

## REFERÊNCIAS

AGARWALA, S.; GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Functional materials by electrospinning of polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 38, p. 963-991, 2013.

LLORENS, E.; ARMELIN, E.; PÉREZ-MADRIGAL, M. M.; DEL VALLE, L. J.; ALEMÁN, C.; PUI-GGALÍ, J. Nanomembranes and Nanofibers from Biodegradable Conducting Polymers. *Polymers*, v. 5, p. 1115-1157, 2013.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, v. 28, p. 325-347, 2010.

---

## FILMES NANOESTRUTURADOS CONTENDO QUITOSANA PARA APLICAÇÃO COMO PLATAFORMA SENSORIAL

\*Adriana Pavinatto, Luiza A. Mercante, Daniel S. Corrêa

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação (CNPDIA), São Carlos, SP.

\*adrianapavinatto@yahoo.com.br

**Classificação:** Sensores e Biossensores.

### Resumo

Filmes nanoestruturados contendo quitosana têm apresentado bom desempenho como plataforma sensorial no desenvolvimento de biossensores. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a fabricação de filmes nanoestruturados através da técnica camada por camada (LbL) formados pelo polieletrólito catiônico quitosana (Qui), o aniônico poli(3,4-etilenodioxitiofeno) – poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) e Ftalocianina de Cu II tetrasulfonada (Ft), para posterior uso como plataforma na imobilização de enzimas. A formação dos filmes foi monitorada por espectroscopia na região do UV-Vis e infravermelho, que também foram utilizadas para análise da estrutura química dos filmes. A morfologia dos filmes será avaliada por microscopias de força atômica (AFM), eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET).

**Palavras-chave:** Filmes nanoestruturados, Quitosana, PEDOT:PSS, Ftalocianina, Biossensor.

### NANOSTRUCTURED FILMS CONTAINING CHITOSAN APPLIED AS SENSORIAL PLATFORM

#### Abstract

Nanostructured films containing chitosan have shown a good performance as sensing platform for the development of biosensors. In this context, this work aims at manufacturing nanostructured films through the layer-by-layer technique (LbL). The films are formed by cationic polyelectrolyte chitosan (Chi), the anionic poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly (estirenosulfonate) (PEDOT:PSS) and tetrasulfonated Cu II phthalocyanine (Ft), which will be used as platform for enzymes immobilization. The formation of the films was monitored by UV-visible and infrared spectroscopy, which was also used as structural analysis of the films. The morphology of the films will be evaluated by atomic force (AFM), scanning electron (SEM) and transmission (TEM) microscopy.

**Keywords:** Nanostructured films, Chitosan, PEDOT:PSS, Phthalocyanine, Biosensor.

## 1 INTRODUÇÃO

A técnica de automontagem (LbL, do inglês *Layer-by-Layer*) é uma técnica de formação de filmes nanométricos, baseada na interação entre os materiais utilizados. As interações podem ser ligações covalentes, adsorção química, forças de Van de Waals ou, mais recentemente proposta por Decher e seus colaboradores, interações eletrostáticas (DECHER, Gerard *et al.*, 1992). A formação de filmes LbL, tendo como força motriz interações eletrostáticas, baseia-se na interação física de materiais de

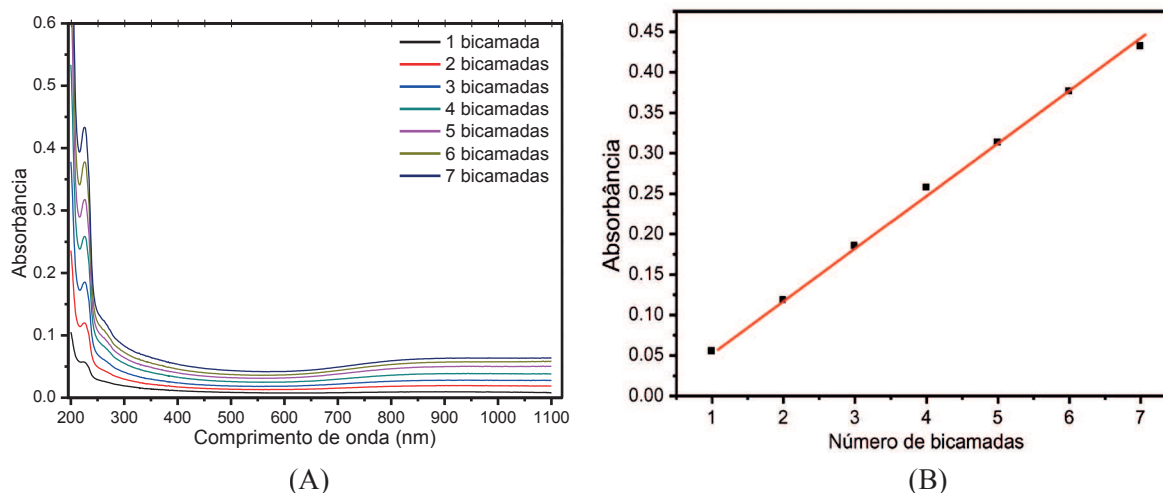
carga elétrica oposta. Os filmes são então formados, reorganizando espontaneamente os componentes em substrato sólido, levando a formação das multicamadas nanométricas. As camadas se formam pela imersão sucessiva do substrato em soluções de materiais com cargas opostas, sendo os materiais mais frequentemente utilizados os polieletrólitos catiônicos e aniônicos. O fato da quitosana ser um polieletrólito linear com alta densidade de carga positiva e com capacidade de formar filmes com facilidade, a torna um material apropriado para confecção de filmes automontados (KIM, Se-Kwon, *et al.*, 2005). A formação de filmes ultrafinos auto-organizados é essencial para o desenvolvimento da plataforma sensorial, sendo assim, o objetivo desse trabalho foi desenvolver arquiteturas adequadas para imobilização do sítio sensorial e posterior detecção do analito.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes nanoestruturados foram formados pela técnica de automontagem (LbL) em substratos de quartzo e silício. As arquiteturas utilizadas foram Qui/PEDOT:PSS e Qui/Ft sendo os filmes formados por 7 bicamadas dos materiais. Foram utilizadas soluções de Qui, PEDOT:PSS e Ft na concentração de 0,5 mg/mL e o tempo imersão do substrato nas soluções foi de 10 minutos para soluções de Qui e 3 minutos para soluções de PEDOT:PSS e Ft. O monitoramento da formação das bicamadas foi feito através da técnica de espectroscopia na região do UV-Vis enquanto que a caracterização estrutural foi feita através da espectroscopia na região do infravermelho.

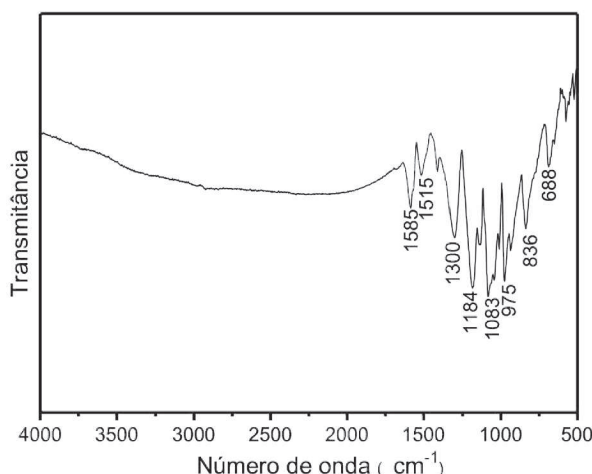
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O crescimento dos filmes foi acompanhado por espectroscopia na região do UV-Vis, através de medidas do aumento da absorbância em função do número de bicamadas depositadas. A Figura 1(A) mostra os espectros obtidos para os filmes automontados formados por 0 a 7 bicamadas de Qui/PEDOT:PSS. Através do monitoramento da banda em 225 nm, atribuída à transição  $\pi-\pi^*$  do complexo (PEDOT:PSS), foi possível verificar uma dependência linear da absorção com o número de bicamadas depositadas, indicando um crescimento uniforme dos filmes poliméricos sobre o substrato. É observada também no espectro uma banda centrada em 980 nm característica do PEDOT no estado dopado.



**Figura 1.** Espectro de absorção na região do UV-Vis para diferentes números de bicamadas dos filmes de Qui/PEDOT:PSS (A) e variação da absorção (considerando pico em 230 nm) em função do número de bicamadas, mostrando o comportamento linear ( $R^2 = 0,99$ ) (B).

O mesmo comportamento linear de crescimento foi observado para os filmes Qui/Ft. O espectro de infravermelho para o filme Qui/PEDOT:PSS é mostrado na Figura 2, apresentando as bandas de transmissão características do PEDOT:PSS: em  $1515\text{ cm}^{-1}$  (C=C),  $1300\text{ cm}^{-1}$  (C-C),  $975\text{ cm}^{-1}$  (S-O), e  $688\text{ cm}^{-1}$  (C-S) referentes as ligações do anel tiofênico, enquanto que as bandas em  $1184\text{ cm}^{-1}$  e  $1083\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento da ligação C-O-C no grupo dioxietileno. Além dessas, o espectro apresenta intensa banda em  $1585\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular N-H de amida II da quitosana, comprovando a presença de ambos os materiais no filme. O espectro na região do infravermelho para o filme de Qui/Ft também apresentou as bandas de transmissão característica dos materiais formadores do filme.



**Figura 2.** Espectro no infravermelho para o filme Qui/PEDOT:PSS com 7 bicamadas.

#### 4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi utilizada a técnica de LbL para crescimento de filmes nanoestruturados contendo quitosana. O crescimento dos filmes Qui/PEDOT:PSS e Qui/Ft, monitorado através do aumento na absorbância pelo número de bicamadas, apresentou comportamento linear. O espectro na região do infravermelho confirmou, através das bandas de transmissão características, a presença dos materiais no filme. Esses filmes serão utilizados como plataforma na imobilização de enzimas.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a EMBRAPA e a FAPESP - processo: 2013/26712-7, pelo apoio financeiro.

#### REFERÊNCIAS

DECHER, G.; HONG J. D.; SCHMITT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin Solid Films*, v. 210, n.1, p. 831-835, 1992.

KIM, S. K.; RAJAPAKSE, N. Enzymatic production and biological activities of chitosan oligosaccharides (COS): A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 62, p. 357-368, 2005.

---

## DESENVOLVIMENTO DE ARQUITETURAS NANOESTRUTURADAS PARA BIOCENSORES ELETROQUÍMICOS UTILIZANDO A TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM

**\*Stanley E.R. Bilatto<sup>1,2</sup>, Flávio M. Shimizu<sup>2,3</sup>, Osvaldo N. Oliveira Jr.<sup>3</sup>, Odilio B.G.de Assis<sup>2</sup>, Luiz H.C. Mattoso<sup>1,2</sup>, Daniel S. Correa<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP. <sup>2</sup>Lab Nacional de Nanotec para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP. <sup>3</sup>Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, SP.

\*stanleyebr@yahoo.com.br

**Classificação:** Sensores e Biossensores.

#### Resumo

O presente estudo visou o desenvolvimento de filmes com arquiteturas nanoestruturadas para utilização em biossensores. Foram depositados filmes nanoestruturados através da técnica de automontagem