambda EZ210. A blank quartz cuvette was used as beam reference. The spectra were collected at $100 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ with wavelength ranging from 300 to 900 nm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Surface Pressure–Molecular Area (π -A) Isotherm and LB Film Deposition

Figures 5(a–f) and 6(a–f) show π -A isotherms of TPPf with 1000 μM , 500 μM , 250 μM , 125 μM , 62.5 μM and 31.2 μM , for $\text{pH} = 8.0 \pm 0.1$ and $\text{pH} = 5.0 \pm 0.1$. The observed form of π -A isotherms suggested a different behavior of TPPf when the concentration is smaller than 62.5 μM , showing the liquid phase only for initial low concentrations. This behavior has given some evidence

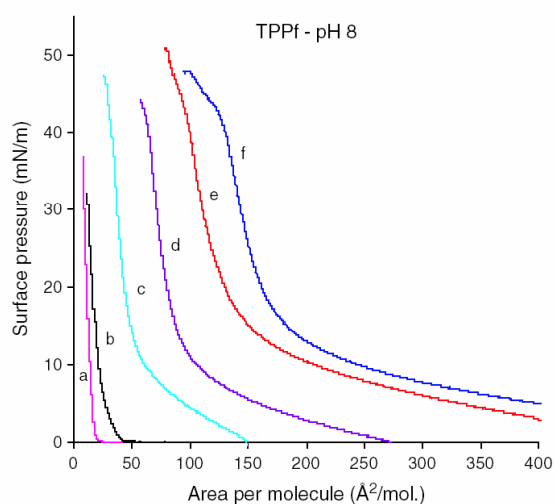


Fig. 5. π -A Isotherms for different initial concentrations and alkaline pH.

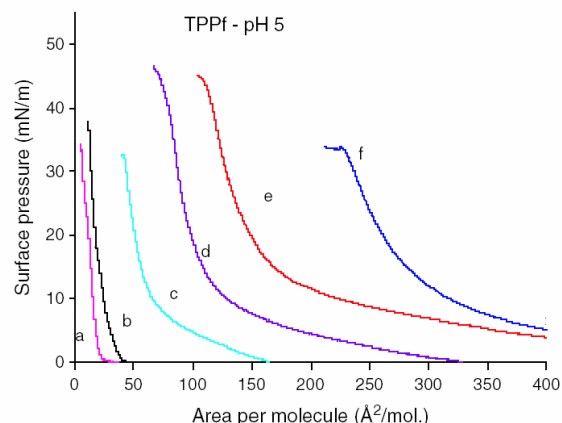


Fig. 6. π -A Isotherms for different initial concentrations and $\text{pH} = 5$.

of the possibility of controlling the film formation in a broad range of processing parameters. The tendency of increasing the projected area was more evident for low concentrations and for low pH (Fig. 7), that emphasizing the proton (H^+) effect under such conditions. The projected area, estimated by extrapolating the linear parts of the π -A isotherms (Table I), does not necessarily mean the occupied molecular area but indicate the different states of aggregation of the molecules and are in close agreement with reported results from Hann.¹

Through modeling software (ACD/ChemSketch, Version 10.0 for Windows®, Advanced Chemistry Development, Inc., space-filled models) of such orientation yields an area per molecule of 156 \AA^2 that suggests a flat films formation for concentrations below $30 \mu\text{M}$ for acid pH and below $62.5 \mu\text{M}$ for basic pH. The appearance of the liquid phase, for concentrations low than $250 \mu\text{M}$ seems to indicate a change in the behavior of monolayer formation. For the other concentrations it is possible to occur a multilayer formation (playing-card model²) with a tilted porphyrin

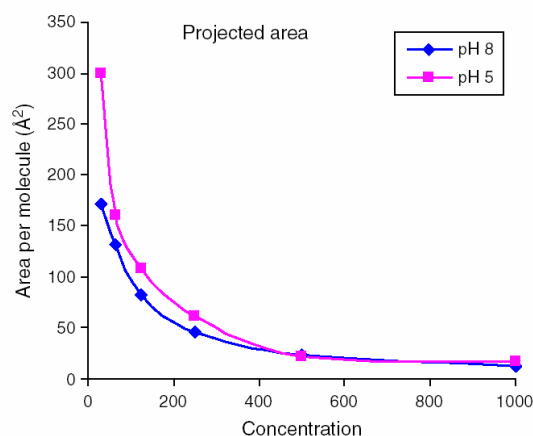
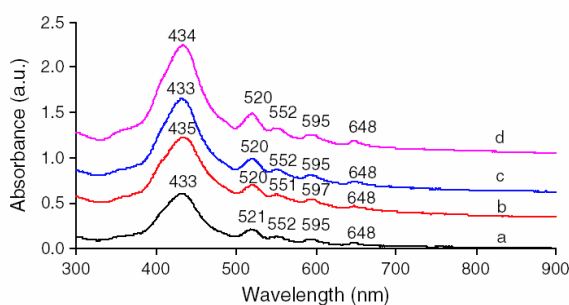


Fig. 7. Tendency of projected area for mono and multilayers with different pH.

Table 1. Estimated area/molecule of langmuir films: Mono and multi-layers.

Concentration of TPPf [μM]	A_{obs} for pH = 8 [\AA^2]	A_{obs} for pH = 5 [\AA^2]
1000	12	18
500	23	22
250	46	61
125	83	108
62.5	141	157
31.2	171	300

**Fig. 8.** UV-vis spectra of two layers onto quartz substrate of (a) TPPf LB film, pH 5, (b) TPPf LS film, pH 8, (c) TPPf LB film, pH 8 and (d) TPPf LS film, pH 5.

orientation in which the plane of the porphyrin core is tilted with respect to the water surface.³ According to Richardson et al.³ the isotherm of EHO is not reversible in that repeated compressions with the same spread material showed progressively smaller area per molecule values, suggesting a further aggregation induced by the compression of the barrier. This seems to reflect the same behavior initially reported by Hann,¹ when observed low occupied molecular areas (13–17 \AA^2) for TPPf.

3.2. UV-Vis Absorption Characterization of LS Film

The UV-vis absorption spectra of TPPf film consists of a typical and intense broad band absorption around 433 nm (Soret band) and four bands of lower intensity and longer wavelength referred to as Q bands (520 nm, 568 nm, 595 nm and 648 nm) (Fig. 8).

There was a red-shift of approximately 8 nm when comparing the Soret band³ of TPPf in its monomeric form (diluted in *n*-hexane/chloroform) (~ 425 nm) and the Soret band of TPPf for two layers (433 nm). The red-shift and broadening of the Soret band indicate, according Li et al., the interactions between the porphyrin rings in the films, as well as the differences in chromophore–chromophore interactions between the film and the solution,⁶ according Richardson et al., this is attributed to the crystal field effect for the relatively closely packed porphyrin molecules in the

thin film assembly³ and according Boguta et al., such red-shift in the dye LB layer absorption spectra is attributed to the interaction between π -electrons after aggregation leading to the formation of a band of electronic states and decreasing the energy between π – π^* states and in the solvent organic dyes are predominantly in the monomeric state owing to the protection against aggregation due to its high polarity and strong interaction with dye dipoles.⁷

4. CONCLUSIONS

In the present study, air/water surface behavior and the pH for different concentrations of TPPf diluted in 6/4 *n*-hexane/chloroform have been investigated. It has been demonstrated the possibility of controlling the extrapolated molecular area by controlling the initial concentration and varying the pH of subphase.

The results of π -A isotherms study suggest the possibility of flat film formation (300 \AA^2 to ~ 160 \AA^2), the possibility of vertical array formation or multilayer formation (156 \AA^2 to 70 \AA^2) and to evidence the multilayer formation (below 70 \AA^2).

There is an increase in the area/molecule for both pHs in low concentrations with a marked increase for the acid pH. Such trend has given such clearly evidence that proton (H^+) effect in the chromophore macrocycle is potentially indicated for the pH-sensitive sensors, for instance NO_x gas sensors.

Acknowledgments: The authors thank the financial support from CAPES/CNPq/FAPEMIG. The authors also express their gratitude to Professor Dr. F. Grieser from Melbourne University-Australia for his valuable discussion and manuscript revision.

References and Notes

1. R. A. Hann, *Langmuir-Blodgett Films*, edited by G. Roberts, Plenum Press, New York (1990), pp. 17–92.
2. H. G. Liu, X. S. Feng, L. J. Zhang, G. L. Ji, D. J. Qian, Y. I. Lee, and K. Z. Yang, *Mater. Sci. Eng. C* 23, 585 (2003).
3. T. H. Richardson, C. M. Dooling, L. T. Jones, and R. A. Brook, *Adv. Colloid Interface Sci.* 116, 81 (2005).
4. Y. S. Nam, J. M. N. Kim, J.-W. Choi, and W. H. Lee, *Mater. Sci. Eng. C* 24, 35 (2004).
5. C. Apetrei, S. Casili, M. De Luca, L. Valli, J. Jiang, M. L. Rodriguez, and J. A. De Saja, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp* (2005), in press.
6. X. Li, W. Xu, T. Itoh, A. Ikehata, B. Zhao, B. Li, and Y. Ozaki, *J. Colloid Interface Sci.* 284, 582 (2005).
7. A. Boguta, D. Wróbel, A. Bartczak, R. Swietlik, Z. Stachowiak, and R. M. Ion, *Mater. Sci. Eng. B* 113, 99 (2004).
8. I. L. Emelianov and V. V. Khatko, *Sens. Actuators B* 60, 221 (1999).
9. L. V. N. Avila, S. M. Saraiva, and J. F. Oliveira, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp* 154, 209 (1999).

Received: 7 June 2007. Accepted: 21 November 2007.

7.2 Artigo publicado na Revista Materials Research

Materials Research, Vol. 11, No. 4, 1-00, 2008

ID Artigo: 101-08
envio: 24/12/2008

Diagramador: Paulo Ferreira
cubomultimidia publicações
e-mail: matres@infocentral.com.br

© 2008

Chemsensor of NO₂ Gas Based on Porphyrin of 5, 10, 15, 20-Tetraphenylporphyrin LB Films and LS Films

*Nelício Faria de Sales, Herman S. Mansur**

*Department of Metallurgical and Materials Engineering,
Laboratory of Material and Surface Characterization, Federal University of Minas Gerais,
Belo Horizonte - MG, Brazil*

Received: September 29, 2008; Revised: December 10, 2008

The sensitivity of 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrin (H₂TPP) to the presence of NO₂ gas in diluted solutions and in Langmuir-Blodgett (LB) and Langmuir-Schaefer (LS) films was investigated by UV-visible spectroscopy. The shift of Soret and Q bands were analyzed and the energies involved were calculated. The exposure of LB porphyrin films deposited onto glass slides to NO₂ has performed as an active chemsensor with 7000 ppm gas concentration. Furthermore, the UV-vis dichroism absorption results associated with the Soret bands have given evidence of the tilt angle of the macrocycle related to the substrate. H₂TPP in LB film was tilted by an angle of 51 ± 5° and in the LS film was tilted by an angle of 36° ± 5° indicating the formation of a preferential organization of the molecular films depending on the deposition method.

Keywords: *Molecular film, Langmuir-Blodgett film, chemsensor, uv-vis spectroscopy*

1. Introduction

Tetraphenyl porphyrins or H₂TPP are the simplest porphyrins which have been investigated. These porphyrins yield isotherms with an extrapolated area of only 13-17 Å² per molecule¹. This contrasts with an expected value of 225 Å² per molecule, if the molecules lie flat on the water surface, and with an expected value of 90 Å² per molecule for a vertical packing array of molecules². For these macrocyclic molecules, organized supramolecular structures can be formed in monolayers. Such is the case in Langmuir-Blodgett (LB) monolayers and self-assembled monolayers (SAM), in which the macrocycles arrange themselves in a parallel alignment due to the inherent organization of the macrocyclic rings. The presence of double-conjugated bonds attributes the sp² planar configuration with several possibilities of π-π* transitions. These structures, referred to as a playing-card model, have been confirmed by AFM measurements of Langmuir and self-assembled monolayers of porphyrins and phthalocyanines². The substantial attractive π-π interaction between porphyrin macrocycles may cause significant pre-aggregation prior to the compression of the film forming domains^{2,3}. Furthermore, the limitation of 3D conformation due to the planar structure restricts the overall mobility on reaching a thermodynamic energy minimum.

Many free-base porphyrins have been studied as potential NO₂ sensors because they possess distinctive UV-vis absorption spectra due to their highly conjugated π-electron systems⁴. These sensors reliant on changes in the optical properties of the active sensing material, generally operate at room temperature and remain relatively immune to interference effects⁵. The optical responses toward alcohol vapors of H₂TPP and its derivatives suggested different molecule organization between spin coated and vacuum evaporation technique thin films⁶. Hence, supramolecular assemblies of porphyrins have been extensively studied for two main kinds of applications: for mimicking natural photosynthesis process and as components in molecular devices. The porphyrin orientation and the distance between the rings in monolayer and films are two important parameters for the interactions between the rings⁷.

Based on the lower than expected area/molecule values, it can be concluded that in general the material must form multilayer stacks in which the structure and stability of the film (collapse 40 mNm⁻¹) is governed mainly by molecular packing rather than by hydrophilic/hydrophobic interactions^{1-3,7}. The exposure of porphyrins to oxidizing or strong reducing gases induce dramatic change in the UV-visible absorption spectrum (Soret and Q bands) that are associated with π → π* transitions and provide the basis for a remarkably interesting gas sensing capability^{8,9}.

The organization of supramolecular assemblies of H₂TPP films and its derivatives are dependent of subphase temperature and subphase modifications^{2,3,7}, such as the addition of different electrolytes⁷ or changes in pH¹⁰. Moreover, the interaction of central metal and side-group substituents with weak and strong carboxylic acids by UV-vis spectroscopy were previously reported¹¹. The UV-vis absorption circular or linear dichroism can also be used to estimate the orientation angle of the porphyrin rings with respect to the normal angle of the substrates in Langmuir-Blodgett (LB), Langmuir-Schaefer (LS) and self-assembled films^{2,12-16}.

The goal of the present study was to investigate the optical absorbance behavior of H₂TPP in solution and in LB and LS films by UV-vis spectroscopy when exposed to NO₂ gas. The characteristics for gas sensing associated with sensitivity and response were analyzed by following the changes in the Soret and the Q bands. The concentration of the porphyrin and the subphase pH were used as major parameters for controlling the final aggregation state of molecules for chemsensor applications.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

H₂TPP (Sigma Aldrich) is a derivative of free-porphyrin (Figure 1a) having a benzene group attached to the periphery of the ring system (Figure 1b). Chloroform p.a. (Merck) and hexane p.a. (Sigma, spectroscopic grade) were used as spreading solvents. Hy-

*e-mail: hmansur@demet.ufmg.br

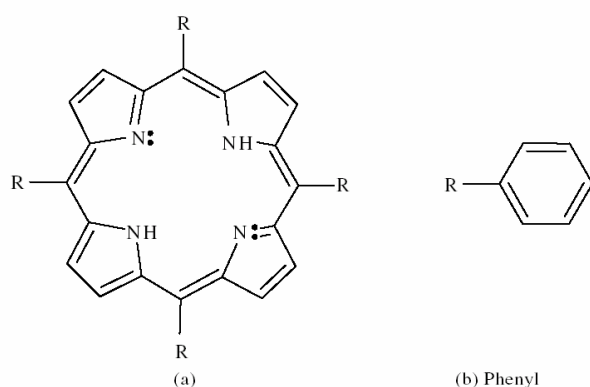


Figure 1. a) Free-base porphyrin macrocycle and b) H_2 TPP.

drochloric acid (Synth) and sodium hydroxide (Sigma Aldrich) were used for pH adjustment. Quartz plates (SPI Supplies, USA) were made hydrophilic by immersion in hydrogen peroxide (Cromato Produtos Químicos Ltda, 30% v/v).

2.2. Measurements of δ -A isotherms and preparation of LB films at water interface.

The measurements of surface pressure-area (π -A isotherms) were carried out at a temperature of 23 ± 1 °C on a Nima model 311D Langmuir trough with a Wilhelmy plate balance. The trough and the barrier are made of Teflon®. The quality of the spreading solvent and subphase was tested by compressing the interface after the spreading and evaporation of the solvent. The final surface pressure was always lower than $0.2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ assuring no contaminate residues. Distilled water further purified by a Milli-Q system ($>18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{c}$) was used as subphase after the pH adjustment.

H_2 TPP was dissolved in n-hexane/chloroform (in volumetric proportion of 6/4), and the concentration of H_2 TPP in the solution was $30 \mu\text{M}$. The solvents were allowed to evaporate for about 20 minutes and the barrier was compressed at constant rate of $7.8 \text{ \AA}^2\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{molecule}^{-1}$.

Langmuir-Blodgett (LB) films were prepared by the immersion of pre-treated hydrophilic quartz plates through the H_2 TPP monolayer-subphase interface maintained at $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ for different solution concentrations. In the sequence, LS films were deposited by manual immersion after extraction of LB film and surface pressure stabilization was reached. These samples were characterized by Ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy measurements.

In order to obtain a hydrophilic surface, quartz plates ($1.0 \times 9.75 \times 25.4 \text{ mm}$) were treated with hydrogen peroxide at 60 °C for 30 minutes and then dried in an oven (at 60 °C for 24 hours).

ACD/ChemSketch software (Advanced Chemistry Development, Inc, version 11.01) was used to estimate the value of area/molecule assuming a flat film formation (space-filled models).

2.3. Measurements of UV-vis spectra

UV-vis spectra were recorded on a Perkin Elmer Lambda EZ210 Spectrophotometer. Empty cuvette was used as the reference. The spectra were collected at $200 \text{ nm}/\text{min}$ over a range of $300\text{-}900 \text{ nm}$, resolution within 2.0 nm .

2.4. Molecular orientation of porphyrin in LB and LS films

The orientation of porphyrin molecules in LB and in LS films was investigated by polarized UV-vis absorption spectroscopy. Figure 2a and Figure 2b show the space coordinates (x, y, z) for expressing the

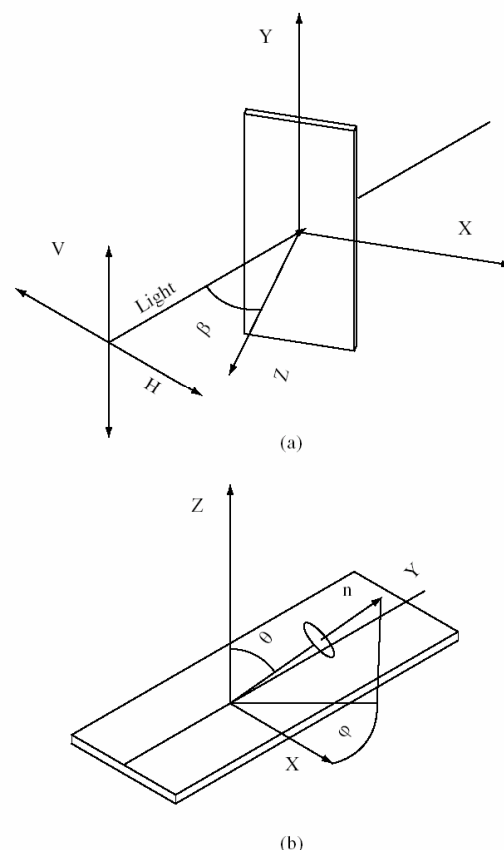


Figure 2. The direction of polarized light incident on substrate a) and space coordinates (x, y, z) for expressing porphyrin orientation b) Y-axis: dipping direction, Z-axis: normal to substrate, n-axis: centre axis of porphyrin molecule represented by circular plate.

porphyrin orientation and the direction of the incident polarized light on the substrate.

The optical absorption dichroism was used to study the orientation of the porphyrin rings relative to the normal direction of the substrate by measuring the dichroic ratios D_β , $D_\beta = A_v/A_h$; where β is the angle of incident light regarding to the x-y plane, usually $\beta = 0^\circ$ and 45° ; the A_v/A_h parameter is calculated through the ratio of absorbance values from the film submitted to polarized light with electric vectors parallel and perpendicular to the dipping direction, respectively^{2,12}. The dipping direction for LB films is generally considered to be the y-axis.

2.5. Gas sensing test

The configuration and setup for NO_2 synthesis apparatus is illustrated in Figure 3a. Experiments involving the bubbling of gas were conducted using an assay tube ("reactor") sealed with a wooden cork and two capillary, one for pressure equilibrium and other for the withdrawal of gas with a syringe. The just produced NO_2 gas was then injected into a standard UV-vis cuvette of 10 mm path length (Figure 3b). Alternatively, LB and LS films were exposed to the NO_2 gas at saturated concentration after opening the reactor and properly placing the film samples into the recipient (Figure 3c).

The production of NO_2 starts with the reaction of copper (Cu^0) with concentrated nitric acid. Initially, the produced gas (NO) is colorless, that immediately reacts with the contained air inside the

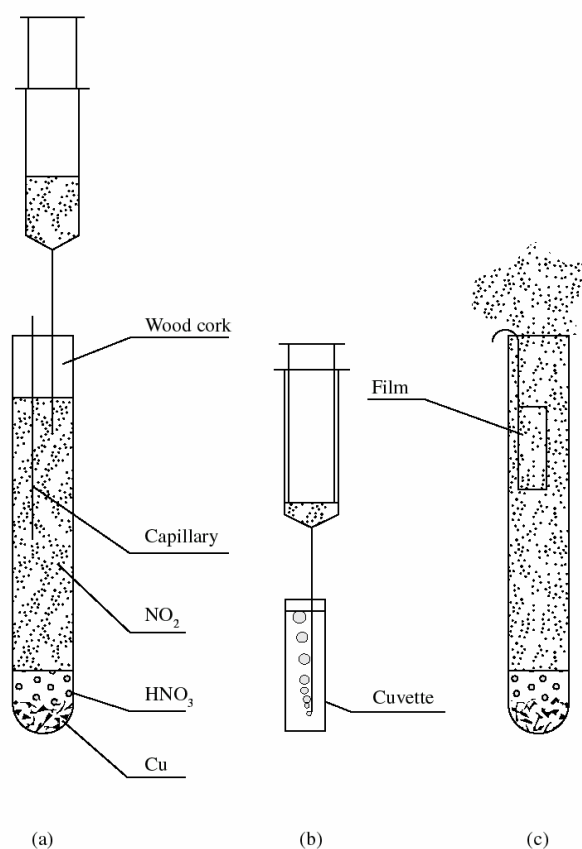
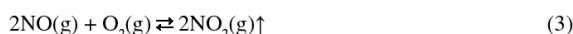
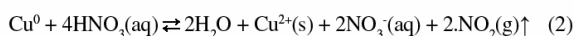
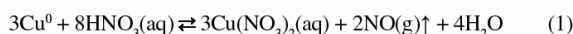


Figure 3. Schematic representation of bubbling experiments and the exposure of cast films to NO₂.

reactor producing the NO₂ (brown color) according to the following reactions at 25 °C: (Equations 1, 2 and 3):



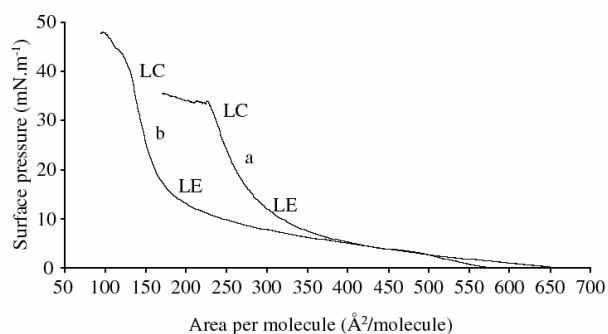
The relationship between NO₂/NO was not of major concern in the experiment since the oxidative environment used (excess of oxygen) has driven the equilibrium to NO₂ gas formation (reaction 3).

3. Results and Discussion

3.1. π -A isotherms and LB film deposition

Figure 4 shows the surface pressure–area isotherms for H₂TPP with concentration of 30 μM and pH = 5 (Figure 4a) and pH = 8 (Figure 4b).

The surface pressure–area isotherms (π -A) for H₂TPP films have shown typical curve profile associated with the presence of three main phases: G (gas phase), LE (liquid-expanded phase) and LC (liquid-condensed phase). The high value of projected area/molecule was obtained by using pH = 5.0 \pm 0.1 with good range of control on film formation¹⁷. It can be understood that pH alters the charge balance in the macrocycle ring, mainly associated with the interaction between H⁺ and the non-bonding electronic pair in nitrogen. In the



isotherms of H₂TPP, spreading solution concentration 30 μM :
b) pH = 8.

porphyrin structure, the two pyrroline nitrogen atoms bearing lone pairs of electrons ($\text{p}K_b \sim 9$) can be easily protonated with acids such as trifluoroacetic acid¹¹. Porphyrins can be considered amphoteric compounds having both acidic (NH-acids) and basic (N-base) properties at the same time. Nitrogen atoms of imine type (-N=) are able to accept surplus protons, whereas pyrrole type nitrogen atoms (N-H) are able to donate protons. In fact, the ionization and acid-base properties of tetrapyrrolic compounds include the formation of anionic and cationic forms, i.e. processes that involve charge changes. Hence, the isotherm results are supported by considering a different packing of H₂TPP films at the air-subphase interface. That means, H₂TPP films are sensitive to acid (pH = 5) and alkaline (pH = 8) subphase solution due to the overall protonated-deprotonated charge balance¹⁷.

Porphyrin derivatives very usually form 3D aggregates or multi-layer with the porphyrin core tilted with respect to the water surface². The results have shown that it is possible to obtain high values of area/molecule (not shown), ranging from 160 to 300 $\text{\AA}^2\cdot\text{molecule}^{-1}$ for H₂TPP concentrations below 60 μM which are equivalent to the area value of 225 $\text{\AA}^2\cdot\text{molecule}^{-1}$, calculated via simulation model assuming H₂TPP molecules arranged in horizontal form (ChemSketch software). This result indicates the possibility of a flat film formation at air-water interface.

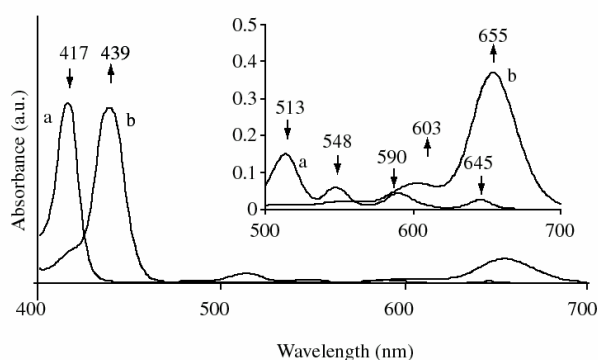
3.2. UV-vis absorption spectra of Solution and LS film

The NO₂ gas bubbling experiment was used to identify the potential for the H₂TPP macromolecule to act as a chemical sensing material. The optical absorption spectrum of H₂TPP solution, before bubbling with NO₂, exhibits a sharp and intense absorption band around 417 nm (Soret band), and four bands of lower intensity and longer wavelength at 513, 548, 590 and 645 nm (Q bands) (Figure 5a). After NO₂ exposure, the Soret band shifted to red (Figure 4b) with a decrease in the energy of about 0.15 eV (Table 1), and the bands at 513 and 548 nm decreased in intensity. The bands at 590 and 645 nm shifted to red and other bands developed at around 603 and 655 nm (Figure 5b inset). In this work the NO₂ gas concentration was estimated to be about 7000 ppm based on stoichiometric calculation assuming 100% reaction conversion. In H₂TPP solution, the Soret peak appears at 417 nm and after the bubbling experiment the Soret band has changed to 439 nm. It was possible to identify this isobestic point as the intersection between the spectra before and after exposure to the gas. Further studies need to be conducted in order to investigate the sensitivity of H₂TPP films submitted to different NO₂ concentrations and maybe its correlation. Analogous study from Dunbar and co-workers⁴ reported the kinetics response of Soret band absorption for the 5,10,15,20-tetrakis[3,4-bis(2-ethylhexyloxy)

Table 1. Electronic spectra of H₂TPP film solutions before and after NO₂ exposure.

Sample	Soret band (nm)	Q(0.0) band (nm)	Q(0.1) band (nm)	Q(1.0) band (nm)	Q(1.1) band (nm)
Solution	417	513	548	590	645
LS film	439	N.A.	N.A.	603	655
$\Delta\lambda$ (nm)/ ΔE (eV)	22/-0.15	N.A.	N.A.	13/-0.05	10/-0.03

N.A – Not applicable.

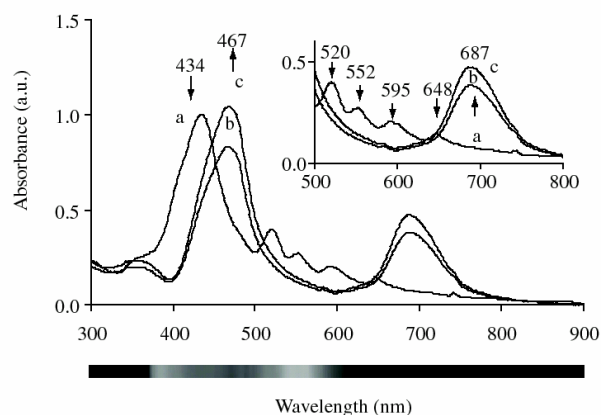
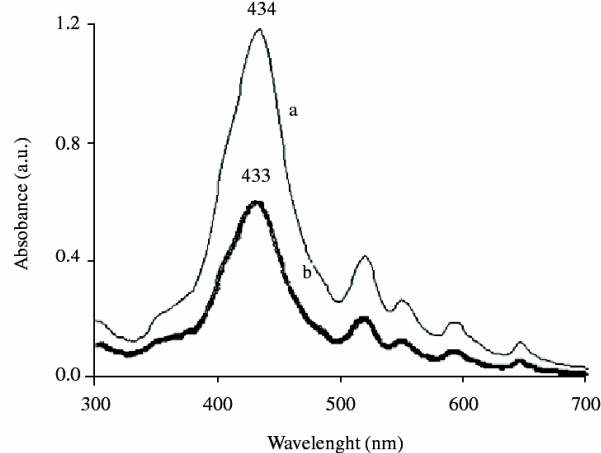
**Figure 5.** Optical absorbance spectrum of 5 x 10⁻⁶ M solution of H₂TPP, a) before and b) after exposure to NO₂ saturated gas. Soret Band and Q bands (insert).

phenyl]-21H,23H-porphine (EHO) films that improved dramatically when the samples were exposed to NO₂.

The absorption Soret band of the film, presented a red shift in comparison with solution form (417 to 434 nm). The Soret band in the film is broader than in the solution with an average bandwidth of 168 nm compared to 142 nm in solution. This is attributed to the crystal field effect for the relatively closely packed porphyrin molecules in the thin film assembly⁹. Following the transference of H₂TPP onto a quartz plate, the Soret and Q bands were studied by exposing the samples (LB and LS) to the gas. The same sample of LS film was exposed to the NO₂ in a test tube in steps of 4 seconds, totaling 16 seconds of exposure. The effect of exposing the LS film of H₂TPP (two layers, deposited at 30 μM concentration) to NO₂ was a red shift of 33 nm of the Soret band (434 to 467 nm) (Figure 6), followed by a simultaneous disappearance of the Q bands (521, 553, 591 and 647 nm) and the development of a Q band at around 687 nm, when compared to a non-exposed H₂TPP film (Figure 6 inset).

Both “red-shifts” (H₂TPP solution → non-exposed H₂TPP film → NO₂ exposed H₂TPP film) are attributed to the aggregation state of molecules in the film. These findings are partially endorsed by similar published research from Tonzzer and co-workers⁶ investigated H₂TPP and CoTPP films produced by spin coating and vacuum evaporated techniques. These systems were studied in different alcohol atmospheres (methanol, ethanol and propanol) and their effect on optical absorbance was analyzed. Also, Richardson and co-workers⁹ have achieved a fast response time for calixarene/porphyrin LB films which can be potentially applied as NO₂ organic sensing material.

Figure 7 shows the difference between two films formed by LB and LS, indicating different intensities in absorbance and thereby

**Figure 6.** UV-vis spectra of LS H₂TPP films (2 layers) deposited onto quartz substrate at pH = 5, exposed to NO₂ gas at different times.**Figure 7.** UV-vis spectra of H₂TPP films (2 layers) deposited onto quartz substrate at pH = 5, a) LS film and b) LB film.

reflecting on the thickness of each formed film, by considering that absorption intensity is proportional to thickness – Beer’s law.

3.3. Molecular orientation of porphyrin in LB and LS films

The orientation of H₂TPP molecules in LB and LS films (two layers) was estimated by measuring the UV-vis absorption dichroism (Figure 8) at the Soret band from porphyrin (433 nm) and the polarized UV-vis spectra data are summarized in the Table 2. The orientation angles normal to the film and the dipping direction, respectively θ , ϕ were calculated¹⁸ by the following Equations 4 and 5:

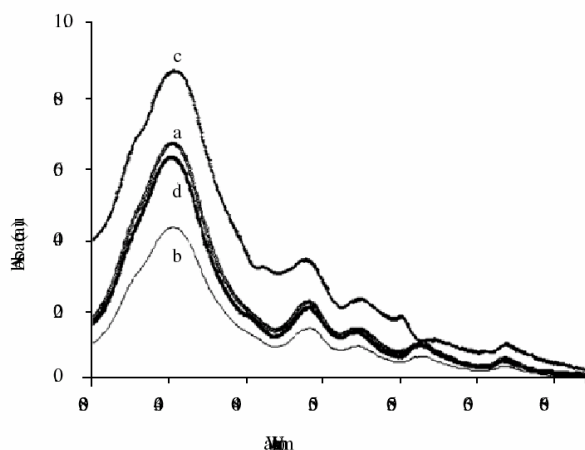
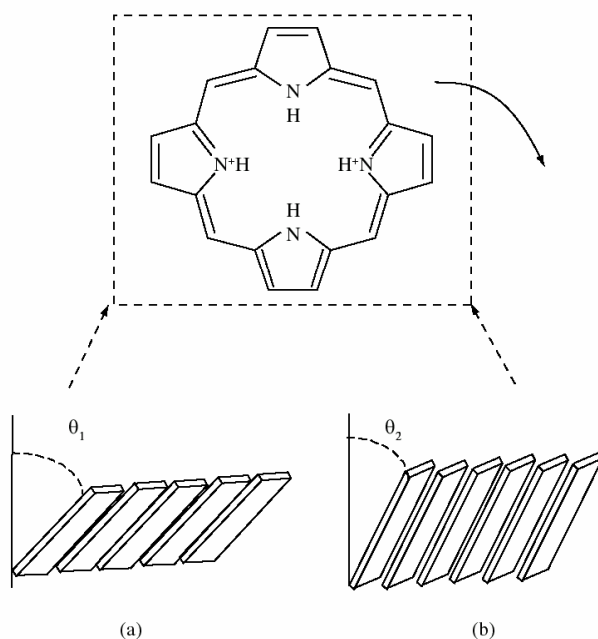
$$\cos^2\theta = [D_0 - (1 + D_0 \sin^2 \beta) D\beta] / [(1 - 2 \sin^2 \beta) D\beta - (1 + D\beta \sin^2 \beta) D_0] \quad (4)$$

$$\sin^2 \theta \cos^2 \phi = (D_0 - \cos^2\theta)/(1+D_0) \quad (5)$$

Considering the uncertainty of $\pm 5^\circ$ that comes from the polarized UV-vis method², the results indicated that the macrocycle of H₂TPP in LB film was tilted by an angle of $51 \pm 5^\circ$ and in the LS film was tilted by an angle of $36 \pm 5^\circ$ (Figure 9). Both values are in good agreement

Table 2. Polarized UV-vis spectra results calculated at $\lambda = 433$ nm for H₂TPP LB and LS films.

Incident Angle	Dichroic ratios	LB film	LS film
$\beta = 0^\circ$	Av	0.659	0.135
	Ah	0.425	0.097
	D ₀	1.551	1.392
$\beta = 45^\circ$	Av	0.905	0.238
	Ah	0.619	0.126
Results	Equations 2 and 3	LB film	LS film
	$\cos^2\theta$	0.746	0.914
	θ	51.4	35.1
	ϕ	30.3	17.1

**Figure 8.** Results of absorption dichroism measurement for two layers on quartz substrate of a H₂TPP LB film, pH 5. a) A_{v0}, b) A_{h0}, c) A_{v45}, and d) A_{h45}.**Figure 9.** Schematic illustration of possible arrangements of H₂TPP in: a) LB film and in b) LS film.

with the literature². Hence, these results confirmed that the H₂TPP molecules did not form flat LB and LS films and but the trend of a tilted molecular organization as preferential average conformation where the angle is dependent on the deposition method used. A more in-depth investigation is required to fully understand such behavior as far as the molecular film is transferred onto the substrate and its dynamic thermodynamic stabilization process.

The structures of the monolayers before and after being transferred onto solid substrates may differ due to the different environments. That is, the tilt angle of the porphyrin macrocycle normal to the substrates is slightly larger than that normal to air/liquid interface, arising from the elimination of the surface pressure¹⁹. According to the playing-card model, porphyrin rings arrange parallel one to another, and the corresponding transition moments in adjacent rings are also parallel in the supramolecular structure formed at the air/water interface. For this kind of alignment of the transition moments, the exciton model developed by Kasha and others²⁰ predicts that the shift or splitting of absorption bands in weakly coupled electronic systems is caused by the interaction of localized transition dipole moments¹¹. This theory explains that for free-base porphyrins that have two orthogonal transition moments, there are two angles α_1 and α_2 , related to the center-center line between the adjacent rings. If $\alpha_2=90^\circ$ then α_1 corresponds to the orientation angle of the ring θ related to the normal angle of substrate and the results for $\theta = \alpha_1 < 54.7^\circ$ is the red shifted of absorption band, indicating that J aggregates are formed^{3,7,21}.

4. Conclusions

The response of 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrin to the presence of NO₂ gas in diluted solutions and in Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer films was verified by UV-visible spectroscopy based upon the shift of Soret and Q bands. A relatively simple and inexpensive gas reactor was built for gas detection. The exposure of LB porphyrin films deposited onto glass slides to NO₂ has performed as an active chemical detector with about 7000 ppm gas concentration. Additionally, the UV-vis dichroism absorption results associated with the spectroscopy characterization have given evidence of the tilt angle of the macrocycle deposited on the substrate. H₂TPP LB film was tilted by an angle of $51 \pm 5^\circ$ and the LS film was tilted by an angle of $36 \pm 5^\circ$ indicating the formation of a preferential organization of the molecular films depending on the deposition method. In summary, the developed H₂TPP molecular films indicated an opportunity of potential use for NO₂ chemsensor applications.

Acknowledgements

The authors thank the financial support from CNPQ/FAPEMIG and FHEMIG. We also thank Professor Franz Grieser from Melbourne University-Australia for helping with the preparation of the manuscript.

References

- Hann RA. Molecular structure and monolayer properties. In: *Langmuir-Blodgett Films*. Gareth Roberts (ed.). New York: Plenum Press; 1990. p. 17-92.
- Li X, Xu W, Itoh T, Ikehata A, Zhao B, Li B, Ozaki Y. Effects of a central metal on the organization of 5,10,15,20-tetra-(p-chlorophenyl)-rare earth porphyrin hydroxyl compound at the air/water interface and in Langmuir-Blodgett films. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005; 284(2): 582-592.
- Liu HG, Feng XS, Xue QB, Wang L, Yang KZ. Central metal effect on the organization of porphyrin LB films. *Thin Solid Films*. 1999; 340(1-2): 265-270.

4. Dunbar ADF, Richardson TH, Hutchinson J, Hunter CA. Langmuir–Schaefer films of five different free base tetraphenylporphyrins for optical-based gas sensing of NO₂. *Sensors and Actuators B*. 2008; 128(2): 468–481.
5. Richardson TH, Brook RA, Davis F, Hunter CA. The NO₂ gas sensing properties of calixarene/porphyrin mixed LB films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006; 284–285: 320–325.
6. Tonzzer M, Quaranta A, Maggioni G, Carturan S, Dela Mea G. Optical sensing properties of CoTPP thin films deposited by glow-discharge-induced sublimation. *Sensors and Actuators B*. 2007; 122(2): 613–619.
7. Liu HG, Feng XS, Zhang LJ, Ji GL, Qian DJ, Lee YI, Yang KZ. Influences of hydrophilic and hydrophobic substituents on the organization of supramolecular assemblies of porphyrin derivatives formed at the air/water interface. *Materials Science and Engineering: C*. 2003; 23(5): 585–592.
8. Apetrei C, Casili S, De Luca M, Valli L, Jiang J, Rodríguez-Méndez ML, De Saja JA. Spectroelectrochemical characterisation of Langmuir–Schaefer films of heteroleptic phthalocyanine complexes. Potential applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006; 284–285: 574–582.
9. Richardson TH, Dooling CM, Jones LT, Brook RA. Development and optimization of porphyrin gas sensing LB films. *Advances in colloid and interface science*. 2005; 116(1–3): 81–96.
10. Nam YS, Kim JM, Choi JW, Lee WH. Optimal deposition condition of chlorophyll a Langmuir–Blodgett film. *Materials Science and Engineering C*. 2004; 24(5): 35–38.
11. Zakavi S, Gharab NG. Interaction of para-substituted meso-tetraphenylporphyrins and meso-tetra(n-propyl)porphyrin with weak and strong carboxylic acids: A UV-Vis spectroscopic study. *Polyhedron*. 2007; 26(12): 2425–2432.
12. Feng F, Miyashita T, Amao Y, Asai K. A polymer Langmuir–Blodgett film containing porphyrin chromophore. *Thin Solid Films*. 2000; 366(1):255–259.
13. Ogi T, Kinoshita R, Ito S. Spectroscopic and optical characterization of porphyrin chromophores incorporated into ultrathin polyimide films. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005; 286(1): 280–287.
14. Wu Y, Hisada K, Maeda S, Sasaki T, Sakurai K. Fabrication and structural characterization of the Langmuir–Blodgett films from a new chitosan derivative containing cinnamate chromophores. *Carbohydrate Polymers*. 2007; 68(4):766–772.
15. Zhao J, Li-Hua H, Shan G, Hui Z, Jing-Gui Z, Ning L. Molecular orientation and gas-sensing properties of Langmuir–Blodgett films of copper phthalocyanine derivatives. *Sensors and Actuators B: Chemistry* 2007; 126(2): 588–594.
16. Boguta A, Wróbel D, Bartzczak A, Ion RM, Ries R, Richter A. Scanning force microscopy investigations of (semi)conductive surfaces coated with Langmuir Blodgett dye layers. *Surface Science*. 2002; 513(2): 295–307.
17. Sales NF, Mansur HS. Influence of Subphase Parameters on the Nanostructures of 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-Porphine Films at Air–Water Interface. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2009. doi: 10.1166/jnn.2008.3012. (in press)
18. Yoneyama M, Sugi M, Saito M, Ikegami K, Kuroda S, Iizima S. Photoelectric properties of copper phthalocyanine Langmuir–Blodgett Film. *Japanese Journal of Applied Physics* 1986; 25(7): 961–965.
19. Trofimova NS, Safronov AY, Ikeda O. Electrochemical and spectral studies on the catalytic oxidation of nitric oxide and nitrite by high-valent manganese porphyrins at an ITO electrode. *Electrochimica Acta*. 2005; 50(24): 4637–4644.
20. Kasha M, Rawls HR, Ashraf El-Bayoumi M. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry* 1965; 11(3–4):371.
21. Biadasz A, Martynski T, Bauman D. Langmuir–Blodgett films of some fluorescent dichroic dyes as studied by optical spectroscopy methods. *Journal of Molecular Structure*. 2005; 744–747: 973–978.

7.3 Artigo a publicar

Influence of subphase parameters on the formation of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin films at the air-water interface and UV-visible characterization of solutions and Langmuir-Schaefer films

Nelício F. de Sales and Herman S. Mansur^{*}

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Laboratory of Material and Surface

Characterization, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil.

^aneliciofaria@ig.com.br, hmansur@demet.ufmg.br

Abstract. This study investigates the effect of spreading molecules of 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrin (H_2TPP) solutions at $30 \mu M$ and a subphase pH of 4 on π -A isotherms at the air-solution interface. The π -A isotherm results indicate that the area per molecule depends on the number of molecules. The influence of time of spreading on the area per molecule has been established, and the compressibility of the film has been studied. The sensitivity and response of H_2TPP in dilute solutions and in Langmuir Schaefer (LS) films were characterized using UV-visible spectroscopy and the difference in the energies of the Soret and Q bands are presented.

Keywords: Isotherm, Langmuir-Schaefer, Langmuir-Blodgett film Porphyrin Derivatives.

1. INTRODUCTION

The development of nanostructured sensors has led to an increasing demand for control over the subphase parameters at the air-water interface when forming Langmuir Blodgett (LB) and Langmuir Schaefer (LS) films. The concentration and pH of the subphase have been used to control the final aggregation state of the molecules in the films [1]. The properties of porphyrins are dependent on the electron interactions between porphyrin macrocycles in the films. Therefore, the porphyrin macrocycle orientation is an important factor for electronic interactions. In order to manufacture molecular electronics or photoelectronic devices, it is necessary to control the orientation of porphyrin macrocycles in LB films [2].

The spectrum of a typical free-base porphyrin (Fig. 1) consists of an intense absorption band around 425 nm known as the Soret band. Four bands of lower intensity and longer wavelength, referred to as Q bands (usually 480–700 nm), are also observed [3].

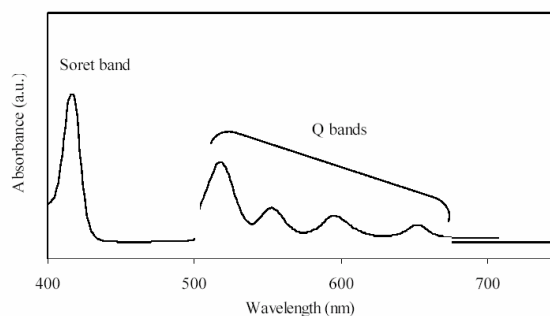


Figure 1 - Typical UV-visible absorption spectrum of free-base porphyrin.

Many free-base porphyrins have been studied as NO_2 sensors because they possess distinctive UV-visible absorption spectra because of their highly conjugated π -electron systems [4]. These sensors rely on changes in the optical properties of the active sensing material. They generally operate at room temperature and remain fairly

^{*} Corresponding author: hmansur@demet.ufmg.br (Prof. H. S. Mansur). Postal address: Rua Espírito Santo, 35, Cep.: 30160-030, Belo Horizonte, MG, Brasil. Tel.: +55 31 3238 1843; fax: +55 31 3238 1815.

immune to interference effects [5]. The change in the optical properties of 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine (H_2TPP) and 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine cobalt (CoTPP) in response to alcohol vapors suggest differences in molecular organization between thin films created by spin coating and vacuum evaporation [6].

Supramolecular assemblies of porphyrins have been extensively studied for two major applications: mimicking the natural photosynthesis process and forming components in molecular devices. For these applications, it is very important to control the molecular arrangement of porphyrins in films. The porphyrin orientation and the distance between the rings in monolayers and films are two important parameters influencing the interactions between the rings [7]. Based on the lower than expected values of area per molecule, it can be concluded that in general, the material must form multilayer stacks in which the structure and stability of the film (collapse $40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) is governed mainly by molecular packing rather than by hydrophilic/hydrophobic interactions [8,9].

This work aimed to study the behavior of H_2TPP . The influences of the number of molecules and the method of spreading on the surface π -A isotherms and the compressibility of Langmuir films were analyzed.

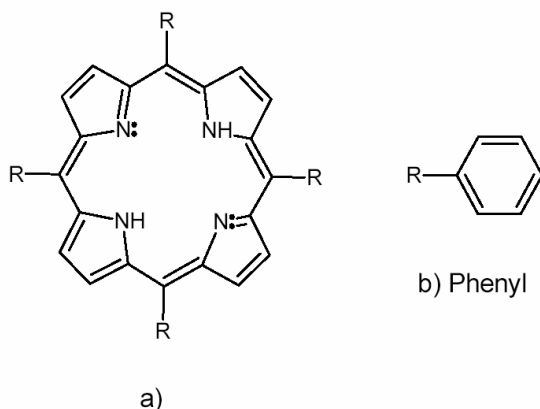


Figure 2 - a) Free-base porphyrin (H_2TPP) and b) Phenyl ring.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

H_2TPP was purchased from Sigma, USA. Chloroform P.A. (Merck) was used as the spreading solvent and hexane P.A. was purchased from Cromatos Produtos Químicos Ltda. Hydrochloric acid and sodium hydroxide were used for pH control and were all of analytical grade. Double-distilled water further purified by the Milli-Q system ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) was used in the preparation of all solutions. In order to obtain a hydrophilic surface, quartz plates ($1.0 \text{ mm} \times 9.75 \text{ mm} \times 25.4 \text{ mm}$) were treated with hydrogen peroxide at 60°C

for 30 minutes and then dried in an oven at 60°C for 24 h.

2.2. Surface pressure isotherms and deposition of LS Films

The measurements of surface pressure isotherms (π -A isotherms) were carried out at $23 \pm 1^\circ\text{C}$ on a Nima model 311D Langmuir trough with a Wilhelmy plate balance. The trough and barrier were both made of Teflon[®]. The quality of the spreading solvent and of the subphase used was tested for the possible presence of residues by compressing the interface after the spreading and evaporation of the reagent. The final surface pressure was always lower than $0.2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. The subphase was maintained with a pH of 4. The solvents were allowed to evaporate for about 20 min and the barrier was compressed at a constant rate for each experiment. For UV-visible analysis, LS films were prepared by immersion of a hydrophilic quartz plate, into a monolayer maintained at $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ for different solutions.

2.2.1 Influence of the number of molecules

To study the influence of the number of molecules, 200 μl , 400 μl and 600 μl of a 30 μM solution of H_2TPP , were spread using a Hamilton syringe, corresponding to 3.6×10^{15} , 7.2×10^{15} and 1.1×10^{16} molecules, respectively. H_2TPP was dissolved in a mixture of n-hexane and chloroform (in volumetric proportions of 6/4). The barrier was compressed at a constant rate of 8.3, 4.2 and $2.8 \text{ \AA}^2\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{molecule}^{-1}$. The method of spreading was one drop every 5 seconds.

2.2.2 Influence of spreading method

To study the influence of the spreading method, 200 μl of a 30 μM solution of H_2TPP (3.6×10^{15} molecules) was spread using a Hamilton syringe. H_2TPP was dissolved in a mixture of n-hexane and chloroform (in volumetric proportions 6/4). The barrier was compressed at a constant rate of $8.3 \text{ \AA}^2\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{molecule}^{-1}$. The method of spreading was varied: a) Single shot, b) one drop per second and c) one drop every 5 seconds.

2.2.3 Compressibility study

To study the compressibility, 200 μl of a 30 μM solution of H_2TPP (3.6×10^{15} molecules) was spread using a Hamilton syringe. H_2TPP was dissolved in a mixture of n-hexane and chloroform (in volumetric proportions of 6/4). The barrier was compressed at a constant rate of $8.3 \text{ \AA}^2\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{molecule}^{-1}$. The method of spreading was one drop every 5 seconds.

2.2.4 UV-visible spectroscopy characterization

UV-visible spectra were recorded on a Perkin Elmer Lambda EZ210 Spectrophotometer. The empty cuvette was used as the reference. The spectra were collected at

200 nm·min⁻¹ over a range of 300 nm-900 nm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. π -A isotherms and LB-LS film deposition

3.1.1 Influence of the number of molecules

The compactness of the film was calculated assuming that the molecules were parallel with an aqueous surface. According to the literature, the mean molecular area of simple tetraarylporphyrins in monolayers is approximately 225 Å²·molecule⁻¹ if the porphyrin rings lie parallel with an aqueous surface and 90 Å²·molecule⁻¹ if the porphyrin rings lie perpendicular to an aqueous surface [5]. The observed form of the π -A isotherms suggests a different behavior of H₂TPP when the number of molecules is increased. Figure 3 shows three π -A isotherms of H₂TPP with 30 μ M, pH=4 with compactness “I” (Eq. 1), varying between 0.3 and 1.0.

$$I = \frac{\text{Theoretical number of spreading molecules}}{\text{Number of molecules in an open trough area}} \quad \text{Eq. (1)}$$

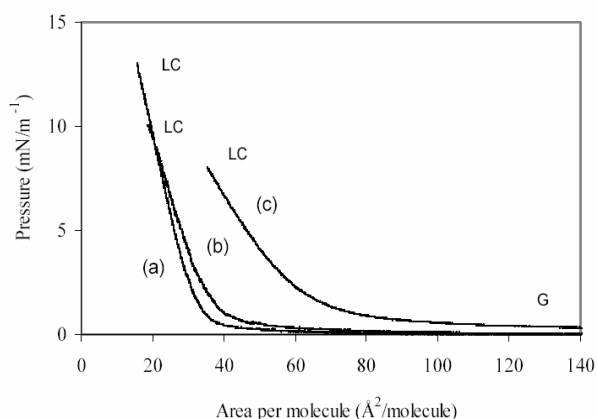


Figure 3 - π -A Isotherms of H₂TPP at 30 μ M, pH=4 and compactness “I” equal to: a) 0.3, b) 0.7 and c) 1.0.

The observed profiles of the π -A isotherms indicate that for an H₂TPP concentration equal to 30 μ M, two phases appear: G (gas phase) and LC (liquid-condensed).

Figure 4 shows an increase in the final pressure and a reduction in the theoretical projected area after three cycles made with progressively higher compactness. This behavior seems to be explained by the tendency of aggregates to form in the solution [10].

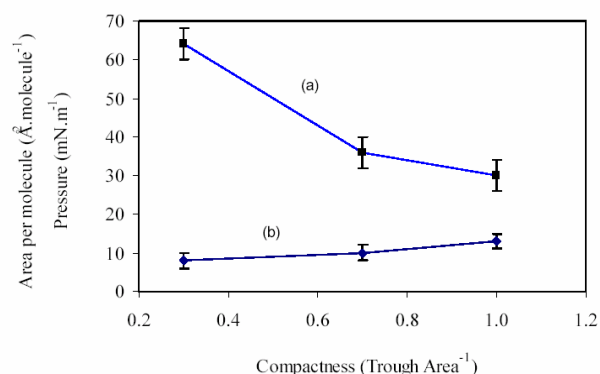


Figure 4 - Area per molecule (a) and Pressure x Compactness (b) of Isotherms of H₂TPP at 30 μ M and pH=4.

3.1.2 Influence of spreading method

Dramatic changes were observed in the behavior of π -A isotherms with different spreading methods. If the spreading is performed in a single shot, then the interaction between the molecules seems to be the predominant force and the molecules tend to form aggregates. If the spreading occurs over long periods, the results show an increase in the theoretical projected area (Fig. 5). This clearly shows that the interaction of the molecules depends on the time during which the solvent evaporate at the beginning of the spreading.

N-protonation is known to induce a structural change in which the free base porphyrin contents change from a configuration in which the aryl moiety twists relative to the macrocycle plane to one that is nearly coplanar, thus promoting aggregation. Protonated porphyrin tends to self-assemble when its concentration is beyond saturation [10].

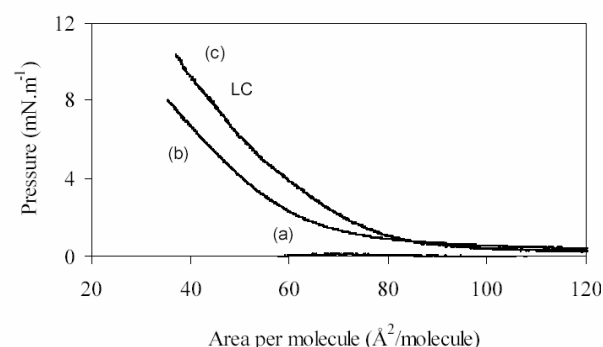


Figure 5 - π -A Isotherms of H₂TPP obtained with a concentration solution of 30 μ M, subphase pH=4, compactness I=0.3 and a) Single shot, b) one drop per second and c) one drop every 5 seconds.

3.1.3 Compressibility study

The H₂TPP spread uniformly and displayed a single

phase isotherm with an extrapolated area per molecule of about $65 \text{ \AA}^2\text{-molecule}^{-1}$. Upon retracting the barrier, they re-spread well. The second compression isotherm recorded was similar but with a reduced extrapolated area per molecule of about $58 \text{ \AA}^2\text{-molecule}^{-1}$. According to the literature, solid islands are formed upon retracting the barrier, just for the other porphyrins [4].

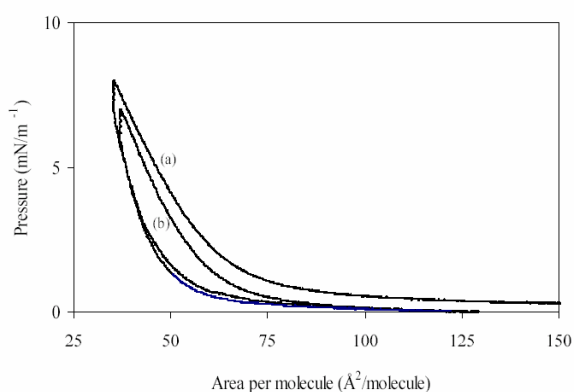


Fig. 6 - Compressibility of H_2TPP Langmuir film with subphase pH=4 and a concentration solution of $30 \mu\text{M}$, a) first compression/expansion and b) second compression/expansion.

3.1.4 UV-visible Absorption Characterization of LS Films

The UV-visible absorption spectra of H_2TPP solutions consist of an intense broad band absorption around 417 nm (Soret band) and four bands of lower intensity and longer wavelength referred to as Q bands (520 nm , 548 nm , 590 nm and 645 nm). After an LS deposition, the UV-visible spectrum showed a red shift from the solution spectrum (Fig. 7). The change in the energy (Table 1) is assigned to the strong interaction between the molecules and the substrate surface rather than to the molecule-molecule interaction in the solution [1].

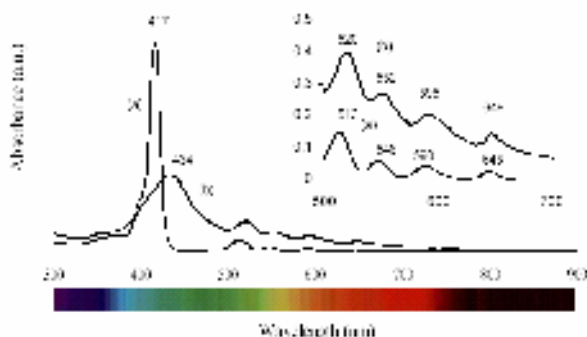


Fig. 7 - UV-visible spectra of H_2TPP in: a) solution with $5 \mu\text{M}$ and b) LS film with subphase pH=4 and a concentration solution of $30 \mu\text{M}$.

Table 1 - Major bands associated with LS films obtained by UV-visible spectroscopy.

Sample	Soret band (nm)	Q(0,0) band (nm)	Q(0,1) band (nm)	Q(1,0) band (nm)	Q(1,1) band (nm)
Solution	417	513	548	590	645
LS film	434	520	552	595	648
$\Delta\lambda(\text{nm})/\Delta E(\text{eV})$	17/-0.12	7/-0.032	4/-0.016	5/-0.017	3/-0.008

4. CONCLUSIONS

This study analyzed the air/water surface behavior of Langmuir films, as well as the influences of the number of molecules, the method of spreading, and the film's compressibility.

An increase in the number of molecules tends to increase the final pressure and reduce the area per molecule. The results of the study π -A isotherms study suggest that area per molecule strongly depends on the initial conditions. To reduce the aggregation of H_2TPP , it is necessary to increase the time of spreading. The recompression of the barrier promoted further aggregation, confirming that molecular packing is the dominant force.

The red-shift and broadening of the Soret and Q bands is attributed to the interaction between π -electrons after aggregation, leading to the formation of a band of electronic states and decreasing the energy between π - π^* states. In solution, organic dyes are predominantly in the monomeric state due to the protection against aggregation because of the solvent's high polarity and strong interaction with dye dipoles [11].

Acknowledgements: The authors thank the financial support from CNPQ/FAPEMIG and FHEMIG.

5. REFERENCES

- [1] N.F. Sales, H.S. Mansur, Influence of subphase parameters on the nanostructures of 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-Porphine films at air-water interface. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol.8, p.1-4, (2008), doi: 10.1166/jnn.2008.3012.
- [2] X. Li, W. Xu, T. Itoh, A. Ikehata, B. Zhao, B. Li, Y. Ozaki, Effects of a central metal on the organization of 5,10,15,20-tetra-(p-chlorophenyl) rare earth porphyrin hydroxyl compound at the air/water interface and in Langmuir-Blodgett films. *Journal of Colloid and Interface Science*. 284 (2005) 582-592.
- [3] L.L. Richardson, C.M. Darling, L.F. Jones, R.A. Brook, Development and optimization of porphyrin gas sensing LB films. *Advances in colloid and interface science*. 116 (2005) 81-96.
- [4] A.D.F. Dunbar, T.H. Richardson, J. Hutchinson, C.A. Hunter, Langmuir-Schaefer films of five different free base tetraphenylporphyrins for optical-based gas sensing of NO_2 . *Sensors and Actuators B*. 128 (2008) 468-481.

- [5] T.H. Richardson, R.A. Brook, F. Davis, C.A. Hunter, The NO₂ gas sensing properties of calixarene/porphyrin mixed LB films. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 284-285 (2006) 320-325.
- [6] M. Tonezzer, A. Quaranta, G. Maggioni, S. Carturan, G. Dela Mea, Optical sensing responses of tetraphenyl porphyrins toward alcohol vapours: A comparison between vacuum evaporated and spin-coated thin films. *Sensors and Actuators B.* 122 (2007) 620–626.
- [7] H.G. Liu, X.S. Feng, L.J. Zhang, G.L. Ji, D.J. Qian, Y.I. Lee, K.Z. Yang, Influences of hydrophilic and hydrophobic substituents on the organization of supramolecular assemblies of porphyrin derivatives formed at the air/water interface. *Materials Science Engineering C* 23 (2003) 585-592
- [9] H.G. Liu, X.S. Feng, Q.B. Xue, L. Wang, K.Z. Yang, Central metal effect on the organization of porphyrin LB films. *Thin Solid Films.* 340 (1999) 265-270.
- [10] M. Zhou, S. Ouyang, Z. Liu, G. Lu, S. Gao, Z. Li, Orientation change of porphyrin in aggregate caused by counterion. *Vibrat. Spectrosc.* doi: 10.1016/j.vibspec. 2008.03.001.
- [11] A. Boguta, D. Wróbel, A. Bartczak, R. Swietlik, Z. Stachowiak, R.M. Ion, Characterization of interfacial effects in organic macrocycles Langmuir and Langmuir-Blodgett layers studied by surface potential and FT-IR spectroscopy examination. *Materials Science and Engineering B.* 113 (2004) 99-105.

7.4 Artigo a publicar

UV-vis and QCM analyses of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin and tetraphenylporphyrin cobalt LB films for chemosensing applications

Nelício F. de Sales and Herman S. Mansur *

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Laboratory of Material and Surface Characterization, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil.

^aneliciofaria@ig.com.br, hmansur@demet.ufmg.br

Abstract. The sensitivity of 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrin (H_2TPP) and 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrin cobalt ($CoTPP$) to the presence of NO_2 gas in LB films deposited onto a quartz crystal microbalance (QCM) and quartz slide was investigated by mass quantitative analyses and UV-visible spectroscopy. The energies involved in the red/blue shift of Soret band during the experiments was compared with the mass adsorbed/desorbed, respectively. The t_{50} and t_{90} response time for the first exposition of H_2TPP and $CoTPP$ LB films to NO_2 gas were compared and the recover time of films under a dry N_2 flux were calculated.

Keywords: Langmuir-Blodgett film; sensor; QCM; Uv-vis spectroscopy.

1. INTRODUCTION

Supramolecular assemblies of porphyrins have been extensively studied for two major applications: mimicking the natural photosynthesis process and forming components in molecular devices. For these applications, it is very important to control the molecular arrangement of porphyrins in films. The porphyrin orientation and the distance between the rings in monolayers and films are two important parameters influencing the interactions between the rings [1].

The exposure of porphyrins to oxidizing or strong reducing gases induce dramatic change in the UV-visible absorption spectrum (Soret and Q bands) that are associated with $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions and provide the basis for a remarkably interesting gas sensing capability [2,3].

Many parameters of process such as: temperature subphase, pH and concentration were studied to control the organization of supramolecular assemblies of H_2TPP films [4].

QCM has been widely used for various sensing systems including molecular adsorption to cast film in gas and aqueous phases and molecular recognition at the

air-water interface [5]. The recognizability of monosialoganglioside have been investigated using a QCM horizontally attached to a lipid membrane on a air-water surface [6,7].

Tsai and coworkers 2008 using a magnetic separation coupling with QCM have been analyzed the deposition of magnetic nanoparticles. The resonant frequency change (ΔF) of QCM was related to the amount of deposited magnetic nanoparticles serving as an on-line detector for magnetic separation [8].

Recently, the junction of both methods (mass adsorption obtained by QCM and the optical absorption) take the advantages of simultaneous analysis of the adsorbed mass and the resonant property changes in the localized surface plasmons to detect vapors of water, ethanol and methylamine carried in N_2 gas [9].

The aim of this work is to investigate the energies involved in the red/blue shift of Soret band using simultaneously the UV-vis spectroscopy correlating the results with the mass adsorbed/desorbed detected by a QCM in LB films of $CoTPP$. The t_{50} and t_{90} response time of the first exposition of H_2TPP and $CoTPP$ LB films to NO_2 gas were compared.

* Corresponding author: hmansur@demet.ufmg.br (Prof. H. S. Mansur). Postal address: Rua Espírito Santo, 35, Cep.: 30160-030, Belo Horizonte, MG, Brasil. Tel.: +55 31 3238 1843; fax: +55 31 3238 1815.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

H₂TPP (Figure 1a) and CoTPP (Figure 1b) (Sigma Aldrich) is a derivative of free-porphyrin having a benzene group attached to the periphery of the ring system (Figure 1c). Chloroform p.a. (Merck) and hexane p.a. (Sigma, spectroscopic grade) were used as spreading solvents. Hydrochloric acid (Synth) and sodium hydroxide (Sigma Aldrich) were used for pH adjust. Quartz plates (SPI) were hydrophilized with hydrogen peroxide (Cromato Produtos Químicos Ltda).

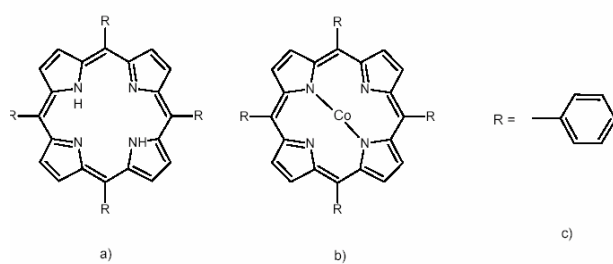


Figure 1. a) H₂TPP, b) CoTPP and c) phenyl ring.

2.2 Quartz crystal microbalance (QCM)

The QCM employed in this study is a commercially available 9 MHz, AT-cut quartz (electrode diameter of 4.01 mm), purchased from International Crystal Manufacturing Company, Inc, Oklahoma City, OK, EUA. The quartz crystal plate was deposited with Titanium, Gold electrodes on both sides. The 9.0 MHz QCM was driven by a handmade oscillator, and the frequency changes were followed by a universal frequency counter (Fluke, model PM 6669) attached to a GPIB interface in the microcomputer system (National Instruments, model NI-488.2). The following equation has been established for AT-cut shear mode QCM¹,

$$\Delta m = \Delta F A \sqrt{(\rho_q \mu_q)} / - 2 F_0^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

where Δm is the mass change per unit area (g/cm^2), ΔF is the measured frequency shift (Hz), F_0 the parent frequency of the QCM (9×10^6 Hz), Δm the mass change (g), A the piezo-electrically active area of electrode (0.126 cm^2), ρ_q the density of quartz ($2.648 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), and N the shear modulus of quartz ($2.947 \times 10^{11} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^2$). The film depositions and gas adsorption were carried out on both sides of the QCM. The calibration of the QCM gave the following equation²:

$$\Delta m = - (0.69 \pm 0.01) \times 10^{-9} \cdot \Delta F \quad (\text{Eq. 2})$$

To quantify the performance of a gas sensing material, the parameters of response time t_{50} and t_{90} sensitivity has been used. The t_{50} and t_{90} in this study give the measure of response time in terms of frequency variation of the QCM recovery with the sensing material

(Figure 2). This response is defined as the time taken for 50% and 90% of full response to be achieved:

$$\Delta F = 0.5 \cdot (F_0 - F_f) \rightarrow t_{50} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\Delta F = 0.9 \cdot (F_0 - F_f) \rightarrow t_{90} \quad (\text{Eq. 4})$$

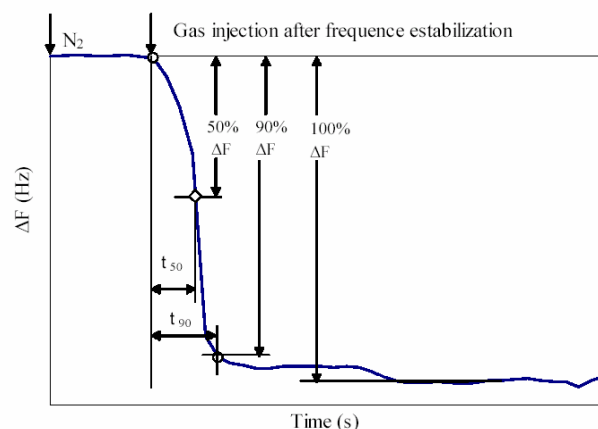


Figure 2. Kinetic response of frequency to mass adsorption when exposed to NO₂.

2.3 LB film preparation

The measurements of surface pressure-area (π -A isotherms) were carried out at a temperature of $23 \pm 1^\circ\text{C}$ on a Nima model 311D Langmuir trough with a Wilhelmy plate balance. The trough and the barrier are made of Teflon[®]. The quality of the spreading solvent and subphase used was tested for the possible presence of residues by compressing the interface after the spreading and evaporation of the reagent. The final surface pressure was always lower than $0.2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Distilled water further purified by a Milli-Q system ($>18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{c}$) was used as subphase and the subphase was maintained with a pH of 5.

In order to obtain a hydrophilic surface, quartz plates ($1.0 \text{ mm} \times 9.75 \text{ mm} \times 25.4 \text{ mm}$) were treated with hydrogen peroxide at 60°C for 30 minutes and then dried in an oven (at 60°C for 24 h).

H₂TPP and CoTPP were dissolved in n-hexane/chloroform (6/4 in volume), and the concentration of both derivatives in the solution was $30 \mu\text{M}$. The solvents were allowed to evaporate for about 15 minutes and the barrier was compressed at a constant rate of $7.8 \text{ \AA}^2\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{molecule}^{-1}$.

For UV-visible analysis, LB films were prepared by extraction of a hydrophilic quartz plate and QCM into a monolayer maintained at $5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ and $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ for CoTPP and H₂TPP, respectively.

2.4 Gas sensing test

The production of NO₂ begins with the reaction of the metallic copper (Cu^0) with concentrated nitric acid.

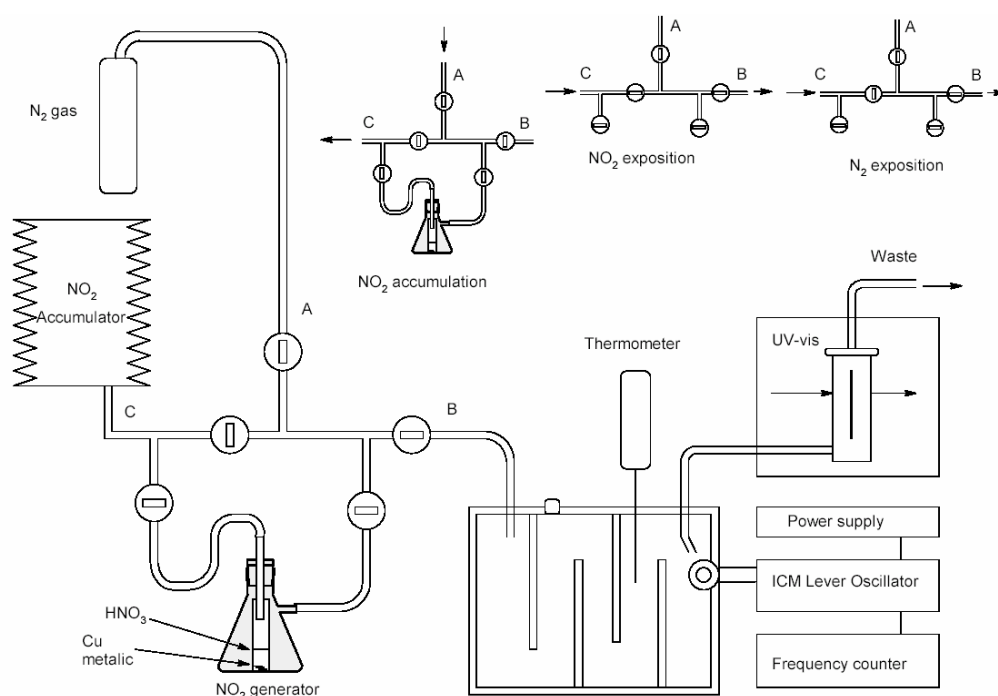
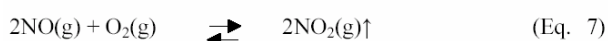
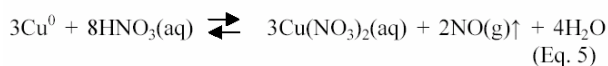


Figure 3. a) NO_2 accumulation, b) NO_2 sensor exposition and c) recovery with N_2 .

Initially, the produced gas (NO) is colorless, that immediately reacts with the contained air inside the test tube producing the NO_2 (brown color) by the following reactions at 25°C : (Eq. 5, 6 and 7):



The relationship between NO_2/NO was not of major concern in the experiment since the oxidative environment used (excess of oxygen) has driven the equilibrium to NO_2 gas formation (reaction.3).

The configuration and set up for NO_2 synthesis, were conducted using the scheme in Figure 3a, the configuration for NO_2 exposing is showing in Figure 3b and for sample recovering with N_2 in the Figure 3c.

Before starting the experiment, the obtained QCM and LB film were dried for 30 min under dry nitrogen stream with a flow rate of $0.2.\text{min}^{-1}$.

2.5 Measurements of UV-vis spectra

UV-vis spectra were recorded on a Perkin Elmer Lambda EZ210 Spectrophotometer. Empty cuvette was used as the reference. The spectra were collected at $200 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ over a range of 300 nm-900 nm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Use of QCM for selective sensor applications

Actually a sensor output can be considered as the result of a process of synthesis of the whole features of the environment, to which the sensor is exposed [10]. For chemical sensors such as QCM's the mechanism is evident, the frequency intensity is altered by the adsorption/desorption of mass and depends of the interactions of the molecules with the species that we want to detect. The knowledge of the specific responsivity possibility the construction of an array of equal sensors that exposed to different compounds exhibit a response in a form of a surface called Self Organizing Map (SOM) [10]. The main features of such sensors is that the selectivity spectrum can be changed varying the basic components of the molecules [10]. The results of exposition of SOM's made of different molecules to the same map of compounds under analysis possibility a comparisson of contribution of each molecule component that contributed with the response.

3.2 Exposition of H_2TTP and CoTTP LB films to NO_2 gas (one cycle)

The results of area per molecule for the H_2TTP and CoTTP Langmuir films were estimated in $80 \text{ \AA}^2.\text{molecule}^{-1}$ and $125 \text{ \AA}^2.\text{molecule}^{-1}$, respectively (Figure 4).

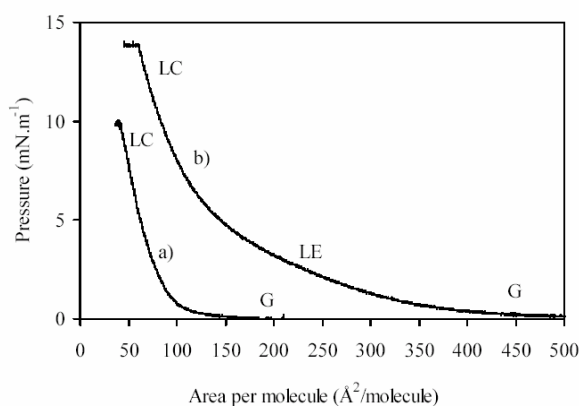


Figure 4. Isotherms π -A of a) H₂TPP and b) CoTPP.

The Figure 5 shows the frequency variation of H₂TPP and CoTPP LB films exposed to the NO₂ gas at concentration of 7000 ppm, obtained at 10 mN.m⁻¹ and 14 mN.m⁻¹ with a 30 μ M solution. The H₂TPP sensor showed a t_{50} and t_{90} of 100 s and 180 s, respectively, while the CoTPP sensor showed a t_{50} and t_{90} of 180 s and 360 s, respectively.

The presence of cobalt in the CoTPP is a steric impediment to the NO₂ gas molecules binding at the center of porphyrin. The Figure 6 shows the corresponding mass adsorption per area calculated by the Equation 2 for the two sensors.

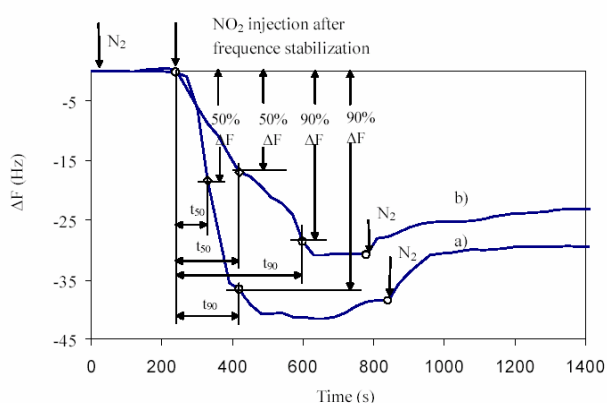


Figure 5. Frequency response of two sensors exposed to a NO₂ 7000 ppm: a) with H₂TPP film and b) with CoTPP film.

3.3 Influence of exposition time on the recovery of H₂TPP LB films exposed to 7000 ppm of NO₂ gas (one cycle)

Two sensors of H₂TPP were exposed at different times to the NO₂ gas at concentration of 7000 ppm (Figure 7). The sensor exposed 600 s presented a t_{50} and t_{90} of 100 s and 180 s and the sensor exposed 960 s presented a t_{50} and t_{90} of 100 s and 145 s. The sensors experiment a recovery that is defined here as the maximum frequency reached after N₂ injection. For the sensors exposed 600 s and 960 s we verified a Ra of 12.5 Hz and Rb of 7.8 Hz, that represent a recovery of 30%

and 18%, respectively.

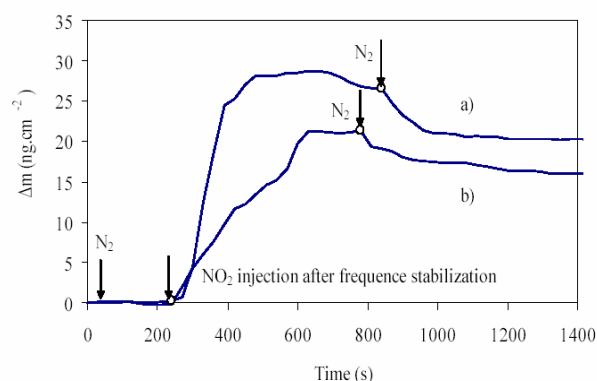


Figure 6. Mass adsorption response of two sensors exposed to a NO₂ 7000 ppm: a) with H₂TPP film and b) with CoTPP film.

The Figure 8 shows the corresponding mass adsorption per area calculated by the Equation 2 for the two sensors.

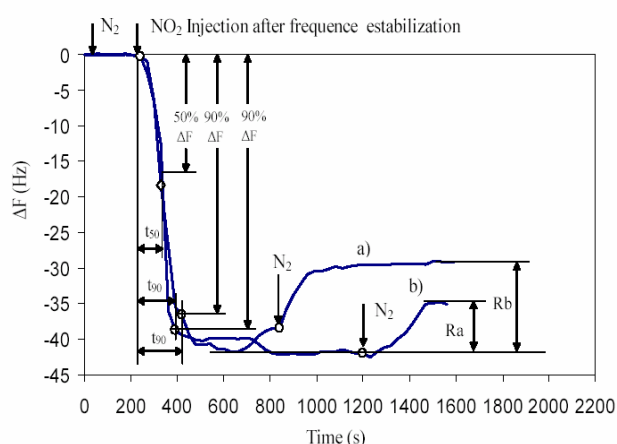


Figure 7. Frequency response of two H₂TPP sensors exposed to a NO₂ 7000 ppm: a) exposed 600 s and b) exposed 960 s.

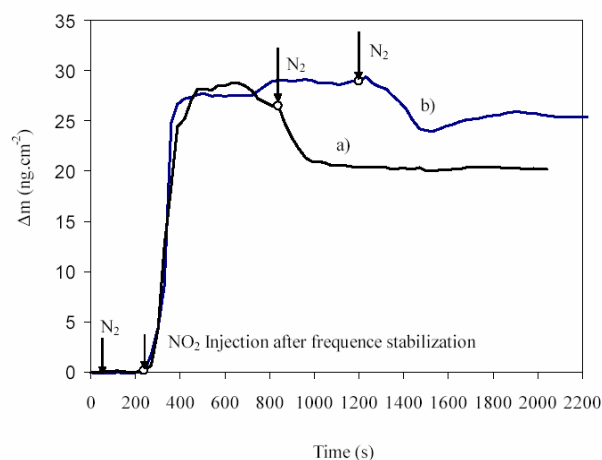


Figure 8. Mass adsorption response of two H₂TPP sensors exposed to a NO₂ 7000 ppm: a) exposed 600 s and b) exposed 960 s.

3.4 Influence of multiple cycles exposition on the recovery of H₂TPP and CoTPP LB films exposed to 700 ppm of NO₂ gas

Two sensors of H₂TPP and CoTPP were exposed at a constant time (10 min) to the NO₂ gas at concentration of 700 ppm and to the N₂ gas for desorption. The H₂TPP sensor was obtained at a 15 mN.m⁻¹ and the area per molecule estimated was 80 Å².molecule⁻¹. This sensor showed responses t₅₀ of 60 s and t₉₀ of 390 s. We have made three cycles of adsorption/desorption with equal 10 min for each cycle, consequently the t₅₀ and the t₉₀ referred here are concerned to this time (Figure 9). The average time t₅₀ for the three cycles was 103 s and the t₉₀ was 390 s. The total adsorbed mass after the three cycles were 19.3 ng, 13.3 ng and 11.8 ng, respectively, and the average adsorption of mass for the three cycles was 14,7 ng ± 0,2 ng of NO₂ gas at constant flux of 0,2 l/min (Figure 10). After each cycle the desorption occurred was inferior to the adsorption. This indicates a general tendency to the saturation of the sensor and a disposibility of sites for adsorption and probably a major thickness.

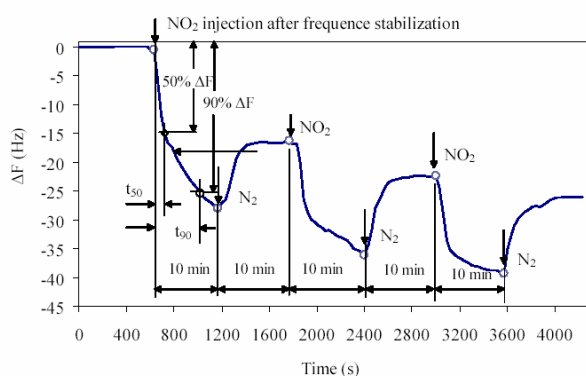


Figure 9. Frequency response of a H₂TPP sensor exposed to a NO₂ 700 ppm in three cycles.

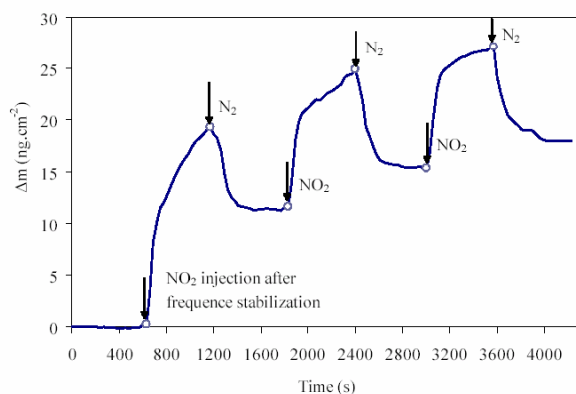


Figure 10. Mass adsorption response of a H₂TPP sensor exposed to a NO₂ 700 ppm in three cycles.

The CoTPP sensor was obtained at a 5 mN.m⁻¹ and the area per molecule estimated was 60 Å².molecule⁻¹. This sensor showed responses t₅₀ of 60 s and t₉₀ of 120 s. The average time t₅₀ for the three cycles was 60 s and the t₉₀ was 120s (Figure 11). The average adsorption of mass

for the three cycles was 1,4 ng ± 0,2 ng of NO₂ gas at constant flux of 0,2 l/min. After each cycle the desorption occurred was superior to the adsorption. (Figure 12).

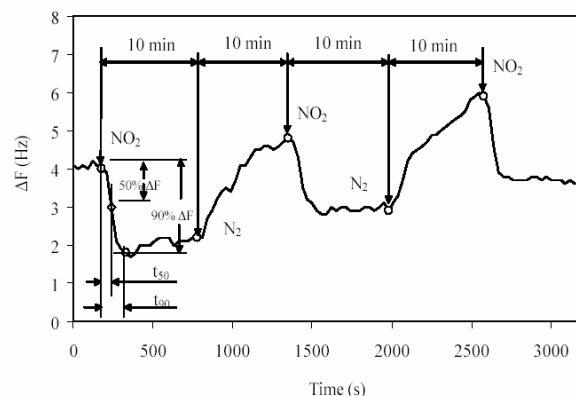


Figure 11. Frequency response of a CoTPP sensor exposed to a NO₂ 700 ppm in three cycles.

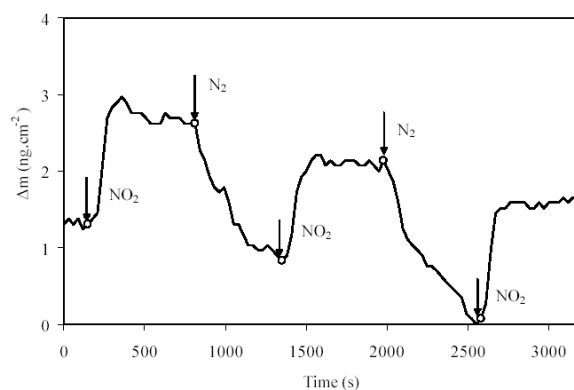


Figure 12. Mass adsorption response of a CoTPP sensor exposed to a NO₂ 700 ppm in three cycles.

3.5 Correlation between the adsorption of NO₂ gas and the energy changes of Soret band

A QCM and a Quartz Plate recovered with a CoTPP film in both sides was exposed to a NO₂ gas. We followed the mass adsorbed/desorbed in the film and correlated this mass with the variation of Soret band peak. The simultaneous analysis of Soret band variation at every scan and the mass adsorbed/desorbed are plotted against the time and then was possible to verify a shift to red when the NO₂ gas was injected and a shift to blue when we made the desorption with N₂ gas (Figure 13).

The parental frequency measured after deposition of CoTPP film was 9.017580 MHz. After frequency stabilization (t > 30 min) under a flux of 0.2 l.min⁻¹ the flux of NO₂ are open during 540 s and we observed a frequency change of 31 MHz that corresponds to a mass change of 21.4 ng ± 0.6 ng. The CoTPP sensor showed a t₅₀ and t₉₀ of 180 s and 360 s, respectively.

The sensor presented a general tendency of saturation during the exposing. When the frequency have been stabilized with fluctuations of a order of 10 ng.cm⁻²

(Figure 13a) for the on-off cycles the absorbance have stabilized been in the same way. (Figure 13b). The appearance of peaks at 100 min, 130 min and 220 min is due to the presence of NO_2 gas in the UV-vis cuvette during the UV-vis scan that may be disconsidered in the analysis.

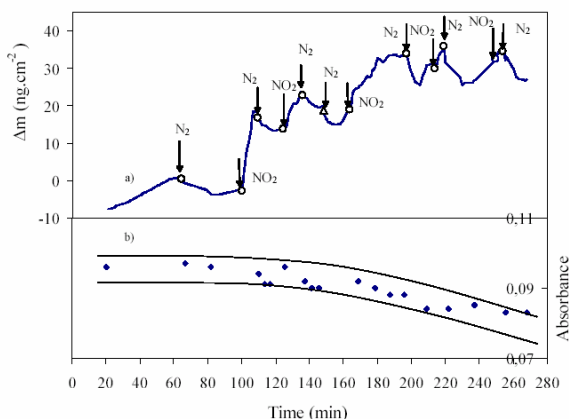


Figure 13. Comparison between the mass adsorbed and the variation in the absorbance for a CoTPP sensor.

4. CONCLUSIONS

The comparison of the first cycle of exposition to a 7000 ppm of NO_2 gas between a H_2TPP and CoTPP sensor showed that the sensibility of the CoTPP is approximately 55 % of that H_2TPP for sensors obtained at $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ and $14 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. The minor sensibility of CoTPP sensor may be correlated to the presence of a cobalt atom coordinated at the center of porphyrin however the results of area per molecule obtained for this sensor has been major and favorable to the sensitivity.

A recovery of 30% and 18% for the two H_2TPP sensors results, exposed 600 s and 960 s, respectively, indicated that the saturation of the sensor at ambient temperature depends on the exposure time. A t_{100} exposition time for the H_2TPP sensors were achieved in 10 min.

When the time of exposure/recovery were fixed in 10 min and using a NO_2 with the concentration of 700 ppm the H_2TPP sensor obtained at $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ presented a general tendency to the adsorption during the experiment that is attributed to the presence of vacancy sites to reaction and to the pressure of deposition. The CoTPP sensor that are obtained at $5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ presented a general tendency to the desorption during the experiment and this different result is attributed to the non disposability of sites for adsorption and probably a minor thickness of obtained film. The pressure and the area per molecule are the principal factor for the structural organization of the molecules on the LB films, the results of adsorption/desorption reflects the general response of the two sensors to this factors.

For a CoTPP sensor the comparison between the mass adsorbed and the variation in the absorbance revealed a discreet variation for the UV-vis absorbance. This results may be indicative of formation of small

aggregated particles that is in accordance with a similar porphyrin derivative (nitro) studied by Dunbar and coworkers 2008. [11]

Acknowledgements: The authors thank the financial support from CNPQ/FAPEMIG and FHEMIG.

References

- [1] Liu H G, Feng X S, Zhang L J, Ji G L, Qian D J, Lee Y I, Yang K Z. Influences of hydrophilic and hydrophobic substituents on the organization of supramolecular assemblies of porphyrin derivatives formed at the air/water interface. *Materials Science Engineering C*. 2003; 23:585-592.
- [2] Apetrei C, Casili S, De Luca M, Valli L, Jiang J, Rodríguez-Méndez M L, De Saja J A. Spectroelectrochemical characterisation of Langmuir-Schaefer films of heteroleptic phthalocyanine complexes. Potential applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2006; 284-285:574-582.
- [3] Richardson T H, Dooling C M, Jones L T, Brook R A. Development and optimization of porphyrin gas sensing LB films. *Advances in colloid and interface science*. 2005; 116:81-96.
- [4] Sales N F, Mansur H S. Influence of Subphase Parameters on the Nanostructures of 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-Porphine Films at Air-Water Interface. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol.8, p.1-4, 2008 doi: 10.1166/jnn.2008.3012.
- [5] Ariga K, Endo K, Aoyama Y, Okahata Y. QCM analyses on adsorption of gaseous guests to cast films of porphyrin-resorcinol derivatives. *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000;169:177-186.
- [6] Sato T, Serizawa T, Okahata Y. Recognition of Monosialoganglioside (GM_3) Reconstituted Sphingomyelin and Glucosylceramide Membranes against Wheat Germ Agglutinin: Quantitative Analyses by a Quartz Crystal Microbalance. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 1994;204-2:551-556.
- [7] Takei R, Seo S J, Cho C S, Okahata Y, Akaike T. Adsorption behaviors of poly(*N-p*-vinylbenzyl-4- β -D-galactopyranosyl-[1 \rightarrow 4]-D-gluconamide) by quartz-crystal microbalance. *Colloids and Surfaces B*. 2005;42:137-140.
- [8] Tsai H, Lin Y, Chang H W, Fuh C B. Integrating the QCM detection with magnetic separation for on-line analysis. *Biosensors and Bioelectronics*. 2008;24:485-488.
- [9] Shinbo K, Furukawa H, Ohdaira Y, Kato K, Kaneko F. Hybrid gas sensing utilizing localized surface plasmons of gold colloid and a quartz crystal microbalance. *Thin Solid Films*. 2008;516:9020-9024.
- [10] Di Natale C, Paolesse R, Macagnano A, Mantini A, Goletti C, D'amico A. Characterization and design of porphyrins-based broad selectivity chemical sensors for electronic nose applications. *Sensors and actuators B*. 1998;52:162-168.
- [11] Dunbar ADF, Richardson TH, Hutchinson J, Hunter CA. Langmuir-Schaefer films of five different free base tetraphenylporphyrins for optical-based gas sensing of NO_2 . *Sensors and Actuators B*. 2008;128(2): 468-481.

8. Sugestões para trabalhos futuros

Estudar materiais, principalmente os surfactantes, de modo a alterar as áreas por molécula do H₂TPP e CoTPP de modo a verificar se isto trará um aumento de sensibilidade para concentrações abaixo de 7000 ppm compatibilizando a sensibilidade UV-vis com a sensibilidade de adsorção verificada.

Estudar dinamicamente a exposição UV-vis x adsorção/dessorção para outros materiais porfirínicos de modo a encontrar materiais que tenham variação de absorção da banda Soret com tempos t_{50} e t_{90} possibilitando correlações entre os dois fatores.

Executar estudos de AFM de modo a verificar as alterações estruturais que acompanham as exposições ao gás NO₂ de modo comprovar que existem tais alterações e melhorar o entendimento dos mecanismos de sensibilidade das moléculas H₂TPP e CoTPP.

Estudar para diferentes concentrações a espessura das camadas de H₂TPP e CoTPP através da medida de massa feita por sensores montados em QCM's correlacionando com a absorbância medida e comprovando através das medidas diretas de AFM.

Utilizar sensores otimizados para baixas concentrações para monitoramento ambiental dinâmico através do uso de técnicas LB e LS.

9. Referências bibliográficas

<http://www.airquality.co.uk/archive/no2caldr.php> NO₂ Diffusion Tube Calendar. Consulta em 14/12/2005.

<http://www.airquality.co.uk/archive/no2diff.php> NO₂ NO₂ Diffusion Tube Survey. Consulta em 14/12/2005.

<http://www.inpi.gov.br/menu-superior/pesquisas> Banco de patentes do Instituto Nacional da Propriedade Industrial. INPI. Consulta em 27/01/2009.

<http://www.uspto.gov/patft/index.html> Banco de patentes do United States Patent and Trademark Office. USPTO. Consulta em 27/01/2009.

<http://www.wipo.int/pctdb/cgi/guest/search5> Banco de patentes do World International Patent Office. WIPO. Consulta em 27/01/2009.

http://ep.espacenet.com/advancedSearch?locale=en_EP Banco de dados Europeu. (European Patent Office). EPO. Consulta em 27/01/2009.

<http://www.ksvltd.com> Nota técnica da KSV. What is a crystal microbalance – QCM. Consulta em 10/2004.

Apetrei, C., Casilli, S., De Luca, M., Valli, L., Jiang, J., Rodríguez-Mendez, M.L., De Saja, J.A. Spectroelectrochemical characterisation of Langmuir-Schafer films of heteroleptic phthalocyanine complexes. Potential applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.** 284-285. 574-582. 2006.

Ariga, K., Endo, K. Aoyama, Y., Okahata, Y. QCM analyses on adsorption of gaseous guests to cast films of porphyrin-resorcinol derivatives. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.** 169. 177-186. 2000.

Artursson, T., Spangeus, P., Holmberg, M. Variable reduction on electronic tongue data. **Anal. Chim. Acta.** 452(2). 255-262. 2002.

Arrieta, A., Rodriguez-Mendez, M.L., de Saja, J.A. Langmuir-Blodgett film and carbon paste electrodes based on phthalocyanines as sensing units for taste. **Sensors and Actuators B.** 95. 357-365. 2003.

Barbosa Neto, N. M., De Boni, L., Mendonça, C. R., Misoguti, L., Queiroz, S. L., Dinelli, L. R., Batista, A. A., Zilio, S. C. Nonlinear Absorption Dynamics in tetrapyrridyl metalloporphyrins. **J. Phys. Chem. B.** 109. 17340-17345. 2005.

Biadasz, A., Martyński, T., Bauman, D. Langmuir-Blodgett films of some fluorescent dichroic dyes as studied by optical spectroscopy methods. **Journal of Molecular Structure.** 744-747. 973-978. 2005.

Boguta, A., Wróbel, D., Bartczak, A., Swieitlik, R., Stachowiak, Z., Ion, R. M. Characterization of interfacial effects in organic macrocycles Langmuir and Langmuir-Blodgett layers studied by surface potential and FT-IR spectroscopy examination. **Materials Science and Engineering B.** 113. 99-105. 2004.

Boguta, A., Wróbel, D., Bartczak, A., Ion, R. M., Ries, R., Richter, A. Scanning force microscopy investigations of (semi)conductive surfaces coated with Langmuir-Blodgett dye layers. **Surface Science.** 513. 295-307. 2002.

Buchner, F., Comanici, K., Jux, N., Steinrück, H.-P., Marbach, H. Polymorphism of porphyrin molecules on Ag(111) and how to weave a rigid monolayer. **J. Phys. Chem.** 111. 13531-13538. 2007.

Casilli, S., De Luca, M., Apetrei, C., Parra, V., Arrieta, A.A., Valli, L., Jiang, J., Rodríguez-Mendez, M.L., de Saja, J.A. Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer films of homopoleptic and heteroleptic phthalocyanine complexes as voltammetric

sensors: Applications to the study of antioxidants. **Applied Surface Science**. 246. 304-312. 2005.

Di Natale, C., Paolesse, R., Macagnano, A., Mantini, A., Goletti, C., D'amico, A. Characterization and design of porphyrins-based broad selectivity chemical sensors for electronic nose applications. **Sensors and Actuators B**. 52. 162-168. 1998.

Dunbar, A. D. F., Richardson, T. H., McNaughton, A. J., Barford, W., Hutchinson, J., Hunter, C. A. Understanding the interactions of porphyrin LB films with NO₂. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. 284-285. 339-344. 2006a.

Dunbar, A. D. F., Richardson, T. H., McNaughton, A. J., Hutchinson, J., Hunter, C. A. Investigation of free base, Mn, Sn, and Zn substituted porphyrin LB films as gas sensors for organic analytes. **J. Phys. Chem. B**. 110. 16646-16651. 2006b.

Dunbar, A. D. F., Richardson, T. H., Hutchinson, J., Hunter, C. A. Langmuir-Schaefer films of five different free base tetraphenylporphyrins for optical-based gas sensing of NO₂. **Sensors and Actuators B**. 128. 468-481. 2008.

Dresselhaus, M.S., Crabtree, G.W., Buchanan, M.V. Addressing grand energy challenges through advanced materials. **MRS Bulletin**, v.30, n. 7, p. 518-524. 2005.

Feng, F., Miyashita, T., Amao, Y., Asai, K. A polymer Langmuir-Blodgett film containing porphyrin chromophore. **Thin Solid Films**. 366. 255-259. 2000.

Friedermann, G. R., Estudo de porfirinas base livre e seus derivados de manganês por eletroquímica e espectro-eletroquímica de RPE e UV-Vis. Tese de doutorado. Departamento de química. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. Paraná. 2005.

Galster, H, pH Measurement: Fundamentals, methods, applications, instrumentation. **Ed. VCH**. Weinheim; New York; Basel; Cambridge. 1991.

Gao, S., Zhao, H., Huo, L.H., Zhao, J.G., Wu, Y.Q., Xi, S.Q. Octabutoxy 2,3-naphthalocyanine cobalt(II) ultrathin film: preparation, characterization and gas-sensing properties. **Sensors and Actuators B**. 97. p319-323. 2005.

Garcez, C.P., Legislação de segurança e emissões. **Apostila do Projeto: Potenciamento da Área Técnica, PAT**. Fiat Automóveis. Betim. 1991.

Gilbert, A., Baggott, J., Essentials of Molecular Photochemistry, **Blackwell Scientific Publications**. Oxford. 1991.

Giles, C.H., Forrester, S.D., Roberts, G.G. Historical Introduction, in: Langmuir-Blodgett Films, ed. Gareth Roberts, Plenum Press, New York. 1990.

Göpel, W., Jones, T.A., Kleits, M. (Eds.), Sensors, vol.2, **Chemical and biochemical sensors**. VCH, Weinheim, 1991.

Gorbunova, Y., Rodríguez-Mendez, M.L., Kalashnikova, I.P., Tomilova, L., de Saja, J.A. Langmuir-Blodgett Films of bis-octakis-propyloxy-samarium bisphthalocyanine. Spectroscopic and gas sensing properties. **Langmuir** . 17. 5004-5010. 2001.

Gouterman, M., **J. Chem. Phys.** 30 (1959) 1139.

Hardy, N. J., Richardson, T. H., Grunfeld, F. Minimizing monolayer collapse on Langmuir troughs. **Colloids and Surface A**. Article in press. 2006.

Hann R.A. Molecular structure and monolayer properties, in: Langmuir-Blodgett Films, ed. Gareth Roberts, Plenum Press, New York. 1990.

Huo, L.H., Cheng, X.L., Zhao, H., Gao, S., Xu, Y., Zhao, J.G. Preparation, characterization and gas sensitivity of copper naphthalocyanine derivatives LB films. **Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects**. 257-258. p.137-141. 2005.

Isaacs, M., Aguirre, M. J., Toro-Labbé, A., Costamagna, J., Páez, M., Zagal, J. H. Comparative study of the electrocatalytic activity of cobalt phthalocyanine for the oxygen and the oxidation of hydrazine. **Electrochimica Acta**, Vol. 43, N°12-13, p. 1821-1827. 1998.

Isoda, S., Hanazato, Y., Akiyama, K., Nishikawa, S., Ueyama, S., Photoelectric properties based on photo-induced electron transfer processes in flavin-porphyrin hetero-type Langmuir-Blodgett films. **Thin Solid Films**. 441. 277-283. 2003.

Jie, Z., Li-Hua, H., Shan, G., Hui, Z., Jing-Gui, Z., Ning, L. Molecular orientation and gas-sensing properties of Langmuir-Blodgett films of copper phthalocyanine derivatives. **Sensors and Actuators B**. 126. 588-594. 2007.

Koshkin, N., Shirkevich, M. Handbook of elementary physics. Mir. Publishers. Moscow. Second Edition. 1968.

Kasha M., Rawls H.R., Ashraf El-Bayoumi M. The exciton model in molecular spectroscopy. **Pure and Applied Chemistry**. Vol.11, p.371. 1965

Kavarnos, G. J., Turro, N. J., Chem. Rev. 86. p.401. 1986.

Kurtikyan, T. S., Stepanyan, **Russ Chem Bull** 47(4). 695-698. 1998.

Li, X., Xu, W., Itoh, T., Ikehata, A., Zhao, B., Li, B., Ozaki, Y. Effects of a central metal on the organization of 5, 10, 15, 20-tetra-(*p*-chlorophenyl)-rare earth porphyrin hydroxyl compound at the air/water interface and in Langmuir-Blodgett films. **Journal of and Interface Science**. 284. 582-592. 2005.

Lin, Y. C., Cheng, M. T. Evaluation of formation of NO₂ to gaseous and particulate nitrate in the urban atmosphere. **Atmospheric Environment**. 41. 1903-1910. 2007.

Liu, H. G., Feng, X-S., Xue, Q-B., Wang, L., Yang, K-Z. Central metal effect on the organization of porphyrin LB films. **Thin Solid Films**. 340. 265-270. 1999.

Liu, H. G., Feng, X-S., Zhang, L-J., Ji, G-L. Qian, D-J., Lee, Y-I., Yang, K-Z. Influences of hydrophilic and hydrophobic substituents on the organization of supramolecular assemblies of porphyrin derivatives formed at the air/water interface. **Materials Science and Engineering C**. 23. 585-592. 2003.

Manno D., Micocci, G., Serra, A., Tepore, A., Valli, L., Arnold, D. P. Gas sensing properties of meso, meso'-buta-1,3-diyne-bridged Cu(II) octaethylporphyrin dimer Langmuir-Blodgett films. **Sensors and Actuators B**. 57. 179-182. 1999.

Manual Nima. Langmuir-Blodgett Trough. Operating manual. 6th edition. Craufield University. 2005.

McNaughton, A. J., Richardson, T. H., Barford, W., Dunbar, A., Hutchinson, J., Hunter, C.A. Characterisation of the reaction of free-base porphyrin to nitrogen dioxide. **Colloids and Surfaces A**. Article in press. 2006.

McNaughton, A. J., Dunbar, A., Barford, W., Richardson, T. H. Modeling the kinetics of gas adsorption in multilayer porphyrin films. **Langmuir**. 23. 1759-1767. 2007.

Melo, S. M. L., Farahani, E., Strong, K., Bassford, M. R., Preston, K. E., McLinden, C. A. NO₂ vertical profiles retrieved from ground-based measurements during spring 1999 in the Canadian Arctic. **Advances in space research**. 34. 786-792. 2004.

Miguel, G., Martin-Romero, M. T., Pedrosa, J. M., Muñoz, E., Perez-Morales, M. P., Richardson, T. H., Camacho, L. Improvement of optical gas sensing using LB films containing a water insoluble porphyrin in a calixarene matrix. **Journal of Materials Chemistry**. 17. 2914-2920. 2007.

Moliton, A., Hiorns, R. C. Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics. **Polimer International**. 53. 1397-1412. 2004.

Moreira, L. M., Ribelatto, J. C., Imasato, H. Conformações distorcida e planar do anel porfirínico em complexos e hemoproteínas: propriedades físico-químicas e implicações espectroscópicas. **Quím. Nova**. Vol. 27. No. 6. p.958-963. 2004.

Nam, Y. S., Kim, J. M., Choi, Jeong-Woo, Lee, W. H. Optimal deposition condition of chlorophyll a Langmuir-Blodgett film. **Materials Science and Engineering C**. 24. 35-38. 2004.

Nardis, S., Monti, D., Di Natale, C., D'Amico, A., Siciliano, P., Forleo, A., Epifani, M., Taurino, A., Rella, R., Paolesse, R. Preparation and characterization of cobalt porphyrin modified tin dioxide films for sensors applications. **Sensors and Actuators B**. 103. 339-343. 2004.

Ogi, T., Kinoshita, R., Ito, S. Spectroscopic and optical characterization of porphyrin chromophores incorporated into ultrathin polyimide films. **Journal of Colloid and Interface Science**. 286. 280-287. 2005.

Park, H. Y., Kim, J. S., Lee, J. Y. Preparation and characterization of electroconductive polypyrrole copolymer Langmuir-Blodgett films. **Thin Solid Films**. 425. 233-238. 2003.

Richardson, T. H., Dooling, C. M., Jones, L. T., Brook, R.A. Development and optimization of porphyrin gas sensing LB films. **Advances in colloid and interface science**. 116. 81-96. 2005.

Richardson, T.H, Brook, R. A., Davis, F., Hunter, C. A., The NO₂ gas sensing properties of calixarene/porphyrin mixed LB films. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. 284-285. 320-325. 2006.

Sales, N. F., Mansur, H. S., Chemsensor of NO₂ gas based on porphyrin of 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrin LB films and LS films. **Materials Reserach.** 11. p.477-482 2008.

Setúbal, C. A. Procura por novos fotosensibilizadores para uso em terapia fotodinâmica. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química. **Universidade Federal do Paraná.** Curitiba. Paraná. 2007.

Schreyer, S. K., Mikkelsen, S. R. Chemometric analysis of square wave voltammograms for classification and quantitation of untreated beverage samples. **Sensors and Actuators B.** 71. 147-153. 2000.

Shao, M., Zhang, Y., Zeng, L., Tang, X., Zhang, J., Zhong, L., Wang, B. Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production. **Journal of Environmental Management.** 90. 512-518. 2009.

Shen, Y., Xia, B., Xie, A., Tang, Y. Studies on the characteristics of LB films of N,N-dimethylferrocenylmethylhexadecylammonium bromide. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.** 252. 21-25. 2005.

Smith, V. C., Batty, S. V., Richardson, T. H., Foster, K. A., Johnstone, R. A. W., Sobral, A. J. F. N., Rocha Gonçalves, A. M. d'A. Chlorine sensing properties of porphyrin thin films. **Thin Solid Films.** 284-285. 911-914. 1996.

Smith, J. G., Synthetically useful reactions of epoxides. **Synthesis-stuttgart.** n.8. p.629-56. 1984.

Stillman, M., Nyokong, T., **Phthalocyanines** (Edited by C. C. Leznoff and A. B. P. Lever). vol. 1. VCH Publishers. U.S.A. 1993.

Tepore A., Serra, A., Manno, D., Valli, L., Micocci, G., Arnold, D. P., **J. Appl Phys Am Inst Phys.** 84(3). 1416-1420. 1998.

Tomé, F. M. Síntese e análise espectrofotométrica de naftalocianinas com aplicação na terapia fotodinâmica. Dissertação de Mestrado. **Universidade do Vale do Paraíba.** Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento. São José dos Campos. S.P. 2002.

Tonezzer, M., Quaranta, A., Maggioni, G., Carturan, S., Della Mea, G. Optical sensing responses of tetraphenyl porphyrins toward alcohol vapours: A comparison between vacuum evaporated and spin-coated thin films. **Sensors and Actuators B.** 122. 620-626. 2007.

Trofimova, N. S., Safronov, A. Y., Ikeda, O. Electrochemical and spectral studies on the catalytic oxidation of nitric oxide and nitride by high-valent manganese porphyrins at an ITO electrode. **Electrochimica Acta.** 50. 4637-4644. 2005.

Rei Vilar, M., El-Beghdadi, J., Debontridder, F., Naaman, R., Arbel, A., Ferraria, A. M., Botelho do Rego, A. M. Development of nitric oxide sensor for asthma attack prevention. **Materials Science and Engineering C.** 26. 253-259. 2006.

Xu, H., Ding, X. The characterization and gas-sensing properties of a novel amphiphilic phthalocyanine LB film. **Thin Solid Films.** 338. 286-290. 1999.

Yin, F., Park, S-H., Shin H-K., Kwon Y-S., Study of hemoglobin-octadecylamine LB film formation and deposition by compressibility analyse, QCM and AFM. **Current Applied Physics.** 6. 728-734. 2006.

Yavorski, B. M., Detlaf, A. A., **Manual de física.** Editorial Mir. Moscou. 1977.

Wallace, G.G., Too, C. O., Officer, D. L. Photoelectrochemical cells based on inherently conducting polymers, **MRS Bulletin.** Vol. 30. No. 1. p.46-49. January 2005.

Winqvist, F., Lundstrom, I., Wide, P. The combination of an electronic tongue and an electronic nose. **Sensors and Actuators B**. 58. 512-517. 1999.

Winqvist, F., Wide, P., Lundstrom, I. An electronic tongue based on voltammetry, **Anal. Chim. Acta**. 357. 21-31. 1997.

Zakavi, S., Gharab, N. G. Interaction of para-substituted meso-tetraphenylporphyrins and meso-tetra(n-propyl)porphyrin with weak and strong carboxylic acids: A UV-Vis spectroscopic study. **Polyhedron**. 26. 2425-2432. 2007.

Zhou, M., Ouyang S., Liu, Z., Lu, G., Gao, S., Li, Z. Orientation change of porphyrin in aggregate caused by counterion. **Vibrat. Spectrosc.** 49. 7-13. 2009.

10. Dados biográficos do autor

Engenheiro Mecânico Nelício Faria de Sales, formado pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais em 1989. Foi professor na Escola Politécnica de Minas Gerais (Polimig), onde lecionou a disciplina “metalografia”.

Trabalhou na montadora de automóveis “Fiat” onde cuidava da análise de problemas relacionados ao acabamento externo dos veículos Palio em seu lançamento. Ajudou a desenvolver o painel do veículo Tempra “evoluzione” em 1992.

Anteriormente fez parte do Centro de Estudos Astronômicos de Minas Gerais e foi autodidata na construção e controle de superfícies esféricas e seu espelhamento para telescópio refletor “newtoniano” e “cassegainiano”.

Atualmente tem como hobby o estudo e levantamento topográfico de cavidades naturais (espeleologia) e faz parte do Núcleo de Atividades Espeleológicas desde 1994.

Trabalhou na Indústria Ferroviária Nacional em projeto de vagão torpedo para transporte de carga de laminados a quente até 80 tons e vagão para transporte de escória até 50 toneladas.

Trabalha na FHEMIG desde 2003 na especificação de equipamentos de ar condicionado de grande capacidade para aplicações hospitalares e na POLIMIG como professor e coordenador do curso técnico de mecânica.

11. Anexos

11.1 Estudo do pH da água deionizada

Conforme Galster [1991], às vezes parece impossível determinar o valor do pH da água deionizada, mas ela possui pelo menos $c = 10^{-7}$ mol.L⁻¹ de íons hidrogênio e íons hidróxido e uma condutividade de cerca de 0,0641 μ S/cm a 25°C. Esta baixa condutividade causa um aumento na resistência da junção de líquido como resultado da difusão reversa da amostra. A falta de controle do pH e sua alteração com o tempo devido à absorção de CO₂ [Galster 1991], fazem com o tempo seja um fator a ser considerado durante as deposições já que por estar exposta ao ar, a superfície aquosa tenderá a entrar em equilíbrio com o meio circundante.

Após ser colhida a água deionizada (500 mL) foi monitorada em seu pH numa temperatura que variou entre 22 °C e 25 °C e confirmou-se, conforme Galster [1991], que a tendência, com o passar do tempo, é a redução do seu pH, que pode estar associada à absorção de CO₂ e à formação do ácido carbônico. Existe uma tendência à estabilização entre o pH 5 e o pH 6 após cerca de 40 minutos (Figura 11.1).

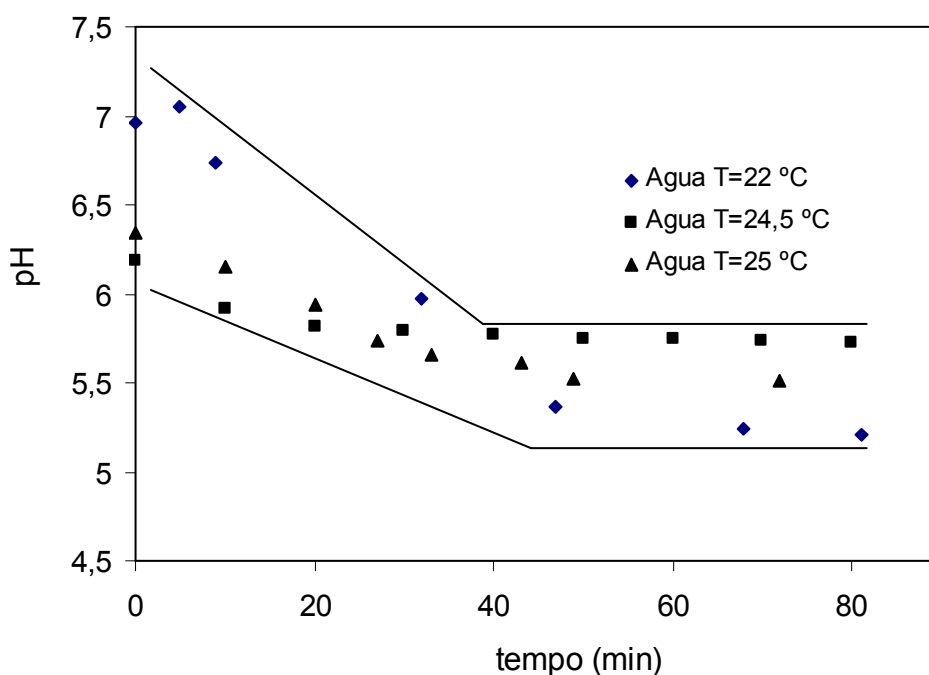


Fig. 11.1 - Estudo da influência do tempo no pH da água deionizada.

11.2 Estudo da sensibilidade do n-Hexano exposto ao gás NO₂ por borbulhamento.

A Figura 11.2 mostra o experimento de borbulhamento de NO₂ em 2,5 mL de n-Hexano evidenciando que este solvente possui sensibilidade a este gás.

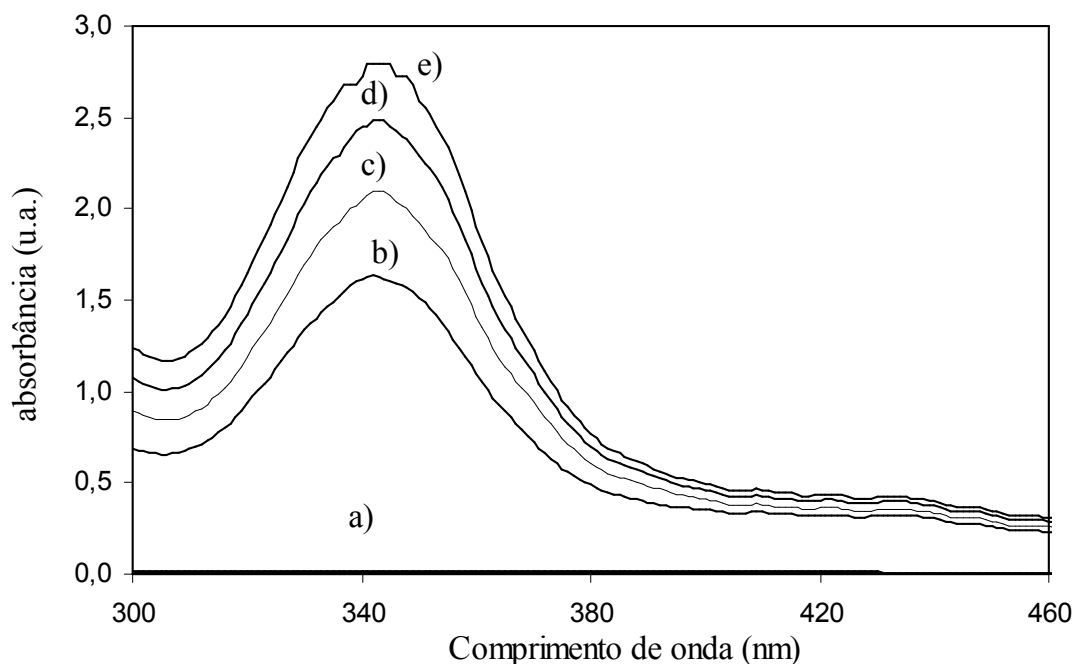


Figura 11.2 – Análise de sensibilidade do n-Hexano exposto ao borbulhamento de NO₂ :
a) referência, b) 2 mL, c) +1 mL, d) +1 mL e e) +1 mL.

A banda situada entre 308 nm e 400 nm possui um pico evidente em 342 nm que foi monitorado para verificar a tendência às exposições sucessivas ao gás NO₂.

11.3 Estudo da sensibilidade do CHCl₃ exposto ao gás NO₂ por borbulhamento.

A Figura 11.3 mostra o experimento de borbulhamento de NO₂ em 2,5 mL de CHCl₃ evidenciando que este solvente possui sensibilidade a este gás. Na faixa entre 300 nm e 400 nm ficou evidente o aparecimento de cinco bandas em torno de 323 nm, 333 nm, 344 nm, 357 nm e 370 nm e uma inflexão em torno de 390 nm. Estas bandas estão associadas à presença do clorofórmio.

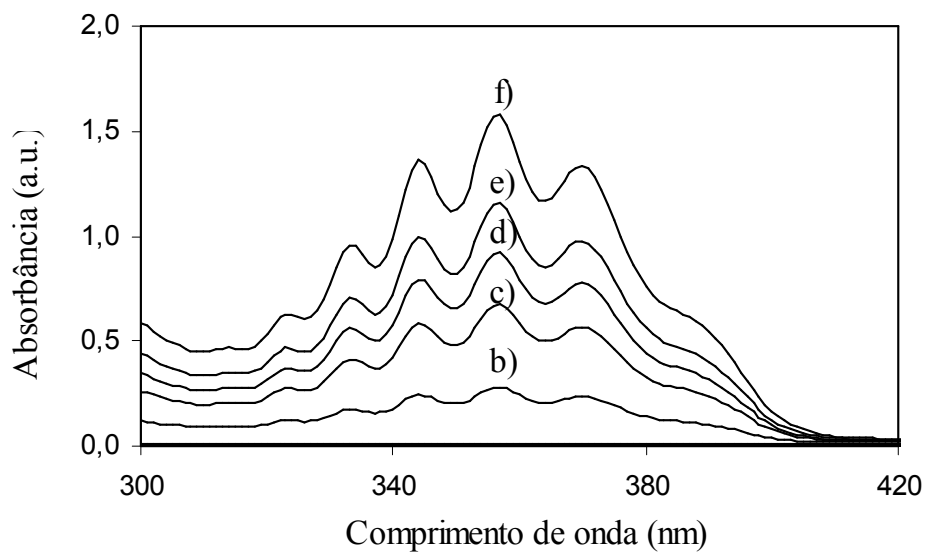


Figura 11.3 – Análise de sensibilidade do n-Hexano exposto ao borbulhamento de NO_2 :
a) referência, b) 2 mL, c) +1 mL, d) +1 mL e e) +1 mL.

11.4 Programas para calculadoras HP-48G/49G/50G

11.4.1 Programa Hess:

Objetivo: Calcular o volume final para diluição de uma solução.

Variáveis

ci	concentração inicial [Moles.L^{-1}].
cf	concentração final [Moles.L^{-1}].
vi	volume final [uL].
vf	volume final [uL].

Sub-rotinas

HESS {O programa solicita a entrada de dados em determinadas unidades}

<<

CLLCD "INFORME" {"Volume final [uL]:" "Conc. Final [M]:" "Conc. Inicial [M]:" }

{1 4} {} {} {} INFORM DROP OBJ→ DROP Entr1 Mostra1

>>

ENTR1 { O programa armazena as variáveis inseridas em variáveis globais}

<<

'ci' STO 'cf' STO 'vf' STO cf vf * ci /

>>

MOSTRA1 {Saída de dados – O programa mostra o volume final para diluição}

<<

CLLCD "Volume inicial" →STR SWAP + " uL" + MSGBOX

>>

11.4.2 Programa Massa:

Objetivo: Calcular a massa em gramas a ser adicionada em um determinado volume dado em mililitros para obtenção de determinada relação molar da solução.

Variáveis:

MT	Massa total [g]
VT	Volume total [mL].
PM	Peso molecular [g/mol].
MM	Relação molar [M]

Sub-rotinas

Massa {Chamadas de entrada e saída de dados e cálculo da massa em gramas}

<<

Entr1 → PM MM VT

<<

MM VT .001 * PM * * 'MT' STO Mostra1

>>

>>

Entr1 {Entrada de dados do programa}

<<

“INFORME” {“Volume total [mL]:” “Relacao molar [M]:” “Peso molecular [g/mol]”}

{ 1 4 } { } { } INFORM DROP OBJ → DROP

>>

Mostra1 {Saída de dados}

<<

CLLCD “Massa “ 7 FIX →STR MT + “ g” + MSGBOX STD

>>

11.4.3 Programa Massa Molecular:

Objetivo: Calcular a relação molar para uma massa qualquer adicionada a um determinado volume.

Variáveis

MT Massa total [g]

VT Volume total [mL].

PM Peso molecular [g/mol].

MM Relação molar [M]

Sub-rotinas

Masmo3 { Chamadas de entrada e saída de dados e cálculo da massa molecular}

<<

Entr1 → MT VT PM

<<

MT PM / .001 / .001 / VT / ‘MM’STO MOSTRA1

>>

>>

ENTRI {Entrada de dados do programa}

<<

“INFORME” {“Massa total [g]:” “Volume total [mL]:” “Peso molecular [g/mol]”}

{ 1 4 } { } { } INFORM DROP OBJ → DROP

>>

MOSTRA1 {Saída de dados}

<<

“Massa Molecular“ MM →STR “mM” + + CLLCD MSGBOX

>>

11.5 Tabela de resultados

Metologia		Resultados	pH	Temperatura	Volume	Concentração	Conc.	Massa	P.M.	N. mols	Número de moléculas	Velocidade da barreira	Velocidade da barreira	Área aberta do tanque	Área da molécula considerada	N. moléculas tanque aberto	Tamanho do tanque	Pressão máxima	Área Projetada
				[°C]	[L]	[µM]	[g/l]	[g]				[cm ² .min ⁻¹]	[Å ² .min ⁻¹]	[m ²]	[m ² .molécula ⁻¹]	[moléculas]	[area tq ⁻¹]	[mN.m ⁻¹]	[Å ² .mol ⁻¹]
4.1.1.2	5.1.1	6.0	23,5	6,0E-05	1000	0,0148	3,7E-05	61,475	6,0E-08	3,6E+16	3,00	0,83015109	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	3,3	27,0	8,0	
		6,0	23,5	1,0E-04	1000	0,0148	6,1E-05	61,475	1,0E-07	6,0E+16	3,00	0,49809065	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	5,5	16,0	13,0	
4.1.1.3	5.1.2	6,0	24,5	6,0E-05	500	0,3074	1,8E-05	61,475	3,0E-08	1,8E+16	3,00	1,66030217	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	1,6	31,0	33,0	
		6,0	24,5	1,0E-04	100	0,0615	6,1E-06	61,475	1,0E-08	6,0E+15	3,00	4,98090652	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	0,5	31,0	110,0	
4.1.1.4	5.1.3		22,5	1,5E-04	30	0,0184	2,8E-06	671,67	4,1E-09	2,3E+15	3,00	12,0935357	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	0,2	7,5	187,0	
			22,5	2,0E-04	30	0,0184	3,7E-06	671,67	5,5E-09	3,3E+15	3,00	9,07015178	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	0,3	11,5	165,0	
			22,5	3,0E-04	30	0,0184	5,5E-06	671,67	8,2E-09	5,0E+15	3,00	6,04678786	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	0,5	16,5	130,0	
			22,5	4,0E-04	30	0,0184	7,4E-06	671,67	1,1E-08	6,6E+15	3,00	4,53307389	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	0,6	19,5	90,0	
4.1.1.5	5.1.4	8,0	23,5	1,0E-04	1000	0,6148	6,1E-05	61,475	1,0E-07	6,0E+16	3,00	0,49809065	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	5,5	37,0	12,0	
		8,0	23,5	1,0E-04	500	0,3074	3,1E-05	61,475	5,0E-08	3,0E+16	3,00	0,9961813	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	2,7	32,0	22,0	
		8,0	23,5	1,0E-04	250	0,1537	1,5E-05	61,475	2,5E-08	1,5E+16	3,00	1,99236261	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	1,4	48,0	47,0	
		8,0	23,5	1,0E-04	125	0,0768	7,7E-06	61,475	1,3E-08	7,3E+15	3,00	3,98472522	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	0,7	45,0	83,0	
		8,0	23,5	1,0E-04	63	0,0387	3,9E-06	61,475	6,3E-09	3,8E+15	3,00	7,90620083	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	0,3	51,0	131,0	
		8,0	23,5	2,0E-04	32	0,0197	3,9E-06	61,475	6,4E-09	3,9E+15	3,00	7,78266645	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	0,4	48,0	171,0	
4.1.1.6	5.1.5	5,0	23,5	1,1E-04	1000	0,6148	6,8E-05	61,475	1,1E-07	6,6E+16	3,00	0,45280968	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	6,0	34,0	18,0	
		5,0	23,5	1,0E-04	500	0,3074	3,1E-05	61,475	5,0E-08	3,0E+16	3,00	0,9961813	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	2,7	38,0	23,0	
		5,0	23,5	1,0E-04	250	0,1537	1,5E-05	61,475	2,5E-08	1,5E+16	3,00	1,99236261	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	1,4	32,0	62,0	
		5,0	23,5	1,0E-04	125	0,0768	7,7E-06	61,475	1,3E-08	7,3E+15	3,00	3,98472522	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	0,7	47,0	110,0	
		5,0	23,5	1,2E-04	63	0,0387	4,6E-06	61,475	7,6E-09	4,6E+15	3,00	6,58830069	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	0,4	46,0	160,0	
		5,0	23,5	2,0E-04	32	0,0197	3,9E-06	61,475	6,4E-09	3,9E+15	3,00	7,78266645	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	0,4	33,0	300,0	
4.1.1.7	5.1.7	4,0	20,5	2,0E-04	30	0,0184	3,7E-06	61,475	6,0E-09	3,6E+15	3,00	8,30151087	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	0,3	8,0	72,0	
		4,0	20,5	4,0E-04	30	0,0184	7,4E-06	61,475	1,2E-08	7,2E+15	3,00	4,15075544	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	0,7	10,0	38,0	
		4,0	20,5	6,0E-04	30	0,0184	1,1E-05	61,475	1,8E-08	1,1E+16	3,00	2,76717029	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	1,0	13,0	32,0	
4.1.1.8	5.1.8	4,0	20,5	2,0E-04	30	0,0184	3,7E-06	61,475	6,0E-09	3,6E+15	3,00	8,30151087	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	0,3	10,0	70,0	
		4,0	20,5	2,0E-04	30	0,0184	3,7E-06	61,475	6,0E-09	3,6E+15	3,00	8,30151087	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	0,3	8,0	65,0	
		4,0	20,5	2,0E-04	30	0,0184	3,7E-06	61,475	6,0E-09	3,6E+15	3,00	8,30151087	2,47E-02	2,23E-18	1,10E+16	0,3	0	-	

Resumo de experimentos