



ESTUDO DA CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE FILMES AUTOMONTADOS CONTENDO NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DISPERSAS EM MATRIZES POLIMÉRICAS.

Palavras-Chave: AUTOMONTAGEM, NANOESTRUTURADO, LAYER-BY-LAYER

Autores(as):
JULIANNA GERARDI DALAFINI, DFA – IFGW
Prof. Dr. ANTONIO RIUL JR. (orientador), DFA - IFGW

INTRODUÇÃO:

A técnica de automontagem por adsorção física (LbL, do inglês Layer-by-Layer) é uma maneira elegante de trabalhar com materiais em nanoescala por ser relativamente simples, evitando metodologias e equipamentos caros e complexos. Ela se baseia na adsorção espontânea de materiais por meio de forças eletrostáticas, van der Waals e ligações de hidrogênio¹. Desta forma, permite o recobrimento de superfícies com filmes ultrafinos a partir de dispersões aquosas de polieletrólitos de cargas opostas, possibilitando o controle de espessura em escala nanométrica. Neste trabalho, exploramos a cinética de crescimento de um filme LbL formado por uma matriz polimérica de polialilamina (PAH), intercalada com nanopartículas de prata (AgNPs) que foram sintetizadas quimicamente. Os estudos de cinética de adsorção são importantes para otimizar o recobrimento de materiais sobre diferentes superfícies, em aplicações diversas.

METODOLOGIA:

Em três pequenos béqueres distintos, que passaram por cuidadosas etapas de limpeza, adicionamos a solução aquosa de PAH, água para lavagem do substrato onde o filme é depositado, e a solução de AgNPs na proporção 1:1 com água deionizada. Antes de iniciar o primeiro ciclo de medidas, aferimos o espectro da solução de AgNPs na região do ultravioleta ao visível (espectro UV-VIS) utilizando um espectrômetro da Biochrom Libra, modelo S50.

Utilizamos o braço mecânico indicado na Figura 1 para automatizar o movimento do substrato entre as soluções de polieletrólitos, água de lavagem e etapas de secagem nas diferentes etapas de deposição. Este processo de automação foi elaborado em colaboração com o Prof. Varlei Rodrigues, do mesmo grupo de pesquisa ². As vantagens são o fato de poder ser programado para movimentar a lâmina vertical e horizontalmente, controle no tempo de imersão e nas velocidades de imersão e emersão do substrato nos béqueres, e o tempo de secagem da lâmina no ar, com interferências mínimas durante o processo de formação do filme LbL.

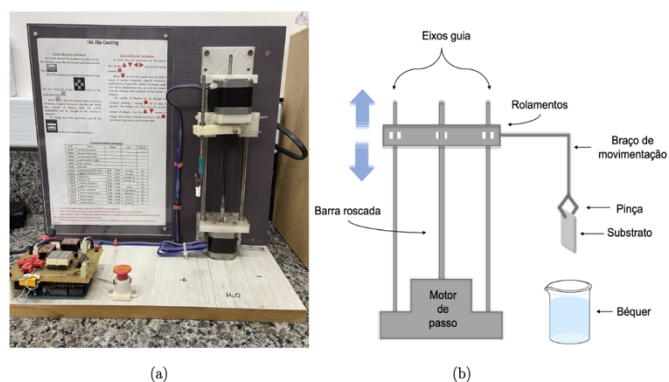


Figura 1 - a) Fotografia e b) Esquema do braço mecânico utilizado na automação da técnica LbL por imersão.

A lâmina é submersa inicialmente na solução de PAH por 3 minutos, retirada e imersa na água de lavagem para remoção de material fracamente adsorvido, seguindo para secagem ficando parada 15 minutos acima do béquer de onde emergiu. Bem

em sua frente posicionamos uma ventoinha de computador para acelerar a secagem. Em seguida, a lâmina é submersa na solução das AgNPs pelos tempos descritos na primeira coluna da Tabela 1, passando por uma segunda etapa de secagem. Os tempos de imersão nas AgNPs foram variados para verificarmos qual deles otimiza a adsorção de AgNPs. Ao final desta segunda etapa de secagem medimos o espectro UV-Vis da lâmina de quartzo e, paralelamente, o espectro UV-Vis da solução das AgNPs. Este conjunto de etapas é repetido para formação de um filme LbL, independentemente dos materiais utilizados. Basta repetirmos este ciclo e construirmos quantas bicamadas desejarmos.

Tabela 1 - Tempo de imersão do substrato na solução de AgNPs.

Bicamada	Tempo real de imersão (s)	Tempo total de adsorção (s)
1	30	30
2	30	60
3	50	110
4	60	170
5	60	230
6	60	290
7	60	350
8	60	410
9	60	470
10	60	530
11	60	590
12	60	650
13	120	770
14	180	950
15	300	1250
16	600	1850
17	600	2450
18	600	3050

Construímos o máximo de bicamadas possíveis em dois dias de trabalho para minimizarmos efeitos espúrios indesejados. Com os dados coletados pelo espectrômetro UV-vis foi possível acompanhar como a absorbância varia em função do número de bicamadas depositadas. Isto é feito acompanhando as variações que ocorrem no máximo de absorção dos espectros UV-Vis, pois é esperado um pico (valor máximo) de absorbância entre 400 nm e 500 nm, indicando a presença das AgNPs sintetizadas ^{3, 4}.

Encontramos o tempo de imersão que otimiza a adsorção de material na lâmina de quartzo quando fazemos o gráfico da cinética de crescimento do filme LbL, construído a partir do valor máximo de absorbância pelo tempo total de adsorção (tempo de imersão do substrato na solução de AgNPs, vide Tabela 1). Abaixo deste tempo ainda haverão sítios vagos para adsorção de material, e acima dele não ocorrerá mais adsorção. Depois de identificarmos o tempo que otimiza o recobrimento da superfície do substrato com os materiais de experimento, refizemos o crescimento do filme, mas agora o utilizando um valor fixo de imersão nas AgNPs.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Ressaltamos que a síntese de nanopartículas é um processo delicado e quaisquer mudança de pH, limpeza de vidraria e/ou temperatura impactam fortemente a formação das mesmas^{5, 6}. As AgNPs que utilizamos nos experimentos apresentam uma banda de absorção em ~ 400 nm devido à redução do citrato de sódio na síntese, indicando nanopartículas com tamanho médio entre 50 nm e 100 nm.

Como dito anteriormente, nosso objetivo é encontrar o tempo que maximiza a adsorção espontânea das AgNPs nas camadas formando o filme LbL. Fixamos o tempo de imersão do substrato na solução de PAH em 3 minutos, e variamos o tempo de imersão na solução de AgNPs de acordo com a Tabela 1. Os espectro de absorção UV-vis das lâminas de quartzo após a formação de cada bicamada, com tempo de imersão variável na solução de AgNPs, estão ilustrados nas Figura 2.

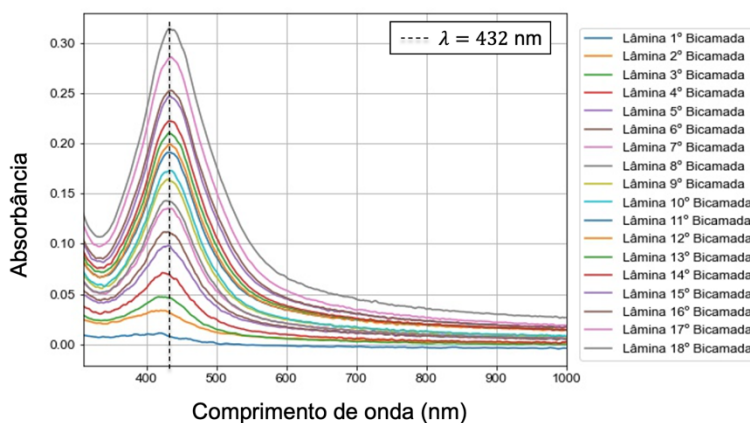


Figura 2 - Espectro de absorção UV-Vis das lâminas após a formação de cada bicamada com tempo de imersão variável.

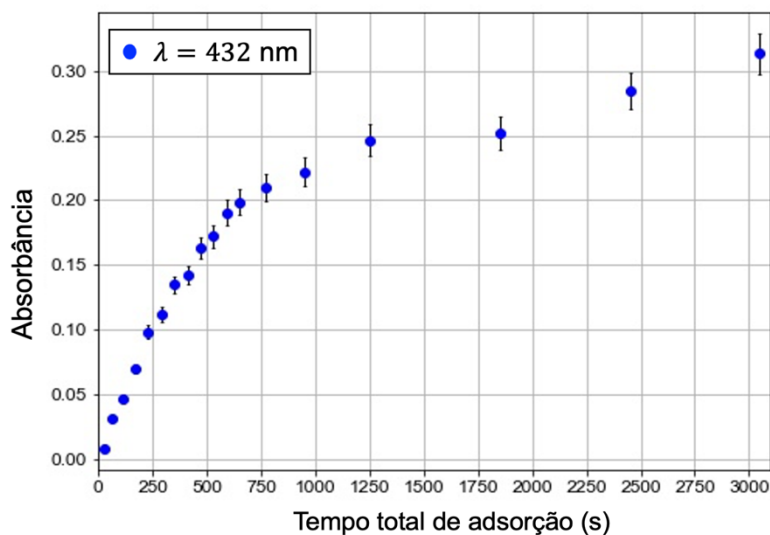


Figura 3 - Curva cinética das AgNPs com tempo de imersão variável.

Com os valores máximos da absorbância máxima de cada bicamada depositada em $\lambda = 432$ nm, graficamos a curva da cinética de crescimento dos filmes, indicada na Figura 3. Verificamos que há um ponto de inflexão das curvas, região em que o regime de crescimento do filme muda, o que ocorre em torno de 900 segundos (15 min). Isto indica que necessitamos de 15 minutos de imersão do substrato de quartzo na solução das AgNPs para termos o melhor recobrimento na superfície.

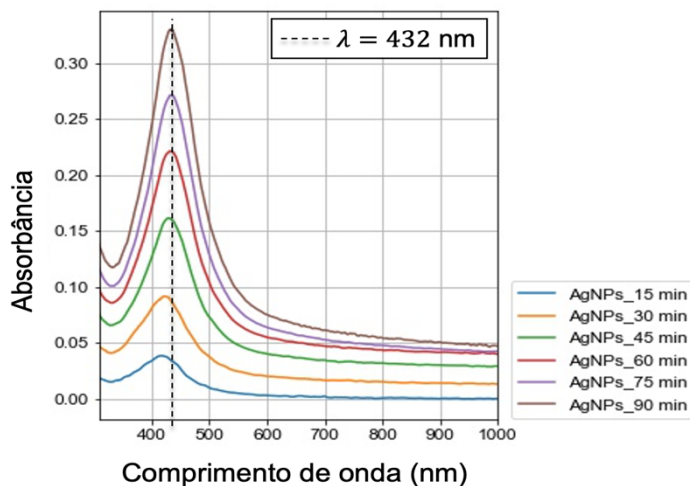


Figura 4 - Espectro de absorção UV-Vis das lâminas após a formação de cada bicamada com tempo de imersão fixo.

A partir da determinação deste tempo de imersão na solução das AgNPs, repetimos o experimento com o tempo de imersão no PAH fixo em 3 minutos, e o tempo de imersão na solução de AgNPs fixo em 15 minutos. Os resultados estão indicados na Figura 4, e a curva de crescimento do filme indicada na Figura 5. Note que na Figura 4 observamos a tendência de crescimento do filme com o aumento do número de camadas depositadas, e a linearidade observada na Figura 5 indica que a mesma quantidade de material é transferida a cada etapa de deposição, um resultado importante para controle de espessura em nível molecular.

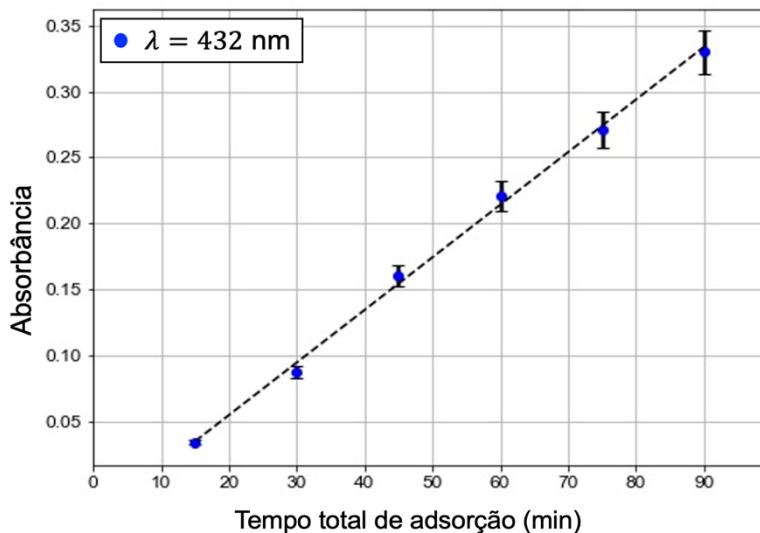


Figura 5 - Curva cinética das AgNPs com tempo de imersão fixo.

CONCLUSÕES:

Neste trabalho estudamos as curvas de cinética de crescimento de filmes LbL (PAH/AgNPs), automontados por adsorção física via imersão. Determinamos o tempo que maximiza a adsorção espontânea das camadas de nanopartículas de prata na estrutura multicamadas do filme LbL, importante para otimização do processo de fabricação de filmes nanoestruturados. As AgNPs foram sintetizadas quimicamente pelo método de Lee e Meisel com redução de citrato, amplamente difundido na literatura, e verificamos 15 minutos é o tempo ótimo para a adsorção das AgNPs em filmes LbL.

O levantamento das cinéticas de adsorção é uma metodologia bastante trabalhosa, mas essencial na determinação dos tempos de imersão de substratos sólidos em polieletrólitos. Tempos

menores implicam em irregularidades maiores nas estruturas LbL, acarretando em filmes menos homogêneos, e tempos maiores implicam em alongar o processo de fabricação sem qualquer benefício na adsorção dos materiais.

BIBLIOGRAFIA

1. Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science*, 277, (1997).
2. Cintra Hensel Ferreira, R. Estudo do crescimento de filmes nanoestruturados automontados por adsorção física utilizando medidas de capacitância. (Tese de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2016).
3. Lee, P. C. & Meisel, D. *Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. J. Phys. Chem* vol. 86 (1982).
4. Solomon, S. *et al.* Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. *J Chem Educ* 84, (2007).
5. Alqadi, M. K., Abo Noqtah, O. A., Alzoubi, F. Y., Alzoubi, J. & Aljarrah, K. PH effect on the aggregation of silver nanoparticles synthesized by chemical reduction. *Materials Science-Poland* 32, 107–111 (2014).
6. Ivanov, E. Detecção de pesticidas por Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS) com nanopartículas de prata funcionalizadas. (Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2019).