

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP



## OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE POLIELETRÓLITOS COM NANOPARTÍCULAS DE OURO

Tatiane M. Popiolski<sup>1</sup>, Renato B. Silva<sup>3</sup>, André Galembeck<sup>2,3</sup>, Janaina S. Crespo<sup>1\*</sup>, Giovanna Machado<sup>2,3</sup>

1 - Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Caxias do Sul – RS, [jscrespo@ucs.br](mailto:jscrespo@ucs.br)

2 - Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE, Recife – PE

3 - Universidade Federal de Pernambuco – Departamento de Química Fundamental, Recife – PE

**Resumo:** Os filmes finos de polieletrólitos são fabricados através da adsorção sequencial de soluções aquosas de polieletrólitos fracos baseados na interação eletrostática de polímeros com cargas opostas. Os metais contendo compostos poliméricos são de especial interesse para a produção de materiais com interface elétrica e propriedades óticas. Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi obter filmes finos de polieletrólitos fracos e analisar a difusão de nanopartículas de ouro estabilizadas por citrato de sódio e por poli(vinilpirrolidona). A caracterização foi realizada utilizando UV-Visível, Difração de Raios X e Microscopia de Força Atômica. As técnicas de UV-Visível e Difração de Raios X confirmaram a presença de ouro nos filmes, e as imagens de Microscopia de Força Atômica foram usadas para analisar a morfologia dos filmes e verificar o comportamento da difusão das nanopartículas de ouro.

**Palavras-chave:** *Nanopartículas de Ouro, PAH, PAA, Filmes Finos.*

### *Obtaining and Characterization of Thin Films Polyelectrolyte With Gold Nanoparticles*

**Abstract:** Thin films of polyelectrolytes are manufactured via sequential adsorption of weak polyelectrolytes from aqueous solutions based on electrostatic interaction of oppositely charged polymers. Metal containing polymeric compounds are of particular interest to the production of materials with electrical interface and optical properties. In this sense, the objective of this study was to obtain thin films of weak polyelectrolytes and analyze the distribution of gold nanoparticles stabilized by sodium citrate and by poly (vinylpyrrolidone). The characterization was performed using UV-Visible, X-ray Diffraction and Atomic Force Microscopy. The techniques of UV-Visible and X-ray Diffraction was confirmed the presence of gold in the films, the Atomic Force Microscopy images were used to analyze the morphology of the films and check the behavior of the diffusion of gold nanoparticles.

**Keywords:** *Gold Nanoparticles, PAH, PAA, Thin Films.*

### **Introdução**

Os filmes finos automontados de cargas opostas ganharam um considerável interesse científico inspirado nas inúmeras aplicações em nanotecnologia, dentre elas a construção de dispositivos optoeletrônicos como diodos orgânicos e biosensores [1, 2].

No início da década de 1990, Decher e colaboradores [3] propuseram um método de fabricação de filmes finos baseado em interações físicas de moléculas com cargas opostas. O método basicamente consiste na imersão alternada de um substrato sólido em soluções catiônicas e aniônicas. Os filmes produzidos são designados como filmes LbL (*Layer-by-Layer*).

Compostos poliméricos contendo metais são de particular interesse para a produção de materiais com interface elétrica e propriedades óticas. Nanopartículas metálicas apresentam propriedades que

diferem daquelas dos metais em *bulk*. Entre estas propriedades destacam-se aplicações em áreas como catálise, magnetização e sensores [4]. Nanopartículas de ouro (NPs Au) têm propriedades ópticas e eletrônicas únicas, podendo ser aplicadas em técnicas avançadas de espectroscopia, química, tecnologia de biosensores e dispositivos microeletrônicos [5]. Wang verificou que na produção de filmes finos poliméricos contendo NPs a espessura das multicamadas é proporcional ao aumento na quantidade e no diâmetro das NPs, o que dificulta o controle de tamanho destas NPs [6, 7], desta forma, a produção de NPs antes da impregnação nas multicamadas pode se tornar uma eficiente forma de controle de tamanho aliada ao controle de espessura das multicamadas com impregnação destas NPs por difusão das mesmas. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar filmes finos de polieletrólitos fracos, contendo NPs Au, formados pela técnica de deposição camada por camada (LbL), avaliando o comportamento de NPs Au estabilizadas por citrato de sódio e por PVP, visando uma posterior aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

## Experimental

### *Obtenção dos Filmes Finos de Polieletrólitos com Nanopartículas de Ouro.*

Para a preparação das amostras foram utilizados diferentes substratos (vidro e silício). Esses substratos foram lavados com detergente seguido de lavagem com água deionizada e acetona em ultrassom por 30 minutos. Poli (cloridrato de alilamina) (PAH) ( $M_w = 70.000 \text{ g/mol}$ ) (Sigma-Aldrich) foi utilizado como polycation, enquanto poli (ácido acrílico) (PAA) ( $M_w 90.000 \text{ g/mol}$ , de 25% solução aquosa) (Polysciences) foi utilizado como poliânion. Todos os polieletrólitos foram utilizados como recebido sem qualquer tipo de purificação. PAH e PAA foram preparados como soluções 0,01 M (com base na massa molar do monômero). O pH das soluções de polieletrólito foram ajustados para o pH desejado ( $\pm 0,01$ ) com HCl 1M ou NaOH 1M. O substrato foi imerso em solução aquosa do polycation (PAH) por 15 minutos, seguido de enxágue em água deionizada por 2, 1 e 1 min, consecutivamente. O polycation adsorvido no substrato foi então mergulhado na solução poliânion (PAA) por 15 minutos, sendo depois lavado em água deionizada como na etapa anterior. Os filmes automontados foram obtidos com 10 bicamadas. Em seguida, os filmes foram imersos em soluções aquosas de ouro, estabilizadas por citrato de sódio e poli(vinilpirrolidona) (PVP) por 1 hora, sendo então retirados e lavados em água deionizada por 30 segundos.

As multicamadas de polieletrólitos (PEM) automontadas em lâminas de vidro foram utilizadas para as técnicas de Espectroscopia de UV-VIS e Microscopia de Força Atômica. Os filmes depositados em silício foram utilizados para as técnicas de Difração de Raios X. Foram

utilizados diferentes substratos devido à limitação de cada técnica, e ao fato do filme ser nanométrico, o que dificulta a caracterização.

#### *Caracterização dos filmes*

A morfologia e a rugosidade dos filmes finos de polieletrólitos foram caracterizadas por microscopia de força atômica (AFM). As medidas de AFM foram realizadas usando o modo de “*tapping*” (Digital Instruments Nanoscope IIIa). Foi utilizada uma sonda de silicone com uma frequência que oscila entre 6 e 21 kHz. A área de varredura foi de 1-2 com  $\mu\text{m}^2$ , constante de força 0,02-0,77 N/m, altura da ponta 10-15  $\mu\text{m}$ . O espectro de absorção UV-Vis das amostras depositadas nos substratos de vidro foram capturados em um espectrofotômetro Cary 5000 na faixa de 300-800 nm. A presença de NPs Au foi caracterizada por difração de raios X (DRX). Em um equipamento de Raios X modelo Shimadzu XRD – 6000, radiação de  $\text{Cu-K}\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$ , (a 40 kV e com um filamento de 30 mA com filtro de Ni).

### **Resultados e Discussão**

Como etapa inicial, foram testados diferentes pHs. As multicamadas foram obtidas com soluções aquosas compostas por  $(\text{PAH}_x/\text{PAA}_y)_i$  onde x é o pH da solução do policátion, y é o pH da solução do poliânion, e o i é o número de bicamadas. Os sistemas montados foram  $(\text{PAH}_4/\text{PAA}_7)_{20}$ ,  $(\text{PAH}_4/\text{PAA}_4)_{20}$  e  $(\text{PAH}_7/\text{PAA}_4)_{20}$ . Para comprovar que ocorreu a difusão das NPs Au realizou-se a análise de espectroscopia UV-Visível das soluções de NPs e dos filmes (**Fig. 1**). A **Fig. 1**, mostra os espectros comprovando a difusão das nanopartículas de ouro nos filmes finos de polieletrólitos fracos, mostrando um pico de absorção em torno de 520 e 525 nm [8, 9], atribuído as nanopartículas de ouro (**Fig. 1a**). Para os sistemas  $(\text{PAH}_4/\text{PAA}_7)_{20}$  e  $(\text{PAH}_7/\text{PAA}_4)_{20}$  (**Figura 1b e 1d**) o processo difusional foi mais evidente. Na **Fig. 1c**, observa-se que a difusão não foi eficiente no sistema  $(\text{PAH}_4/\text{PAA}_4)_{20}$ , devido a condição de pH do filme de polieletrólitos, o que dificultou a difusão das nanopartículas no filme.

A técnica de DRX foi utilizada para identificar as reflexões de Bragg características para o ouro, como apresentada na **Fig. 2**. As reflexões mais representativas de Bragg são encontradas em  $2\theta$ :  $38,18^\circ$  e  $44,39^\circ$ , correspondente aos planos (111) e (200), respectivamente. Os difratogramas de DRX, assim como os espectros de UV-Vis confirmam a presença de nanopartículas de ouro no processo difusional dos sistemas estudados.

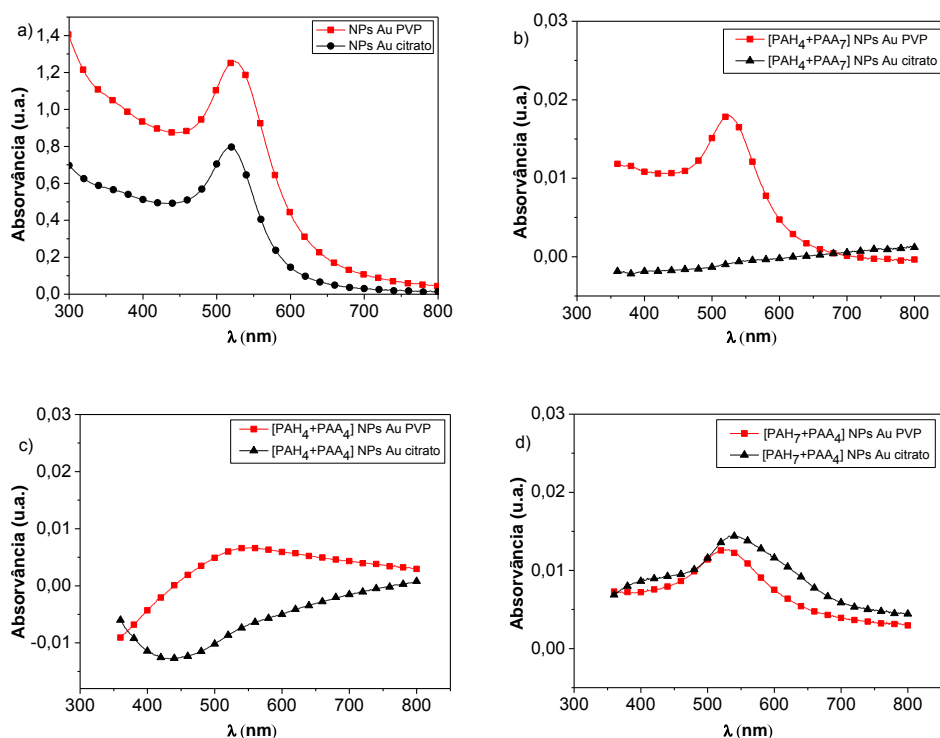


Figura 1 – Espectros de UV-Vis a) Soluções de ouro b)  $(\text{PAH}_4/\text{PAA}_7)_{20}$ ; c)  $(\text{PAH}_4/\text{PAA}_4)_{20}$ ; d)  $(\text{PAH}_7/\text{PAA}_4)_{20}$ .

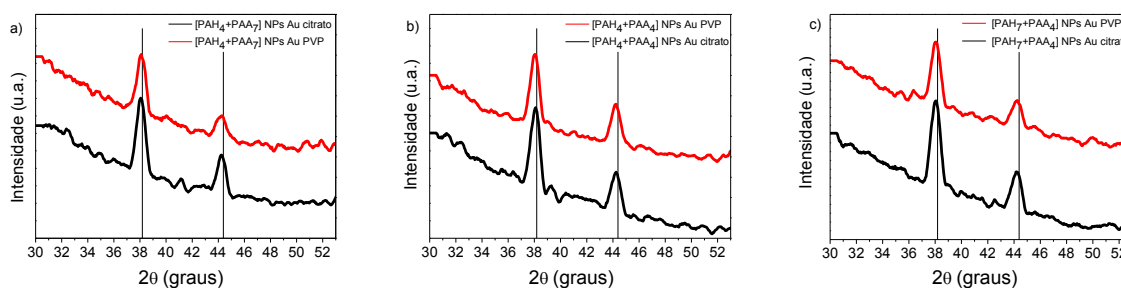


Figura 2 – Difractogramas das amostras: a)  $(\text{PAH}_4/\text{PAA}_7)_{20}$ ; b)  $(\text{PAH}_4/\text{PAA}_4)_{20}$ ; c)  $(\text{PAH}_7/\text{PAA}_4)_{20}$ .

Nos resultados de DRX, pode-se observar similar comportamento para todos os filmes nos diferentes sistemas, onde confirma-se a presença das nanopartículas de ouro.

A topografia e a rugosidade dos filmes foram caracterizadas por AFM no modo *tapping*, apresentada na **Fig. 3** onde a região mais clara das imagens representa as NPs Au, e por consequência, as regiões mais escuras representam o filme polimérico. As **Fig. 3a, 3c e 3e** correspondem à morfologia dos filmes com difusão de nanopartículas de ouro estabilizadas por

PVP e as **Fig. 3b, 3d e 3f** correspondem aos filmes com difusão de nanopartículas de ouro estabilizadas por citrato de sódio. Nessas imagens é possível verificar claramente a adsorção destas nanopartículas nas multicamadas e também a semelhante rugosidade dos filmes. As imagens de AFM de topografia mostram que a difusão de NPs Au nos filmes  $(\text{PAH}_4/\text{PAA}_7)_{20}$  e  $(\text{PAH}_7/\text{PAA}_4)_{20}$  obtiveram uma maior difusão em comparação ao filme  $(\text{PAH}_4/\text{PAA}_4)_{20}$ . Porém nos filmes com NPs Au estabilizadas com citrato a difusão não ocorre uniformemente, as NPs Au são depositadas sobre a superfície, aumentando a rugosidade dos filmes.

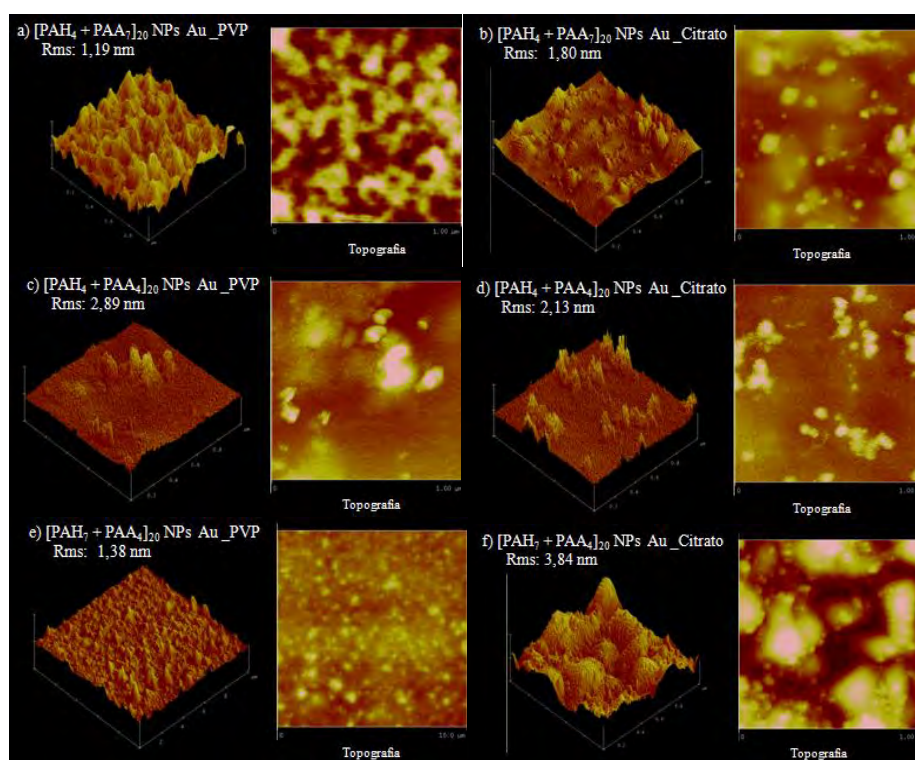


Figura 3 – Imagens de AFM: a)  $(\text{PAH}_4/\text{PAA}_7)_{20}$  NPs Au PVP; b)  $(\text{PAH}_4/\text{PAA}_7)_{20}$  NPs Au Citrato; c)  $(\text{PAH}_4/\text{PAA}_4)_{20}$  NPs Au PVP; d)  $(\text{PAH}_4/\text{PAA}_4)_{20}$  NPs Au Citrato; e)  $(\text{PAH}_7/\text{PAA}_4)_{20}$  NPs Au PVP; f)  $(\text{PAH}_7/\text{PAA}_4)_{20}$  NPs Au Citrato.

## Conclusões

O presente trabalho demonstra a grande influência do pH nos sistemas de PEM. O sistema  $(\text{PAH}_4/\text{PAA}_7)_{20}$  mostrou-se mais eficiente para as NPs Au estabilizadas com PVP, em comparação com as estabilizadas por citrato, pois quando o PAH tem um  $\text{pH}=4$ , os grupos amina estão totalmente protonados e não são totalmente conjugados com os grupos de ácido carboxílico, permitindo o processo de difusão de NPs Au no PEM. No sistema  $(\text{PAH}_7/\text{PAA}_4)_{20}$  há uma pequena

proporção dos grupos amina presentes, apresentando baixo grau de ionização, e dificultando o processo de difusão destas nanopartículas. No sistema (PAH<sub>4</sub>/PAA<sub>4</sub>)<sub>20</sub> não foi eficiente para deposição LbL e posterior difusão de NPs Au, devido ao pH semelhante dificultar a interação entre os grupos amina e ácido carboxílico. Estas afirmações corroboram com os resultados obtidos por UV-Vis, DRX e AFM.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao CNPq e a UFRGS.

### **Referências Bibliográficas**

1. M. Ferreira, P. A. Fiorito, O. N. Oliveira Jr, S. I. C. de Torresi; *Biosensors and Bioelectronics*, 2004, *19*, 1611.
2. Y. Cheng, X. Wang, J. Cheng, L. Sun, W. Xu, B. Zhao; *Spectrochimica acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, *61*, 905.
3. L. G. Paterno, L. H. C. Mattoso, Jr. O. N. Oliveira; *Quim. Nova*, 2001, *24*, 228.
4. A. Roescher, M. Miiller; *Adv. Mater.*, 1995, *7*, 151.
5. G. Machado, A. F. Feil, P. Migowski, L. Rossi, M. Giovanela, J. S. Crespo, L. Miotti, M. A. Sortica, P. L. Grande, M. B. Pereira, R. R. B. Correia; *Nanoscale*, 2011, *3*, 1717.
6. S. Joly, R. Kane, L. Radzilowski, T. Wang, A. Wu, R. E. Cohen, E. L. Thomas, M. F. Rubner; *Langmuir*, 2000, *16*, 1354.
7. T. C. Wang, M. F. Rubner, R. E. Cohen; *Langmuir*, 2002, *18*, 3370.
8. R. Iler; *Journal of Colloid and Interface Science*, 1966, *21*, 569.
9. K. S. Mayya, B. Schoeler, F. Caruso; *Adv. Funct. Mater*, 2003, *13*, 183.