

# NANOTECNOLOGIA APLICADA A POLÍMEROS

*Nanotecnologia aplicada a polímeros*

© 2022 Rafaela Cristina Sanfelice, Adriana Pavinatto e Daniel Souza Corrêa.

Editora Edgard Blücher Ltda.

*Publisher* Edgard Blücher

*Editor* Eduardo Blücher

*Coordenação editorial* Jonas Eliakim

*Produção editorial* Aline Fernandes

*Diagramação* Joyce Rosa

*Revisão de texto* Samira Panini

*Capa* Laércio Flenic

*Imagem da capa* iStockphoto

# Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar

04531-934 – São Paulo – SP – Brasil

Tel.: 55 11 3078-5366

**contato@blucher.com.br**

**www.blucher.com.br**

Segundo o Novo Acordo Ortográfico, conforme 5. ed. do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*, Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer meios sem autorização escrita da editora.

Todos os direitos reservados pela Editora  
Edgard Blücher Ltda.

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)

Angélica Ilacqua – CRB-8/7057

Nanotecnologia aplicada a polímeros / organizado por Rafaela Cristina Sanfelice, Adriana Pavinatto, Daniel Souza Corrêa. – São Paulo: Blucher, 2022.

614 p.

## Bibliografia

ISBN 978-65-5550-251-0 (impresso)

ISBN 978-65-5550-252-7 (eletrônico)

1. Nanotecnologia 2. Materiais nanoestruturados I. Sanfelice, Rafaela Cristina II. Pavinatto, Adriana III. Corrêa, Daniel Souza

22-1820

CDD 620.5

Índices para catálogo sistemático:

1. Nanotecnologia

## CAPÍTULO 8

# FILMES AUTOMONTADOS POR ADSORÇÃO FÍSICA

Anerise de Barros,<sup>1</sup> Juliana Coatrini Soares,<sup>2</sup>  
Valquíria Rodrigues da Cruz,<sup>2</sup> Antonio Riul Jr.<sup>3</sup>

### 8.1 INTRODUÇÃO

A habilidade de interação de materiais com o meio que os circunda é requisito fundamental na performance, design e estratégia de dispositivos e sensores em áreas interdisciplinares. Isso é facilmente ilustrado com a minimização de corrosão ou incrustações, alterar adesividade ou a molhabilidade de superfícies, desenvolver formulações de cosméticos, entrega controlada de fármacos, fabricação de membranas, biossensoriamento, e engenharia de tecidos para implantes.

Essas funcionalidades são específicas e possíveis apenas com controle preciso de estruturas em interfaces em nível molecular e tridimensionalmente, uma vez que o controle em interfaces envolve interações bi e tridimensionais, e montagens funcionais nas escalas micro e nanométrica continuam um grande desafio nos dias atuais. Nesse sentido, a técnica de automontagem por adsorção física (LbL, do inglês *layer-*

---

1 Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil

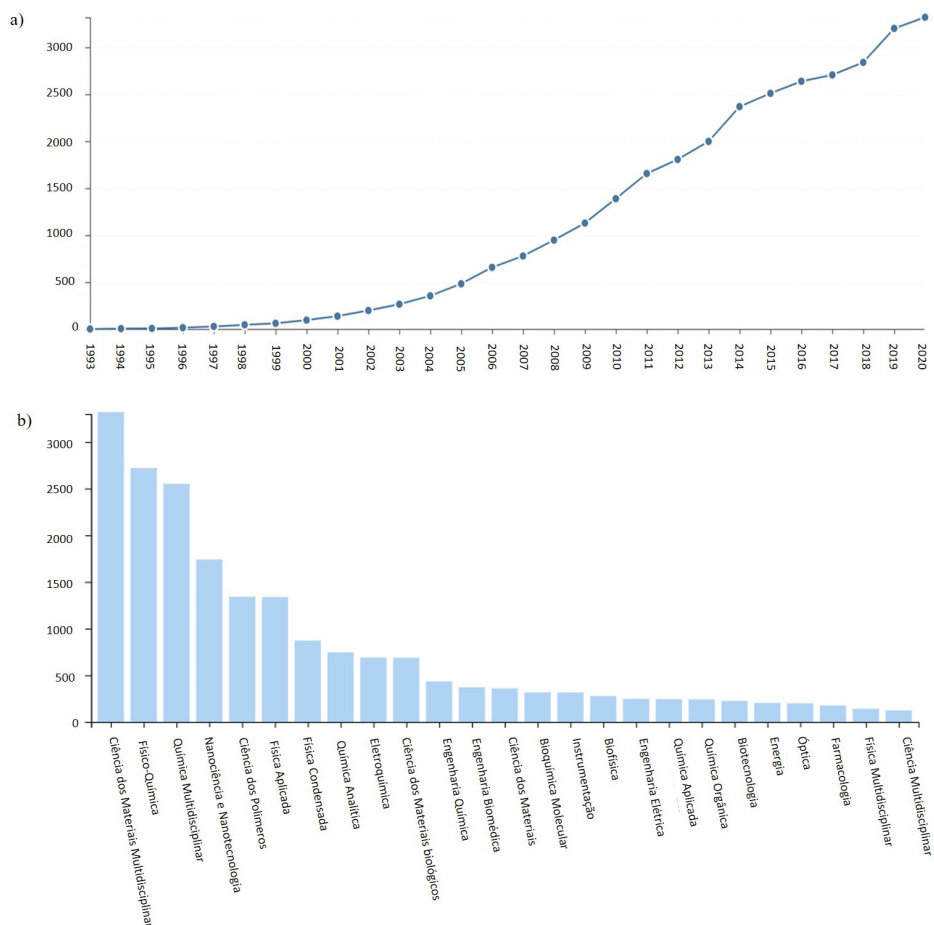
2 Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil

3 Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade de Campinas, Campinas, Brasil

-by-layer) que explora a organização espontânea de materiais, com controle de espessura em nível molecular gera estruturas organizadas em diferentes combinações e arquiteturas.<sup>1-5</sup>

A técnica LbL não requer equipamentos caros e sofisticados e oferece como vantagens grande versatilidade e controle de espessura em nível molecular, além de possibilitar a formação de nanoestruturas em diferentes arquiteturas moleculares. Essas nanoestruturas podem combinar polímeros, nanopartículas, óxidos metálicos, argilas, proteínas, enzimas, DNA, vírus, derivados e alótropos de carbono (negro de fumo, nanotubos, fulerenos, grafeno e seus diferentes óxidos),<sup>1-5</sup> discutido em maiores detalhes no tópico 8.3. Historicamente, a técnica LbL foi reportada pela primeira vez na metade da década de 1960 por Iller e colaboradores, explorando a deposição de partículas coloidais carregadas sobre um substrato de vidro.<sup>6</sup> Os trabalhos iniciais não chamaram muito a atenção de pesquisadores até o início dos anos 1990, quando Gero Decher e colaboradores reintroduziram os conceitos de fabricação de filmes introduzidos por Iller para a adsorção sequencial de polieletrólitos.<sup>5,7</sup> A nova abordagem da adsorção consecutiva de policátions e poliânions expandia a utilização da técnica para vários materiais, ampliando seu potencial de aplicação.<sup>8,9</sup> A incorporação de polieletrólitos e as diferentes combinações entre eles naturalmente destaca-se como uma vantagem extraordinária em ciência dos materiais, polímeros, nanotecnologia e engenharia de superfícies. Para ilustrar, a combinação de polieletrólitos fracos e fortes resulta em uma configuração molecular que permite certa mobilidade de cadeias na estrutura do filme LbL formado. Na presença de água, as cadeias poliméricas adquirem maior mobilidade e se deslocam para a região danificada, regenerando (“cicatrizando”) a estrutura do filme.<sup>10</sup> Essa cicatrização ocorre pela diferença de pH entre os polieletrólitos (durante a formação do filme). Isso diminui as forças intermoleculares entre os materiais, facilitando a mobilidade de cadeias. Consequentemente, ocorre a migração de materiais para a região do dano mecânico (ou corte gerado na superfície).

Importante ressaltarmos que a formação das estruturas LbL é termodinamicamente regida por interações intermoleculares distintas, não se limitando apenas à interação eletrostática. Pode ser governada por ligações de hidrogênio, transferência de carga, reconhecimento biológico, interações hidrofóbicas, e até ligações covalentes. Uma delas pode ser predominante no processo de automontagem, o que não exclui a presença das outras, como será explorado na seção 8.2. Essas diferentes interações intermoleculares entre polieletrólitos podem ser controladas através do pH, força iônica, temperatura, reticulação ou sinergia entre materiais como uma chave para a fabricação de blocos de construção únicos que viabilizam a resposta adequada em diferentes funcionalidades e aplicações.<sup>1,3,8,10,11</sup> Isso tudo eleva seu uso de em diferentes áreas de pesquisa e estudos interdisciplinares, como ilustrado na Figura 8.1.



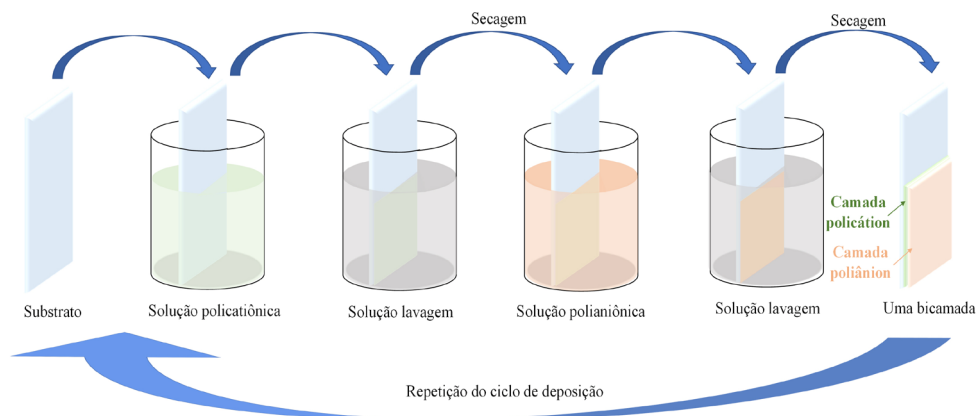
**Figura 8.1** – (a) Gráfico de número de citações em função dos anos para o uso da técnica LbL; (b) Interdisciplinaridade da técnica LbL. Fonte: *Web of Science*, acesso em janeiro de 2021.

Neste capítulo, apresentaremos os processos de interação entre materiais para formação dos filmes LbL, bem como as caracterizações essenciais para a fabricação desses filmes e algumas aplicações. Adicionalmente, este capítulo apresenta quatro materiais específicos muito utilizados em filmes LbL, como polieletrólitos, nanopartículas, biomoléculas e dendrímeros. No entanto, é importante mencionar que a técnica não se restringe apenas aos materiais aqui apresentados e discutidos, e nossa escolha por eles deve-se ao aparecimento em um grande número de publicações.

## 8.2 FABRICAÇÃO DE FILMES LAYER-BY-LAYER

### 8.2.1 FILMES LAYER-BY-LAYER: MÉTODO CONVENCIONAL

A formação de filmes LbL baseia-se na adsorção espontânea de materiais em interfaces sólidas, levando à formação de multicamadas nanométricas. Bicamadas são formadas naturalmente pela imersão sequencial do substrato em soluções com cargas opostas, sendo mais frequentemente usados polieletrólitos catiônicos e aniônicos. A Figura 8.2 representa o processo de formação dos filmes LbL.



**Figura 8.2** – Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pela técnica de automontagem por adsorção física (LbL).

O processo da formação de multicamadas ocorre em várias etapas (Figura 8.2), sendo repetido até o número total de camadas desejado. Inicialmente, o substrato é imerso em um polieletrólito, policações por exemplo, que irá se adsorver e formar uma monocamada em sua superfície, geralmente por atração eletrostática, até um ponto que não há mais adsorção de moléculas nesta interface. Nesse caso, o substrato atinge um potencial elétrico repulsivo durante sua imersão no polieletrólito que impede a adsorção de novas cadeias. Nessas condições, a monocamada atinge sua saturação e a superfície que inicialmente era negativa torna-se positiva devido à inversão de cargas na superfície daquela interface pelo material adsorvido. Em seguida, o substrato é imerso em uma solução de enxague, ou lavagem para remover o excesso de material fracamente adsorvido. O procedimento anterior é repetido para a solução de polianions, seguida do enxague, formando uma bicamada. Esse processo de adsorção pode ser repetido até o número de bicamadas desejado.

As quatro primeiras camadas adsorvidas no substrato utilizado podem influenciar fortemente a deposição das camadas subsequentes, devido às interações intermoleculares e rugosidade, que tendem a diminuir com os ciclos de adsorção dos

materiais. No início da deposição a superfície do substrato possui forte interações com as camadas adsorvidas. Com o aumento da espessura do filme as interações entre camadas acabam sendo predominantes, possibilitando estudar o material depositado sem influência do substrato. O polieletrólito adsorvido muda sua conformação e sofre relaxação, e esse processo explica o fenômeno de adsorção de cadeias adjacentes.<sup>12</sup> Na formação do filme LbL não ocorre difusão superficial do material adsorvido, pois há o rompimento simultâneo de um grande número de ligações eletrostáticas, que são mais energéticas que a contribuição térmica do sistema.<sup>13</sup>

O mecanismo de formação de filmes LbL não se resume apenas na imersão do substrato em soluções de polieletrólitos com cargas opostas. Dependendo das características do material escolhido, outras interações intermoleculares, como ligações covalentes, Van der Waals, e ligação de hidrogênio, entre outras, podem reger a formação do filme LbL, ampliando a diversidade e versatilidade da técnica de automontagem em várias aplicações. Para ilustrar, a formação de filmes LbL através de ligações de hidrogênio foi realizada primeiramente em 1997 por Stockton e Rubner.<sup>14</sup> Polímeros com ligações de hidrogênio podem ser empregados como blocos para fabricação de filmes LbL, e um exemplo disso é a formação do filme de poliácido acrílico (PAA) e polivinil piridina (PVP). Nesse caso, quando a formação das bicamadas é feita em meios básicos ocorre inicialmente a dissolução do PAA, e o rearranjo subsequente do PVP, dando origem a uma estrutura porosa. O tamanho e distribuição dos poros podem ser controlados por meio da temperatura, pH e tempo de imersão do substrato durante o tratamento do filme na solução básica. As ligações de hidrogênio são sensíveis ao meio em que se encontram, podendo ser destruídas e recuperadas de acordo com o pH do meio, e isso ocorre naturalmente na formação desses filmes porosos.<sup>15</sup>

Materiais que possuem reconhecimento específico também têm sido usados na formação de filmes LbL, como as coenzimas avidina/biotina e antígeno/anticorpo,<sup>16</sup> dentre outros. Nesses, diferentes interações eletrostáticas influenciam não somente a formação das camadas, como também na estabilidade, morfologia e espessura do filme formado.<sup>17</sup>

Existem muitas formas de influenciar, ou mesmo controlar as características e propriedades dos filmes LbL. A espessura é uma delas, sendo dependente das condições de adsorção de uma camada, influenciando a camada seguinte, alterando rugosidade, estabilidade, e estabilidade química, entre outras propriedades. Os mecanismos de formação do filme LbL também são influenciados por fatores relacionados às propriedades intrínsecas dos materiais envolvidos, como natureza e densidade de grupos carregados, pH, força iônica e concentração da solução, e das condições de preparo do filme (tempo de deposição, enxague e secagem). Por exemplo, o aumento da força iônica do polieletrólito para formação de filme LbL implica em maior repulsão das cadeias poliméricas, aumentando a densidade superficial de segmentos adsorvidos e, conseqüentemente, a espessura do filme.<sup>18</sup> Outra possibilidade acontece quando um filme LbL é imerso a uma solução salina concentrada, provocando alteração da conformação molecular das cadeias e, desta maneira, uma diminuição da espessura do filme.<sup>19</sup> A variação de pH pode alterar o grau de dissociação e conforma-

ção de alguns polieletrólitos e, consequentemente, na atividade enzimática de filmes biológicos. Além desses fatores o processo de secagem entre cada camada ou bicamada também pode afetar as propriedades dos filmes LbL, como na rugosidade ou na homogeneidade dos mesmos. Como vários fatores afetam o mecanismo de formação dos filmes, é muito importante compreender a otimização do processo para formação das multicamadas LbL.

### 8.2.2 FILMES LAYER-BY-LAYER: MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS

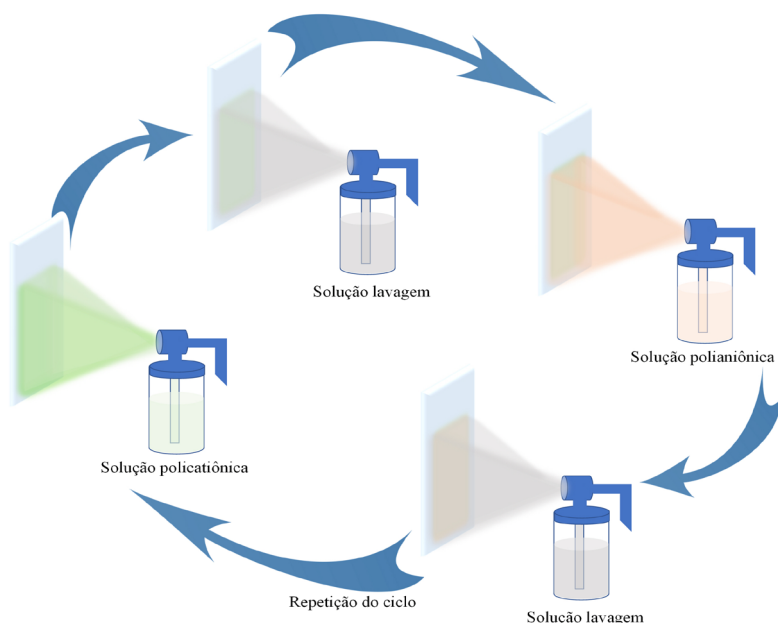
A fabricação de filmes LbL através do método convencional é muito utilizada em pesquisas acadêmicas. Entretanto, em escala industrial não é muito atrativa devido à estabilidade de alguns filmes proveniente das características dos materiais, e os vários passos no processo de fabricação. As principais limitações dos filmes LbL pelo método convencional em larga escala se resumem no tempo necessário para recobrimento de grandes superfícies, o risco de contaminação dos polieletrólitos entre as etapas de fabricação de cada bicamada, e uma eventual complexidade do substrato.

Esses limitantes do ambiente industrial podem ser parciais ou totalmente equacionados pela deposição dos filmes pelo método spray, com grande vantagem na fabricação rápida de multicamadas ativas ou passivas membranas e revestimentos externos em grandes áreas, como proteção contra corrosão ou modificação de adesão. O método spray LbL (Figura 8.3) consiste na deposição das multicamadas via aerossol de soluções de polímeros pulverizando-as sequencialmente sobre o substrato. Esse método de deposição é mais rápido (aproximadamente 6 s por camada) do que o método de deposição por imersão, se aproximando da produção industrial.<sup>20</sup> Um sistema de vácuo pode também ser utilizado para acelerar ainda mais o processo, minimizando o tempo entre a pulverização e lavagem, facilitando também o revestimento de objetos tridimensionais (3D).<sup>9</sup> Nesse método, a morfologia, uniformidade, composição química e propriedades seletivas de uma membrana, por exemplo, podem ser controlados para aproximar as propriedades dos filmes depositados ao método imersivo. A possibilidade de controle surge das duas forças principais que governam o processo de montagem por spray: (1) movimento em massa no spray real; e (2) movimento aleatório da solução no filme.<sup>21</sup> O movimento aleatório da solução no filme permite o rearranjo do polímero e gera uma convecção muito mais ampla perto do substrato, permitindo melhor deposição. Isso ocorre devido à espessura submicrométrica do filme líquido na interface do substrato, e da velocidade na qual o spray entra em contato com o substrato.<sup>21</sup>

A deposição por spray pode ainda ser combinada com outras tecnologias para automatizar o processo de fabricação dos filmes, bem como melhorar a qualidade dos mesmos. Por exemplo, uma desvantagem do método spray LbL é sua baixa homogeneidade devido aos efeitos de drenagem por gravidade, causando aumento de deposição na vizinhança dos gotejamentos de solução, ou mesmo por causa de padrões irregulares causados pelos bicos de pulverização em certas distâncias.<sup>20</sup> Para resolver esse problema, rotacionar o substrato durante a montagem por spray permite a preparação de filmes mais homogêneos e tempos de pulverização de subsegundos



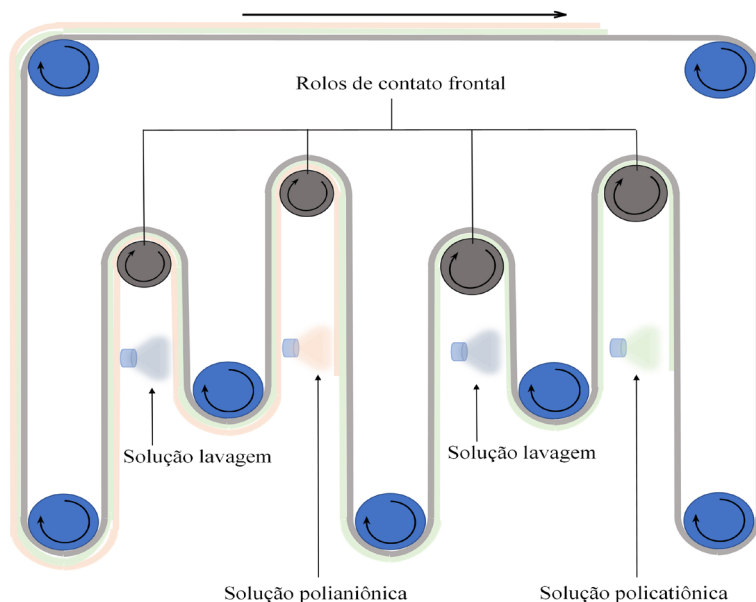
para cada camada.<sup>21,22</sup> Ao pulverizar substratos em rotação, a maior parte do polímero adicionado é adsorvido, enquanto na deposição imersiva o polímero permanece nas soluções de revestimento. Dessa maneira, a concentração das soluções usadas para o método spray em substratos rotativos é cerca de 10 a 50 vezes menores do que aquelas exigidas para montagem imersiva.<sup>23</sup> Substratos tridimensionais maiores, como membranas tubulares, também podem ser revestidos girando-os durante a pulverização.<sup>24</sup>



**Figura 8.3** – Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pela técnica de automontagem spray LbL.

A deposição spray automatizada também foi combinada com o processamento roll-to-roll para revestir substratos com dezenas de metros de comprimento.<sup>25</sup> A Figura 8.4 ilustra esquematicamente um sistema automatizado spray *roll-to-roll* para o processamento contínuo de filme em substrato flexível em escala industrial. Brevemente, esse sistema com um conjunto de rolos organizados de forma mais complexa para movimentar o substrato durante a deposição do material, permite a formação de filmes com bicamada utilizando soluções de cargas opostas, como polycation e polyanion. Os rolos indicados como contato frontal podem levar a defeitos mecânicos de abrasão, e para minimizar este efeito o processo mantém uma fina camada de água na superfície do substrato, atuando como um lubrificador durante o processo. Portanto, a utilização do método LbL spray se expande para uma variedade de aplicações devido à relativa facilidade de revestir superfícies em escala industrial, não estando limi-

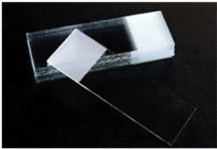
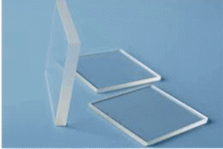
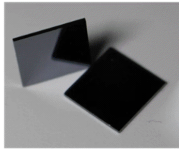
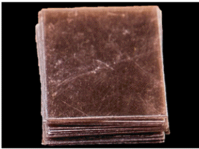

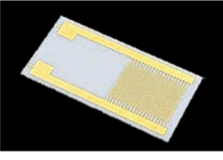
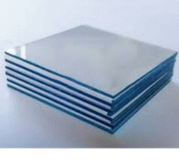

tado apenas a substratos planos.<sup>24,26</sup> Além disso, esse método têm sido utilizado para preparar filmes retardadores de chama sobre tecidos de algodão, e neste caso a pulverização em substratos orientados verticalmente produz filmes retardadores de chama superiores quando comparados com a pulverização em substratos orientados horizontalmente ou por imersão.<sup>27</sup>



**Figura 8.4** – Representação esquemática de um sistema spray automatizado *roll-to-roll* para deposição de filme em substrato flexível.

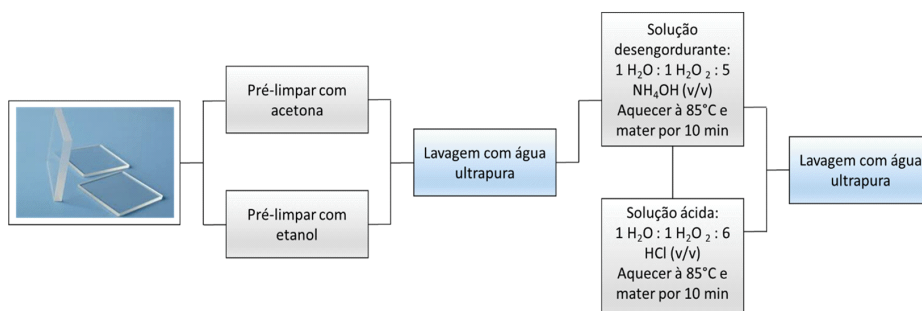
### 8.2.3 PREPARAÇÃO DE SUBSTRATOS

A limpeza do substrato antes da fabricação do filme LbL é uma etapa fundamental, visto que a deposição de materiais na interface do substrato requer uma superfície extremamente limpa para obter um filme de alta qualidade. É importante mencionar que a técnica LbL permite a deposição de materiais em diversos tipos de substratos, independentemente de suas geometrias, e a escolha do substrato dependerá da caracterização e aplicação que o filme será submetido.<sup>3</sup> Portanto, o processo de limpeza também dependerá das características do substrato que serão mencionadas individualmente para os exemplos aqui exemplificados. Além disso, vale ressaltar que a ordem de deposição do material, soluções policatiônica ou polianiônica também dependerá de propriedades intrínsecas dos substratos. Os substratos mais utilizados são lâminas de vidro e quartzo, silício, mica, lâminas de vidro recobertas com ouro ou na forma de eletrodos interdigitados, substratos condutores com uma fina camada de óxido de estanho dopado com índio (ITO) ou óxido de estanho dopado com flúor (FTO), entre outros. A Figura 8.5 ilustra os diferentes tipos de substratos identificados de acordo com suas respectivas utilizações para técnicas de caracterizações.

Espectroscopia UV-vis difração de raio X (DRX), microscopia de força atômica (AFM)		FTIR, Raman, MEV, DRX	Microscopia de força atômica
			
Vidro	Quartzo	Silício	Mica
Substratos utilizados em caracterizações elétricas, eletroquímicas e para microbalança de cristal de quartzo (QCM)			
			
Vidro recoberto com filme de ouro	Vidro com eletrodo interdigitado de ouro	Vidro condutor de ITO	Substrato QCM

**Figura 8.5** – Diferentes tipos de substratos utilizados na fabricação de filmes LbL e suas respectivas identificações para técnicas de caracterizações e aplicações.

Aqui descreveremos alguns tratamentos para os principais substratos utilizados na fabricação de filmes LbL, como as lâminas de vidro e quartzo, uma vez que a caracterização mais simples realizada para verificar o crescimento de um filme LbL é por espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-vis). Além da caracterização UV-vis, esses podem também ser utilizados nas caracterizações por microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscope*) e difração de raio X (DRX). A Figura 8.6 ilustra um fluxograma com as etapas de limpeza para esses substratos.



**Figura 8.6** – Fluxograma com as etapas de limpeza dos substratos de vidro e quartzo.

A limpeza de um substrato é constituída basicamente em duas etapas, a pré-limpeza e a limpeza química. Na pré-limpeza é removido o material mais grosso que fica

adsorvido na superfície do substrato, e nessa etapa pode-se utilizar uma haste de algodão flexível umedecida com solvente orgânico, movimentando-a delicadamente na superfície do substrato em uma única direção, sendo que o processo deve ser realizado nas duas faces e em suas laterais. Posteriormente, temos a limpeza química com o substrato lavado com água ultrapura em abundância, e na sequência imerso em uma solução desengordurante aquecido à 85 °C e mantida ~ 10 minutos nessa temperatura. Entre a etapa de limpeza com a solução desengordurante e a solução ácida, mencionadas a seguir, o substrato deve ser lavado em abundância com água ultrapura, bem como no final do processo de limpeza com a solução ácida. As soluções são preparadas em volume (v/v). Seguindo as identificações do fluxograma (Figura 8.6) para a solução desengordurante teremos 1 mL de água ultrapura ( $H_2O$ ), 1 mL de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e 5 mL de hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ), todos os reagentes utilizados devem ser de classificação P.A. (Para Análise). As soluções devem ser preparadas nessa proporção, e em volume suficiente para cobrir todo o substrato. Durante o processo de limpeza o substrato não deve ficar encostado na superfície do recipiente, sendo necessário alternar sua posição para que o mesmo entre em contato ao máximo com a solução de limpeza. Ressaltamos que essa etapa deve ser realizada em uma capela química devido à toxicidade dos reagentes, bem como utilizar equipamentos de proteção individual corretamente, como jaleco, óculos de proteção e luvas de nitrilo. Posteriormente, as soluções de hidrofiliação devem ser devidamente neutralizadas ou armazenadas em um frasco para proceder o descarte corretamente.

Quando substratos de vidro e quartzo, por exemplo, são submetidos a esse processo de limpeza, cargas residuais negativas são expostas na sua superfície, permitindo a deposição de material de carga positiva na interface com maior efetividade. Vale lembrar que essas cargas negativas são provenientes da composição química do substrato, ou seja, substratos de vidro e quartzo são compostos de grupos silicatos, Si-O-, e uma limpeza adequada permitirá que os oxigênios com elétrons livres se liguem covalentemente com outros átomos, e essas interações são conhecidas como *dangling bonds*. Esse tipo de limpeza é comumente chamado de hidrofiliação, permitindo que o substrato apresente um caráter altamente hidrofílico. A limpeza por hidrofiliação também pode ser realizada em substratos de silício, e vidro recobertos com ouro como eletrodos interdigitados. Entretanto, a hidrofiliação dos substratos de vidro recobertos com ouro (ou nos eletrodos interdigitados) pode levar ao desprendimento de ouro do vidro devido à remoção da camada adesiva – geralmente essa camada adesiva é composta por cromo e é depositada anteriormente à deposição do recobrimento de ouro. Esse procedimento deve ser realizado com cautela para os substratos de vidros recobertos de ouro e devidamente caracterizado para que interferências futuras não comprometam os resultados da pesquisa. Para uma limpeza menos agressiva, recomenda-se que os substratos sejam imersos em um béquer contendo álcool isopropílico e deixado por 1h no ultrassom. Em seguida, deve ser seco com gás inerte para evitar recorrência de contaminação. Se for observado qualquer mancha na superfície do substrato, o processo deve ser repetido. Esse tipo de limpeza menos agressiva é recomendado também para substratos de ITO ou FTO, e substratos de microbalança de cristal de quartzo, já que as camadas de filmes condutores também

podem ser comprometidas ou até mesmo removidas devido ao ataque pelas soluções químicas de limpeza.

Na literatura é possível encontrar outros tipos de limpeza para os substratos de vidro, quartzo e silício,<sup>28,29</sup> por exemplo, utilizando solução piranha constituída de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2$ ), na proporção de 4:1 v/v. Em casos de substratos com nanopartículas metálicas adsorvidas utiliza-se solução de água-régia composta por ácido clorídrico e ácido nítrico ( $\text{HCl}\text{:HNO}_3$ ) na proporção de 3:1 v/v, para remoção total das nanopartículas metálicas.

## 8.3 MATERIAIS

### 8.3.1 POLIELETRÓLITOS

Polieletrólitos são polímeros com cadeias moleculares contendo íons livres, responsáveis pela sua condutividade da solução. São divididos em catiônicos, aniônicos ou não iônicos, considerando a carga da cadeia polimérica.<sup>30</sup> São materiais hidrossolúveis devido às cargas na cadeia polimérica e contraíons carregados com carga oposta. Podem ser classificados como fortes (bastante solúveis) ou fracos (parcialmente solúveis), e essa classificação é baseada na quantidade de carga em cada molécula.<sup>30,31</sup> A conformação típica dessas moléculas é mais estendida devido à repulsão imposta por cargas semelhantes nas cadeias poliméricas. Com a adição de sal nos polieletrólitos, podem ocorrer mudança na conformação, levando a mudanças nas propriedades funcionais dos eletrólitos.<sup>31</sup> Suas aplicações são amplas, podendo ser usados como agentes de entrega de fármacos, construção de filmes condutores a partir da interação entre duas moléculas por meio de cargas opostas, facilitar a dispersão coloidal e mimetizar moléculas biológicas.<sup>31</sup> A Figura 8.7 ilustra alguns exemplos das estruturas moleculares para os polieletrólitos mais utilizados na fabricação de filmes LbL.

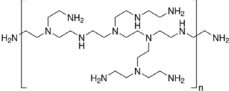
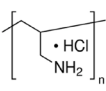
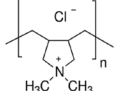
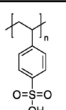
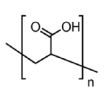

		
Poli(etilenoimina) – PEI $\text{H}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$	Poli(alilamina) hidroclorete – PAH $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})]_n$	Poli(dialildimetilamonio) clorada – PDDA $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ClN})_n$
		
Poli(ácido 4-estirenosulfônico) – PSS $(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{S})_n$	Poli(ácido acrílico) – PAA $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_n$	Poli(vinilsulfônico ácido, sódio acrílico) – PVS $(\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_3\text{S})_n$

Figura 8.7 – Estrutura molecular de polieletrólitos mais utilizados na fabricação de filmes LbL.

### 8.3.2 NANOPARTÍCULAS

Nanopartículas são partículas de tamanho entre 1-1.000 nm, ou seja, cerca de 1/80.000 do diâmetro de um cabelo humano ou 10 vezes o diâmetro de átomo de hidrogênio. Como essas nanopartículas têm propriedades únicas em comparação com as micro e macro partículas, estão sendo amplamente estudadas.<sup>32</sup> As nanopartículas possuem propriedades ópticas fundamentais para sua distinção, e têm sido usadas desde antes do século 4 d.C em esculturas, pinturas, e vitrais de igrejas. Nanopartículas de ouro possuem coloração característica avermelhada quando possuem diâmetro ~20 nm. Já as de prata possuem coloração cinza amarelado, e as de platina e paládio possuem a coloração preta.<sup>32</sup> Podem ser divididas de acordo com sua morfologia, tamanho e propriedades químicas, e hoje o espectro abrange nanopartículas de carbono, nanopartículas metálicas, cerâmicas, semicondutoras, lipídicas e poliméricas.<sup>32</sup> As nanopartículas poliméricas possuem uma base orgânica em forma de nanoesferas,<sup>33</sup> onde a massa total é geralmente sólida e as outras moléculas são adsorvidas no limite externo da superfície esférica; como a nanocápsula, onde a massa sólida é totalmente encapsulada no interior da partícula, circundada por uma cadeia polimérica de forma tridimensional.<sup>33,34</sup>

As nanopartículas são geralmente caracterizadas por Difração de raios X (XRD, do inglês *X Ray Diffraction*), Espectroscopia de fóton elétrons excitados por Raio X (XPS, do inglês *X Ray photoelectron spectroscopy*), Espectroscopia de Infravermelho (IRS, do inglês *infrared spectroscopy*), Microscopia eletrônica de Varredura (SEM, do inglês *Scanning electron microscopy*), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, do inglês *Transmission electron microscopy*), análise do tamanho das partículas.<sup>32</sup> Devido à versatilidade e ampla gama de propriedades, são aplicadas nas indústrias eletrônica, farmacêutica, cosmética, medicina e na área de materiais. A nanotecnologia tem mostrado que as nanopartículas têm um grande potencial na entrega controlada de fármacos, além de exibirem propriedades físico-químicas e biológicas que as tornam interessantes para aplicações biomédicas. A grande área superficial fornecida pelas nanopartículas, juntamente com sua capacidade de se automontar com diversos grupos funcionais em outras superfícies, aumenta seu potencial em aplicações diversas.<sup>32</sup> Ainda podem ser aplicadas na produção de materiais com propriedades específicas no desenvolvimento de eletrônica impressa devido ao potencial para baixo custo, telas flexíveis e sensores.<sup>32</sup>

### 8.3.3 BIOMOLÉCULAS

Biomoléculas são moléculas orgânicas estudadas para compreender suas funções e comportamento em sistemas biológicos. Sua estrutura é composta por carbonos, em sua maioria, podendo ser estrutura de cadeia linear, ramificada, cíclica ou aromática, além da presença de outros elementos, como: hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, enxofre, iodo e metais. Sua estrutura química é formada por grupos funcionais orgânicos, como grupo hidroxila, grupos amino, grupos carbonila, grupos carboxila, e até grupos funcionais que podem interferir em sua reatividade.<sup>35</sup>

Podem ser divididas em:<sup>35</sup>

- Aminoácidos e proteínas

Os aminoácidos são moléculas relativamente pequenas, usados para produzir energia e sintetizar outras moléculas, como hormônios, ou na produção de proteínas. As proteínas são polímeros de aminoácidos e como as enzimas podem catalisar reações, atuar como elementos estruturais, moléculas de transporte, anticorpos etc.

- Carboidratos

São uma importante fonte de energia para sistemas biológicos.

- Lipídios

São gorduras e óleos, ou seja, moléculas insolúveis em água relativamente pequenas. A função dessas moléculas é produzir e armazenar energia, sintetizar hormônios, além de constituírem membranas celulares e vitaminas.

- Nucleotídeos e ácidos nucléicos

Os nucleotídeos são moléculas relativamente pequenas responsáveis pela transferência de energia nas células. Já os ácidos nucléicos, DNA e RNA, são moléculas de nucleotídeos com alto peso molecular, que formam estruturas do tipo dupla hélice, atuando no processamento de informações genéticas. Adicionalmente, uma biomolécula pode conter componentes de duas classes, uma lipoproteína, constituída por lipídio e proteína; ou uma glicoproteína constituída por carboidrato e proteína.

### 8.3.4 DENDRÍMEROS

Dendrimeros são macromoléculas sintéticas, complexas com estrutura tridimensional regular e altamente ramificada. São tipicamente simétricas ao redor de um núcleo e muitas vezes se apresentam de forma esférica, semelhante à copa de uma árvore. A palavra dendrímero vem de dendron, em grego, que significa árvore.<sup>36</sup> Os dendrímeros podem ser funcionalizados com vários grupos e podem ser facilmente removidos da mistura de reação devido ao seu grande tamanho e, portanto, são fáceis de trabalhar.<sup>36</sup> Eles formam nanoestruturas muito uniformes e monodispersas com tamanhos de 1 nm a 10 nm. O tamanho, a carga superficial e a forma dos dendrímeros podem ser controlados pela composição química, ou seja, são caracterizados por uma estrutura molecular compacta e grande número de grupos funcionais, com ramificações uniformes em torno de uma pequena molécula.<sup>37</sup> A estrutura dos dendrímeros é composta por três componentes principais: núcleo, grupos internos e finais. Quando há funcionalização dos grupos finais, as propriedades físico-químicas dos dendrímeros podem ser alteradas. O núcleo é localizado no centro da molécula e as ramificações (dendrons) são ligadas ao núcleo, sendo que o tamanho dessas ramificações depende do número de camadas de monômeros formados através de diferentes materiais.<sup>38</sup> A Figura 8.8 ilustra uma estrutura típica de um dendrímero.



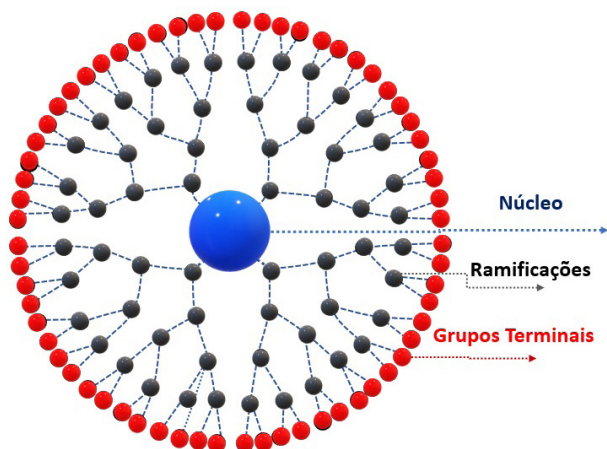


Figura 8.8 – Estrutura típica para uma molécula de dendrímero.

Os dendrímeros podem ser classificados quanto à sua estrutura, e a seguir mencionamos alguns deles:

- Dendrímeros Peptídeos: são macromoléculas ramificadas que consistem de um núcleo de ramificação de peptídeos e/ou unidades funcionais ligadas covalentemente à superfície.<sup>39</sup>
- Dendrímeros Anfifílicos: são dendrímeros globulares, com dois sítios segregados na extremidade da cadeia, sendo um de doação de elétrons e outro de retirada de elétrons.<sup>40</sup>
- Dendrímeros de PAMAN: são dendrímeros formados de poli (amido amina) (PAMAM), que têm forma elipsoidal ou esférica. São as macromoléculas mais estudadas e estão disponíveis comercialmente.<sup>41</sup>

Os dendrímeros são produzidos através de reações sequenciais, que permitem sua expansão. Um dos objetivos da síntese de dendrímeros é a possibilidade de produzir macromoléculas de estrutura e tamanho semelhantes às observadas em sistemas biológicos, devido às suas dimensões nanométricas e propriedades semelhantes a proteínas. Os dendrímeros ganham atenção em estudos de propriedades biomiméticas para construção de estrutura semelhante a enzimas, anticorpos e proteínas globulares.<sup>38</sup>

Devido ao potencial de aplicação, os dendrímeros agregam valor nos campos farmacêutico, terapêutico e de diagnóstico, elevando o desenvolvimento da tecnologia e o estudo de sua síntese.<sup>38</sup> Desde 1979, duas estratégias principais contribuem para a síntese de dendrímeros:<sup>42</sup> a síntese divergente, onde as moléculas crescem do centro para a periferia; e a síntese convergente, onde o dendrímero é construído a partir dos fragmentos da periferia e se classificam quanto à geração, que se refere ao número de repetição dos ciclos de ramificação que são executadas durante o processo de síntese.<sup>36</sup> Usando essas duas estratégias, mais de cem famílias de dendrímeros de compo-

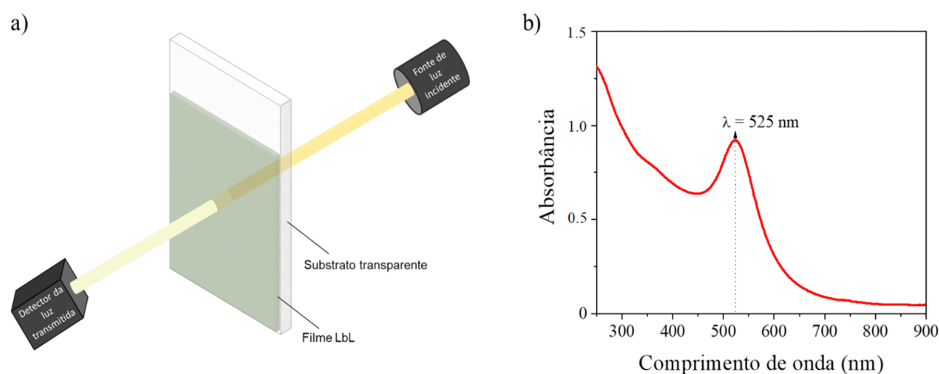


sição distintas foram sintetizados, e mais de 1.000 modificações de superfície química foram relatadas.<sup>42</sup> Podem ser aplicados em indústrias espaciais, nas áreas de medicina e saúde. A liberação controlada de fármacos é singular com dendrímeros, devido à excelente fixação de fármacos no processo.<sup>38</sup> Os dendrímeros podem também melhorar as propriedades de alguns medicamentos de uso tópico e transdérmicos, em formulações, na entrega do medicamento ao seu destino, e possuem ainda aplicações em tratamento de tumores, gliomas cerebrais e para administração de drogas específicas ao cérebro.<sup>38</sup>

## 8.4 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES LAYER-BY-LAYER

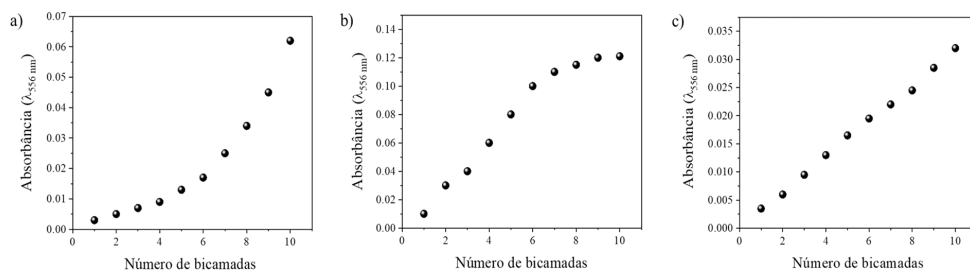
### 8.4.1 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ADSORÇÃO DE MATERIAIS E AVALIAÇÃO DO CRESCIMENTO DE FILMES LBL

A caracterização de filmes LbL durante sua fabricação é essencial para verificar a qualidade do filme obtido e as interações entre os materiais envolvidos na arquitetura do mesmo. A técnica mais simples e amplamente acessível é a espectroscopia UV-vis. Nela, o material é depositado em uma superfície sólida (lâminas, quartzo ou vidro) e após passar pela etapa de lavagem deve estar totalmente seco (normalmente com um gás inerte) antes de ser inserido no amostrador do espectroscópico para medição. A deposição do material é confirmada a partir da banda de absorção característica do mesmo. Portanto, a faixa espectral a ser escolhida para medição deve abranger a região da banda de absorbância do material, e caso não seja conhecida pode-se aplicar toda faixa espectral limite do equipamento. Outra maneira simples de identificar a banda característica de um material antes da fabricação do filme é preparar uma solução do material de interesse e adicionar em uma cubeta de quartzo para sua medição no espectrofotômetro UV-vis. A identificação da banda característica de um material é observada a partir do espectro de absorção em função do comprimento de onda, e ocorre com a interação da luz incidente com a matéria, sendo parte dessa luz absorvida pelo material em determinado comprimento de onda, e parte da luz transmitida e captada por um detector. A Figura 8.9(a, b) ilustra esquematicamente a luz incidente em uma amostra de filme fino e um espectro de absorbância representativo.



**Figura 8.9** – (a) Representação esquemática da incidência da luz UV em uma amostra de filme LbL e a luz transmitida capturada pelo detector; (b) Espectro de absorvância em função do comprimento de onda representativo para uma dispersão coloidal de nanopartículas de ouro.

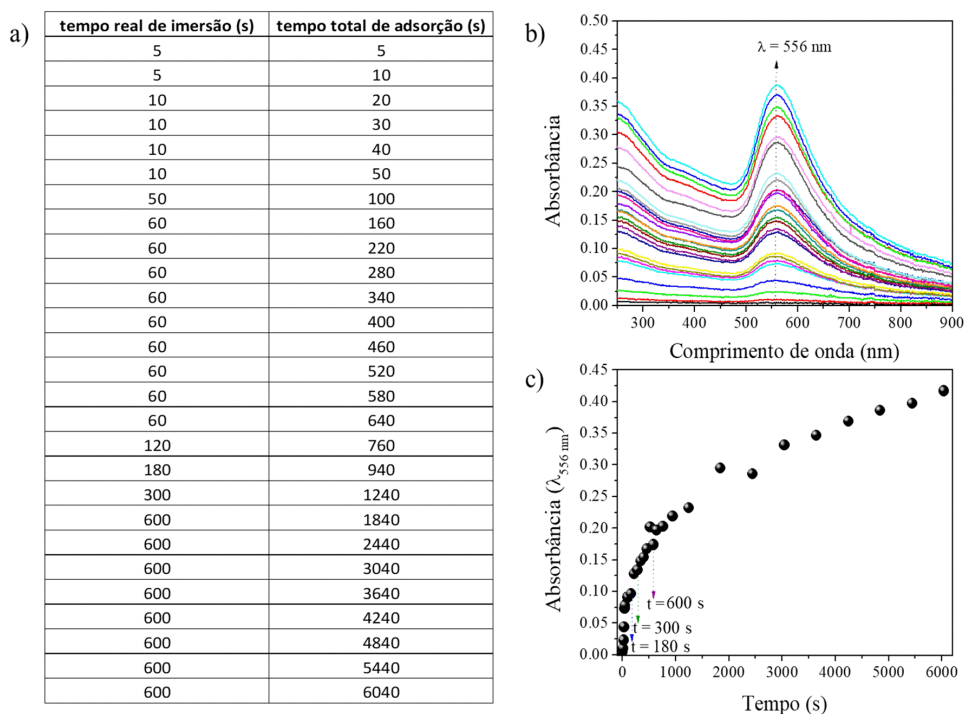
A caracterização de um filme LbL pode ser realizada a cada camada ou bicamada depositada pela espectroscopia UV-vis. A intensidade da banda de absorção característica do material de interesse aumenta a cada camada ou bicamada depositada, sendo interpretada em um gráfico do máximo de absorvância em função do número de camadas (bicamadas) depositadas, possibilitando acompanhar o crescimento de filme formado. O gráfico é obtido a partir do comprimento de onda onde ocorre a intensidade máxima da banda de absorção ( $\lambda_{\text{max}}$ ), em função do número de camadas (bicamadas) depositadas, como ilustrado nas Figuras 8.10(a-c). Observe que os gráficos apresentam diferentes inclinações de absorvância para  $\lambda_{\text{max}}$  no crescimento do filme LbL e, para cada um desses pontos podemos fazer uma interpretação simples, porém muito importante para definir a qualidade dos filmes fabricados e possíveis aplicações futuras.



**Figura 8.10** – Caracterização de filmes LbL a partir dos gráficos de absorvância em função do número de bicamadas. (a) Crescimento de filmes LbL com perfil exponencial para um tempo de imersão de 180 s; (b) Perfil de crescimento saturado para um tempo de imersão de 600 s; e (c) perfil de crescimento linear para um tempo de imersão de 300 s.

Na Figura 8.10(a) observa-se uma distribuição exponencial de pontos, um perfil de crescimento que ocorre quando a quantidade de material adsorvido na interface do substrato aumenta de maneira não linear a cada bicamada depositada. Por outro lado, na Figura 8.10(b) o gráfico de crescimento de filme mostra, nesse caso, que a partir da 7<sup>a</sup> camada depositada a quantidade de material adsorvida diminui, levando um perfil de saturação, ou seja, não há mais uma interação efetiva entre os materiais. Já na Figura 8.10(c) observa-se um perfil linear de crescimento do filme, indicando que a cada bicamada depositada uma mesma quantidade de material foi adsorvida na superfície do substrato. Nesse último caso o crescimento do filme é caracterizado por um perfil linear no gráfico de absorbância em função do número de bicamadas depositadas para um filme LbL de alta qualidade, indicando além de boa uniformidade que uma mesma quantidade de material está sendo transferida a cada etapa de deposição. Entretanto, para confirmar boa uniformidade do filme são necessárias caracterizações morfológicas complementares que garantam esta afirmação.

O principal fator afetando o crescimento de filmes com perfil linear está associado ao tempo de adsorção do material de interesse na superfície do substrato. Portanto, é essencial definir o tempo ideal de imersão do substrato na solução do material de interesse para obter filmes LbL com crescimento linear. Uma maneira simples de determinar o tempo ideal de adsorção de cada material é realizar uma caracterização prévia variando o tempo de imersão do substrato na solução de interesse, e este procedimento é chamado de cinética de adsorção. Basicamente, o substrato é imerso na solução do material de interesse em tempos de imersão que variam regularmente a cada deposição realizada. A intercalação do material de interesse (tempo a ser variado) deve ser realizada com um material de carga oposta por um tempo fixo de imersão em soluções de polieletrólitos padrão. Os polieletrólitos mais utilizados são PAH, PEI, PVS, PSS, PAAH, PDDA, quitosana e PVP, e para a adsorção dessas “moléculas padrão” pode-se estabelecer um tempo fixo de 3 a 5 minutos de imersão do substrato nessa solução, enquanto na solução de interesse o tempo deve ser variado a cada imersão. Na Figura 8.11(a) é ilustrada uma tabela com os diferentes tempos de imersão para caracterização de cinética de adsorção.



**Figura 8.11** – (a) A coluna 1 refere-se às variações do tempo de imersão do substrato em uma solução de interesse, e a coluna 2 refere-se à soma total do tempo de imersão. (b) Espectros UV-vis obtidos a cada bicamada nas condições de variação de tempo. (c) Gráfico de absorbância em função do tempo para determinação do tempo de imersão ideal na solução do material de interesse.

A primeira coluna da tabela na Figura 8.11(a) refere-se ao tempo de imersão do substrato (em segundos) na solução do material de interesse a cada camada. A segunda coluna refere-se à soma do tempo de adsorção do material a cada processo de imersão (soma do tempo da coluna 1), cujo valor será o eixo X no gráfico de cinética de adsorção, e o eixo Y correspondendo ao valor da intensidade de absorbância na posição de  $\lambda_{\text{máx}}$ . Para exemplificar, note na Figura 8.11(b) os espectros UV-vis para uma dispersão coloidal de nanopartículas de ouro (AuNPs) intercalada com PAH. O tempo de imersão do substrato na dispersão coloidal de AuNPs é variado conforme o tempo estabelecido na primeira coluna da tabela (Figura 8.11(a)) e imerso por um tempo fixo de 3 minutos na solução de PAH. Para construir o gráfico de cinética de adsorção da Figura 8.11(c), o  $\lambda_{\text{máx}}$  tomado como referência é de 556 nm referente à banda característica dos plasmons de superfície da AuNP. Especialmente nesse caso, é observado no perfil de cinética que a adsorção das nanopartículas possui em três posições que tendem à saturação. No entanto, o material continua a adsorver, dando um salto na intensidade da absorbância observada. Nesse caso, o tempo de imersão específico desses três pontos são tomados como referência, e avaliados no processo de crescimento de um filme com até 10 bicamadas depositadas. Tomamos como exemplo

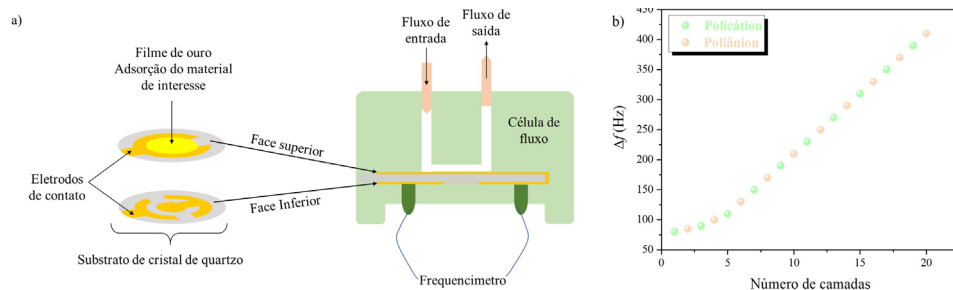
os pontos 180, 300 e 600 segundos, com os correspondentes gráficos de crescimento de cada um desses tempos ilustrados na Figura 8.10 (a-c), respectivamente. Note que o tempo de imersão de 300 s à cada camada do material de interesse permite um crescimento linear do filme. Isso indica que a mesma quantidade de material é transferida para a superfície do substrato a cada etapa de deposição. Com isso ilustramos a importância dessa caracterização prévia em filmes LbL a partir dessas metodologias, de maneira a otimizar e justificar os tempos de imersão envolvidos.

Nesta seção destacamos a utilização da técnica de espectroscopia UV-vis por sua ampla disponibilidade em laboratórios com um menor custo de compra e manutenção de equipamento. No entanto, outras técnicas que também utilizam radiação eletromagnética; desde raios x ao ultravioleta e infravermelho são utilizados para fornecer informações adicionais quanto às propriedades dos filmes LbL, como a quantificação da massa total de um filme, porosidade, espessura, e morfologia, entre outras.

#### 8.4.2 DETERMINAÇÃO DE MASSA, ESPESSURA E AVALIAÇÃO DO CRESCIMENTO DE FILMES LBL

Como discutido anteriormente, mostramos que a caracterização por espectroscopia UV-vis é fundamental para garantir a boa qualidade dos filmes LbL. Após a confirmação da adsorção do material de interesse e a determinação do tempo de adsorção, o processo de crescimento pode ser facilmente quantificado e as propriedades dos filmes podem ser investigadas com base na porosidade, espessura, e morfologia.<sup>1,3</sup> Portanto, neste tópico abordaremos algumas técnicas de caracterização que permitem informações mais específicas sobre espessura e quantificação da massa de um filme LbL, bem como avaliar o crescimento *in situ*. Ressaltamos que os exemplos de técnicas de caracterização discutidos nesta seção atuam como um guia das ferramentas mais utilizadas para estudos em filmes LbL. As técnicas de caracterizações são descritas brevemente e sem detalhes de operação, funcionamento ou mecanismos envolvidos.

A microbalança de cristal de quartzo (QCM, do inglês Quartz Crystal microbalance) é um dos principais métodos de caracterização para acompanhar a adsorção em massa do material na interface do substrato.<sup>43,44</sup> O equipamento QCM pode ser utilizado sozinho ou acoplado a um sistema microfluídico ou eletroquímico para avaliação *in situ* da adsorção do material na interface do substrato. Mudanças na frequência ( $f$ ) de um cristal ressonador de quartzo, revestido tipicamente com ouro, indicam adsorção de material nesta interface.<sup>45,46</sup> A Figura 8.12(a, b) ilustra esquematicamente um substrato de cristal de quartzo sobre um oscilador de frequência (QCM) com sistema de fluxo para deposição de material e um gráfico de variação de  $f$  em função do número de camadas.



**Figura 8.12** – (a) Representação esquemática da configuração de um substrato de cristal ressonador de quartzo sobre uma QCM acoplado a um sistema microfluídico; (b) Gráfico típico para variação de frequência (Hz) em função do número de camadas depositadas sobre um substrato de cristal ressonador de quartzo.

Inicialmente, a técnica QCM foi utilizada para caracterizar a montagem de proteínas (mioglobina ou lisozima) e poli(estirenosulfonato) (PSS),<sup>43</sup> sendo posteriormente ampliada para examinar também a automontagem de filmes LbL.<sup>46–48</sup> A principal vantagem dessa técnica é a investigação do crescimento de filmes LbL in situ, facilidade de uso e vasta aplicabilidade a diversos materiais. Além disso, a técnica QCM é capaz de medir níveis de subnanogramas de materiais, consequentemente, pode ser utilizada para quantificar a massa dos materiais depositados a cada camada depositada, e a massa total do filme LbL fabricado. Nesse caso, a massa é calculada com base na Equação de Sauerbrey:<sup>49</sup>

$$\Delta f = -2f_0^2 / A (\mu_q \rho_q)^{1/2} \Delta m \quad (8.1)$$

$\Delta f$  é o valor correspondente à mudança de frequência medida (Hz),  $f_0$  é a frequência de ressonância (Hz),  $\Delta m$  é a mudança de massa (g),  $A$  é a área de superfície piezoelétrica ativa do cristal de quartzo (cm<sup>2</sup>),  $\mu_q$  é o módulo de cisalhamento do cristal de quartzo (2,947.10<sup>11</sup> g cm<sup>-1</sup> s<sup>-2</sup>) e  $\rho_q$  é a densidade do cristal de quartzo (2,648 g cm<sup>-3</sup>).<sup>49</sup> A mudança de frequência do cristal durante a análise QCM normalmente inclui a massa de água absorvida nos filmes, sendo necessária instrumentação apropriada para secagem dependendo do material estudado.<sup>50,51</sup> Ressalta-se ainda que a Equação (8.1) só é válida quando os filmes depositados são distribuídos uniformemente, sendo necessário que a magnitude da massa do filme LbL seja menor que a massa do sensor de cristal de quartzo.<sup>49–51</sup> Outras técnicas para medir as propriedades e analisar in situ a cinética de crescimento dos filmes LbL incluem elipsometria e espectroscopia de ressonância plasmônica (SPR, do inglês *Surface plasmon resonance*).<sup>52–55</sup> A elipsometria é uma técnica capaz de detectar mudanças de polarização da luz após a reflexão em uma superfície plana. Esse método pode ser utilizado para medir a espessura média ( $d_f$ ) e o índice de refração ( $n_f$ ) de um filme LbL baseado nas alterações de ângulo elipsométrico ( $\psi$  e  $\Delta$ ).<sup>52</sup> A espessura média e o índice de refração podem ser utilizados

para calcular a massa de material adsorvida na superfície do substrato, e nesta técnica pode-se utilizar substratos de silício, vidro, e metálicos como vidro recoberto com ouro. Entretanto, vale ressaltar que se a espessura de filmes LbL é menor que o comprimento de onda da luz, não é possível determinar separadamente  $d$  e  $n$ . Nesse caso, um índice de refração ( $n$ ) é fixado para então determinar a espessura  $d$ . A espectroscopia SPR depende da excitação coletiva de elétrons de uma superfície metálica (por exemplo, vidro recoberto com ouro ou prata), e a interação da luz com a superfície metálica excita os plasmon de superfície que se propagam no substrato metálico.<sup>31</sup> Portanto, a técnica é bastante sensível a mudanças no índice de refração próximo à superfície metálica e os resultados são comumente registrados como refletividade versus ângulo de incidência. É uma ferramenta poderosa na caracterização *in situ* da cinética de adsorção dos materiais durante a formação de multicamadas, pois também possibilita a obtenção da espessura e o índice de refração do filme LbL.<sup>31</sup>

Embora as técnicas QCM e SPR permitam investigar a cinética de adsorção dos materiais, além de determinar o tempo ideal de adsorção destes sobre o substrato, a espectroscopia UV-vis é mais simples, acessível e bastante eficiente para investigação dos filmes LbL. A técnica SPR tem se mostrado bastante interessante para investigação da cinética de adsorção dos materiais durante a formação das multicamadas, e ainda realizar bioensaio sem filmes LbL, ou seja, detecção com alta especificidade a partir de alterações no índice de refração.<sup>56</sup> Por outro lado, SPR e elipsometria são técnicas que além da caracterização *in situ* são bastante úteis para estudar a influência do pH e da massa molar de polímeros no crescimento de filmes LbL.<sup>54,55</sup> Além dessas, outras técnicas podem ser utilizadas para avaliar o crescimento de filmes LbL raios X de baixo ângulo (SAXS, do inglês *Small-angle X-ray Scattering*) para medir a espessura total de um filme LbL. A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR, do inglês *Fourier-Transform Infrared spectroscopy*) não só permite avaliar o crescimento de um filme como também confirmar interações entre as multicamadas, por exemplo, ligações de hidrogênio.<sup>45</sup>

### 8.4.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, TÉRMICA E MECÂNICA DE FILMES LBL

A morfologia de filmes finos pode ser analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning electron microscopy*), microscopia confocal de varredura a laser (CLSM, do inglês *confocal laser scanning microscopy*) e microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*). Dentre essas, a AFM é a técnica de caracterização mais versátil para avaliar a morfologia, topografia e a rugosidade dos filmes LbL. Além disso, tem alta resolução (subnanométrica), sendo bastante comum na análise de espessura de filmes LbL.<sup>31,45</sup> Para isso, um corte no filme é feito utilizando um bisturi ou a própria haste de medição do AFM, dependendo da natureza do filme e a profundidade do corte a ser analisada, proporcionando um valor da espessura do filme LbL.<sup>57-59</sup> Filmes LbL avaliados por SEM geralmente necessitam de um revestimento metálico ou de carbono para melhorar a condução de elé-



trons no filme durante a análise. A principal desvantagem desse método é que o revestimento utilizado sobre o filme pode resultar em artefatos de nanoestruturas que não se referem à estrutura original do filme LbL em investigação. A CLSM permite a visualização 3D direta da construção de um filme LbL, facilitando a compreensão nos mecanismos de difusão para processos de crescimento do tipo exponencial.<sup>60</sup> A técnica CLSM normalmente requer que o material de interesse seja marcado com um corante fluorescente, facilitando a investigação do mesmo. Além disso, no caso de materiais poliméricos o uso de marcadores permite avaliar a distribuição do polímero na estrutura do filme.<sup>60</sup>

As propriedades térmicas e mecânicas dos filmes LbL podem ser analisadas com análise mecânica, dinâmica (DMA, do inglês *Dynamic mechanical analysis*) e calorimetria de varredura diferencial (DSC, do inglês *Differential scanning calorimetry*). Para as análises de DSC a contribuição do substrato é removida inserindo-o como amostra de referência, ou seja  $T_2 - T_1$ , onde  $T_2$  é a temperatura da amostra e  $T_1$  a temperatura do substrato sem filme como referência.<sup>61-63</sup> Entretanto, vale ressaltar que tanto o DSC quanto o DMA são técnicas limitadas a amostras em que uma quantidade substancial de material esteja presente no filme LbL. Nesse caso, a técnica de nanoidentação é bastante eficaz para analisar as propriedades mecânicas de filmes LbL em escala nanométrica.<sup>64,65</sup> Além das propriedades citadas anteriormente, filmes LbL podem apresentar também propriedades condutoras,<sup>66,67</sup> dependendo do material utilizado. A caracterização normalmente é realizada por medidas elétricas para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, como sensores químicos, biossensores, e transistores, entre outros. Uma abordagem mais detalhada e específica sobre técnicas de caracterização de filmes finos será apresentada no Capítulo 15.

## 8.5 APLICAÇÕES

Inúmeras aplicações vêm sendo desenvolvidas, a fim de tornar a superfície de filmes poliméricos mais sensíveis e funcionais. Os filmes LbL têm sido muito utilizados para funcionalizar dispositivos médicos em diferentes campos de investigação. A partir deles temos o desenvolvimento de biossensores para diagnóstico de câncer, bactéria, Mastite Bovina e outros diagnósticos.<sup>68,69</sup> Esses filmes são aplicados também em dispositivos cardiovasculares, curativos para cicatrização de feridas e enxertos ósseos,<sup>70</sup> além da entrega controlada de fármacos a partir de filmes poliméricos.<sup>71</sup> Além das aplicações para fins biológicos podemos citar também suas aplicações como diodos emissores de luz, com a vantagem de se poder manipular a cor da luz emitida em função do número de camadas depositadas no filme. Como por exemplo, há diodos formados por bicamadas de poli(p-fenileno-vinileno) (PPV) e polianilina sulfonada, em que o comprimento de onda da luz emitida depende do número de bicamadas depositadas, podendo variar entre amarelo esverdeado para uma bicamada e verde azulada para 10 bicamadas.<sup>72</sup> As propriedades óticas não lineares também estão sendo estudadas em filmes contendo polímeros e corantes, em que foi verificada a geração de segundo harmônico, quando irradiados com laser Nd:YAG, sendo este fenômeno



dependente do número de bicamadas poliméricas depositadas.<sup>73</sup> Dessa forma, enfatizamos aqui versatilidade, rapidez, simplicidade e baixo custo envolvidos com a técnica LbL, sendo aplicada em vários campos de investigação científica.

## 8.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A fabricação de filmes nanoestruturados com a técnica LbL é amplamente difundida na literatura devido à simplicidade de fabricação e vasta gama de aplicações. Este capítulo abordou detalhes da fabricação desses filmes por métodos tradicionais e suas adaptações. No entanto, ainda existe muito para ser feito no sentido de expandir pesquisas e conhecimentos para viabilizar sua utilização em escala industrial, um processo que exige caracterizações criteriosas e em concordância com a qualidade do produto final. A possibilidade de automatizar a fabricação dos filmes com técnicas de caracterizações continua sendo um grande desafio, mas que abre fronteiras para novos desenvolvimentos e possibilidades. A técnica LbL é bastante promissora ao desenvolvimento de novas tecnologias altamente benéficas à sociedade, como desenvolvimento de biossensores para análises clínicas. No entanto, a compreensão das forças intermoleculares que governam a formação das nanoestruturas é fundamental para expandir aplicações, com alguns exemplos aqui citados. As descrições neste capítulo foram pensadas principalmente como um suporte aos iniciantes na área. Deixamos a seguir alguns exercícios para melhor apreensão do leitor aos conceitos aqui apresentados.

## 8.7 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

### Questão 1

Quais os tipos de materiais propostos para a formação de filmes LbL?

### Questão 2

O que são polieletrólitos?

### Questão 3

O que são dendrímeros?

### Questão 4

Quais as técnicas de caracterização empregadas às nanopartículas?

### Questão 5

Quais tipos de interações podem ocorrer entre os materiais na fabricação de filmes LbL?

### Questão 6

Para um sistema ideal de crescimento de filme, qual seria o perfil adequado de um

gráfico de absorvância para  $\lambda_{\text{max}}$  em função das bicamadas: exponencial, saturado ou linear? Justifique.

### Questão 7

Explique como determinar o tempo de adsorção de um material desconhecido na superfície de um substrato, caracterizando por espectroscopia UV-vis.

### Questão 8

Quais propriedades podem estar presentes em filmes LbL?

### Questão 9

Quais técnicas de caracterização são utilizadas para avaliar espessura, morfologia, propriedades mecânicas e térmica?

### Questão 10

Cite algumas aplicações recentes da técnica LbL em aplicações médicas e tecnológicas.

## REFERÊNCIAS

1. Yuan, W.; Weng, G. M.; Lipton, J.; Li, C. M.; Van Tassel, P. R.; Taylor, A. D. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020, 282, 102200.
2. Hammond, P. T.; *AIChE J.* 2011, 57, 2928.
3. Richardson, J. J.; Cui, J.; Björnmalm, M.; Braunger, J. A.; Ejima, H.; Caruso, F. *Chem. Rev.* 2016, 116, 14828–14867.
4. Campbell, J.; Vikulina, A. S.; *Polymers (Basel)*. 2020, 12, 1949.
5. Decher, G.; *Science (80-. )*. 1997, 277, 1232.
6. ILER, R. K.; *J. Am. Ceram. Soc.* 1964, 47, 194.
7. Decher, G.; Hong, J.-D.; *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* 1991, 46, 321.
8. Kulandaivalu, S.; Sulaiman, Y.; *Energies* 2019, 12, 2107.
9. Richardson, J. J.; Björnmalm, M.; Caruso, F. *Science (80-. )*. 2015, 348.
10. Skorb, E. V.; Andreeva, D. V. *Polym. Chem.* 2013, 4, 4834–4845.
11. Borges, J.; Mano, J. F. *Chem. Rev.* 2014, 114, 8883–8942.
12. Silva, H. S.; Miranda, P. B.; *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 10068.
13. Schönhoff, M. *J. Phys. Condens. Matter* 2003, 15, R1781.
14. Stockton, W. B.; Rubner, M. F.; *Macromolecules* 1997, 30, 2717.
15. Zhang, X.; Chen, H.; Zhang, H. *Chem. Commun.* 2007, 1395–1405.

16. Anzai, J. I.; Kobayashi, Y.; Nakamura, N.; Nishimura, M.; Hoshi, T.; *Langmuir* 1999, 15, 221.
17. De Villiers, M. M.; Otto, D. P.; Strydom, S. J.; Lvov, Y. M. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2011, 63, 701–715.
18. Oliveira, R.F.; Xavier, A.F.; Barros, A.; Ferreira, M. In *Nanoestruturas*; 2015; p. 121.
19. Ge, A.; Matsusaki, M.; Qiao, L.; Akashi, M.; Ye, S.; *Langmuir* 2016, 32, 3803.
20. Izquierdo, A.; Ono, S. S.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Decher, G.; *Langmuir* 2005, 21, 7558.
21. Mulhearn, W. D.; Kim, D. D.; Gu, Y.; Lee, D.; *Soft Matter* 2012, 8, 10419.
22. Krogman, K. C.; Zacharia, N. S.; Schroeder, S.; Hammond, P. T.; *Langmuir* 2007, 23, 3137.
23. Gittleson, F. S.; Kohn, D. J.; Li, X.; Taylor, A. D.; *ACS Nano* 2012, 6, 3703.
24. Tang, H.; Ji, S.; Gong, L.; Guo, H.; Zhang, G.; *Polym. Chem.* 2013, 4, 5621.
25. Krogman, K. C.; Cohen, R. E.; Hammond, P. T.; Rubner, M. F.; Wang, B. N.; *Bioinspiration and Biomimetics* 2013, 8, 045005.
26. Krogman, K. C.; Lowery, J. L.; Zacharia, N. S.; Rutledge, G. C.; Hammond, P. T.; *Nat. Mater.* 2009, 8, 512.
27. Alongi, J.; Carosio, F.; Frache, A.; Malucelli, G.; *Carbohydr. Polym.* 2013, 92, 114.
28. Cras, J. J.; Rowe-Taitt, C. A.; Nivens, D. A.; Ligler, F. S.; *Biosens. Bioelectron.* 1999, 14, 683.
29. Bachman, M. *Cleaning procedures for glass substrates*; 1999.
30. Budd, P. M. In *Comprehensive Polymer Science and Supplements*; Elsevier, 1989; pp. 215–230.
31. Johal, M. S. *Understanding Nanomaterials*; Second Edi.; CCR Press, 2018.
32. Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. *Arab. J. Chem.* 2019, 12, 908–931.
33. Mansha, M.; Khan, I.; Ullah, N.; Qurashi, A.; *Int. J. Hydrogen Energy* 2017, 42, 10952.
34. Rao, J. P.; Geckeler, K. E. *Prog. Polym. Sci.* 2011, 36, 887–913.
35. Louda, D. W.; Schmidt, C. E. *Biochemistry review Overview of Biomolecules*; 2012.
36. Bronstein, L. M.; Shifrina, Z. B. *Chem. Rev.* 2011, 111, 5301–5344.
37. Wiederrecht, G. P.; Scholes, G.; Andrews, D. L. *Comprehensive nanoscience and technology*; Elsevier : Academic Press: Amsterdam: London, 2011.

38. Munavalli, B. B.; Naik, S. R.; Torvi, A. I.; Kariduraganavar, M. Y. Springer, Cham, 2019; pp. 289–345.
39. Sadler, K.; Tam, J. P.; Rev. Mol. Biotechnol. 2002, 90, 195.
40. Sherly mole, P. B.; George, S.; Shebitha, A. M.; Kannan, V.; Mathew, S.; Asha, K. K.; Sreekumar, K.; Tetrahedron 2019, 75, 130676.
41. Araújo, R.; Santos, S.; Igne Ferreira, E.; Giarolla, J.; Molecules 2018, 23, 2849.
42. Svenson, S.; Tomalia, D. A. Adv. Drug Deliv. Rev. 2012, 64, 102–115.
43. Lvov, Y.; Ariga, K.; Kunitake, T.; Chem. Lett. 1994, 23, 2323.
44. Okahata, Y.; Ariga, K.; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987, 1535.
45. Caruso, F.; Furlong, D. N.; Ariga, K.; Ichinose, I.; Kunitake, T.; Langmuir 1998, 14, 4559.
46. Lvov, Y.; Ariga, K.; Kunitake, T.; Ichinose, I.; J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6117.
47. Ariga, K.; Lvov, Y.; Kunitake, T.; J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 2224.
48. Lvov, Y.; Ariga, K.; Onda, M.; Ichinose, I.; Kunitake, T.; Langmuir 1997, 13, 6195.
49. Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur W~igung diinner Schichten und zur Mikrow~igung\*; 1959; Vol. 55.
50. Tjipto, E.; Quinn, J. F.; Caruso, F.; Langmuir 2005, 21, 8785.
51. Vogt, B. D.; Lin, E. K.; Wu, W.-L.; White, C. C. 2004, 108.
52. Halthur, T. J.; Claesson, P. M.; Elofsson, U. M.; Langmuir 2006, 22, 11065.
53. Kujawa, P.; Moraille, P.; Sanchez, J.; Badia, A.; Winnik, F. M.; J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9224.
54. De Barros, A.; Constantino, C. J. L.; Bortoleto, J. R. R.; Da Cruz, N. C.; Ferreira, M.; Sensors Actuators, B Chem. 2016, 236.
55. De Barros, A.; Ferreira, M.; Constantino, C. J. L.; Bortoleto, J. R. R.; Ferreira, M.; ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7.
56. De Carvalho, R. M.; Rath, S.; Kubota, L.; Quim. Nova 2003, 26, 97.
57. Lobo, R. F. M.; Pereira-da-Silva, M. A.; Raposo, M.; Faria, R. M.; Oliveira, O. N.; Nanotechnology 1999, 10, 389.
58. Ton-That, C.; Shard, A. G.; Bradley, R. H.; Langmuir 2000, 16, 2281.
59. Liang, K.; Such, G. K.; Zhu, Z.; Dodds, S. J.; Johnston, A. P. R.; Cui, J.; Ejima, H.; Caruso, F.; ACS Nano 2012, 6, 10186.
60. Picart, C.; Mutterer, J.; Richert, L.; Luo, Y.; Prestwich, G. D.; Schaaf, P.; Voegel,

- J. C.; Lavalle, P.; Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2002, 99, 12531.
61. Jaber, J. A.; Schlenoff, J. B.; Chem. Mater. 2006, 18, 5768.
62. Jaber, J. A.; Schlenoff, J. B.; J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 2940.
63. Lutkenhaus, J. L.; Hrabak, K. D.; McEnnis, K.; Hammond, P. T.; J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 17228.
64. Humood, M.; Chowdhury, S.; Song, Y.; Tzeng, P.; Grunlan, J. C.; Polycarpou, A. A.; ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 11128.
65. Zlotnikov, I.; Gotman, I.; Gutmanas, E. Y.; Appl. Surf. Sci. 2008, 255, 3447.
66. Weng, G.-M.; Li, J.; Alhabeb, M.; Karpovich, C.; Wang, H.; Lipton, J.; Maleski, K.; Kong, J.; Shaulsky, E.; Elimelech, M.; Gogotsi, Y.; Taylor, A. D.; Adv. Funct. Mater. 2018, 28, 1803360.
67. Tettey, K. E.; Yee, M. Q.; Lee, D.; ACS Appl. Mater. Interfaces 2010, 2, 2646.
68. Jia, F.; Duan, N.; Wu, S.; Ma, X.; Xia, Y.; Wang, Z.; Wei, X.; Microchim. Acta 2014, 181, 967.
69. Soares, A. C.; Soares, J. C.; Shimizu, F. M.; Melendez, M. E.; Carvalho, A. L.; Oliveira, O. N.; ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 25930.
70. Zhao, S.; Caruso, F.; Dahne, L.; Decher, G.; De Geest, B. G.; Fan, J.; Feliu, N.; Gogotsi, Y.; Hammond, P. T.; Hersam, M. C.; Khademhosseini, A.; Kotov, N.; Leporatti, S.; Li, Y.; Lisdat, F.; Liz-Marzan, L. M.; Moya, S.; Mulvaney, P.; Rogach, A. L.; Roy, S.; Shchukin, D. G.; Skirtach, A. G.; Stevens, M. M.; Sukhorukov, G. B.; Weiss, P. S.; Yue, Z.; Zhu, D.; Parak, W. J.; ACS Nano 2019, 13, 6151.
71. Park, S.; Han, U.; Choi, D.; Hong, J. Biomater. Res. 2018, 22, 1–13.
72. Onoda, M.; Yoshino, K.; J. Appl. Phys. 1998, 78, 4456.
73. Lvov, Y.; Yamada, S.; Kunitake, T.; Thin Solid Films 1997, 300, 107.

## SOBRE OS AUTORES



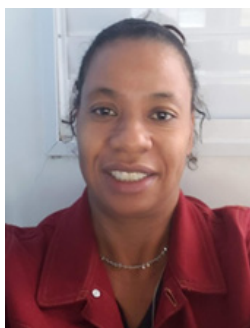
**Anerise de Barros** possui doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais pela Universidade Estadual Paulista (UNESP, 2015), mestrado em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar, 2011) e Bacharel em Química pelo Instituto Manchester Paulista de Ensino Superior (IMAPES, 2008). Atualmente é pesquisadora de pós-doutorado na Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química. Possui experiência na área de química de interface com ênfase na preparação, caracterização e modificações de superfícies a partir de filmes nanoestruturados para aplica-

ções em sensoriamento baseado em espectroscopia Raman intensificada por superfície e sensores eletroquímicos para detecção de espécies químicas e biológicas.



**Juliana Coatrini Soares** possui Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo, com mestrado e doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo. Tem experiência em nanotecnologia e nanociência, bioeletrônica, engenharia de materiais. Atua nos seguintes temas: Biossensores para diagnóstico precoce de doenças, para detecção de bactéria, para diagnóstico do ARS-CoV-2, filmes nanoestruturados (LbL, SAM), visualização de informações (IDMAP). Atuou na Embrapa Agropecuária e atua como pós-doutoranda junto ao Grupo de Polímeros Bernhard Gross do

Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP) em projetos de desenvolvimento de biossensores para detecção precoce de câncer (projeto em parceria com o Centro de Pesquisas em Oncologia Molecular (CPOM) do Hospital de Câncer de Barretos) e COVID-19.



**Valquiria da Cruz Rodrigues** possui Graduação em Química pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP) (2002), mestrado e doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais em (2006 e 2011) respectivamente pela Universidade de São Paulo (USP). Atualmente é pesquisadora no Instituto de Física de São Carlos (IFSC). Tem experiência na fabricação e desenvolvimento de biossensores baseados no uso de polímeros.



**Antonio Riul Jr** possui mestrado em Física Aplicada pela Universidade de São Paulo (1995), doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo (1998) e pós-doutorados na Universidade do País de Gales (1998-2000), Embrapa/CNPEDIA (2000-2002) e Universidade do Texas em Dallas (2018-2019). Atualmente é professor livre-docente no Departamento de Física Aplicada (DFA) na Universidade de Campinas (UNICAMP). Possui experiência nas áreas de Física e Ciência dos Materiais, com ênfase em filmes ultrafinos (Langmior-Blodgett e automontados por adsorção

física). Atua em sensores do tipo “língua eletrônica”, microfluídica, e mais recentemente com revestimentos multifuncionais formados por nanocompósitos *self-healing* e condutores para a nanoengenharia de interfaces.