

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE**  
**PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

**LEONARDO PALMEIRA DA SILVA**

**ESTUDO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS  
DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE  
POLIELETRÓLITOS: UMA ABORDAGEM  
INTEGRADA EXPERIMENTAL-  
COMPUTACIONAL**

**VOLTA REDONDA, RJ**  
**2025**

**LEONARDO PALMEIRA DA SILVA**

**ESTUDO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES NANOESTRUTURADOS  
DE POLIELETRÓLITOS: UMA ABORDAGEM INTEGRADA EXPERIMENTAL-  
COMPUTACIONAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

ORIENTADORA: LETÍCIA VITORAZI, D. Sc.

CO-ORIENTADOR: ULISSES OLIVEIRA COSTA, D. Sc.

VOLTA REDONDA  
2025

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

D111e Da Silva, Leonardo Palmeira  
Estudo de propriedades mecânicas de filmes nanoestruturados de polieletrólitos: uma abordagem integrada experimental-computacional / Leonardo Palmeira Da Silva. - 2025.  
110 f.

Orientador: Letícia Vitorazi.  
Coorientador: Ulisses Oliveira Costa.  
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda, Volta Redonda, 2025.


1. Layer-by-layer. 2. Nanoindentação. 3. AFM. 4. Modelagem molecular. 5. Produção intelectual. I. Vitorazi, Letícia, orientadora. II. Costa, Ulisses Oliveira, coorientador. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

CDD - XXX

**LEONARDO PALMEIRA DA SILVA**


**“ESTUDO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES  
NANOESTRUTURADOS DE POLIELETRÓLITOS: UMA  
ABORDAGEM INTEGRADA EXPERIMENTAL-COMPUTACIONAL”**

**Aprovada em 16 de dezembro de 2025.**

Documento assinado digitalmente  
 **LETICIA VITORIZI**  
Data: 16/12/2025 19:00:36-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

Profª. Dra. Letícia Vitorazi - Orientadora (UFF)

Documento assinado digitalmente  
 **ULISSES OLIVEIRA COSTA**  
Data: 18/12/2025 21:01:34-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

Prof. Dr. Ulisses Oliveira Costa – Co-orientador (UFF)

Documento assinado digitalmente  
 **SERGIO DE PAULA MACHADO**  
Data: 17/12/2025 20:16:27-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Sérgio de Paula Machado (UFRJ)

Documento assinado digitalmente  
 **GLAUCIO SOARES DA FONSECA**  
Data: 18/12/2025 15:13:08-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Gláucio Soares da Fonseca (UFF)

VOLTA REDONDA  
2025

***“As nuvens mudam sempre de posição, mas são sempre nuvens no céu. Assim devemos ser todo dia, mutantes, porém leais com o que pensamos e sonhamos; lembre-se, tudo se desmancha no ar, menos os pensamentos.”***

*Paulo Beleki*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, que me permitiu que estivesse me dedicando à execução deste trabalho.

Agradeço à minha família, principalmente a Julia, por estarem ao meu lado e me apoiar em todos os momentos em que questioneei se seria possível superar esta etapa,

A todos os professores que me auxiliaram nessa caminhada, em especial aos meus orientadores Letícia Vitorazi e Ulisses Oliveira Costa, e a professora Lilian Weitzel Coelho Paes, pelo suporte, por compartilharem seus conhecimentos e me incentivado a superar os desafios que surgiram ao longo do caminho.

Agradeço aos técnicos e colegas de laboratório por toda a ajuda na realização dos ensaios. Sem vocês eu não teria conseguido chegar ao fim dessa dissertação.

Ao Gustavo Bispo da Anton Paar pelo suporte na realização dos ensaios de nanoindentação.

A *AFM facility* do LNNano do CNPEM, em especial Bruna Sedaca Camargo de Melo, Carlos Alberto Rodrigues Costa e Cleyton Alexandre Biffe pelo treinamento e experimentos conduzidos no AFM.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida.

A todos que de alguma forma estiveram presentes me dando apoio para realização deste trabalho.

Meus agradecimentos.

## RESUMO

Os filmes nanoestruturados obtidos pela técnica *layer-by-layer* (LbL) têm se destacado como plataformas versáteis para modificação de superfícies e engenharia de materiais funcionais. Neste trabalho, investigaram-se as propriedades mecânicas e estruturais, bem como, cálculos teóricos, do filme em multicamadas formadas pelos polieletrólitos PDADMAC (cloreto de poli(dialildimetilamônio)) e alginato de sódio (AlgNa), considerando-se a influência do pH de deposição e da presença de imidazol na estrutura dos filmes. A caracterização mecânica e estrutural envolveu estudos de nanoindentação, ensaios de risco (*scratch*) e microscopia de força atômica (AFM), permitindo correlacionar parâmetros mecânicos — módulo elástico, dureza e resistência ao risco — com aspectos morfológicos e estruturais como espessura e rugosidade. Os cálculos baseados em Teoria do Funcional da Densidade (TFD) foram empregados para investigar sítios de interação, orbitais de fronteira e potenciais eletrostáticos das espécies poliméricas e do imidazol para a condição de  $\text{pH} < \text{pKa}$  do AlgNa. Essa abordagem integrada experimental-computacional possibilitou interpretar, em nível molecular, tendências observadas nos resultados mecânicos. Os filmes preparados em pH ácido apresentaram maior espessura e rugosidade, enquanto aqueles depositados em pH básico foram mais compactos e rígidos. A incorporação de imidazol modificou sutilmente o empacotamento polimérico e a energia de associação entre as camadas. Os resultados demonstram que parâmetros de deposição, tais como, pH e funcionalização, presença de imidazol, modulam significativamente o comportamento mecânico dos filmes PDADMAC/alginato de sódio. A ferramenta de cálculo teórico usada preliminarmente neste trabalho associada a estudos estruturais pode ser importante para a confecção de filmes LbL que demandam controle fino de propriedades estruturais e responsividade.

**Palavras-chave:** *Layer-by-layer*; Polieletrólitos; Nanoindentação; AFM; Modelagem molecular.

## ABSTRACT

The nanostructured films produced by the layer-by-layer (LbL) technique have emerged as versatile platforms for surface modification and the engineering of functional materials. In this work, the mechanical and structural properties of multilayer films assembled from the polyelectrolytes poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) and sodium alginate were investigated, considering the influence of deposition pH and the presence of imidazole within the film architecture. Mechanical and structural characterization was performed by nanoindentation, scratch testing, and atomic force microscopy (AFM), enabling correlations between mechanical parameters—elastic modulus, hardness, and scratch resistance—and morphological/structural features such as thickness and roughness. Density Functional Theory (DFT) calculations were used to probe interaction sites, frontier molecular orbitals, and electrostatic potentials of the polymeric species and imidazole. This integrated experimental–computational approach allowed molecular-level interpretation of trends observed in the mechanical results. Films prepared under acidic conditions exhibited higher thickness and roughness, whereas those deposited at basic pH were more compact and stiffer. Imidazole incorporation subtly altered polymer packing and the association energy between layers. Overall, the results demonstrate that deposition parameters—particularly pH and imidazole functionalization—significantly modulate the mechanical behavior of PDADMAC/sodium alginate films, and that theoretical calculations combined with structural analyses can support the design of LbL films requiring fine control of structure and responsiveness..

**Keywords:** Layer-by-layer; Polyelectrolytes; Nanoindentation; AFM; Molecular modeling.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura química do PDADMAC .....	25
<b>Figura 2:</b> Estrutura química do alginato de sódio .....	25
<b>Figura 3:</b> Estrutura química do imidazol .....	26
<b>Figura 4:</b> Estratégias de funcionalização em LbL (a) incorporação de moléculas em fibras, (b) incorporação encapsulada, (c) incorporação dentro das camadas LbL, (d) funcionalização superficial pós-deposição .....	28
<b>Figura 5:</b> (a) curva característica do ensaio de nanoindentação, (b) curva referência de resultados de força e profundidade.....	41
<b>Figura 6:</b> Fluxograma das etapas experimentais e computacionais do estudo. ....	53
<b>Figura 7:</b> Composição de cada camada das amostras com e sem inibidor .....	55
<b>Figura 8:</b> Micrografias das amostras: (a) PE pH 4, (b) PEI pH 4, (c) PE pH 7, (d) PEI pH 7, (e) PE pH 10, (f) PEI pH 10 .....	59
<b>Figura 9:</b> Rugosidade superficial dos filmes PDADMAC/AlgNa obtida por AFM em diferentes condições de pH, com e sem imidazol .....	61
<b>Figura 10:</b> Micrografias das amostras com demarcação dos perfis: (a) PE pH 4, (b) PEI pH 4, (c) PE pH 7, (d) PEI pH 7, (e) PE pH 10, (f) PEI pH 10 .....	64
<b>Figura 11:</b> Representação de perfil linear extraído via AFM .....	65
<b>Figura 12:</b> Resultados de dureza e modulo de elasticidade dos ensaios de nanoindentação .....	70
<b>Figura 13:</b> Microscopia do ensaio de risco realizado em amostras em pH 4 sem inibidor .....	75
<b>Figura 14:</b> Microscopia dos ensaios de risco realizados nas amostras (a) pH4 com imidazol e (b) pH 10 sem imidazol .....	76
<b>Figura 15:</b> Resultados médio de Lc obtido a partir de cada uma das amostras.....	76
<b>Figura 16:</b> Estruturas otimizadas de (a) PDADMAC, (b) alginato protonado e (c) imidazol .....	83
<b>Figura 17:</b> Distância e ângulos do PDADMAC .....	84
<b>Figura 18:</b> Distâncias e ângulos do alginato .....	85
<b>Figura 19:</b> Distâncias e ângulos do imidazol.....	86
<b>Figura 20:</b> Diagrama de contorno (a) <i>HOMO</i> , (b) <i>LUMO</i> e (c) mapa eletrostático para o PDADMAC calculada com B3LYP/LANL2DZ.....	88

<b>Figura 21:</b> Diagrama de contorno (a) HOMO, (b) LUMO e (c) mapa eletrostático para o AlgH calculada com B3LYP/LANL2DZ.....	89
<b>Figura 22:</b> Diagrama de contorno (a) HOMO, (b) LUMO e (c) mapa eletrostático para o IMI calculado com B3LYP/LANL2DZ. ....	90
<b>Figura 23:</b> Diagrama de contorno (a) HOMO, (b) LUMO e (c) mapa eletrostático para o sistema AlgNa/IMI calculado com B3LYP/LANL2DZ. ....	91
<b>Figura 24:</b> Diagrama de contorno (a) <i>HOMO</i> , (b) <i>LUMO</i> e (c) mapa eletrostático para o sistema PDADMAC/AlgNa calculado com B3LYP/LANL2DZ.....	92

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Panorama de alguns trabalhos publicados utilizando a técnica LbL na formação de filmes.....	21
<b>Tabela 2:</b> Panorama com estudos selecionados contendo adição de moléculas ativas em conjunto com LbL .....	31
<b>Tabela 3:</b> Lista de sistemas envolvendo PDADMAC/alginato de sódio e imidazol (livre ou covalentemente ligado) .....	35
<b>Tabela 4:</b> Trabalhos que determinaram as propriedades mecânicas com técnicas de nanoindentação e/ou AFM .....	44
<b>Tabela 5:</b> Síntese de estudos que aplicam química computacional .....	50
<b>Tabela 6:</b> Média e desvio de espessura dos filmes construídos em diferentes condições de pH, 4, 7 e 10 e sem IMI (PE) ou na presença de IMI (PEI).....	66
<b>Tabela 7:</b> Tabela de medição de espessuras e desvio padrão .....	68
<b>Tabela 8:</b> ANOVA para os filmes com e sem inibidor.....	68
<b>Tabela 9:</b> Pós-teste de Tukey .....	69
<b>Tabela 10:</b> Resultados dos ensaios de nanoindentação com módulo de elasticidade e dureza .....	72
<b>Tabela 11:</b> ANOVA para cada propriedade mecânica .....	72
<b>Tabela 12:</b> Pós-teste de Tukey .....	73
<b>Tabela 13:</b> Resultados dos ensaios de risco .....	77
<b>Tabela 14:</b> ANOVA para cada propriedade mecânica .....	78
<b>Tabela 15:</b> Pós-teste de Tukey .....	78
<b>Tabela 16:</b> Energias absolutas para o PDADMAC ( <i>hartree</i> ) .....	87
<b>Tabela 17:</b> Energias de interação para os dois sistemas .....	93

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Área
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM	Microscopia de Força Atômica
AlgNa	Alginato de Sódio
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
Cl <sup>-</sup>	Íon cloreto
cm	Centímetro
TFD	Teoria do Funcional da Densidade
E	Modulo de elasticidade
ECM	Matriz celular definida
ft	<i>Feet</i>
g	Gramma
h	Hora
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
<i>HOMO</i>	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
IMI	Imidazol
KHz	Quilo-Hertz
KOH	Hidróxido de potássio
HCl	Ácido clorídrico
LbL	<i>Layer-by-layer</i>
Lc	Carga crítica
<i>LUMO</i>	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mol	Mol
Mw	Massa molar média ponderada pela massa
mV	Milivolt
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma Brasileira
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amônio

nm	Nanômetro
np	Nanopartícula
PDADMAC	Cloreto de poli(dialildimetilamônio)
PE	Polieletrólito
PEC	Polieletrólito complexo
PEI	Polieletrólito com inibidor
PEM	Multicamadas de polieletrólitos
PS	Poliestireno
PSS	Poliestireno sulfonado de sódio
s	Segundo
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
Si	Silício
t	Tempo
Vis	Visível
µm	Micrômetro
ρ	Densidade
QCM-D	Micro balança de cristal de quartzo com monitoramento de dissipação

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	17
2.1. Objetivo Geral .....	17
2.2. Objetivos Específicos .....	17
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
3.1. Técnica Layer-by-Layer .....	18
3.1.1. Crescimento e morfologia dos filmes de polieletrólitos.....	23
3.1.2. Sistema PDADMAC/AlgNa .....	24
3.1.3. Incorporação de moléculas ativas (imidazol).....	26
3.3. Propriedades mecânicas dos filmes .....	38
3.3.1. Influência do pH e da força iônica .....	38
3.3.2. Influência da incorporação de moléculas ativas.....	38
3.4. Caracterização dos Filmes por Nanoindentação e Microscopia de Força Atômica (AFM)39	
3.4.1. Microscopia de força atômica (AFM).....	39
3.4.2. Nanoindentação .....	40
3.4.3. Teste de risco ( <i>scratch</i> ) .....	42
3.4.4. Integração das técnicas e correlação estrutura–propriedade .....	43
3.5. Métodos computacionais aplicados.....	45
3.5.1. Teoria Funcional da Densidade.....	46
3.5.2. Métodos Computacionais Aplicados a Polieletrólitos .....	47
3.5.3. Ferramenta de Modelagem Molecular .....	47
3.5.4. Interações Intermoleculares em Multicamadas Poliméricas .....	48
3.5.4.1. Estabilidade e Energia de Associação.....	48
3.5.4.2. Orbitais de Fronteira e Potenciais Eletrostáticos .....	48
3.5.5. Sistema PDADMAC/AlgN/IMI.....	48
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	53
4.1. Materiais e equipamentos.....	53
4.2. Limpeza e preparação dos substratos .....	54
4.3. Reagentes e soluções.....	54
4.4. Deposição dos filmes .....	54
4.5. Caracterização via AFM.....	55

4.6.	Caracterização via Nanoidentação .....	56
4.7.	Métodos computacionais aplicados.....	57
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>58</b>
5.1.	Microscopia de Força Atômica .....	58
5.1.1.	Rugosidade .....	61
5.1.2.	Espessura.....	63
5.1.2.1.	Verificação estatística dos resultados .....	67
5.2.	Módulo de elasticidade e dureza aparente.....	70
5.2.1.	Verificação estatística dos resultados.....	72
5.3.	Ensaio de risco .....	74
5.3.1.	Verificação estatística dos resultados.....	77
5.3.2.	Integração dos resultados mecânicos .....	79
5.4.	Métodos computacionais aplicados.....	80
5.4.1.	Modelagem Molecular .....	80
5.4.2.	Análise dos parâmetros geométricos.....	83
5.4.2.1.	Análise geométrica do PDADMAC .....	83
5.4.2.2.	Análise da geometria do Alginato .....	84
5.4.2.3.	Análise da geometria do Imidazol .....	86
5.4.3.	Análise das energias absolutas para o PDADMAC .....	86
5.4.4.	Análise <i>HOMO</i> , <i>LUMO</i> E MEP.....	88
5.4.5.	Análise <i>HOMO</i> , <i>LUMO</i> E MEP para os conjuntos.....	91
5.4.6.	Cálculo de energia de interação .....	92
5.4.7.	Integração dos resultados teóricos e experimentais .....	94
5.4.8.	Comportamento dos demais complexos estruturais .....	95
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>98</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>101</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A técnica *layer-by-layer* (LbL), sistematizada por Decher e Hong (1991), estabeleceu uma das mais versáteis metodologias para a construção de filmes nanoestruturados com controle preciso de espessura, composição e funcionalidade. Baseada na adsorção sequencial de polieletrólitos de cargas opostas, a abordagem LbL permite a formação de multicamadas organizadas, capazes de recobrir diversos tipos de substratos, incluindo superfícies rígidas, polímeras, metálicas e geometrias complexas. Tais características tornam a técnica amplamente aplicável em engenharia de superfícies, sensores eletroquímicos, sistemas de liberação controlada, dispositivos biomédicos e revestimentos inteligentes (Petrila et al., 2021; Tang; Besseling, 2016).

A organização das multicamadas depende de fatores como pH, força iônica, massa molar dos polieletrólitos e tempo de adsorção. Polieletrólitos fortes tendem a formar filmes com crescimento linear e estrutura compacta, enquanto polieletrólitos fracos podem apresentar comportamento dependente do grau de ionização, resultando em regimes de crescimento exponencial, maior rugosidade e mobilidade interlaminar (Xu et al., 2012). No caso de sistemas híbridos formados por PDADMAC (cloreto de poli(dialildimetilamônio), polication forte) e alginato (poliânion fraco), o pH desempenha papel determinante na morfologia final do filme: valores ácidos produzem maiores espessuras e estruturas mais abertas, ao passo que valores neutros ou básicos resultam em camadas mais densas e mecanicamente mais rígidas (Dos Santos De Macedo et al., 2020; Regenspurg et al., 2024).

A caracterização mecânica desses filmes é essencial para compreender seu desempenho em aplicações reais. Técnicas como nanoindentação e ensaios de risco (*scratch*) fornecem métricas diretas de resistência, dureza, módulo elástico e adesão, enquanto a microscopia de força atômica (AFM) fornece informações topográficas e de espessura local que complementam a avaliação estrutural. Essas ferramentas permitem correlacionar a organização molecular e morfológica com propriedades macroscópicas, especialmente em filmes sensíveis a variações de pH e força iônica (Campbell; Vikulina, 2020).

Uma dimensão adicional de compreensão surge quando tais resultados experimentais são integrados a métodos computacionais baseados em Teoria do Funcional da Densidade (TFD). A modelagem molecular permite acessar parâmetros eletrônicos e energéticos que controlam a afinidade entre cadeias poliméricas e moléculas incorporadas, incluindo energias de interação, orbitais HOMO–LUMO e potenciais eletrostáticos. Essa integração experimental-computacional possibilita interpretar mecanismos de interação que não são

diretamente observáveis pelos ensaios de laboratório, conectando fenômenos moleculares a tendências estruturais e mecânicas observadas nos filmes (Moore; Bardagot; Banerji, 2022).

A funcionalização dos filmes LbL com moléculas ativas, como o imidazol, amplia ainda mais sua aplicabilidade. O imidazol apresenta caráter anfótero, capacidade de coordenação e reconhecida atividade anticorrosiva e catalítica, podendo interagir tanto com o PDADMAC quanto com o alginato por ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas (Tolomeu; Fraga, 2023; Wang et al., 2012). Sua presença pode modificar o empacotamento das camadas e alterar propriedades estruturais e mecânicas, tornando o sistema um modelo ideal para investigar o acoplamento entre química interfacial e desempenho mecânico (Alaoui et al., 2020)

Dessa forma, este trabalho se propõe a explorar, de maneira integrada, a relação entre parâmetros de montagem, estrutura interna, propriedades mecânicas e interações moleculares em filmes PDADMAC/alginato de sódio (AlgNa), utilizando um conjunto complementar de ferramentas experimentais e teóricas. Essa abordagem multiescala empregada de forma preliminar permite compreender como as variáveis pH e presença de imidazol podem modular a resposta mecânica e estrutural de multicamadas poliméricas, contribuindo para o projeto racional de revestimentos nanoestruturados.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Investigar, por meio de uma abordagem integrada experimental e computacional, as propriedades mecânicas, estruturais e moleculares de filmes nanoestruturados de polieletrólitos PDADMAC/Alginato preparados em diferentes condições de pH e na presença de imidazol.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Avaliar a influência da condição de pH (4, 7 e 10) na formação, organização estrutural e resposta mecânica dos filmes de PDADMAC/AlgNa produzidos por LbL.

Caracterizar a rugosidade e a espessura dos filmes por microscopia de força atômica (AFM), estabelecendo correlações com o empacotamento das multicamadas.

Determinar módulo de elasticidade, dureza e carga crítica utilizando técnicas de nanoindentação e ensaios de risco.

Empregar métodos computacionais baseados em TFD para investigar sítios de interação, orbitais de fronteira e potenciais eletrostáticos do PDADMAC, alginato de Sódio (abaixo do pKa) e do imidazol.

Correlacionar os resultados experimentais e computacionais.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Técnica Layer-by-Layer

A técnica de montagem camada a camada (*layer-by-layer*, LbL), consolidada por Decher e Hong (1991), constitui um método versátil e controlável para a construção de filmes finos a partir da deposição alternada de espécies carregadas eletrostaticamente, usualmente polieletrólitos, sobre superfícies sólidas. O princípio básico da técnica envolve a adsorção sequencial de polieletrólitos positivos e negativos, também denominados, policações e poliânions, respectivamente, resultando em filmes de camadas sequenciadas denominados polieletrólitos em multicamadas (PEMs) (Decher; Hong, 1991; Petrila et al., 2021). Embora o trabalho de Decher e Hong (1991) popularizou e sistematizou a técnica, Iler (1966) desenvolveu o conceito fundamental de adsorção sequencial de espécies carregadas trabalhando com partículas.

Conforme citado anteriormente, a técnica denominada LbL refere-se a um método de montagem sequencial de camadas finas, tipicamente da ordem de poucos nanômetros por bicamada ( $\approx 2\text{--}5$  nm/bicamada), podendo variar de  $<2$  nm até  $>4$  nm por bicamada com mudanças de pH e força iônica, e chegando a camadas individuais que podem variar aproximadamente de  $\sim 0,5$  a  $8$  nm ( $5\text{--}80$  Å) em polieletrólitos fracos dependendo do grau de ionização (Boddohi; Killingsworth; Kipper, 2008; Elbert; Herbert; Hubbell, 1999; Shiratori; Rubner, 2000). As características do filme, influenciada pela técnica de formação do filme empregada (seja ela imersão, *spin coating* (revestimento por centrifugação), *spray coating* (revestimento por aspersão) por exemplo) também é afetada pelas etapas do processo (Criado-Gonzalez; Mijangos; Hernández, 2021). Por exemplo, a etapa de lavagem que remove o excesso de espécie não adsorvida, estabiliza a camada, resultando em reorganização e compactação das cadeias no filme. Desta forma, o resultado é a formação de multicamadas de polieletrólitos (PEM), cuja espessura pode ser controlada com precisão nanométrica e afetada pelas condições do processo (Decher; Hong, 1991).

Os filmes LbL são formados por interações eletrostáticas, porém outros tipos de forças como ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e forças de van der Waals também podem desempenhar papel relevante, dependendo na natureza e estrutura química dos polieletrólitos utilizados (Borges et al., 2024a), Interações receptor-ligante e bioespecíficas também podem acontecer (Dos Santos et al., 2024). Além disso, a estrutura e as propriedades finais dos filmes são fortemente influenciadas por parâmetros experimentais do processo de construção das camadas como o pH, a força iônica do meio, o tempo de imersão e a massa molar dos polímeros (Gutfreund et al., 2023).

Os filmes LbL apresentam ampla aplicabilidade devido à sua adaptabilidade em amplas funcionalidades e reprodutibilidade. A técnica permite depositar filmes finos sobre uma ampla variedade de substratos, incluindo vidros, metais, polímeros, nanopartículas e tecidos com geometrias complexas, mantendo excelente uniformidade e controle da espessura (Tang; Besseling, 2016). Além da versatilidade de substratos, essa abordagem possibilita ajustar propriedades superficiais como a carga elétrica, a molhabilidade e a rugosidade, por meio do controle de variáveis experimentais, tais como o pH das soluções, a força iônica e o número de camadas depositadas (Petrila et al., 2021). Dessa forma, é possível modular características físico-químicas da superfície de maneira precisa, atendendo às exigências específicas de cada aplicação.

Outra vantagem significativa é a capacidade de produzir superfícies funcionalizadas com propriedades sob customizadas, incluindo permeabilidade seletiva, condutividade elétrica e resposta a estímulos externos, como variações de temperatura, pH ou campo elétrico (Campbell; Vikulina, 2020a). Esse nível de controle torna a técnica LbL uma ferramenta poderosa no desenvolvimento de materiais inteligentes (Kruk et al., 2022) e multifuncionais (Lengert et al., 2020), amplamente utilizados em sensores (Moraes et al., 2010), dispositivos eletrônicos (Guzmán; Rubio; Ortega, 2020), sistemas de liberação controlada (Wohl; Engbersen, 2012) e revestimentos protetores (Shchukin et al., 2006).

Em virtude dessa flexibilidade, a técnica LbL tornou-se uma ferramenta importante em áreas como nanotecnologia, engenharia de superfícies, ciência dos materiais e biotecnologia (Petrila et al., 2021; Silva et al., 2015).

A técnica LbL apresenta uma ampla gama de aplicações práticas que demonstram seu potencial na modificação e funcionalização de superfícies. Entre essas aplicações, destacam-se as membranas de separação e filtração, nas quais a deposição controlada de multicamadas poliméricas cria barreiras seletivas eficientes, utilizadas em processos como nanofiltração e osmose inversa (Regenspurg et al., 2024). Essa capacidade de controlar a permeabilidade molecular permite o desenvolvimento de sistemas altamente seletivos, aplicáveis tanto em tratamento de água quanto em separações industriais de alto valor agregado.

Outra aplicação relevante é a liberação controlada de fármacos, em que os filmes LbL funcionam como reservatórios de moléculas bioativas. A liberação ocorre de forma gradual, controlada por estímulos externos como variações de pH, temperatura ou força iônica, o que torna esses sistemas particularmente úteis em terapias de liberação sustentada e na encapsulação de compostos sensíveis (Marudova et al., 2024).

Além disso, a técnica LbL tem sido amplamente empregada na criação de revestimentos antimicrobianos e biocompatíveis, obtidos pela alternância entre polieletrólitos naturais ou derivados de fontes naturais, como alginato e quitosana, respectivamente, polieletrólitos sintéticos, demonstrando ser eficaz na prevenção da adesão bacteriana e na promoção de biocompatibilidade a depender da escolha do polieletrólito. Por exemplo, filmes LbL baseados em quitosana mostraram reduzir de forma significativa a colonização bacteriana quando aplicados como revestimento de implantes médicos (Campbell; Vikulina, 2020; Escobar; Muzzio; Moya, 2020). Em outra abordagem, filmes de quitosana/alginato foram utilizados para incorporar bacteriófagos para aplicações antimicrobianas em embalagens de alimentos, confirmando a versatilidade da técnica (Tidim et al., 2024).

No contexto de sistemas sensores e eletrônicos, a estrutura multicamada proporcionada pela montagem LbL possibilita a integração de materiais condutores, semicondutores ou funcionalizados com moléculas sensíveis, favorecendo o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, dispositivos piezoelétricos e filmes funcionais destinados à eletrônica flexível (Sánchez et al., 2020).

Por fim, a técnica tem sido amplamente explorada na engenharia de tecidos e biomateriais, uma vez que a modificação superficial promovida pelas multicamadas aumenta significativamente a adesão celular, a biocompatibilidade e a resistência mecânica de moldes (*scaffolds*) poliméricos e metálicos utilizados em implantes e regeneração tecidual (Campbell; Vikulina, 2020a).

Dessa forma, a técnica LbL transcende o conceito de um simples método de deposição e se consolida como uma verdadeira estratégia de engenharia molecular, capaz de projetar de maneira controlada a estrutura, a composição e as propriedades funcionais de filmes finos, adequando-os às necessidades específicas de cada aplicação (Petrila et al., 2021; Tang; Besseling, 2016).

A fim de compreender de forma abrangente as condições experimentais e os parâmetros mais frequentemente empregados na montagem de filmes finos pela técnica LbL, realizou-se uma revisão comparativa de estudos recentes que abordam diferentes sistemas de polieletrólitos, condições de deposição e aplicações.

A Tabela 1 apresenta uma compilação dos principais trabalhos publicados que utilizam a técnica LbL, destacando os pares de polieletrólitos empregados, as condições de montagem e as aplicações mais comuns dos revestimentos obtidos. Também são resumidos os principais resultados reportados, com ênfase nos efeitos de variáveis experimentais sobre o crescimento, a morfologia e as propriedades funcionais dos filmes.

**Tabela 1:** Panorama de alguns trabalhos publicados utilizando a técnica LbL na formação de filmes

<b>Tipo de polieletrólito (catiônico (+) ou aniônico (-))</b>	<b>Força iônica (sal)</b>	<b>pH da deposição</b>	<b>Objetivo do estudo</b>	<b>Principais resultados</b>	<b>Referência</b>
PDADMAC (+) / PSS (-)	0; 0,001; 0,01 M até 0,5-1 M NaCl (cloreto de sódio)	≈7 (neutro)	Crescimento e regimes estruturais de filmes LbL	Crescimento linear em baixa força iônica; crescimento exponencial em alta força iônica	Tang & Besseling (2016)
PDADMAC (+) / alginato (-)	Não especificada	3, 6, 10	Filmes PDADMAC/Alginato para análise estrutural e dependência do pH	pH baixo: crescimento exponencial e rugoso; pH alto: linear e homogêneo	Macedo et al. (2020)
Quitosana (+) / alginato (-)	10 mM, 100 mM	3,5; 4,5; 5,5	Sistema para liberação controlada de fármacos	Deposição mais homogênea em pH 3,5 e baixa força iônica; rugosidade aumenta com pH	Marudova et al. (2024)
Quitosana (+) / alginato (-)	Não especificada	3,5; 6; 9,5	Filmes responsivos a pH	Mudança de pH altera estrutura e hidratação do filme	Yuan et al. (2015)
PDADMAC (+) / PSS (-)	0,1 M NaCl	Não especificado	Análise de estrutura interna e propriedades de hidratação	Penetração de cadeias e alta hidratação nas primeiras camadas	Sanchez et al. (2020)
Vários pares (+ e -)	0–0,5 M	3–10	Revisão de múltiplas aplicações de filmes LbL	pH e força iônica são parâmetros-chave para controle estrutural e funcional	Petrila et al. (2021)
Quitosana (+) / alginato (-)	Variável	Variável	Filmes e membranas sensíveis a pH	pH altera transporte iônico e resposta de permeabilidade	Silva et al. (2015)
Vários pares (+ e -)	Condicionada experimentalmente	Variável	Membranas de separação e purificação	Grau de inchaço e densidade de carga determinam desempenho de filtração	Regenspurg et al. (2024)

**Fonte:** Autor (2025)

Os estudos apresentados na Tabela 1 evidenciam como a técnica LbL pode gerar filmes com comportamentos estruturais e funcionais bastante distintos, dependendo do tipo de polieletrólito, das condições de montagem e da aplicação desejada. Sistemas como PDADMAC/PSS apresentados por Sánchez e colaboradores (2020) e Tang e Besseling (2016) mostram-se altamente sensíveis à força iônica, exibindo transição clara entre crescimento linear em baixas concentrações salinas e crescimento exponencial em meios mais concentrados, o que revela a forte dependência das camadas com o ambiente eletrostático. Por outro lado, pares envolvendo polieletrólitos naturais, como quitosana/alginato (Marudova et al., 2024; Silva et al., 2015; Yuan et al., 2007), apresentam forte dependência do pH, tanto na morfologia quanto na homogeneidade do filme, sugerindo maior influência das variações de protonação/desprotonação dessas cadeias de polissacarídeos. O sistema PDADMAC/alginato de sódio (Macedo et al., 2020), destaca-se por combinar características dos dois fenômenos: sensibilidade ao pH (alterando regime de crescimento, rugosidade e espessura) e ao ambiente iônico, mesmo quando não explicitado quantitativamente. Enquanto Petrilá *et al.* (2021) e Regenspurg *et al.* (2024) reforçam que pH e força iônica são parâmetros universais para o controle estrutural e funcional de filmes LbL, estudos específicos de aplicação como liberação de fármacos, membranas de separação e revestimentos funcionais demonstram que essas condições de montagem podem ser exploradas propositalmente para ajustar propriedades de permeabilidade, hidratação, estabilidade e resposta a estímulos externos. Em síntese, a comparação revela que cada par de polieletrólitos apresenta um comportamento característico, e que o domínio de pH e força iônica constitui o núcleo de controle para engenharia de filmes LbL.

Esse levantamento permite observar tendências gerais, como a influência do pH na transição entre regimes de crescimento linear e exponencial, o impacto da força iônica na espessura e rugosidade das multicamadas, e a predominância de certos sistemas poliméricos (como PDADMAC/PSS e quitosana/alginato) em contextos específicos, como aplicações biomédicas, sensores e membranas de separação. Além disso, a tabela evidencia o caráter multidisciplinar da técnica LbL, abrangendo desde estudos de fundamentação teórica até aplicações tecnológicas em biotecnologia, engenharia de materiais e ciências ambientais.

A montagem de filmes ultrafinos por técnica LbL tem sido amplamente explorada não apenas para modificar superfícies com polieletrólitos, mas também como plataforma para a incorporação de moléculas ativas, transformando o filme em um reservatório funcional ou numa matriz de liberação controlada. Em particular, a utilização de moléculas pequenas (por exemplo, fármacos, agentes antimicrobianos, ligantes de sensor) no interior dos filmes multicamadas

possibilita uma ampla gama de funcionalidades, desde liberação química até resposta a estímulos externos (Park et al., 2018a). Complementando, Potas e Winnicka (2022) observam que os materiais multicamadas de polieletrólitos oferecem controle fino da espessura (tipicamente de poucos nanômetros a dezenas de nanômetros, com incrementos por camada/bicamada na ordem de  $\sim 0,5\text{--}8$  nm, dependendo do sistema e das condições de montagem), composição e taxa de liberação, desde que variáveis como pH, força iônica, massa molar e proporção polieletrólito/atividade sejam devidamente moduladas.

### **3.1.1. Crescimento e morfologia dos filmes de polieletrólitos**

O crescimento de filmes finos obtidos por deposição LbL é um processo altamente dependente das interações eletrostáticas, das condições experimentais e das propriedades intrínsecas dos polieletrólitos envolvidos. De modo geral, esse crescimento pode seguir dois regimes distintos: linear e exponencial. No regime linear, a espessura adicionada por cada bicamada é praticamente constante, indicando deposição controlada e confinamento das cadeias em cada camada subsequente. Já no regime exponencial, ocorre uma difusão significativa de polieletrólitos entre camadas adjacentes, de modo que a espessura do filme aumenta de maneira não linear com o número de deposições (Xu et al., 2012).

A transição entre esses regimes é fortemente influenciada por parâmetros como pH, força iônica e natureza química dos polieletrólitos. Em sistemas formados por polieletrólitos fortes, as cargas fixas nas cadeias tendem a manter o crescimento mais linear, pois a difusão intercamadas é limitada (Tang; Besseling, 2016). Já em sistemas contendo polieletrólitos fracos, como o alginato de sódio e a quitosana, o pH controla o grau de ionização dos grupos funcionais e, portanto, a intensidade das interações eletrostáticas (Yuan et al., 2020). Valores de pH próximos ao ponto isoelétrico reduzem a carga efetiva das cadeias, promovendo rearranjo estrutural e aumento da mobilidade polimérica, características associadas ao crescimento exponencial.

A força iônica do meio exerce papel igualmente determinante. Concentrações elevadas de eletrólito (exemplo, NaCl em concentração maior do que  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) diminuem as forças repulsivas entre grupos carregados e reduzem o espessamento de cada bicamada, permitindo penetração mais profunda de polieletrólitos dentro do filme (Petrila et al., 2021; Tang; Besseling, 2016). Por outro lado, em soluções de baixa força iônica, o filme tende a ser mais denso e fino, pois as cadeias permanecem estendidas e pouco interpenetradas. Essa relação direta entre condições de montagem e morfologia explica por que o ajuste fino do pH e da salinidade é uma etapa essencial na engenharia de filmes LbL funcionais (Petrila et al., 2021).

Do ponto de vista morfológico, os filmes LbL apresentam rugosidade superficial variável conforme o regime de crescimento e a natureza das interações intercamadas. Em filmes de crescimento linear, a rugosidade aumenta com o número de bicamadas, enquanto em filmes de crescimento exponencial observa-se formação de domínios e topografia mais irregular devido à difusão parcial das cadeias (Gutfreund et al., 2023). Esses efeitos são amplamente caracterizados por técnicas como AFM, que fornece imagens topográficas em escala nanométrica, e elipsometria óptica, utilizada para determinar a espessura e propriedades ópticas dos filmes. A partir de análises em micro balança de cristal de quartzo com monitoramento de dissipação (QCM-D), é possível correlacionar variações de massa adsorvida com a viscoelasticidade do filme, sendo uma das ferramentas mais sensíveis para investigar processos de difusão interlaminar e reestruturação interna durante a deposição (Petřila et al., 2021).

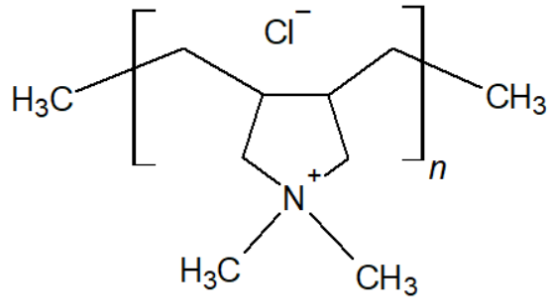
Além disso, estudos recentes combinando AFM de alta resolução e QCM-D *in situ* têm revelado que a morfologia e o regime de crescimento não são uniformes ao longo de toda a espessura do filme. Camadas próximas ao substrato tendem a ser mais densas e rígidas, enquanto as camadas superiores exibem maior mobilidade molecular e absorção de solvente (Xu et al., 2012). Essa heterogeneidade estrutural é particularmente relevante em sistemas contendo moléculas ativas ou nanopartículas, pois influencia a difusão e a liberação de espécies encapsuladas.

Dessa forma, compreender os mecanismos de crescimento e a morfologia resultante é essencial para o projeto racional de filmes LbL com propriedades específicas, sejam elas mecânicas, ópticas ou de perfil de liberação. No contexto do sistema PDADMAC/AlgNA, espera-se que o pH determinem não apenas o regime de crescimento, mas também a capacidade de incorporação e retenção de moléculas ativas afetando diretamente a funcionalidade final do revestimento e posteriormente nas interações e energia e conseqüentemente nas propriedades do filme produzido.

### **3.1.2. Sistema PDADMAC/AlgNA**

O PDADMAC é um polícatión sintético e totalmente quaternizado, cuja estrutura favorecem interações eletrostáticas intensas com poliânions. Sua carga quaternária, independente do pH, garante a estabilidade catiónica do sistema em uma ampla faixa de condições experimentais (Regenspurg et al., 2024). A Figura 1 apresenta a estrutura química do PDADMAC.

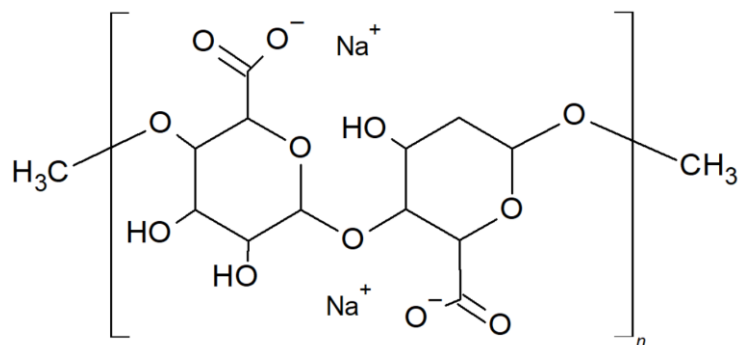
**Figura 1:** Estrutura química do PDADMAC



Fonte: Autor (2025).

AlgNa, é um poliânions natural, composto majoritariamente por unidades de ácido  $\beta$ -D-manurônico (M) e  $\alpha$ -L-gulurônico (G), tem se destacado na literatura devido à combinação de alta estabilidade eletrostática, biocompatibilidade e capacidade de modulação estrutural por pH e força iônica (Dos Santos De Macedo et al., 2020; Petrila et al., 2021). A Figura 1 apresenta a estrutura química do alginato de sódio. O alginato, por outro lado, é um polieletrólito fraco, cuja densidade de carga depende fortemente do pH. Esse comportamento está associado aos grupos carboxílicos dos resíduos urônicos, cujos valores de pKa monomérico são tipicamente  $\sim 3,38$  (unidades M) e  $\sim 3,65$  (unidades G); para a macromolécula, porém, é comum reportar um pKa aparente que pode se deslocar ( $\approx 3,4-4,6$ ) conforme parâmetros como força iônica, contra-íon, concentração e características intrínsecas do alginato (Lamelas et al., 2005; Stender et al., 2018; Vleugels et al., 2018). Em soluções ácidas (pH < 4), a protonação parcial dos grupos carboxilato (-COOH) reduz a carga negativa e limita a complexação; já em pH > 6, a desprotonação favorece a formação de multicamadas estáveis e uniformes com o PDADMAC (Dos Santos De Macedo et al., 2020).

**Figura 2:** Estrutura química do alginato de sódio



Fonte: Autor (2025).

Essa assimetria de carga entre um polieletrólito forte e outro fraco cria um sistema responsivo. Pequenas variações de pH ou força iônica alteram o balanço eletrostático e o grau de interpenetração das cadeias, resultando em filmes com morfologia e densidade variáveis. Além disso, o caráter natural do alginato confere biodegradabilidade e biocompatibilidade, tornando o par PDADMAC/AlgNa uma combinação exploradas em aplicações biomédicas, ambientais e sensoriais (De Carvalho et al., 2023).

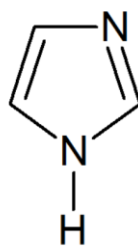
Dos Santos De Macedo e colaboradores (2020) demonstraram que o crescimento das multicamadas PDADMAC/AlgNa é fortemente dependente do pH das soluções precursoras. Em meio ácido ( $\text{pH} \approx 3$ ), os filmes exibem crescimento exponencial, alta espessura e rugosidade elevada, associadas à difusão intercamadas das cadeias parcialmente protonadas de alginato. Nessa condição, a menor densidade de carga do poliânion facilita a penetração de PDADMAC nas camadas já depositadas, resultando em filmes mais porosos e hidratados. Em contraste, em pH básico ( $\text{pH} \approx 10$ ) o crescimento torna-se linear, com deposição mais confinada e estrutura compacta. Esse comportamento reflete a maior rigidez conformacional do alginato totalmente ionizado, que restringe a mobilidade e a penetração das cadeias do polycation (Tang; Besseling, 2016).

A força iônica também exerce papel determinante na estrutura final do filme. Concentrações moderadas de eletrólito ( $\text{NaCl} \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) reduzem parcialmente a repulsão entre grupos carregados, permitindo um empacotamento mais denso e regular das cadeias. Contudo, forças iônicas mais elevadas ( $> 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) promovem reorganização interna e inchamento, levando a um aumento na espessura e redução da coesão interlaminar (Sanchez-Ballester et al., 2022). Essa transição está associada à blindagem das cargas eletrostáticas e ao aumento da mobilidade segmentar das cadeias poliméricas dentro do filme.

### **3.1.3. Incorporação de moléculas ativas (imidazol)**

O imidazol é um heterociclo aromático de cinco membros, composto por três átomos de carbono e dois nitrogênios. Sua estrutura permite que se comporte como base ou ácido fraco (anfótero), com elevado caráter polar e capacidade de formar ligações de hidrogênio (Tolomeu; Fraga, 2023). A Figura 1 apresenta a estrutura do imidazol (IMI).

**Figura 3:** Estrutura química do imidazol



Fonte: Autor (2025)

As características conferem ao IMI versatilidade química, o que o torna amplamente utilizado em química medicinal e de materiais: é núcleo de diversos compostos bioativos (antifúngicos, anti-inflamatórios, antioxidantes etc.), e serve como unidade funcional em polímeros e materiais híbridos (Patel et al., 2022; Tolomeu; Fraga, 2023).

O IMI e seus derivados têm se consolidado como inibidores eficientes de corrosão para metais e ligas em meios aquosos agressivos. Em revisões recentes, demonstra-se que a estrutura heterocíclica do IMI, com nitrogênios capazes de doar pares de elétrons, favorece a adsorção sobre a superfície metálica, formando uma película protetora que reduz a taxa de corrosão (Alaoui et al., 2020; Aslam; Aslam; Verma, 2021; Ouakki; Galai; Cherkaoui, 2022a).

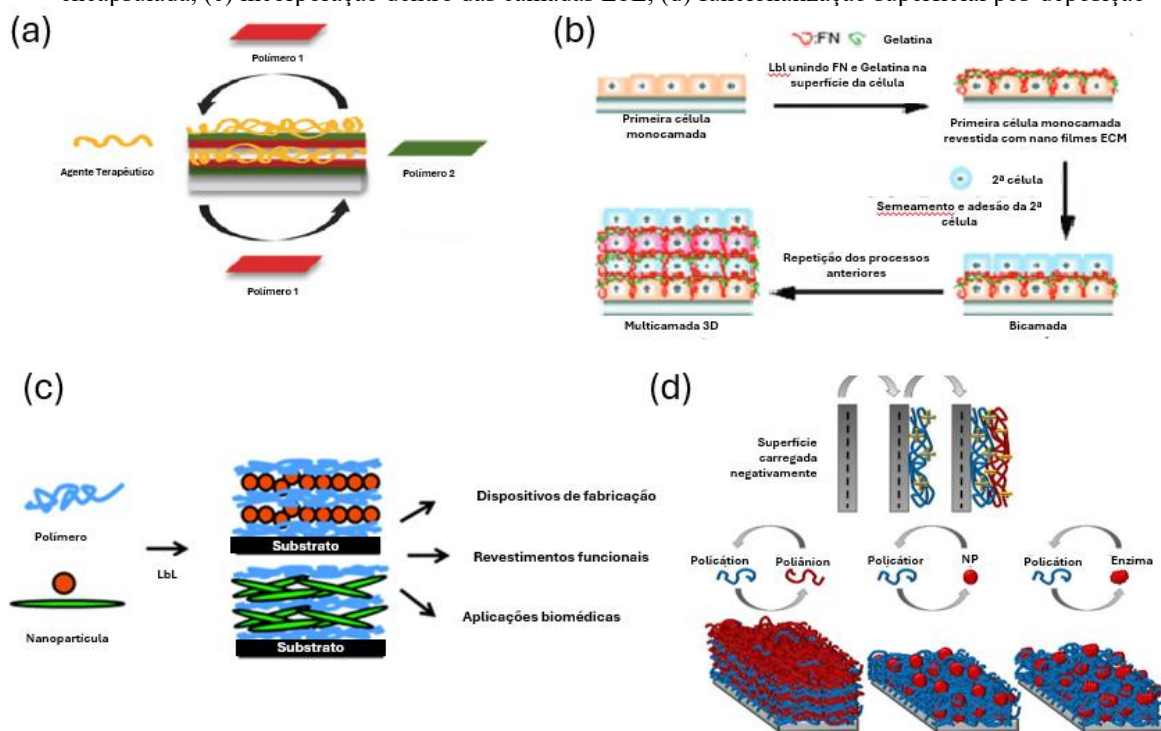
A arquitetura altamente hidratada e ajustável do sistema PDADMAC/AlgNa cria um microambiente propício para incorporação de moléculas pequenas, como o IMI. Em pH próximo à neutralidade, o IMI apresenta forma neutra ou parcialmente protonada ( $pK_a \approx 6,9$ ), podendo interagir tanto com os grupos carboxilato do alginato quanto com os grupos amônio quaternário do PDADMAC. Essa interação dual permite retenção controlada da molécula no interior do filme e liberação modulada por variações de pH ou força iônica. Assim, a combinação do filme PDADMAC/AlgNa /IMI configura-se como um sistema multifuncional, onde a estrutura polimérica atua simultaneamente como matriz estrutural e reservatório funcional (Abdellatif Soliman; Sanad; Shalan, 2021; Fares; Abu Al-Rub; Talafha, 2020).

### 3.2. Funcionalização das PEMs

No contexto da funcionalização, os filmes LbL representam uma das vertentes mais versáteis e estrategicamente importantes dessa técnica, permitindo incorporar moléculas ativas às multicamadas com finalidades terapêuticas (Park et al., 2018), sensoriais (Borges et al., 2024), catalíticas (Lengert et al., 2020) ou antimicrobianas (Escobar; Muzzio; Moya, 2020). A flexibilidade da abordagem LbL decorre da natureza modular da deposição sequencial, que possibilita inserir moléculas em diferentes estágios do processo, seja diretamente durante a adsorção dos polieletrólitos, seja por meio de encapsulamento entre camadas ou pela

funcionalização seletiva de regiões específicas da multicamada. Em cada uma dessas estratégias, a escolha do método de inserção influencia aspectos como estabilidade da molécula, eficiência de carregamento, controle de liberação e responsividade a estímulos externos. A Figura 4 sintetiza as quatro abordagens.

**Figura 4:** Estratégias de funcionalização em LbL (a) incorporação de moléculas em fibras, (b) incorporação encapsulada, (c) incorporação dentro das camadas LbL, (d) funcionalização superficial pós-deposição



**Fonte:** Autor (2025). Adaptada de (a) Park et al. (2018), (b) Borges et al. (2024), (c) Lengert et al. (2020), (d) Escobar et al (2020).

A incorporação direta é uma das estratégias mais utilizadas para integrar moléculas ativas em filmes LbL. Nessa abordagem, o composto funcional é adicionado às soluções de polieletrólitos ou introduzido entre etapas de deposição, permitindo que seja adsorvido por interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals. Essa técnica é particularmente eficaz para moléculas hidrofílicas ou carregadas, capazes de interagir diretamente com as cadeias poliméricas. Um exemplo relevante é apresentado por Séon et al. (2015), que demonstraram a incorporação direta de agentes antimicrobianos em filmes LbL para obtenção de superfícies bioativas com atividade prolongada; os autores mostraram que compostos antimicrobianos mantêm sua funcionalidade após o processo de deposição (Séon et al., 2015). Esse estudo ilustra de maneira clara como a incorporação direta pode ser empregada para transformar filmes poliméricos em plataformas multifuncionais.

Outra abordagem amplamente explorada é o encapsulamento de moléculas ativas dentro de nanocarreadores, como micelas, nanocápsulas, lipossomas ou nanopartículas poliméricas, que são posteriormente aprisionados nas camadas LbL. Esse método oferece

vantagens importantes, especialmente quando se trabalha com moléculas sensíveis à degradação, como proteínas ou fármacos, pois o nanocarreador atua como barreira protetora e melhora a estabilidade e a biodisponibilidade do composto ativo. Um exemplo é o estudo de Motta *et al.* (2025), que utilizaram lipossomas funcionais carregados com moléculas terapêuticas incorporadas em filmes LbL, demonstrando elevada estabilidade e controle da liberação dentro da estrutura polimérica (Motta et al., 2025). De modo semelhante, Lengert *et al.* (2020) descreveram a inclusão de nanopartículas funcionais em multicamadas LbL para obter revestimentos híbridos com propriedades ópticas, antimicrobianas ou catalíticas, evidenciando o potencial dessa estratégia para aplicações avançadas.

Além da incorporação e do encapsulamento, a funcionalização seletiva das camadas constitui uma estratégia poderosa para modular a distribuição espacial das moléculas ativas dentro do filme. Nesse método, compostos funcionais são introduzidos apenas em camadas específicas, permitindo ajustar a ordem de liberação, criar zonas ativas internas ou externas e desenvolver gradientes funcionais ao longo da espessura da multicamada. Esse tipo de organização controlada é especialmente útil em aplicações como sistemas de liberação programada, sensores e filmes responsivos. Um exemplo emblemático é apresentado por Puniredd *et al.* (2015), que desenvolveram filmes LbL contendo marcadores fluorescentes inseridos em camadas definidas, possibilitando rastrear o comportamento das multicamadas e modular a resposta óptica de acordo com a posição da molécula ativa. A capacidade de inserir moléculas de maneira seletiva também foi explorada em sistemas biofuncionais mais complexos, como o demonstrado por Forrest; Elmore; Palmer (2005), que integraram proteínas em posições específicas dentro de cápsulas LbL para controlar respostas biológicas.

Outros estudos reforçam a ampla aplicabilidade das estratégias de funcionalização. Por exemplo, Sui; Schlenoff (2003) demonstraram a incorporação de moléculas bioativas dentro de nanofibras LbL para aplicações biomédicas, utilizando mecanismos de associação eletrostática e interações específicas com as camadas poliméricas. Já Kruk *et al.*, (2022) exploraram filmes LbL responsivos contendo moléculas ativas sensíveis a estímulos externos, como variações de pH ou força iônica, destacando a importância da localização controlada da molécula para respostas inteligentes e reversíveis .

Esses estudos demonstram que a funcionalização de filmes LbL pode ocorrer tanto dentro das camadas quanto entre elas, criando sistemas híbridos multifuncionais capazes de incorporar moléculas ativas em nível estrutural e modular sua distribuição espacial, atuando simultaneamente como matriz estrutural de polieletrólitos e como veículo de liberação ou ativação molecular.

A Tabela 2 reúne uma compilação selecionada de alguns estudos representativos em que foram empregados filmes LbL contendo compostos imidazólicos ou moléculas análogas com carga ou coordenação funcional. A tabela expõe os pares de polieletrólitos utilizados, as condições de montagem, a aplicação final dos revestimentos e os principais resultados obtidos.

**Tabela 2:** Panorama com estudos selecionados contendo adição de moléculas ativas em conjunto com LbL

<b>Sistema LbL / molécula ativa</b>	<b>Polieletrólitos (camadas)</b>	<b>Força iônica / concentração</b>	<b>pH de deposição</b>	<b>Tipo de aplicação do revestimento</b>	<b>Principais resultados</b>	<b>Referência</b>
Filmes CHI/ALG pH-responsivos (funcionalização intrínseca das cadeias)	Quitosana (CHI, polication fraco) / alginato (ALG, poliânion)	Soluções aquosas de CHI/ALG; condições detalhadas no artigo (não especificado no resumo)	pH de montagem $\approx 5,5$	Filmes e membranas pH-responsivas para aplicações biomédicas, microfluídica, biossensores	Multicamadas CHI/ALG apresentam resposta reversível a pH (3–9), com variação de espessura, módulo mecânico e carga superficial; demonstrada viabilidade de usar LbL para superfícies funcionalizadas com resposta a pH.	Silva et al., 2015
Filmes LbL com receptores metálicos “imprinted” (Cu <sup>2+</sup> como espécie ativa)	Polication peptídico (PAH modificado com histidina) / polianião com grupos éster metílico	Soluções aquosas de polieletrólitos; condições de força iônica descritas no artigo (não especificadas no resumo)	Não explicitado no resumo (condições próximas de neutro; ver artigo)	Revestimento antifouling marinho com afinidade seletiva a íons metálicos	Multicamadas LbL com receptores “imprinted” para Cu <sup>2+</sup> exibem maior afinidade e retenção de íons metálicos; demonstrada aplicação em revestimentos antifouling em ambiente marinho.	Puniredd et al., 2015
Filmes LbL pH-responsivos para controle de fluxo eletrosmótico (EOF) em microcanais	Multicamadas contendo PDADMAC, copolímero PDADMAC-co-PAA e PSS (polieletrólitos fortes/fracos)	Soluções aquosas de polieletrólitos; condições de concentração e sal reportadas no artigo (não especificadas no resumo acessível)	Não explicitado no resumo; filmes estudados sob ampla faixa de pH da solução de trabalho	Revestimento interno de microcanais para controle de fluxo eletrosmótico	Revestimentos LbL pH-responsivos permitem ajustar magnitude e direção do EOF em microcanais; mostram que grupos acrilato/imidazol nas camadas funcionam como unidades ativas responsivas a pH.	Sui et al., 2003

Continuação da Tabela 2

Sistema LbL / molécula ativa	Polieletrólitos (camadas)	Força iônica / concentração	pH de deposição	Tipo de aplicação do revestimento	Principais resultados	Referência
Filmes LbL com urease imobilizada entre camadas	Polication: PEI, PDDA e PAH; polianião (não detalhado no resumo) formando multicamadas em microcanais de silício	Soluções tampão aquosas, concentrações típicas de LbL; detalhes completos no artigo	Não explicitado no resumo; condições compatíveis com atividade da urease (próximo a pH neutro) pH em faixa fisiológica / ligeiramente ácida, conforme protocolos de encapsulação (detalhado no artigo)	Microreator enzimático / imobilização de enzima em microcanais	Urease imobilizada entre camadas LbL mantém atividade e apresenta aumento de vida útil; multicamadas atuam como matriz protetora para a enzima em microcanais de silício.	Forrest et al., 2005
Cápsulas LbL de polipeptídeos contendo curcumina (CUR) como fármaco modelo	Polilisina (PLys) / poliglutamato (PGlu) em multicamadas sobre núcleos de CaCO <sub>3</sub>	Soluções aquosas de PLys/PGlu (~mg/mL) e suspensões de CaCO <sub>3</sub> ; parâmetros exatos no artigo		Sistemas de liberação de fármaco anti-inflamatório e modulação de resposta de macrófagos/microglia	Cápsulas LbL biodegradáveis com CUR incorporada por diferentes estratégias (coprecipitação, pós-encapsulação, conjugação) apresentam liberação controlada, preservação parcial da bioatividade e redução de citocinas inflamatórias; demonstrado potencial para terapias anti-inflamatórias.	Motta et al., 2025
Filmes e cápsulas LbL com nanopartículas funcionais (metálicas, óxidos, etc.) como componentes ativos	Diversos sistemas LbL típicos (PAH/PSS, PDADMAC/PSS, biopolímeros) combinados com nanopartículas (CaCO <sub>3</sub> , óxidos metálicos, prata, etc.)	Concentrações da ordem de 0,1–1 mg/mL de polímero/nanopartículas; condições específicas variam entre os estudos compilados	pH e força iônica variáveis conforme sistema; revisão resume diferentes condições experimentais	Revestimentos híbridos para aplicações antimicrobianas, catalíticas, ópticas e de reforço mecânico	Revisão demonstra que a incorporação de nanopartículas em filmes e cápsulas LbL permite ajustar propriedades mecânicas, ópticas, catalíticas e antibacterianas, destacando a importância das partículas como “moléculas ativas” ou componentes funcionais do revestimento.	Lengert et al., 2020

Fonte: Autor (2025)

A análise comparativa dos estudos apresentados na Tabela 2 evidencia a ampla versatilidade da técnica LbL para a funcionalização de revestimentos com moléculas e componentes ativos, empregando desde pequenas moléculas e íons metálicos até proteínas, nanopartículas e fármacos hidrofóbicos. Observa-se que a seleção dos polieletrólitos, das condições de deposição e da arquitetura do filme influencia de maneira decisiva a eficiência de incorporação, a estabilidade do composto ativo e a funcionalidade final do revestimento. Sistemas clássicos como PAH/PSS e PDADMAC/PSS continuam amplamente utilizados devido à robustez estrutural e previsibilidade das interações eletrostáticas, enquanto combinações baseadas em biopolímeros (como quitosana e alginato) proporcionam maior biocompatibilidade e sensibilidade a estímulos, favorecendo aplicações biomédicas e de liberação controlada.

Os estudos demonstram três estratégias claras de funcionalização: (i) incorporação direta, como no trabalho de Séon et al. (2015), onde moléculas antimicrobianas são integradas às camadas durante a deposição; (ii) encapsulamento, exemplificado por Motta et al. (2025), que utilizaram lipossomas e nanocápsulas para proteger e liberar curcumina; e (iii) funcionalização seletiva, como em Puniredd et al. (2015), que posicionaram marcadores fluorescentes em camadas específicas para controle espacial da resposta óptica. Já abordagens híbridas, como a inclusão de nanopartículas funcionais (Lengert et al., 2020), expandem o repertório das propriedades mecânicas, ópticas e catalíticas dos filmes, reforçando o caráter modular da técnica. Em conjunto, os artigos analisados evidenciam que a funcionalização LbL permite projetar revestimentos com propriedades sob medida, adaptáveis a diferentes contextos tecnológicos, biomédicos e ambientais, ao mesmo tempo em que demonstram a forte correlação entre a estratégia de inserção da molécula ativa e o desempenho final da multicamada.

### **3.2.1. Funcionalização das PEMs com IMI**

A adição de uma molécula ativa como o imidazol amplia substancialmente a funcionalidade do filme LbL de polieletrólitos, tornando-o não apenas um revestimento passivo, mas um sistema ativo capaz de responder a estímulos ou liberar substâncias de interesse. Essa abordagem se alinha às tendências recentes de aplicação de filmes LbL em entrega de fármacos, sensores inteligentes, biointerfaces modificadas e revestimentos responsivos (Dos Santos et al., 2024b; Iqbal; Kerdjoudj; Boulmedais, 2024).

Essa análise comparativa permite evidenciar as estratégias experimentais mais recorrentes para incorporação de moléculas ativas em filmes LbL e fornece um parâmetro de referência para o desenvolvimento do sistema PDADMAC/AlgNa com imidazol explorado neste trabalho.

Na dissertação de Fernandes (2023), foi desenvolvido um revestimento pela técnica LbL combinando os polieletrólitos PDADMAC (policação) e alginato de sódio (poliânion) com incorporação de imidazol como agente anticorrosivo. Os filmes foram montados sobre substrato de silício com arquitetura de 8 camadas, e a ordem de incorporação do inibidor foi definida por medidas de potencial zeta. A cinética de liberação do imidazol foi monitorada por UV-Vis após imersão em meios de diferentes pH e em meio salino (NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> / 3,5%), mostrando comportamento responsivo: em geral, a liberação foi mais intensa em pH 2,8 e pH 10, e no meio salino observou-se liberação progressiva (por exemplo, após 3 h ~0,089 mol L<sup>-1</sup> e após 24 h ~0,131 mol L<sup>-1</sup>). Por fim, a eficiência anticorrosiva foi avaliada por ensaios de perda de massa (aço carbono SAE 1015 em HCl 0,03 mol L<sup>-1</sup> por 96 h): o branco apresentou perda média de 8,0232 mg cm<sup>-2</sup> (≈0,93 mm/ano) e, na presença do filme, houve redução significativa da perda de massa (≈3×), com aumento da eficiência de inibição de 63,62% para 67,16% quando se corrigiu o pH do meio a cada 24 h — valor consistente com a proteção global (~68%).

Além disso diversos trabalhos tratam separadamente de: multicamadas PDADMAC/AlgNa sensíveis a pH; hidrogéis alginato/PDADMAC eletro-responsivos; e derivados de alginato funcionalizados com unidades imidazólicas ou estruturas imidazolato (como ZIF-8) aplicados em adsorção, atividade antimicrobiana e separação de gases (Abdellatif Soliman; Sanad; Shalan, 2021; Dos Santos De Macedo et al., 2020; Fares; Abu Al-Rub; Talafha, 2020; Khan et al., 2023; Kim et al., 2003).

Com base nesses resultados, a Tabela 3 apresenta um conjunto de sistemas propostos envolvendo PDADMAC/ alginato de sódio e imidazol (livre ou covalentemente ligado), com condições experimentais sugeridas (pH, força iônica, forma de incorporação) e aplicações alvo.

**Tabela 3:** Lista de sistemas envolvendo PDADMAC/alginate de sódio e imidazol (livre ou covalentemente ligado)

Sistema proposto	Polieletrólitos (LbL)	Fonte de imidazol / forma de incorporação	Força iônica sugerida	pH de deposição sugerido	Aplicação alvo	Base bibliográfica / justificativa
S1 – PDADMAC/algina + imidazol livre co-depositado	PDADMAC (+) / alginato de sódio (-) em multicamadas LbL	Imidazol livre dissolvido na solução de alginato (ex.: 10–50 mmol·L <sup>-1</sup> ), co-depositado junto ao polianião; parte do imidazol fica retida por interação eletrostática / confinamento no filme	<u>NaCl 0,1 mol·L<sup>-1</sup>, análogo às condições de crescimento PDADMAC/algina e a muitos sistemas LbL</u> <u>arXiv</u>	Algina em torno de pH 6; PDADMAC próximo de pH 6–7, faixa onde Macedo et al. observaram crescimento controlado e filmes relativamente homogêneos arXiv	Revestimento funcional com liberação controlada de imidazol (potencial antimicrobiano / antifúngico ou como base catalítica)	Condições de LbL PDADMAC/algina baseadas em MACEDO et al. (2020); escolha do imidazol como molécula bioativa inspirada em sistemas de alginato-g-pol(N-vinil imidazol), que mostraram forte atividade antimicrobiana após inserção de unidades imidazol no alginato (SOLIMAN et al., 2021). arXiv+2PMC+2
S2 – PDADMAC/(alginato-g-PNVI) – imidazol covalentemente ligado	PDADMAC (+) / alginato-g-pol(N-vinil imidazol) (-) em multicamadas LbL	<u>O “portador de imidazol” é o próprio polianião: alginato graft-poly(N-vinil imidazol) (algina-g-PNVI), sintetizado por polimerização em solução, contendo alta fração de segmentos imidazólicos; não há imidazol livre, mas sim grupos imidazol ligados na cadeia</u> <u>PMC+1</u>	<u>Força iônica moderada (NaCl 0,05–0,1 mol·L<sup>-1</sup>) para favorecer coacervação eletrostática sem colapso excessivo, análoga à usada em sistemas de alginato e alginato-g-PNVI</u> <u>ScienceDirect+1</u>	pH 5,5–6,5, de forma a manter alginato parcialmente ionizado e preservar a protonação parcial dos anéis imidazol, favorecendo interação com PDADMAC	Filme LbL bioativo/antimicrobiano, com alto conteúdo fixo de grupos imidazol na rede, visando ação contra bactérias e fungos ou funcionalidade catalítica ácida/básica	SOLIMAN et al. (2021) e FARES et al. (2020) demonstraram que alginato-g-pol(N-vinil imidazol) apresenta propriedades antimicrobianas e boa processabilidade em hidrogéis e grânulos para tratamento de água, indicando que a combinação com PDADMAC por LbL é quimicamente plausível e pode aumentar rigidez/estabilidade mecânica do revestimento. MDPI+3PMC+3ScienceDirect+3

Continuação da Tabela 3

Sistema proposto	Polieletrólitos (LbL)	Fonte de imidazol / forma de incorporação	Força iônica sugerida	pH de deposição sugerido	Aplicação alvo	Base bibliográfica / justificativa
S3 – PDADMAC/algina + partículas ZIF-8 (framework imidazolato)	PDADMAC (+) / alginato (-) em multicamadas, incorporando partículas de ZIF-8 dispersas em uma das camadas (ex.: na solução de algina)	A espécie imidazólica está na forma de zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8), um MOF baseado em 2-metilimidazol; partículas ZIF-8 são dispersas na solução de alginato e encapsuladas dentro das camadas LbL	Força iônica baixa a moderada (0–0,05 mol·L <sup>-1</sup> ), para não desestabilizar o ZIF-8; uso de tampão suave	pH 6–7, compatível com estabilidade do ZIF-8 e ionização de alginato; inspirado em estudos de membranas ZIF-8/algina e recobrimentos ZIF-8 via PEM MDPI+2ScienceDirect+2	Revestimento adsorvente/fotocatalítico ou membranas ativas (adsorção de corantes, gases, ou espécies orgânicas), combinando a flexibilidade do filme PDADMAC/algina com a porosidade do ZIF-8	KHAN et al. (2023) mostraram membranas de alginato com ZIF-8 para separação de gases, e PLENGPLUNG et al. (2021) demonstraram que uma camada de PEM melhora a estabilidade de recobrimentos de ZIF-8 em espuma de PU. O sistema proposto combina a arquitetura LbL PDADMAC/algina com partículas ZIF-8, explorando a química imidazolato do framework para adsorção/catalise. MDPI+2ScienceDirect+2
S4 – Hidrogel LbL-inspirado PDADMAC/algina + imidazol para resposta elétrica/pH	Rede interpenetrante (IPN) de alginato/PDADM AC (como em hidrogéis eletro-sensíveis), recoberta ou intercalada com camadas imidazol-contendo (algina-g-PNVI ou imidazol livre)	Imidazol livre incorporado na fase aquosa do hidrogel ou fragmentos algina-g-PNVI misturados à rede; filme resultante combina IPN eletro-responsivo com funcionalidade imidazólica	<u>Eletrólito de suporte (HCl ou tampão com íons monovalentes) em faixas análogas às usadas nos hidrogéis alginato/PDADM AC eletro-sensíveis (ordem de 10<sup>-2</sup>–10<sup>-1</sup> mol·L<sup>-1</sup>)</u> ScienceDirect+1	pH ácido a levemente neutro (2–7), conforme demonstrado para IPNs alginato/PDADMAC com resposta elétrica em soluções de HCl (KIM et al., 2003) ScienceDirect+1	Dispositivo eletro-responsivo com componente de liberação de imidazol ou variação de propriedades (intumescimento, condutividade) em função de campo elétrico e pH	KIM et al. (2003) mostraram que IPNs alginato/PDADMAC apresentam comportamento eletro-sensível; a adição de um componente imidazol (livre ou graft) é uma extensão natural para acoplar resposta elétrica à liberação ou à mudança de estado ácido/básico dentro da matriz. RSC Publishing+3ScienceDirect+3MDPI+3

Fonte: Autor (2025)

A partir da análise comparativa dos sistemas propostos, observa-se que o Sistema S1, composto por filmes PDADMAC/AlgNa contendo imidazol livre co-depositado, apresenta as condições mais favoráveis para experimentos iniciais de incorporação e liberação de moléculas ativas em multicamadas LbL. Essa escolha é sustentada por diversos fatores experimentais e conceituais. Primeiramente, o par PDADMAC/AlgNa é amplamente estudado como sistema modelo de coacervação eletrostática, possuindo comportamento previsível em função do pH e da força iônica (Dos Santos De Macedo et al., 2020). A adição de imidazol livre nas soluções de poliânion permite explorar interações do tipo íon-dipolo e ligações de hidrogênio com os grupos carboxilatos do alginato, resultando em retenção parcial da molécula dentro do filme. O pH levemente ácido (em torno de 6) e a força iônica moderada ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl) favorecem o regime de crescimento linear com estabilidade estrutural, condições ideais para avaliar o efeito da molécula ativa sobre a morfologia e as propriedades mecânicas do filme. Além disso, o imidazol, sendo uma base heterocíclica anfifílica, pode atuar como agente antimicrobiano leve e catalisador ácido-básico, atributos já comprovados em sistemas baseados em polímeros imidazólicos (Abdellatif Soliman; Sanad; Shalan, 2021a; Fares; Abu Al-Rub; Talafha, 2020).

O Sistema S2, no qual o poliânion é um alginato-g-pol(N-vinil imidazol) (alginato-g-PNVI), representa uma abordagem mais sofisticada e quimicamente robusta, em que os grupos imidazol estão covalentemente ligados à matriz polimérica. Essa configuração confere maior estabilidade e evita a lixiviação da molécula ativa, mas requer etapas de síntese prévia e controle da razão de enxertia. Filmes LbL formados com alginato-g-PNVI e PDADMAC tenderiam a apresentar crescimento mais denso e maior rigidez mecânica devido à menor mobilidade das cadeias poliméricas. Além disso, a presença de grupos imidazol permanentemente incorporados à rede polimérica favorece propriedades antimicrobianas persistentes e características catalíticas estáveis, ainda que com menor capacidade de liberação controlada. Assim, o S2 se configura como uma alternativa de longo prazo para desenvolvimento de filmes bioativos permanentes, enquanto o S1 é mais indicado para sistemas de liberação transitória ou testes de difusão e adsorção.

O sistema S3, que incorpora partículas de ZIF-8 (*estruturas zeolíticas imidazoladas-8*) dispersas nas camadas de PDADMAC/alginato de sódio, representa uma vertente híbrida entre sistemas poliméricos e materiais porosos de base imidazolato. Esse tipo de estrutura combina a flexibilidade e biocompatibilidade das multicamadas LbL com a alta área superficial e capacidade de adsorção seletiva do ZIF-8. Trabalhos recentes demonstram que membranas ZIF-8/alginato apresentam excelente desempenho em adsorção de corantes e separação de gases, além de comportamento fotocatalítico relevante (Khan et al., 2023; Plengplung;

Ratanatawanate; Dubas, 2021). Contudo, a introdução de partículas inorgânicas pode comprometer a continuidade e a elasticidade do filme, exigindo ajustes finos na força iônica e no número de camadas para evitar delaminação.

### **3.3. Propriedades mecânicas dos filmes**

As propriedades mecânicas dos filmes finos formados pela técnica LbL refletem diretamente o modo como as cadeias poliméricas se organizam e interagem entre si durante a montagem. A densidade de empacotamento, o grau de hidratação e a presença de íons no meio são fatores cruciais que determinam o comportamento elástico e a resistência desses materiais (Campbell; Vikulina, 2020a; Petřila et al., 2021). Filmes mais densos e com menor conteúdo de água exibem maiores valores de módulo elástico e resistência à tração, enquanto aqueles com estrutura mais porosa e hidratada tendem a ser mais flexíveis e menos rígidos (Borges et al., 2024).

#### **3.3.1. Influência do pH e da força iônica**

A rigidez e a resistência dos filmes PDADMAC/AlgNa variam significativamente conforme o pH de deposição e a força iônica das soluções poliméricas. Em pH ácido, o alginato encontra-se parcialmente protonado, o que reduz a densidade de cargas negativas e permite maior mobilidade das cadeias dentro da estrutura multicamada. Isso resulta em filmes mais espessos, porém menos compactos e com menor módulo elástico. Em contrapartida, em pH neutro a levemente alcalino ( $\approx 6$  a 8), o alginato está totalmente ionizado, promovendo interações eletrostáticas mais fortes com o PDADMAC e, conseqüentemente, filmes mais rígidos e resistentes à deformação (Dos Santos De Macedo et al., 2020; Tang; Besseling, 2016).

A força iônica também desempenha papel fundamental. Em baixas concentrações de sal ( $\text{NaCl} < 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), as cadeias poliméricas permanecem estendidas, produzindo filmes finos e densos. À medida que a concentração aumenta, ocorre blindagem das cargas e intensificação da difusão intercamadas, o que gera estruturas mais espessas e maleáveis (Sanchez-Ballester et al., 2022). Assim, o ajuste fino da força iônica permite controlar o equilíbrio entre resistência mecânica e flexibilidade, aspecto essencial para aplicações onde o filme deve resistir a deformações sem fraturar, como em dispositivos flexíveis ou revestimentos biomédicos.

#### **3.3.2. Influência da incorporação de moléculas ativas**

A introdução de moléculas pequenas, como o imidazol, pode alterar significativamente as propriedades mecânicas do filme. Dependendo da concentração e do modo de incorporação,

o imidazol pode atuar como plastificante. Isso aumenta a mobilidade das cadeias e reduzindo a rigidez, ou como agente de ligação secundária, reforça a estrutura por meio de interações dipolares e de hidrogênio (Abdellatif Soliman; Sanad; Shalan, 2021).

Esse efeito é particularmente relevante para aplicações em liberação controlada, onde a rigidez do filme influencia diretamente a cinética de difusão da molécula encapsulada. Filmes mais rígidos e densos retardam a liberação, enquanto estruturas mais porosas e hidratadas favorecem a difusão rápida [referencia]. Dessa forma, compreender a relação entre estrutura e propriedades mecânicas é essencial para projetar sistemas LbL que conciliem resistência estrutural e funcionalidade ativa.

### **3.4. Caracterização dos Filmes por Nanoindentação e Microscopia de Força Atômica (AFM)**

A caracterização físico-mecânica e morfológica dos filmes LbL é essencial para compreender como os parâmetros de deposição e a presença de moléculas ativas afetam sua estrutura e desempenho. As técnicas de Nanoindentação instrumentada e Microscopia de Força Atômica (AFM) são empregadas de forma complementar para avaliar, respectivamente, as propriedades mecânicas locais e a topografia superficial dos filmes PDADMAC/AlgNa com e sem adição de imidazol.

#### **3.4.1. Microscopia de força atômica (AFM)**

A AFM é uma técnica de caracterização de superfície que permite visualizar e quantificar a morfologia, rugosidade e de forma indireta, propriedades nanomecânicas de materiais com resolução lateral da ordem de poucos nanômetros e precisão vertical subnanométrica. O método baseia-se na interação entre uma ponta de silício montada em um cantilever e a superfície da amostra, registrando as forças de interação locais conforme a ponta varre o material (Binnig; Quate; Gerber, 1986).

O modo de operação mais comum é *tapping mode* amplamente utilizado para filmes poliméricos, pois reduz as forças laterais e minimiza danos à superfície. A ponta vibra próximo à sua frequência de ressonância, e o sistema mede a deflexão causada pela interação ponta-amostra, permitindo a reconstrução tridimensional da topografia (Pittenger; Erina; Su, 2014). O AFM, além de fornecer mapas de rugosidade, pode ser operado em modo mapeamento nanomecânico quantitativo (QNM), que combina medidas topográficas com curvas força-distância, fornecendo dados locais de módulo elástico efetivo, adesão e deformação.

Estudos recentes têm aplicado AFM-QNM em filmes LbL de polieletrólitos como PDADMAC/AlgNa, PSS/PAH e quitosana/alginate, demonstrando correlação direta entre rugosidade superficial e rigidez local (Criado et al., 2017; Richert et al., 2004). Essas análises permitem compreender o impacto de fatores experimentais, pH, força iônica, número de camadas e adição de moléculas ativas, sobre a morfologia e as propriedades superficiais do filme.

Assim, o AFM constitui uma ferramenta essencial para o estudo de filmes finos produzidos por LbL, permitindo correlacionar características topográficas e nanomecânicas com as propriedades estruturais e químicas do sistema.

### 3.4.2. Nanoindentação

A nanoindentação é uma técnica quantitativa utilizada para determinar propriedades mecânicas locais, como o módulo de elasticidade (E) e a dureza (H), por meio da aplicação controlada de uma carga em uma ponta de diamante com geometria conhecida, normalmente do tipo Berkovich. O ensaio é conduzido por equipamentos que registram, simultaneamente, a carga aplicada e o deslocamento da ponta, gerando uma curva carga  $\times$  deslocamento, a partir da qual se extraem os parâmetros mecânicos pelo método de Oliver e Pharr (1992).

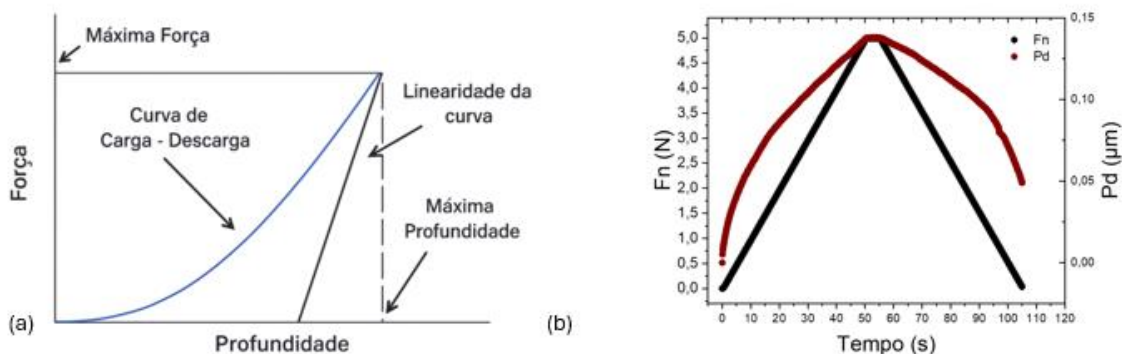
A nanoindentação envolve a aplicação controlada de carga por meio de uma ponta afiada, geralmente feita de um material de alta dureza, sobre a superfície de um material a ser testado. Essa carga é gradualmente aplicada enquanto a profundidade da penetração é medida. A ponta penetra no material, criando uma impressão minúscula, tipicamente com profundidade de contato na ordem de dezenas a poucas centenas de nanômetros, o que corresponde a uma dimensão lateral característica submicrométrica ( $\approx 266\text{--}1074$  nm para ponta Berkovich), dependendo da carga máxima aplicada e da calibração da função de área do penetrador (Doerner; Nix, 1986; Jakes; Stone, 2021; Oliver; Pharr, 1992).

A nanoindentação permite medir a dureza e o módulo de elasticidade do material. A dureza é a resistência do material à penetração, enquanto o módulo de elasticidade descreve sua capacidade de deformação elástica sob carga. Essas propriedades são cruciais para entender como os materiais se comportam em níveis nanométricos (Oliver; Pharr, 1992).

O ensaio de nanoindentação é feito com base na força aplicada de forma contínua e crescente até uma força máxima predefinida, a partir disso são obtidos resultados de profundidade da impressão pelo penetrador. Ambos os dados são relativos ao tempo de execução do ensaio. A Figura 5 apresenta (a) curva característica força *versus* profundidade de

um ensaio de nanoindentação, (b) os resultados referentes a força ( $F_n$ ) e profundidade ( $P_d$ ) relacionados ao tempo de ensaio.

**Figura 5:** (a) curva característica do ensaio de nanoindentação, (b) curva referência de resultados de força e profundidade.



Fonte: Autor (2025)

Diferentemente dos ensaios mecânicos convencionais, a nanoindentação permite investigar materiais em escala nanométrica, sendo particularmente útil em filmes finos e multicamadas formados por técnicas como LbL. A precisão obtida depende da calibração do sistema e da minimização de efeitos externos, como a deriva térmica e a influência do substrato, aspectos que se tornam críticos em filmes com espessuras inferiores a 100 nm (Chen; Liu; Wang, 2005; Huajian; Cheng-Hsin; Jin, 1992).

Em sistemas de polieletrólitos em camadas, a nanoindentação tem sido utilizada para estudar rigidez, coesão interlaminar e estabilidade mecânica de filmes de PDADMAC, PSS, quitosana e alginato (Richert et al., 2004; Üzüm et al., 2012). O trabalho de Richert et al. (2004) demonstrou que a densidade de reticulação e o pH de deposição influenciam fortemente o módulo elástico dos filmes, variando entre poucos MPa e centenas de GPa dependendo das condições de montagem. No entanto, quando a espessura é muito baixa, o campo de tensões da ponta atinge o substrato, e os valores obtidos refletem o comportamento do sistema composto filme e substrato, sendo denominados módulos aparentes.

De modo geral, a técnica de nanoindentação é considerada importante para avaliar a integridade mecânica e a aderência de filmes LbL, fornecendo parâmetros diretos de dureza, rigidez e energia de deformação, que podem ser correlacionados com características químicas, como pH de deposição, força iônica e presença de moléculas ativas. Porém, devido a espessura esperada do filme, a técnica encontra dificuldade de precisar os valores das propriedades dos

filmes uma vez que o substrato acaba influenciando em seus resultados, mesmo utilizando equipamentos de precisão nanométrica.

### 3.4.3. Teste de risco (*scratch*)

O ensaio de risco (*scratch*) é amplamente empregado para avaliar a resistência à falha e a aderência de filmes finos e revestimentos, por meio do deslizamento controlado de um penetrador (frequentemente diamante do tipo Rockwell C ou ponta cônica/esférica) sob carga normal crescente ao longo do traço. Durante o ensaio, além do registro da carga normal aplicada, podem ser monitorados parâmetros como força tangencial/coeficiente de atrito, profundidade de penetração, sinais de emissão acústica e a evolução do dano, sendo a identificação das transições de falha tipicamente confirmada por inspeção microscópica do risco. Em particular, o ensaio permite determinar cargas críticas ( $L_c$ ) associadas ao início de trincas (falha coesiva) e/ou ao início de destacamento do filme (falha adesiva/delaminação), fornecendo um indicador prático da estabilidade mecânica do sistema filme–substrato sob carregamento progressivo (Bull; Berasetegui, 2006).

É importante notar que  $L_c$  não é uma propriedade intrínseca única do material, pois depende de condições experimentais (raio e geometria do penetrador, taxa de carregamento, velocidade de risco, rugosidade, espessura do filme e propriedades do substrato). Trabalhos recentes reforçam que a relação entre o raio do indentador e a espessura do revestimento pode alterar o modo de falha dominante (ex.: trincas por flexão vs. destacamentos), afetando diretamente a interpretação comparativa de aderência e dano; por isso, a análise deve sempre considerar a padronização das condições de ensaio e a comparação entre amostras testadas de forma equivalente (Zawischa et al., 2021). Ainda assim, quando aplicado de forma controlada, o ensaio de risco é particularmente útil para classificar condições de deposição e/ou formulações, pois integra efeitos de coesão interlaminar, rigidez, tenacidade e adesão interfacial em um único protocolo mecânico.

Além disso, a literatura mostra que técnicas por risco em escala micro/nano podem apresentar menor sensibilidade aparente ao efeito do substrato em comparação com a nanoindentação clássica em determinados regimes, justamente por combinarem carregamento normal com deformação lateral e permitirem a inspeção direta do perfil residual, o que auxilia a interpretação do dano em filmes muito finos (Tayebi; Polycarpou; Conry, 2004). Em aplicações de revestimentos funcionais, o ensaio também é frequentemente utilizado para estimar a capacidade de suporte de carga do conjunto revestimento/substrato, evidenciando como propriedades do substrato e do filme influenciam o desempenho sob solicitações

mecânicas (Ronkainen et al., 1999). Dessa forma, sua aplicação como técnica complementar à nanoindentação é bem estabelecida, especialmente quando o objetivo é correlacionar rigidez/dureza (indentação) com estabilidade mecânica e resistência à delaminação (ensaio de risco) no sistema multicamada.

#### **3.4.4. Integração das técnicas e correlação estrutura–propriedade**

A análise integrada das técnicas de nanoindentação e AFM fornece uma visão completa das propriedades estruturais e mecânicas dos filmes PDADMAC/AlgNa/IMI. A rugosidade superficial correlaciona-se inversamente com a rigidez mecânica: filmes mais lisos e densos apresentam maiores módulos elásticos, enquanto os mais rugosos e hidratados exibem comportamento mais viscoelástico. Essa relação direta entre topografia e desempenho mecânico confirma que ajustes sutis nas condições de deposição permitem modular a funcionalidade do revestimento de acordo com a aplicação desejada, seja para liberação controlada, barreiras protetoras, ou superfícies bioativas.

Para contextualizar os resultados obtidos nas análises de nanoindentação e AFM, foi elaborada a Tabela 4 reunindo estudos que aplicaram essas técnicas em sistemas de polieletrólitos similares. Os trabalhos selecionados incluem filmes multicamadas montados por LbL com combinações de polieletrólitos fortes e fracos, sistemas híbridos e filmes contendo partículas ou reticulações iônicas.

**Tabela 4:** Trabalhos que determinaram as propriedades mecânicas com técnicas de nanoindentação e/ou AFM

<b>Sistema de polieletrólitos / filme</b>	<b>Técnica utilizada (nanoindentação / AFM)</b>	<b>Principais condições experimentais</b>	<b>Principais resultados mecânicos / morfológicos</b>	<b>Referência</b>
Filmes LbL de PAH/PAA (polialilamina/hialurônico ou similar)	Nanoindentação por AFM	Multicamadas com diferentes graus de reticulação iônica	Determinou o módulo de Young e mostrou que filmes reticulados são significativamente mais rígidos que filmes não reticulados	RICHERT et al. (2004)
Filmes LbL de PLL (polilisina) / HA (ácido hialurônico) com n = 12–96 pares de camadas	AFM (nanoindentação com sonda de coloide)	Número de camadas variado; variação de velocidade de indentação	Modulo aparente de Young variou na faixa de 3 a 400 kPa, dependendo do número de camadas e reticulação química	ÜZÜM et al. (2012)
Filmes LbL de PAH / carragenina (iota e lambda)	Nanoindentação (força-distância com AFM)	Filmes ultrafinos; diferentes conformações de cadeia (helicoidal vs aleatória)	Diferenças claras no módulo mecânico e nas propriedades de adesão entre os dois tipos de carragenina	Schoeler et al. (2006)
Filmes PEMs de polieletrólitos fracos (detalhes de sistema não especificados aqui)	Nanoindentação de contato	Filmes extremamente finos, com espessura controlada	Avaliação da “compliance” (maleabilidade) em função da composição das camadas e reticulação iônica	Thompson et al. (2005)
Filmes LbL híbridos com partículas inorgânicas incorporadas + polieletrólitos	AFM / nanoindentação indicativos; foco em rigidez mecânica geral	Incorporação de nanopartículas para reforço mecânico	Mostraram que a inclusão de nanopartículas pode aumentar a rigidez mecânica dos filmes, comparável a efeitos de nanoindentação em filmes poliméricos puros	Lengert et al. (2020)

**Fonte:** Autor (2025)

De modo geral, os estudos relatam que as propriedades mecânicas dos filmes LbL — especialmente o módulo elástico (E) e a dureza (H) — variam amplamente em função das condições de montagem (pH, força iônica, número de bicamadas, reticulação e tipo de substrato). Em sistemas compostos por PAH/PAA, PLL/HA ou PAH/carragenina, os módulos variam desde poucos KPa até centenas de MPa, refletindo a sensibilidade do empacotamento polimérico a fatores físico-químicos (Richert et al., 2004; Schoeler et al., 2006; Üzüm et al., 2012).

A técnica de AFM, empregada tanto para topografia quanto para indentação local, permitiu determinar rugosidades médias inferiores a 10 nm em filmes compactos e superiores a 30 nm em filmes mais hidratados e difusos. Já a nanoindentação instrumentada, realizada com pontas Berkovich ou esféricas, forneceu dados quantitativos de módulo e dureza, demonstrando que filmes reticulados ou contendo aditivos inorgânicos tendem a exibir maior rigidez e menor deformação plástica (Lengert et al., 2020; Thompson et al., 2005).

O pH de deposição e a força iônica determinam o regime de crescimento (linear ou exponencial) e a coesão interlaminar, assim como a presença de moléculas pequenas (como o imidazol) ou nanopartículas modifica a densidade local de cargas, alterando a rigidez e a topografia superficial (Gutfreund et al., 2023; Kruk et al., 2022).

Essas comparações evidenciam que, embora cada sistema apresente particularidades químicas, os mecanismos gerais de resposta mecânica como; controle eletrostático, hidratação e reorganização de cadeias; são universais entre filmes LbL. Assim, os resultados do presente trabalho se alinham com o estado da arte, contribuindo para ampliar o entendimento da correlação entre estrutura, composição e desempenho mecânico de multicamadas poliméricas funcionais.

### **3.5. Métodos computacionais aplicados**

A química computacional tornou-se uma ferramenta essencial para compreender fenômenos moleculares em escala atômica, permitindo investigar propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas com precisão. Entre os métodos mais utilizados está a Teoria do Funcional da Densidade (TFD), reconhecida como abordagem robusta e amplamente empregada para a descrição da densidade eletrônica de sistemas complexos (Parr; Weitao, 1995).

A capacidade da TFD de representar a distribuição de cargas e de prever forças intermoleculares a torna particularmente valiosa para o estudo de materiais poliméricos, polieletrólitos e arquiteturas supramoleculares.

### 3.5.1. Teoria Funcional da Densidade

A TFD constitui o arcabouço teórico mais amplamente utilizado na química computacional moderna para a descrição estrutural, eletrônica e energética de sistemas moleculares e materiais. Diferentemente dos métodos baseados diretamente na função de onda, a DFT fundamenta-se no uso da densidade eletrônica como variável primária do sistema, reduzindo significativamente o custo computacional sem perda substancial de precisão. Os fundamentos da teoria foram estabelecidos por Hohenberg e Kohn, e posteriormente desenvolvidos na formulação de Kohn–Sham, permitindo sua aplicação prática a sistemas reais (Parr; Weitao, 1995).

A abordagem Kohn–Sham introduz orbitais auxiliares que reproduzem a densidade eletrônica real do sistema, possibilitando o cálculo de propriedades como energia total, estrutura eletrônica, orbitais de fronteira (HOMO e LUMO), potenciais eletrostáticos e funções de distribuição de carga. Elementos críticos dessa formulação incluem os funcionais de troca e correlação, cuja precisão determina a confiabilidade dos resultados (Parr; Weitao, 1995). Com isso, a TFD tornou-se a ferramenta preferencial para o estudo de sistemas de médio e grande porte, incluindo polímeros, biopolímeros, complexos supramoleculares e interfaces moleculares.

No contexto de filmes organizados como multicamadas LbL, a TFD desempenha papel central na compreensão das interações que governam a adesão entre as camadas e a estabilidade dos polieletrólitos. A literatura mostra que essa metodologia permite avaliar a natureza e a intensidade de interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, forças de dispersão e reorganizações eletrônicas em polieletrólitos como alginato, quitosana, PDADMAC e seus derivados (Costa et al., 2018; Guzmán; Rubio; Ortega, 2020).

Além disso, análises baseadas em TFD, como o mapeamento do potencial eletrostático molecular (MEP), têm sido empregadas para identificar regiões de atração e repulsão eletrostática, fornecendo evidências teóricas sobre os sítios preferenciais de interação entre polieletrólitos (Eneh et al., 2020). Essas representações complementam medições experimentais, contribuindo para a interpretação de fenômenos como adsorção, difusão intercamadas e formação de redes supramoleculares.

A TFD também permite a investigação detalhada de moléculas auxiliares incorporadas a sistemas poliméricos, como o imidazol. Estudos demonstram que compostos imidazólicos apresentam capacidades únicas de interação, associadas à presença de múltiplos sítios doadores e aceptores de hidrogênio, bem como à alta polarizabilidade do anel heterocíclico (Malloum; Conradie, 2025; Panja et al., 2024). Assim, análises de orbitais de fronteira e densidade

eletrônica têm sido essenciais para elucidar mecanismos pelos quais o imidazol contribui para a coesão, reorganização eletrônica e estabilidade de multicamadas LbL.

Por sua versatilidade, precisão e aplicabilidade a sistemas extensos, a TFD tornou-se uma metodologia interessante para o estudo teórico de filmes LbL formados por PDADMAC e alginato. Sua integração com técnicas experimentais, como AFM e nanoindentação, permite estabelecer correlações entre propriedades eletrônicas e o desempenho mecânico das multicamadas, contribuindo para a compreensão e o aprimoramento desses sistemas avançados.

### **3.5.2. Métodos Computacionais Aplicados a Polieletrólitos**

Sistemas de polieletrólitos apresentam elevada complexidade, devido à flexibilidade conformacional de suas cadeias, grande número de grupos carregados e dependência das condições de solvatação. Nesse contexto, métodos baseados em TFD têm sido amplamente empregados para elucidar mecanismos de interação em filmes LbL. Revisões recentes destacam que a combinação de simulação molecular e experimentação tem permitido compreender desde a estrutura das multicamadas até a origem de propriedades mecânicas e funcionais (Guzmán; Rubio; Ortega, 2020). Além disso, estudos indicam que polieletrólitos fracos e fortes apresentam padrões distintos de interação, e que a modelagem teórica é capaz de prever afinidades, geometrias preferenciais e perfis de ligação entre camadas opostas (Yuan et al., 2020)

Pesquisas envolvendo biopolímeros, como alginato, mostram que métodos TFD e análises de orbitais contribuem para a compreensão do papel de grupos carboxilato, hidroxila e amina no estabelecimento de interações específicas, incluindo ligações de hidrogênio e reorganizações eletrônicas (Costa et al., 2018).

### **3.5.3. Ferramenta de Modelagem Molecular**

O Gaussian 09w é uma das plataformas mais consolidadas para a execução de cálculos baseados em TFD, métodos SCF e ab initio, permitindo prever energias, geometrias, densidades eletrônicas e propriedades físico-químicas fundamentais (Frisch, [S.d.]).

Sua aplicação em estudos de filmes LbL visa otimização geométrica de monômeros e segmentos poliméricos e caracterização de potenciais eletrostáticos (MEP). Além disso, permite o cálculo de orbitais *HOMO* e *LUMO* e sua relação com reatividade, além da análise de energias de interação entre polieletrólitos.

Em pesquisas envolvendo biopolímeros, o Gaussian tem possibilitado a investigação da contribuição eletrônica na formação de complexos e na estabilização de multicamadas (Costa et al., 2018).

#### **3.5.4. Interações Intermoleculares em Multicamadas Poliméricas**

As interações entre polieletrólitos em multicamadas LbL podem incluir interações coulômbicas, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e efeitos de solvatação. A literatura mostra que simulações quânticas têm sido fundamentais para identificar: sítios preferenciais de ligação entre cadeias opostas e o papel da água estruturada em interfaces (Eneh et al., 2020), mecanismos de reorganização eletrônica induzidos por parâmetros ambientais.

Essas contribuições têm permitido conectar a escala molecular às propriedades mecânicas observadas experimentalmente, como rigidez e elasticidade (Campbell; Vikulina, 2020).

##### **3.5.4.1. Estabilidade e Energia de Associação**

Revisões recentes enfatizam que materiais LbL podem apresentar diferentes modos de empacotamento e organização estrutural dependendo das interações intermoleculares dominantes (Izumrudov; Mussabayeva; Murzagulova, 2018). A modelagem molecular, ao quantificar energias de associação, ajuda a entender a estabilidade das multicamadas e os efeitos de aditivos ou moléculas auxiliares. Além disso, permite observar resposta a estímulos externos, como pH e força iônica (Kruk et al., 2022).

##### **3.5.4.2. Orbitais de Fronteira e Potenciais Eletrostáticos**

A análise de orbitais *HOMO* e *LUMO* permite avaliar reatividade e polarizabilidade, enquanto o mapeamento MEP revela regiões de atração e repulsão eletrostática.

Tais propriedades são críticas na descrição de processos de adsorção em superfícies, da seletividade de interação entre polieletrólitos, da estabilização estrutural promovida por moléculas adicionais.

#### **3.5.5. Sistema PDADMAC/AlgN/IMI**

Estudos teóricos adicionais mostram que o imidazol e seus derivados podem apresentar efeitos intramoleculares complexos, como transferência protônica e reorganização estrutural (Boda et al., 2021), contribuindo para ajustes finos no microambiente eletrostático de filmes LbL.

A Tabela 5 apresenta uma síntese dos principais estudos encontrados na literatura que aplicam métodos de química computacional, incluindo TFD e Dinâmica Molecular (MD), em sistemas formados por polieletrólitos, moléculas ativas e filmes multicamadas do tipo LbL. Esses trabalhos foram selecionados por sua relevância na compreensão das interações intermoleculares e energias de estabilização em materiais baseados em alginato de sódio, PDADMAC, PSS, quitosana e moléculas orgânicas de pequeno porte, em contextos que envolvem desde modelagem de hidratação e adsorção até análise de orbitais moleculares e superfícies de potencial eletrostático (MEP). As abordagens teóricas descritas permitem correlacionar propriedades eletrônicas com características experimentais, como rigidez mecânica, morfologia superficial e estabilidade estrutural, servindo de referência direta para o presente estudo com o sistema PDADMAC/AlgNa/IMI. A comparação entre os diferentes métodos evidencia a importância da integração entre simulação e experimento no entendimento das propriedades de filmes poliméricos funcionais.

**Tabela 5:** Síntese de estudos que aplicam química computacional

Sistema estudado	Tipo de estudo / método computacional	Propriedades calculadas	Relevância para este trabalho	Referência
Complexo de polieletrólitos de alginato de sódio + quitosana (dímeros) interagindo com uma molécula de glifosato	DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)) + NBO	Energias de interação, caráter das ligações de hidrogênio, análise de transferência de carga e contribuições eletrostáticas no complexo alginato–quitosana–glifosato	Modelo conceitualmente muito próximo da sua proposta: par de polieletrólitos + pequena molécula ativa, com análise detalhada de energia de interação e NBO – excelente referência para justificar o uso de DFT + NBO em PDADMAC/ALG + imidazol	Costa et al., 2018, Carbohydr. Polym. (ScienceDirect)
Dímeros de alginato (ácido alginico e alginato de sódio) interagindo com moléculas de água	DFT-D3 (B3LYP/6-31++G**)	Conformação mínima, rede de ligações de hidrogênio, energias de interação Alg–(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> e SA–(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> , análise de interações van der Waals e ligações Na <sup>+</sup> ···O	Mostra como modelar segmentos de alginato com solvente explícito e avaliar o papel de água e íons Na <sup>+</sup> nas interações; serve como base teórica para discutir hidratação e microambiente dentro do filme PDADMAC/ALG	Anugrah et al., 2022, Gels (MDPI)
Alginato de sódio + corante azul de metileno em filmes finos/indicadores	DFT / cálculos de orbitais moleculares (B3LYP)	Interações alginato–AZM, mapas de potencial eletrostático (MEP), orbitais de fronteira, estabilidade do complexo frente a espécies oxidantes	Estudo típico de polímero iônico + molécula orgânica carregada com DFT e MEP; é um paralelo direto para a ideia de alginato + imidazol, incluindo discussão de estabilidade e sensibilidade do sistema	Temcepresertkij et al., 2021, Molecules (MDPI)
Micropartículas de alginato/quitosana carregando rifampicina (polieletrólito + fármaco)	DFT (métodos híbridos, PM3 + DFT) para rifampicina e interações com a matriz	Estrutura eletrônica da rifampicina, parâmetros de reatividade, possíveis sítios de interação com grupos funcionais da matriz SA/CS	Integra formulação experimental (liberação in vitro) com estudo teórico DFT da molécula ativa, servindo de modelo para o seu caso: filmes PDADMAC/ALG + imidazol com comportamento de liberação controlada	Al-Assady et al., 2024, J. Biomol. Struct. Dyn. (PubMed)
Hidrogel de alginato de sódio otimizado para adsorção de poluente modelo	DFT + machine learning para projetar hidrogel SA e prever capacidade de adsorção	Energias de adsorção, sítios preferenciais de ligação, correlação entre características eletrônicas (descritivos DFT) e desempenho de adsorção via modelos de ML	Mostra o uso de DFT como base para modelagem preditiva (com ML) em sistemas de alginato, reforçando que propriedades eletrônicas calculadas podem ser ligadas a desempenho funcional dos materiais	Umar et al., 2024, Environ. Res. (ScienceDirect)

**Continuação da Tabela 5**

<b>Sistema estudado</b>	<b>Tipo de estudo / método computacional</b>	<b>Propriedades calculadas</b>	<b>Relevância para este trabalho</b>	<b>Referência</b>
Multicamadas oligoeletrólíticas PDADMAC/PSS (LbL) em estágios iniciais de crescimento	Dinâmica Molecular atomística (MD)	Estrutura interna das multicamadas, perfil de hidratação, distribuição de densidade de cadeias, rugosidade simulada vs experimental	Referência direta para sistemas com PDADMAC em LbL, mostrando como MD pode descrever estrutura interna e hidratação – excelente comparação com seu filme PDADMAC/ALG (muda o polianião, mas mantém PDADMAC)	Sánchez et al., 2020, <i>Molecules</i> – PDADMAC/PSS (MDPI)
Multicamadas oligoeletrólíticas PDADMAC/PSS	Estudo combinado experimental + MD atomística	Crescimento LbL (espessura, rugosidade, quantidade adsorvida), comparação direta entre dados experimentais e MD, mecanismos de adsorção camada a camada	Mostra um protocolo de simulação que imita o processo LbL real, útil como inspiração metodológica para descrever a montagem de PDADMAC/ALG e a difusão de imidazol entre as camadas	Micciulla et al., 2014, <i>Soft Materials</i> – PDADMAC/PSS (Taylor & Francis Online)
Filmes multicamadas de polieletrólitos (modelo genérico LbL)	Dinâmica Molecular de filmes PEM	Efeito das interações eletrostáticas e de curto alcance nas multicamadas; estrutura em função da força iônica e do balanço de carga	Artigo clássico que fundamenta, em nível molecular, como força iônica e interações de curto alcance afetam a estrutura de filmes LbL – diretamente relevante para discutir pH/força iônica em PDADMAC/ALG	Patel et al., 2006, <i>Langmuir</i> (American Chemical Society Publications)
Complexos polieletrólitos (PECs) modelo	MD em microescala ( $\mu$ s)	Dinâmica de complexação, efeito de hidrofobicidade, conformação de cadeias e microestrutura de PECs	Reforça a visão moderna de que hidrofobicidade e sequência também influenciam PECs, além de carga – útil para discutir eventuais efeitos hidrofóbicos do anel imidazólico no seu sistema	Rajpersaud et al., 2024, <i>Biomacromolecules</i> (PubMed)
Sodium alginate + grafeno / grafeno-Li (nanocompósitos)	DFT (B3LYP/6-31G(d,p))	Geometria otimizada, MEP, energias de interação entre SA e superfícies de grafeno, efeito da dopagem por Li	Mostra como usar DFT para mapear MEP e interação de alginato com superfícies sólidas, analogamente ao que seu trabalho faz com filme PDADMAC/ALG e molécula pequena (imidazol)	Elhaes et al., 2024, <i>Sci. Rep.</i> (Nature)

**Fonte:** Autor (2025)

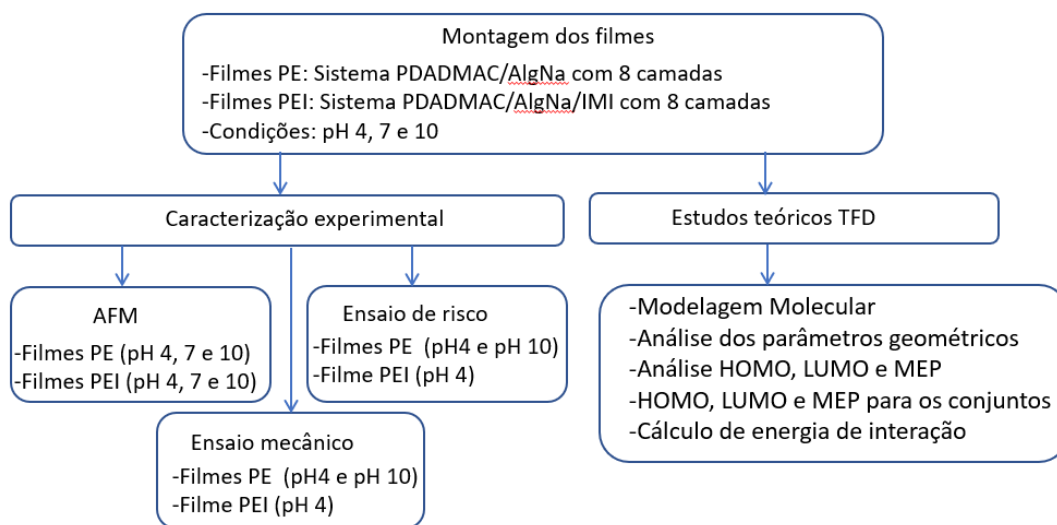
Em conjunto, esses trabalhos consolidam a aplicação da química computacional como complemento indispensável às técnicas experimentais na análise de filmes LbL. O estudo teórico realizado neste trabalho com o sistema PDADMAC/AlgNa/IMI se insere nessa tendência contemporânea, combinando simulações DFT, análise de densidade eletrônica e cálculo de energias de interação para explicar as propriedades observadas experimentalmente, como o aumento de rigidez e a alteração morfológica detectada por AFM e nanoindentação.

Assim, a integração entre os dados teóricos e experimentais aqui apresentados amplia o entendimento das interações moleculares e do papel modulador do imidazol nas multicamadas poliméricas, posicionando este trabalho em consonância com o estado da arte da pesquisa em filmes de polieletrólitos funcionais.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 6 apresenta o fluxograma metodológico empregado no estudo, iniciando pela montagem dos filmes polieletrólitos nas sequências PDADMAC/AlgNa e PDADMAC/AlgNa/IMI, preparados sob condições de pH 4, 7 e 10. A partir dessa etapa inicial, o trabalho se desdobrou em duas abordagens complementares: caracterização experimental e estudos teóricos via TFD para condição de  $\text{pH} < \text{pKa}$  do alginato. A parte experimental compreendeu ensaios de AFM, testes de risco e ensaios mecânicos, aplicados aos filmes PE (polieletrólito) e PEI (polieletrólito com imidazol) conforme as condições de pH definidas. Já os estudos teóricos incluíram modelagem molecular, análise de parâmetros geométricos, avaliação de energias absolutas, investigação das propriedades eletrônicas HOMO, LUMO e MEP, cálculo das energias de interação e exame comparativo do comportamento dos diferentes complexos estruturais. Dessa forma, o fluxograma sintetiza a integração entre experimentação e simulação computacional para a compreensão abrangente dos filmes desenvolvidos.

**Figura 6:** Fluxograma das etapas experimentais e computacionais do estudo.



Fonte: Autor (2025)

### 4.1. Materiais e equipamentos

Para a execução da escrita deste trabalho, usou-se inteligência artificial generativa para auxiliar em melhoria de escrita textual, além de pesquisa e seleção de artigos referência. O procedimento foi realizado seguindo as diretrizes da Universidade Federal Fluminense (Universidade Federal Fluminense, 2025).

Para o crescimento das camadas dos polieletrólitos e IMI foram utilizados substratos de silício (Si) da marca *Gritek Polished*, também conhecidos como *wafers* de silício. Os substratos consistiram em *wafers* de Si monocristalino, grau eletrônico, com superfície polida, de orientação cristalográfica predominante na direção [100]. De acordo com Dos Santos De Macedo et al. (2020), o substrato de Si empregado possui carga negativa. Os substratos usados apresentavam dimensões variáveis, com a área mínima definida de 1 cm<sup>2</sup>.

#### 4.2. Limpeza e preparação dos substratos

O processo de limpeza dos *wafers* de Si foi realizado utilizando um banho ultrassônico da marca SolidSteel, com frequência de operação de 40 kHz. Inicialmente, os substratos foram imersos em solução aquosa de NaCl 1 mol·L<sup>-1</sup> para remoção de resíduos iônicos. Em seguida, foram submetidos a dois tratamentos oxidantes sequenciais: Solução piranha (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3:1 v/v), utilizada para remoção de contaminantes orgânicos e ativação superficial do silício; Solução de hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio (NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3:1 v/v), empregada para limpeza química final e aumento da hidrofiliabilidade da superfície (Chapel; Berret, 2011).

Após cada etapa, os substratos foram extensivamente enxaguados com água ultrapura (condutividade ≤ 0,05 μS·cm<sup>-1</sup>), obtida por meio do equipamento da Gehaka.

#### 4.3. Reagentes e soluções

Os polímeros empregados no crescimento das camadas foram o polieletrólito catiônico poli(cloreto de dialildimetilamônio) — PDADMAC ((C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>NCl)<sub>n</sub>, M<sub>n</sub> < 100.000 g·mol<sup>-1</sup>, 35% m/m em H<sub>2</sub>O, massa molar do mero 161,67 g·mol<sup>-1</sup>), e o polieletrólito aniônico alginato de sódio (AlgNa) ((C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Na)<sub>n</sub>, M<sub>n</sub> ≈ 52.000 g·mol<sup>-1</sup>, massa molar do mero 198,11 g·mol<sup>-1</sup>), ambos adquiridos da Sigma-Aldrich.

Como molécula ativa e potencial inibidor de corrosão, foi utilizado o imidazol, IMI, (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, pureza ≥ 99%), também fornecido pela Sigma-Aldrich. A pesagem dos reagentes foi realizada em uma balança analítica Shimadzu AY220, com precisão de 0,0001 g. O pH das soluções foi ajustado conforme necessário (pH 4, 7 e 10) utilizando um pHmetro Gehaka PG3000, com soluções aquosas de NaOH (0,1–3 mol·L<sup>-1</sup>) e HCl (0,1–5 mol·L<sup>-1</sup>) da marca VETEC.

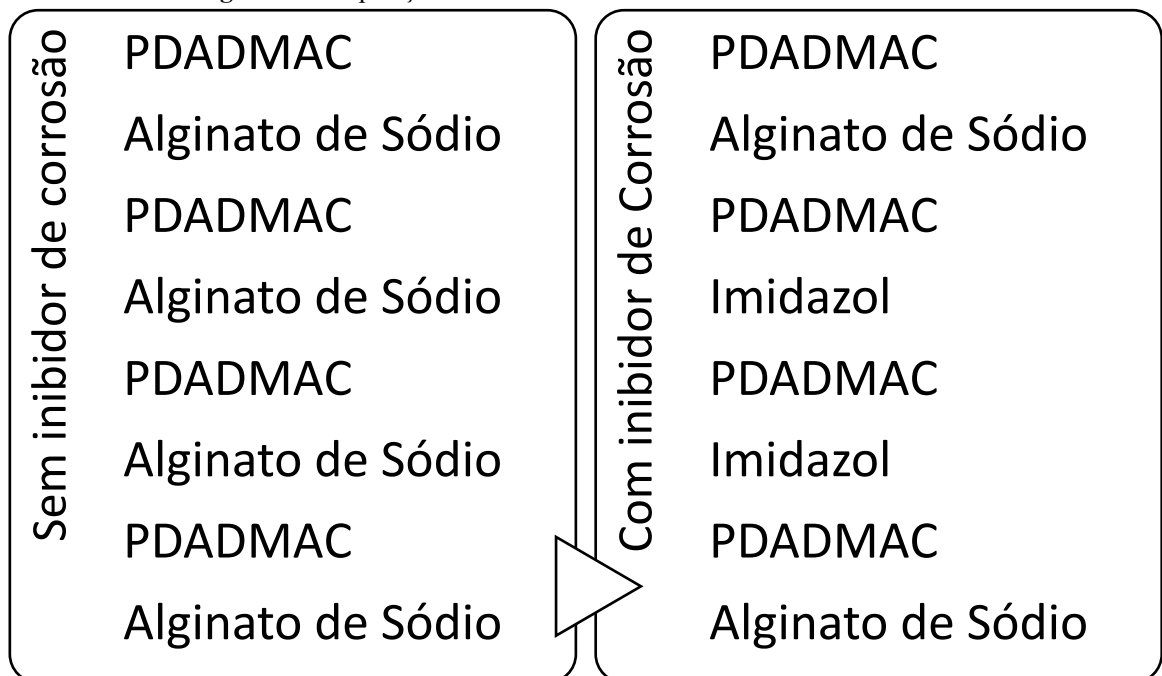
#### 4.4. Deposição dos filmes

Os filmes multicamadas foram obtidos por meio da técnica LbL, utilizando o equipamento CDC 1000. O processo consistiu na alternância de imersões sucessivas dos

substratos nas soluções de PDADMAC e AlgNa de forma sequenciada por 10 minutos, com enxágue intermediário em água ultrapura por 30s para remoção de material não aderido. As imersões foram feitas a uma velocidade de descida de 100mm/min e de 30mm/min de subida para evitar a formação de defeitos que podem prejudicar a formação de filmes (Dos Santos De Macedo et al., 2020). Após a execução de imersão e enxágue, é realizado a etapa de secagem com ar de baixíssima vazão com auxílio de compressor por 5min.

É válido lembrar que as soluções foram corrigidas para a formação de camadas em pH 4, 7 e 10. Depositou-se oito camadas (PDADMAC/AlgNa), sendo que, em algumas amostras, o imidazol foi incorporado em camadas intermediárias específicas, formando o sistema PDADMAC/AlgNa/IMI. O sequenciamento de camadas é dado pela Figura 7.

Figura 7: Composição de cada camada das amostras com e sem inibidor



Fonte: Autor (2025)

#### 4.5. Caracterização via AFM

A análise da topografia superficial e da rugosidade média dos filmes foi realizada por microscopia de força atômica (AFM) no equipamento NaniteAFM (Nanosurf AG, Liestal, Suíça), utilizando a alavanca Tap190A1-G, operando em modo de força dinâmica (modo de contato ou *Tapping Mode*). As imagens foram obtidas em áreas de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  e  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , com resolução de  $512 \times 512$  pontos e taxa de varredura de 1 Hz.

As amostras foram previamente submetidas a um rasgo (corte) manual controlado na região do filme, utilizando uma lâmina, até a exposição do substrato de silício, de modo a gerar um degrau topográfico entre a área recoberta e a área descoberta. Esse degrau foi utilizado como referência para a extração de perfis lineares de altura nas imagens de AFM e, conseqüentemente, para a estimativa da espessura local das camadas depositadas. As amostras também foram analisadas rugosidade e altura estimada das camadas.

O tratamento de imagem e as análises foram realizados no software Gwyddion, incluindo nivelamento, correção de linha e filtragem de artefatos instrumentais, assegurando o mínimo de desvio durante a análise da topografia. A técnica permitiu identificar variações morfológicas entre amostras com e sem imidazol, correlacionando a densidade superficial à compactação das camadas poliméricas e à estabilidade estrutural do filme.

A rugosidade superficial dos filmes foi quantificada a partir das imagens topográficas obtidas por AFM, utilizando parâmetros estatísticos extraídos da distribuição de alturas em cada área analisada. Após o processamento das imagens no Gwyddion, foi realizada a verificação de rugosidade a partir da região representativa do filme. Para cada amostra, calcularam-se a rugosidade média aritmética ( $R_a$ ) e a rugosidade quadrática média ( $R_q$ ), bem como a amplitude pico-a-vale ( $R_z$ ), com base em múltiplas varreduras independentes, permitindo avaliar reprodutibilidade e comparar, de forma consistente, o efeito do pH de deposição e da presença de imidazol sobre a heterogeneidade e a homogeneidade topográfica das multicamadas.

#### **4.6. Caracterização via Nanoindentação**

A caracterização mecânica foi conduzida utilizando o equipamento Anton Paar (UNHT<sup>3</sup>), sob controle ambiental de 25 °C e 50% de umidade relativa (UR). Deste modo, foram selecionadas amostras em pH 4 com e sem inibidor, denominadas PE (polieletrólito sem inibidor) e PEI (polieletrólito com inibidor) e uma amostra sem inibidor em pH 10 para fins comparativos com o filme previamente estudado pelo grupo de pesquisa.

A nanoindentação instrumentada foi empregada para determinação do módulo de elasticidade reduzido ( $E_r$ ) e da dureza ( $H$ ), conforme o método de Oliver e Pharr (1992). Utilizou-se uma ponteira Berkovich de diamante (raio < 150 nm), calibrada com padrão de sílica fundida.

Os ensaios consistiram em 7 ciclos de indentação por amostra, com profundidade máxima inferior a 10% da espessura esperada do filme, buscando evitar o efeito do substrato. A força máxima aplicada foi de 0,02 mN, com taxa de carregamento de 600  $\mu\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$  e tempo de manutenção de 1 s na carga máxima.

Além dos testes de indentação, foi realizado o ensaio de risco (*scratch test*) utilizando o equipamento da Anton Paar (NST<sup>3</sup>) para avaliação da aderência entre filme e substrato. A análise foi conduzida com ponta esférica de 5  $\mu\text{m}$  de raio, aplicando força progressiva até 50 mN a uma taxa de 99,4  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . A carga crítica de delaminação ( $L_c$ ) foi determinada a partir das descontinuidades acústicas e ópticas.

#### 4.7. Métodos computacionais aplicados

As simulações computacionais foram realizadas utilizando o software Gaussian 09 Revision B.01, com o intuito de investigar as interações intermoleculares entre PDADMAC, alginato de sódio e imidazol, empregando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional híbrido B3LYP. As geometrias moleculares foram otimizadas com a base LANL2DZ, considerando modelos de solvatação PCM (Modelo de continuidade polarizável) para água. Foram calculadas as energias totais ( $E$ ), entalpias ( $\Delta H$ ) e energias livres de Gibbs ( $\Delta G$ ), além de mapas de potencial eletrostático (MEP) e análises de orbitais moleculares (*HOMO–LUMO*), com o objetivo de compreender as interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio entre as espécies.

A simulação do sistema PDADMAC/AlgNa/IMI envolveu como etapas de cálculo no Gaussian a otimização de geometria buscando da conformação de mínima energia para cada molécula e para os complexos formados. Essa etapa fornece as distâncias e ângulos de ligação ideais e elimina tensões estruturais artificiais.

Posteriormente foi realizado o cálculo de frequência vibracional, que permite confirmar se a estrutura otimizada corresponde a um mínimo real (sem frequências imaginárias) e fornece informações sobre as vibrações moleculares e a entalpia de formação.

O funcional B3LYP/LANL2DZ foi empregado para determinar as energias totais de cada fragmento e do complexo, permitindo estimar a energia de ligação e a estabilidade relativa dos pares e trios moleculares.

A partir desses cálculos, foi possível obter resultados de Energias de interação ( $\Delta E_{int}$ ) entre PDADMAC, AlgNa e IMI, indicando a força de atração entre as espécies. Além de superfícies de potencial eletrostático (MEP), evidenciando regiões de carga positiva e negativa, essenciais para a montagem eletrostática das camadas.

Os mapas de orbitais *HOMO* e *LUMO* foram obtidos e mostraram a localização de elétrons de fronteira e ajudam a prever reações de transferência eletrônica ou polarização local.

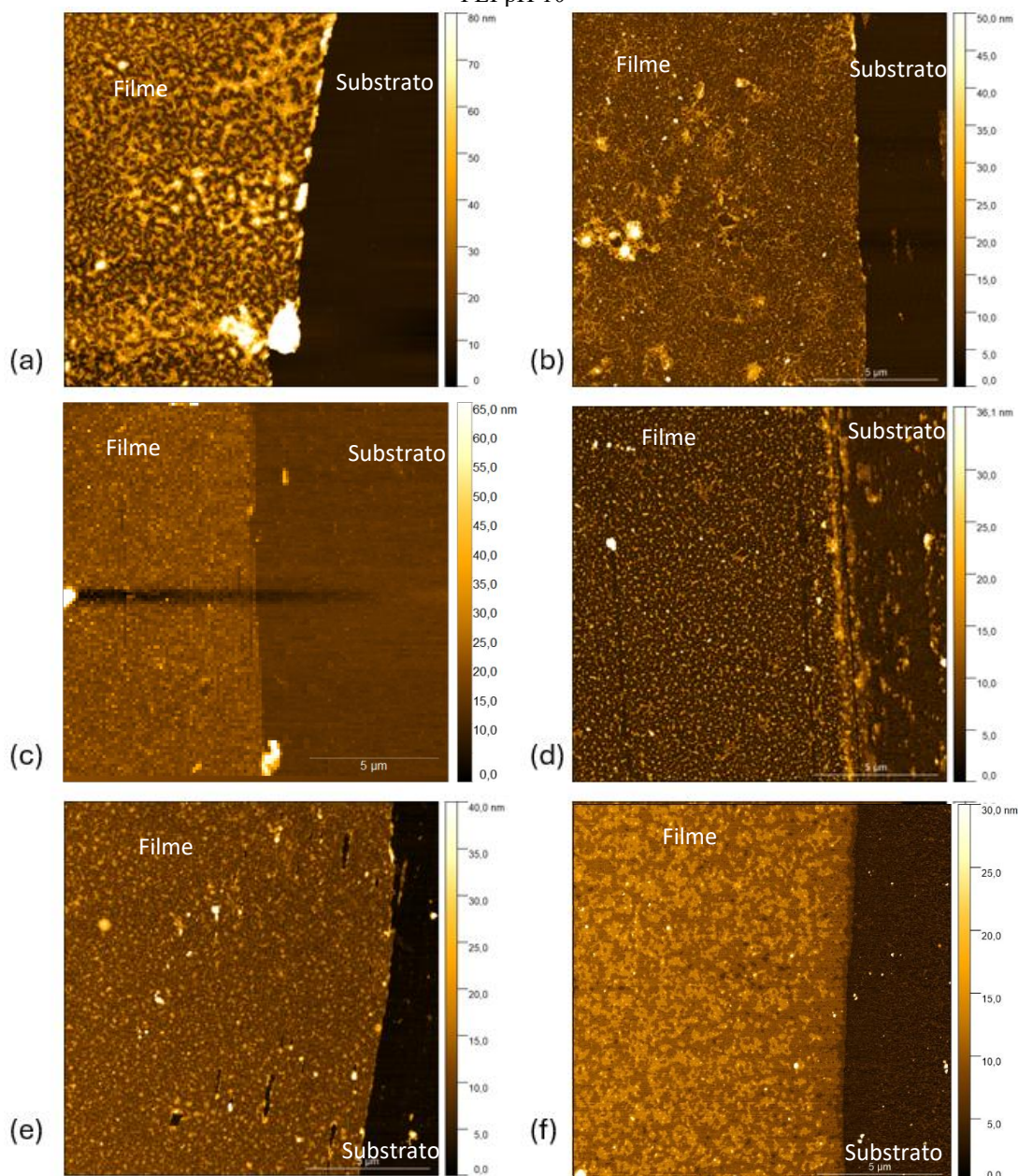
## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1. Microscopia de Força Atômica**

A análise morfológica dos filmes foi realizada por meio de AFM, permitindo a avaliação detalhada da topografia, rugosidade e espessura efetiva das camadas depositadas por LbL. Essa técnica é particularmente adequada para filmes ultrafinos, como aqueles produzidos neste trabalho, pois possibilita quantificar variações superficiais na escala nanométrica.

A Figura 8 apresenta as micrografias obtidas para filmes oriundos de variação de pH 4, 7 e 10 em amostras de filmes com oito camadas totais, sem inibidor denominadas PE e contendo o inibidor imidazol denominadas PEI. As imagens foram adquiridas após serem a execução de um corte no filme até o substrato, este corte pode ser observado pela região mais escura da imagem denotando uma região mais profunda e de coloração linear, deste modo, corroborando que é a região do substrato. Essas imagens evidenciam diferenças de homogeneidade do recobrimento, de granulidade superficial e na definição das regiões de altura utilizadas para a determinação da espessura após realização do risco. A inspeção qualitativa dessas imagens já permite identificar tendências relacionadas ao pH e à presença do imidazol, que serão aprofundadas nas subseções seguintes, nas quais os parâmetros quantitativos de rugosidade e espessura são discutidos de forma detalhada.

**Figura 8:** Micrografias das amostras: (a) PE pH 4, (b) PEI pH 4, (c) PE pH 7, (d) PEI pH 7, (e) PE pH 10, (f) PEI pH 10



**Fonte:** Autor (2025)

A observação qualitativa das micrografias AFM permite identificar diferenças claras na organização superficial dos filmes em função do pH de deposição e da presença do imidazol. Nas amostras preparadas em pH 4 sem inibidor, a superfície apresenta granulosidade acentuada e maior heterogeneidade lateral, com domínios topográficos bem definidos que indicam um crescimento menos uniforme das camadas. Em contraste, a adição do imidazol em pH 4 resulta em uma superfície visivelmente mais homogênea, com grãos menores e distribuição mais regular, sugerindo uma compactação estrutural já perceptível na inspeção visual.

À medida que o pH aumenta, as micrografias revelam uma tendência consistente de suavização topográfica. As amostras em pH 7 exibem superfícies mais contínuas e com menor contraste de altura, especialmente na presença do imidazol, onde a textura superficial torna-se mais fina e uniforme. Essa característica é ainda mais evidente nas amostras em pH 10, cujas imagens mostram filmes altamente homogêneos, praticamente livres de domínios elevados, refletindo um regime de deposição mais estável e fortemente governado pela ionização máxima do alginato.

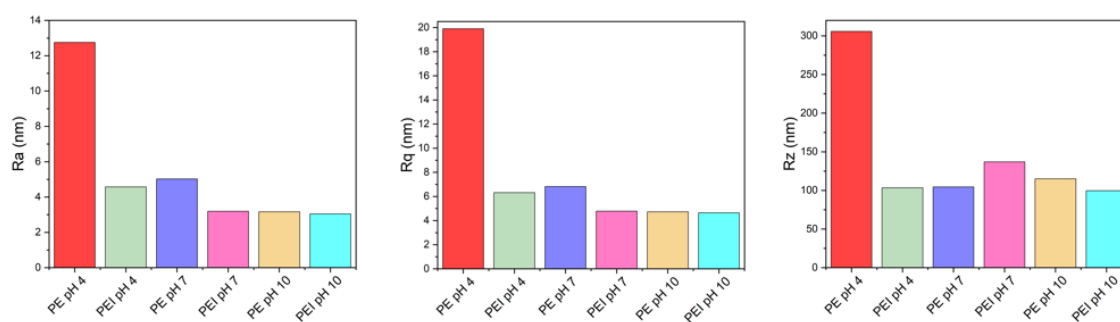
As tendências qualitativas observadas nas suas micrografias são coerentes com o entendimento de que o pH modula o grau de ionização e a conformação de polieletrólitos (especialmente “fracos”), alterando regimes de crescimento, empacotamento e topografia da multicamada (Shiratori; Rubner, 2000b). Dos Santos De Macedo et al. (2020) reportaram para PDADMAC/AlgNa que o pH influencia não apenas o crescimento (linear/exponencial dependendo da condição), mas também topografia e rugosidade, destacando que filmes obtidos em condições mais básicas tendem a apresentar superfícies mais homogêneas e com menor rugosidade, enquanto condições de pH mais baixo estão associadas a maior irregularidade e heterogeneidade. Já o efeito “refinador” do imidazol é compatível com a noção, revisada na literatura de LbL, de que a incorporação de interações além da eletrostática (ex.: ligações de hidrogênio e interações específicas) pode densificar/organizar nanoestruturas e reduzir heterogeneidades topográficas quando comparado a filmes puramente eletrostáticos (Quinn et al., 2007)

Além disso, é possível identificar com clareza a região riscada utilizada para determinação da espessura, localizada à direita das imagens. A transição entre o filme e o substrato exposto evidencia que, na maioria das condições, o risco produzido foi eficaz e que o degrau gerado é adequado para a extração dos perfis de altura. Na amostra PEI pH7, por outro lado, a remoção do filme foi menos pronunciada e o degrau ficou parcialmente definido, o que pode estar associado a execução manual do corte ou a diferenças locais de adesão do revestimento e à própria heterogeneidade superficial típica de filmes poliméricos ultrafinos. Ainda assim, a região de transição permaneceu suficientemente identificável para a determinação da espessura, adotando-se a extração do perfil em trechos com maior contraste e repetição em múltiplas linhas de varredura, de modo a reduzir a influência desse efeito pontual. Esses elementos visuais reforçam a consistência dos procedimentos experimentais adotados e confirmam que as diferenças entre as condições analisadas são resultado intrínseco das variações de pH e do efeito modulador do imidazol.

### 5.1.1. Rugosidade

A rugosidade superficial é um parâmetro que pode auxiliar para compreender a organização nanométrica dos filmes PDADMAC/AlgNa produzidos pela técnica LbL. Alterações no pH da solução de deposição e a inclusão de moléculas pequenas, como o imidazol, modificam o estado de ionização dos grupos funcionais e influenciam o equilíbrio eletrostático durante a formação das multicamadas, resultando em topografias mais homogêneas ou mais granuladas. Para sintetizar esses efeitos, a Figura 9 apresenta os valores de rugosidade média ( $R_a$ ), rugosidade quadrática ( $R_q$ ) e amplitude pico-a-vale ( $R_z$ ) obtidos por AFM nas diferentes condições avaliadas.

**Figura 9:** Rugosidade superficial dos filmes PDADMAC/AlgNa obtida por AFM em diferentes condições de pH, com e sem imidazol



Fonte: Autor (2025)

Valores de  $R_a$ ,  $R_q$  e  $R_z$  obtidos a partir das imagens topográficas adquiridas em modo contato/intermitente sobre *wafers* de Si. Os dados ilustram a influência do pH de deposição na organização da multicamada e evidenciam o efeito suavizante do imidazol nas condições estudadas. A redução ou estabilização da rugosidade em presença do inibidor é coerente com a formação de recobrimentos mais homogêneos e compactos, conforme esperado para sistemas de polieletrólitos contendo moléculas com capacidade de adsorção.

A partir dos valores apresentados na Figura 9, torna-se possível avaliar comparativamente como o pH e a presença do imidazol modifica a estrutura superficial dos filmes. A análise detalhada das tendências observadas permite compreender os mecanismos de organização do complexo PDADMAC/AlgNa e o papel do inibidor na formação de superfícies mais uniformes.

A análise de rugosidade por AFM revelou variações claras na organização nanométrica das multicamadas PDADMAC/AlgNa, associadas tanto ao pH de deposição quanto à presença do imidazol. Os resultados indicaram que a condição pH 4 sem inibidor apresentou a maior

rugosidade dentre todas as amostras, com valores de  $R_a$  superiores a 12 nm e  $R_z$  acima de 300nm, evidenciando uma superfície altamente heterogênea e dominada por picos acentuados. Esse comportamento é compatível com o estado parcialmente protonado do alginato em meio ácido, que reduz sua densidade de carga negativa e favorece a formação de domínios coacervados, conforme descrito por Dos Santos De Macedo et al. (2020).

As tendências observadas na Figura 9 (rugosidade elevada em pH 4 e redução progressiva em pH 7–10) estão em concordância com a literatura de PEMS/LbL formadas por polieletrólitos em que a densidade de carga efetiva controla conformação, interpenetração e a presença de agregados durante a deposição. Em condições mais ácidas, a menor ionização favorece a formação de complexos e deposição menos uniforme, elevando  $R_a/R_q$  e, sobretudo,  $R_z$  (métrica muito sensível a picos isolados). Esse comportamento é discutido de forma clássica para multicamadas envolvendo polieletrólitos com resposta a pH (Dubas; Schlenoff, 2001) e também aparece de modo direto no sistema PDADMAC/AlgNa, no qual a variação de pH altera o regime de crescimento e as características do material depositado, incluindo a propensão à formação de estruturas mais heterogêneas em condições de menor pH (Dos Santos De Macedo et al., 2020). Uma revisão abrangente sobre os mecanismos de montagem em LbL reforça que mudanças nas interações dominantes e no estado de ionização podem se manifestar exatamente como diferenças marcantes em topografia/rugosidade medida por AFM (Borges; Mano, 2014).

Com o aumento do pH para 7 e 10, observou-se redução substancial da rugosidade, mesmo na ausência de inibidor. Esse resultado está alinhado com a literatura de polieletrólitos fracos, na qual a maior ionização do poliânion promove cadeias mais estendidas, maior repulsão intramolecular e, conseqüentemente, superfícies mais homogêneas e menos granuladas.

Além do efeito do pH, a literatura mostra que a capacidade de reorganização das multicamadas (por exemplo, quando aumenta a mobilidade segmentar e ocorre rearranjo interno) pode levar a suavização topográfica observável por AFM. Um exemplo clássico é o trabalho que demonstra “*swelling and smoothing*” de multicamadas sob condições que favorecem reorganização, com redução da rugosidade atribuída à reconfiguração das cadeias no filme (Dubas; Schlenoff, 2001). Nesse contexto, ao observar que o imidazol reduz (ou estabiliza a camada)  $R_a/R_q$  é compatível com a ideia, discutida em revisões de LbL de que a introdução de interações secundárias específicas (como ligações de hidrogênio e outras interações direcionais) pode densificar o recobrimento e atenuar heterogeneidades nanométricas, funcionando como um “ajuste fino” da morfologia superficial (Quinn et al., 2007).

A presença do imidazol influenciou a rugosidade de forma consistente ao longo de todo o intervalo de pH, com destaque para o sistema em pH 4, no qual houve redução de aproximadamente 64% em Ra. Esse efeito suavizante é coerente com a capacidade do imidazol de se adsorver e reorganizar domínios poliméricos, atuando como agente de preenchimento e reduzindo descontinuidades na superfície. Trabalhos como Ko et al. (2021) demonstram comportamento semelhante em superfícies metálicas, nas quais a adsorção do imidazol leva à formação de filmes mais compactos e com menor rugosidade, característica vinculada ao aumento da capacidade de barreira.

Em pH neutro e alcalino, onde os filmes já exibiam rugosidade naturalmente baixa, o imidazol promoveu reduções menos significativas, sugerindo que sua atuação ocorre sobretudo na modulação de flutuações locais da topografia, sem alterar drasticamente a estrutura geral da multicamada. Essa observação está alinhada com revisões recentes sobre inibidores nitrogenados, que descrevem a formação de filmes protetores finos e homogêneos, capazes de estabilizar microdomínios superficiais (Ouakki; Galai; Cherkaoui, 2022b).

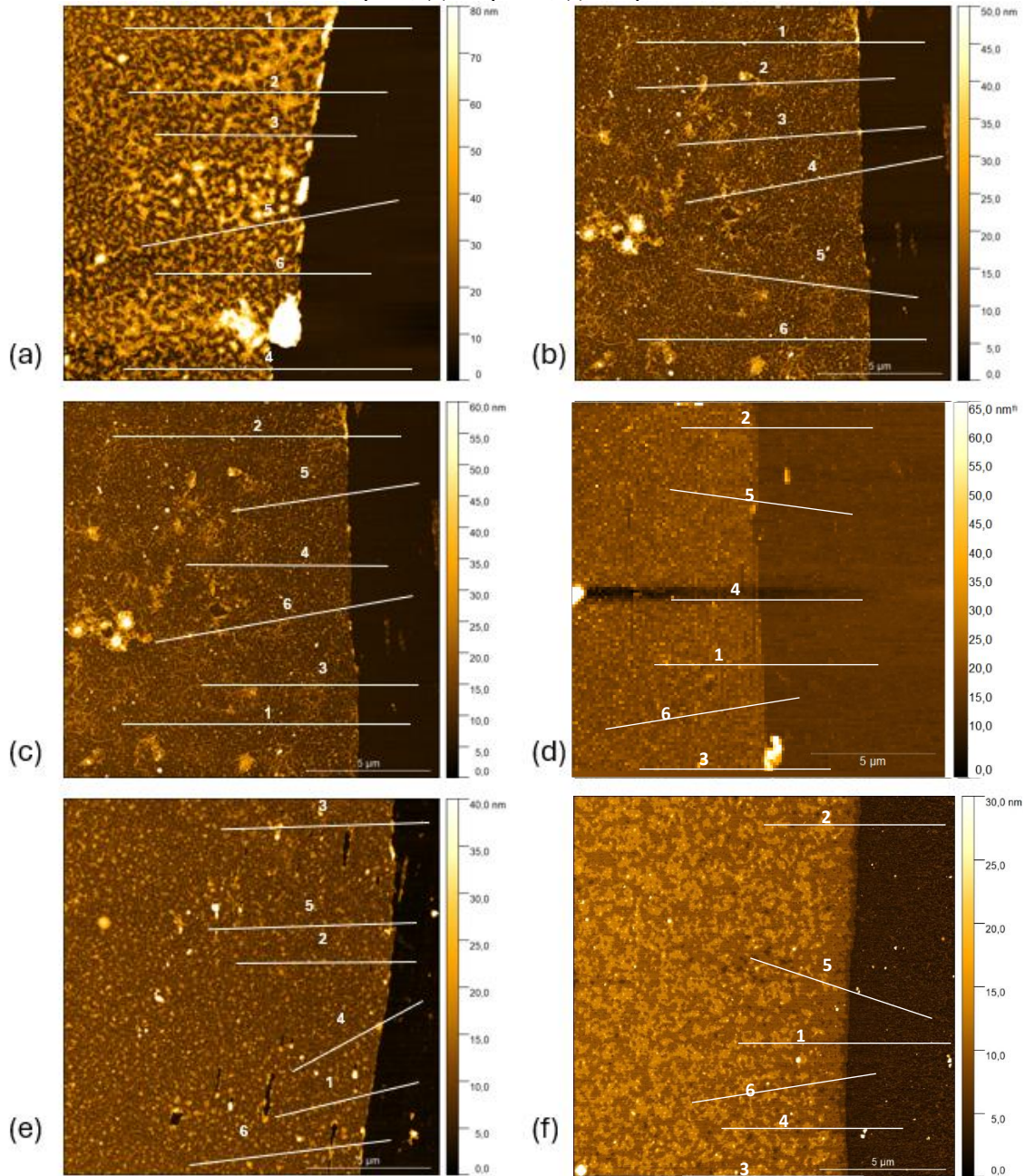
Assim, a combinação dos resultados experimentais e da literatura evidencia que tanto o pH quanto o imidazol exercem papel direto na qualidade morfológica das multicamadas, influenciando sua continuidade, homogeneidade e possível potencial de proteção. O comportamento observado sugere que os sistemas preparados em pH 7 e pH 10 com imidazol representam as condições de maior uniformidade superficial, enquanto pH 4 sem inibidor constitui o regime mais crítico em termos de rugosidade e heterogeneidade estrutural.

### **5.1.2. Espessura**

A espessura dos filmes foi determinada a partir do degrau formado por um rasgo realizado manualmente anteriormente à aquisição das imagens de AFM. A região riscada, localizada à direita de cada micrografia, corresponde ao substrato exposto, enquanto a porção à esquerda representa o filme íntegro. Essa diferença topográfica fornece um degrau bem definido, permitindo extrair perfis de altura transversais e, a partir deles, calcular a espessura média das multicamadas de PDADMAC/algNa.

A Figura 10 apresentam as micrografias AFM com referência para as linhas onde foi retirado cada um dos perfis lineares para extração dos valores de espessura linear

**Figura 10:** Micrografias das amostras com demarcação dos perfis: (a) PE pH 4, (b) PEI pH 4, (c) PE pH 7, (d) PEI pH 7, (e) PE pH 10, (f) PEI pH 10



Fonte: Autor (2025)

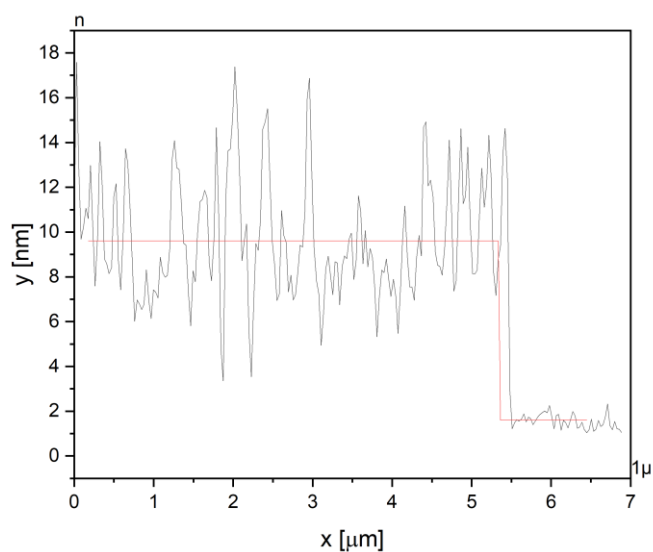
As seis medidas extraídas para cada condição experimental revelam tendências claras relacionadas ao pH de deposição e à presença do imidazol. A condição pH 4 sem inibidor (PE pH4) apresentou as maiores espessuras, variando entre 14,7 e 21,2 nm. Esses valores refletem um filme mais espesso e possivelmente menos denso, compatível com o mecanismo de deposição em meio ácido, no qual o alginato apresenta menor grau de ionização. Em tais condições, a menor repulsão intramolecular favorece a formação de domínios coacervados e uma estrutura interna mais volumosa, o que resulta em maior espessura efetiva.

A adição do imidazol nesta mesma condição (PEI pH4) levou a uma redução expressiva da espessura, com valores entre 4,3 e 7,3 nm. Essa queda acentuada indica que o imidazol interfere na organização das camadas durante o crescimento LbL, promovendo rearranjo e compactação das cadeias poliméricas. Esse comportamento está alinhado com estudos que demonstram a capacidade de moléculas nitrogenadas — como imidazol — de modular a interação entre polieletrólitos, favorecendo estruturas mais condensadas e energeticamente estáveis (Ko et al., 2021)

Noa condições de pH 7 e 10, as espessuras estabeleceram-se em um regime mais estável, com valores médios entre 6 e 8,5 nm para os filmes sem imidazol e entre 4 e 8 nm para os filmes contendo imidazol. Nessas condições, a ionização elevada do alginato resulta em maior repulsão eletrostática, levando à formação de camadas mais finas e uniformes, como descrito por Dos Santos De Macedo et al. (2020). A presença do imidazol continua promovendo uma leve compactação, embora o efeito seja menos pronunciado do que em pH 4, visto que o filme sem inibidor já apresenta organização estrutural mais homogênea.

A Figura 11 apresenta um perfil linear representativo extraído da fronteira entre a região íntegra do filme e a área riscada previamente ao ensaio de AFM. O objetivo principal deste gráfico é demonstrar visualmente como a espessura da multicamada foi quantificada a partir do degrau topográfico gerado pelo risco. No perfil apresentado, observa-se claramente a diferença de altura entre o nível do filme e o do substrato exposto, evidenciando a transição abrupta característica.

**Figura 11:** Representação de perfil linear extraído via AFM



**Fonte:** Autor (2025)

A Tabela 6 apresenta os valores das médias de espessura obtidos a partir de seis perfis transversais extraídos das regiões de degrau formadas pela remoção do filme. Para cada condição experimental — pH 4, 7 e 10, com e sem a presença de imidazol — foram utilizados perfis distribuídos ao longo da fronteira entre a região recoberta e a região riscada, assegurando a representatividade espacial da medida.

**Tabela 6:** Média e desvio de espessura dos filmes construídos em diferentes condições de pH, 4, 7 e 10 e sem IMI (PE) ou na presença de IMI (PEI)

Filme	Grupo	Média de espessura (nm)
PE	pH4	18,48 ± 2,49
	pH7	6,95 ± 0,88
	pH10	7,99 ± 0,56
PEI	pH4	5,66 ± 1,03
	pH7	4,27 ± 0,68
	pH10	7,62 ± 0,64

Fonte: Autor (2025)

A metodologia adotada para obtenção da espessura local é amplamente empregada para filmes poliméricos ultrafinos e é considerada particularmente adequada quando se deseja medir espessuras na faixa de poucos nanômetros a dezenas de nanômetros. Revisões recentes sobre metrologia de filmes finos destacam que AFM fornecem uma medida direta da diferença de altura entre filme e substrato, com atenção principal para evitar penetração no substrato durante o risco e para considerar possíveis artefatos do próprio procedimento de risco (Spirk; Palasingh; Nypelö, 2021). Em especial, a literatura também descreve o uso consolidado do AFM para determinação de espessura em filmes poliméricos, inclusive em substratos de silício, como alternativa direta e reprodutível quando se trabalha com espessuras abaixo de 100 nm (Ton-That; Shard; Bradley, 2000).

Do ponto de vista da comparação com a literatura específica do sistema PDADMAC/alginate, os valores e tendências observados aqui (maior espessura em pH 4 e estabilização/menor espessura em pH 7–10) estão em concordância com o estudo de Dos Santos De Macedo et al. (2020), que demonstrou sensibilidade marcante do crescimento: em condições de pH mais baixos, os filmes tendem a crescer de forma mais pronunciada (associada à evolução de complexos/coacervados), enquanto em pH 10 o processo resulta em camadas mais finas e crescimento linear, além de superfícies mais homogêneas. Notavelmente, os autores reportam que as espessuras obtidas por AFM e elipsometria apresentam concordância, reforçando a

robustez do procedimento de quantificação por AFM nas mesmas condições de substrato e natureza do filme. Essa forte dependência do pH é coerente com o comportamento clássico de polieletrólitos (especialmente quando um dos componentes é fraco), no qual variações de ionização alteram drasticamente conformação e densidade das camadas adsorvidas, produzindo transições de “camadas muito espessas” para “camadas muito finas” em janelas relativamente estreitas de pH (Shiratori; Rubner, 2000)

As imagens AFM reforçam os resultados numéricos de espessura. Em todas as condições, observa-se uma transição nítida entre a região com filme (à esquerda) e a região riscada (à direita). Nos filmes mais espessos, especialmente em pH 4 sem inibidor, o degrau é mais evidente e se acompanhada de uma superfície superior visivelmente mais texturizada, refletindo a rugosidade elevada previamente quantificada. Já nas condições com imidazol, sobretudo em pH 7 e 10, a superfície apresenta textura mais fina e homogênea, compatível com filmes mais densos e de menor espessura.

A análise da espessura dialoga de maneira direta com os achados da seção de rugosidade. Filmes mais espessos, como o observado em pH 4 sem inibidor, apresentaram também maior rugosidade e heterogeneidade superficial. Em contraste, filmes mais finos — especialmente aqueles contendo imidazol — mostraram superfícies mais lisas, compactas e uniformes.

Essa correlação entre espessura reduzida e rugosidade menor é bem estabelecida na literatura de multicamadas LbL. Estruturas mais densas minimizam flutuações locais de altura, reduzem a formação de domínios granulares e favorecem a organização planar das camadas sucessivas (Dubas; Schlenoff, 2001). Portanto, a consistência entre os dois parâmetros fortalece o modelo interpretativo de que o imidazol atua de forma a reorganizar e estabilizar a multicamada, enquanto o pH controla o regime de crescimento (coacervado vs. linear) do sistema PDADMAC/AlgNa.

#### **5.1.2.1. Verificação estatística dos resultados**

Para avaliar o efeito do pH de deposição sobre a espessura dos filmes, foram calculadas as estatísticas descritivas para os sistemas contendo apenas o polieletrólito (PE) e para os sistemas com camada inicial de PEI (PEI), em três valores de pH (4, 7 e 10). Tabela 7 apresenta as médias, desvios-padrão e número de réplicas de espessura para cada grupo experimental, permitindo uma visão inicial das tendências de crescimento dos filmes antes da aplicação dos testes inferenciais.

**Tabela 7:** Tabela de medição de espessuras e desvio padrão

Filme	Grupo	Média de espessura (nm)	Desvio-padrão	n
PE	pH4	18,48	2,49	6
	pH7	6,95	0,88	6
	pH10	7,99	0,56	6
PEI	pH4	5,66	1,03	6
	pH7	4,27	0,68	6
	pH10	7,62	0,64	6

Fonte: Autor (2025)

A fim de verificar se as diferenças de espessura observadas entre os valores de pH são estatisticamente significativas, foi aplicada uma ANOVA *one-way* separadamente para os sistemas PE e PEI. A Tabela 8 apresenta as somas de quadrados (SQ), graus de liberdade (GL), quadrados médios (QM), valores de F e p-valores correspondentes. Esses resultados permitem avaliar se o pH exerce efeito significativo sobre o crescimento em espessura de cada tipo de filme.

**Tabela 8:** ANOVA para os filmes com e sem inibidor

Parâmetro	Fonte	SQ	GL	QM	F	p
Espessura – PE	Entre grupos	487,74	2	243,87	100,81	<0,001
	Dentro dos grupos	36,28	15	2,42	–	–
Espessura – PEI	Entre grupos	33,82	2	16,91	26,28	<0,001
	Dentro dos grupos	9,65	18	0,64	–	–

Fonte: Autor (2025)

Diante da significância indicada pela ANOVA, foi aplicado o teste de comparações múltiplas de Tukey para identificar quais pares de pH diferem entre si em termos de espessura. A Tabela 9 resume as principais comparações entre os grupos, apresentando a diferença de médias ( $\Delta$ ), os p-valores ajustados e a indicação da significância estatística para os filmes PE e PEI.

**Tabela 9:** Pós-teste de Tukey

Parâmetro	Comparação	$\Delta$ média (nm)	p-ajustado	Significância
PE	PE pH 4 – PE pH 7	11,53	<0,001	significativo
	PE pH10 – PE pH 4	-10,49	<0,001	significativo
	PE pH10 – PE pH 7	1,04	0,495	não significativo
PEI	PEI pH10 – PEI pH 4	1,96	0,002	significativo
	PEI pH10 – PEI pH 7	3,34	<0,001	significativo
	PEI pH 4 – PEI pH 7	1,39	0,023	significativo

**Fonte:** Autor (2025)

A análise da espessura dos filmes revelou efeito marcante do pH de deposição tanto para os sistemas contendo apenas polieletrólito (PE) quanto para aqueles com camada inicial de PEI (PEI). Para os filmes PE, observou-se que a condição em pH 4 resultou nas maiores espessuras médias ( $\approx 18,5$  nm), enquanto os filmes preparados em pH 7 e pH 10 apresentaram espessuras significativamente menores, da ordem de 7–8 nm. A ANOVA indicou efeito altamente significativo do pH sobre a espessura dos filmes PE ( $F(2,15) = 100,81$ ;  $p < 0,001$ ), e o teste de Tukey mostrou que a espessura em pH 4 difere significativamente tanto de pH 7 quanto de pH 10, ao passo que não há diferença estatística relevante entre pH 7 e pH 10. Esses resultados sugerem que, para o sistema PE, a condição mais ácida favorece uma maior incorporação de material por bicamada, levando à formação de filmes mais espessos.

No caso dos filmes com camada inicial de PEI, também foi verificado efeito significativo do pH sobre a espessura ( $F(2,15) = 26,28$ ;  $p < 0,001$ ). As espessuras médias aumentaram de  $\approx 4,3$  nm em pH 7 para  $\approx 5,7$  nm em pH 4 e atingiram  $\approx 7,6$  nm em pH 10. O teste de Tukey indicou que todos os pares de pH diferem entre si de forma estatisticamente significativa, evidenciando que a combinação entre o PEI e o ajuste de pH modula de maneira sensível o crescimento em espessura. Em particular, a condição PEI pH 10 levou à formação dos filmes mais espessos entre os sistemas com PEI, sugerindo que o pH mais elevado favorece uma adsorção mais pronunciada ou uma reorganização das camadas que resulta em maior espessura por ciclo de deposição.

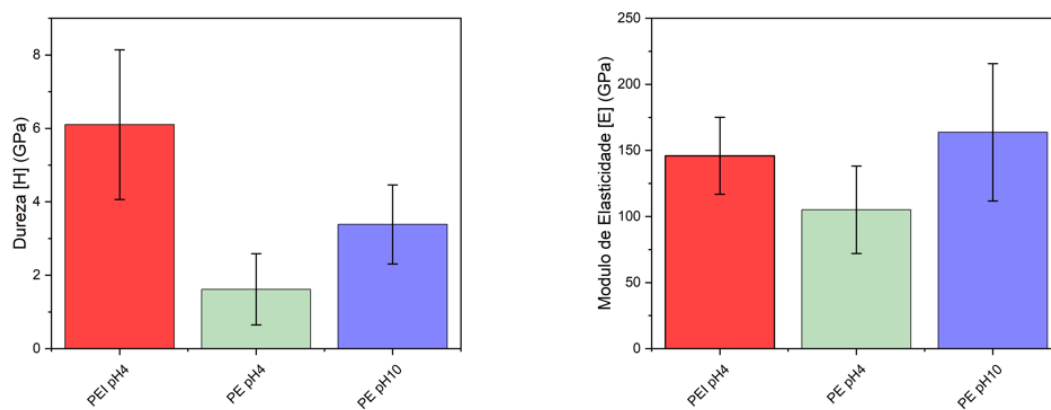
De forma geral, os resultados de espessura indicam que o pH atua como um parâmetro de controle importante na arquitetura dos filmes LbL, influenciando tanto sistemas simples (apenas PE) quanto sistemas com camada de PEI. Enquanto o sistema PE apresenta espessuras máximas em pH mais ácido, os filmes contendo PEI exibem maior espessura em pH mais

alcalino, o que sugere mecanismos distintos de interação e empacotamento das cadeias poliméricas em cada caso. Essa sensibilidade à condição de deposição deve ser considerada no projeto de filmes com espessura e propriedades mecânicas alvo, uma vez que a espessura influencia diretamente a resposta em nanoindentação e o comportamento em ensaios de dano superficial.

## 5.2. Módulo de elasticidade e dureza aparente

A Figura 12 apresenta os valores médios de módulo de elasticidade (E) e dureza (H) para as três amostras avaliadas: filme contendo imidazol (PEI pH 4) e filmes sem imidazol (PE pH 4 e PE pH 10).

**Figura 12:** Resultados de dureza e módulo de elasticidade dos ensaios de nanoindentação



Fonte: Autor (2025)

Observa-se que o filme denominado PEI pH 4 apresenta dureza média significativamente maior que o filme sem imidazol, além de um módulo de elasticidade também elevado. O filme PE pH 4 é o que apresenta menor rigidez e menor dureza, enquanto PE pH 10 exibe módulo aparente ainda mais alto, mas com dureza intermediária.

Essa tendência é coerente com o comportamento esperado de filmes LbL de polieletrólitos uma vez que a presença de imidazol favorece a formação de interações adicionais (ligações de hidrogênio, interações  $\pi$ -catiônicas entre o anel imidazólico e grupos amônio do PDADMAC), aumentando a coesão interlaminar e elevando a resistência à deformação plástica.

A variação do pH de deposição altera o grau de ionização do alginato e do PDADMAC, modificando a organização das cadeias e a densidade de entrelaçamentos eletrostáticos. Em pH mais alto (pH 10), a maior desprotonação dos grupos carboxílicos do alginato tende a gerar uma rede mais rígida e compacta, o que justifica o módulo mais elevado observado para PE pH 10.

Entretanto, é importante enfatizar que a espessura esperada dos filmes (~80 nm), aliada ao fato de os testes terem atingido profundidades relativas superiores ao ideal (< 10% da espessura), implica que os valores obtidos de E representam, na prática, módulos aparentes do sistema filme e substrato de silício. Como o silício na direção [100] apresenta módulo na faixa de 130 GPa (Hopcroft; Nix; Kenny, 2010), é natural que os valores de E medidos se aproximem dessa ordem de grandeza. Dessa forma, o foco da interpretação deve recair sobre as diferenças relativas entre as amostras, e não sobre o valor absoluto de E como propriedade intrínseca do filme isolado.

Na literatura de nanoindentação aplicada a filmes finos sobre substratos rígidos, é bem estabelecido que, quando a profundidade de penetração deixa de ser pequena em relação à espessura do revestimento, os valores extraídos de módulo e dureza passam a refletir, majoritariamente, a resposta mecânica composta pelo filme e substrato, e não a propriedade intrínseca do filme. Estudos clássicos discutem quantitativamente essa “contaminação” do sinal pelo substrato e mostram que a rigidez medida tende a migrar na direção do material de base à medida que a indentação aprofunda (Saha; Nix, 2002). Esse entendimento é coerente com os fundamentos do método de análise instrumentada (Doerner; Nix, 1986; Oliver; Pharr, 1992) e justifica a interpretação de E como módulo aparente ao se trabalhar com filmes da ordem de dezenas de nanômetros sobre Si. Assim, a aproximação dos valores de E à ordem de grandeza do silício cristalino na orientação [100] permanece fisicamente consistente com a literatura (Hopcroft; Nix; Kenny, 2010).

Do ponto de vista comparativo, os resultados de nanoindentação indicam claramente que PEI pH 4 > PE pH 10 > PE pH 4 em termos de desempenho mecânico global (combinação de módulo elevado e alta dureza). Em outras palavras, o imidazol atua como um elemento de reforço estrutural no filme LbL, enquanto o pH ajusta o grau de compactação e organização das camadas.

Quanto às tendências relativas observadas entre as amostras (maior dureza/melhor desempenho global na condição com reforço por interações adicionais e aumento de rigidez com maior ionização), elas são compatíveis com o que a literatura reporta para filmes LbL. A resposta mecânica pode ser modulada por densidade de cargas, grau de complexação eletrostática, densificação ou organização induzida por condições de montagem e introdução de ligações adicionais (reticulação/coordenação/hidrogênio), frequentemente resultando em ganhos substanciais de resistência à deformação (Mermut et al., 2003).

### 5.2.1. Verificação estatística dos resultados

Para avaliar se as diferenças observadas entre as amostras são apenas variações aleatórias ou, de fato, estatisticamente significativas, foi aplicada uma ANOVA de uma via entre os parâmetros das propriedades mecânicas dos filmes verificados.

Para uma compreensão inicial do comportamento mecânico dos filmes produzidos, foram calculadas as estatísticas descritivas dos valores obtidos nos ensaios de nanoindentação (módulo de elasticidade e dureza). A Tabela 13 apresenta as médias, desvios-padrão e número de réplicas para cada condição experimental avaliada (PEI pH 4, PE pH 4 e PE pH 10). Esses valores permitem avaliar a dispersão das medidas e identificar tendências gerais antes da aplicação dos testes inferenciais.

**Tabela 10:** Resultados dos ensaios de nanoindentação com módulo de elasticidade e dureza

Parâmetro	Grupo	Média	Desvio-padrão	n
Módulo de elasticidade (GPa)	PEI pH4	145,93	29,10	7
	PE pH4	105,07	33,06	7
	PE pH10	163,73	51,93	7
Dureza (GPa)	PEI pH4	6,10	2,04	7
	PE pH4	1,62	0,97	7
	PE pH10	3,38	1,08	7

Fonte: Autor (2025)

Com o objetivo de verificar se as diferenças observadas entre os grupos são estatisticamente significativas, aplicou-se uma ANOVA de uma via para cada uma das propriedades mecânicas analisadas. A Tabela 14 apresenta os valores de soma de quadrados (SQ), graus de liberdade (GL), quadrados médios (QM), estatística F e p-valores correspondentes. Esses resultados indicam se o fator “sistema/pH” exerce efeito significativo sobre cada variável estudada.

**Tabela 11:** ANOVA para cada propriedade mecânica

Parâmetro	Fonte	SQ	GL	QM	F	p
<b>Módulo (GPa)</b>	Entre grupos	12 664,54	2	6 332,27	4,1	0,034
	Dentro dos grupos	27 818,63	18	1 545,48	–	–
<b>Dureza (GPa)</b>	Entre grupos	71,48	2	35,74	17,16	<0,001
	Dentro dos grupos	37,49	18	2,08	–	–

Fonte: Autor (2025)

Nos casos em que a ANOVA identificou diferenças estatísticas entre os grupos, procedeu-se ao teste de comparações múltiplas de Tukey, a fim de determinar especificamente quais pares de condições experimentais diferiram entre si. A Tabela 15 apresenta as comparações diretas entre os grupos, com as diferenças de médias ( $\Delta$ ), valores de p e a classificação da significância estatística. Essa abordagem permite identificar de forma detalhada quais variações no pH ou na presença de PEI influenciam cada propriedade mecânica.

**Tabela 12:** Pós-teste de Tukey

Parâmetro	Comparação	Diferença ( $\Delta$ média)	p-valor	Significância
Módulo de elasticidade	PE pH10 – PE pH4	58,66	0,031	significativo
	PEI pH4 – PE pH4	40,86	0,155	não significativo
	PEI pH4 – PE pH10	-17,80	0,679	não significativo
Dureza	PEI pH4 – PE pH4	4,49	<0,001	altamente significativo
	PEI pH4 – PE pH10	2,72	0,0065	significativo
	PE pH10 – PE pH4	1,77	0,083	tendência (p<0,10)

**Fonte:** Autor (2025)

Os valores de módulo de elasticidade apresentaram variações importantes entre os sistemas avaliados. A ANOVA indicou diferença estatisticamente significativa entre os grupos ( $F(2,18) = 4,10$ ;  $p = 0,034$ ), demonstrando que tanto o pH de deposição quanto a presença da camada inicial de PEI afetam de maneira relevante a rigidez dos filmes. O teste de Tukey mostrou que a condição PE pH 10 apresenta módulo significativamente maior em comparação ao sistema PE pH 4 ( $p \approx 0,031$ ), evidenciando que a deposição em pH mais elevado favorece maior coesão interlaminar e densificação estrutural, fenômeno descrito para sistemas de polieletrólitos devido à redução da repulsão eletrostática e reorganização dos complexos polâmero-polímero.

O sistema PEI pH 4 apresentou módulo intermediário entre PE pH 4 e PE pH 10, sem diferença estatística significativa em relação a qualquer um dos dois. Esse comportamento sugere que a camada inicial de PEI altera a conformação e a distribuição de cargas nas primeiras bicamadas, mas o efeito não é suficientemente pronunciado para gerar uma mudança estatística clara dentro das incertezas experimentais. Ainda assim, o aumento numérico ( $\approx 40$  GPa acima de PE pH4) reforça a hipótese de que a introdução de PEI favorece uma rede mais rígida.

Esses resultados apontam que o pH exerce papel determinante na rigidez dos filmes LbL, enquanto a presença de PEI atua como um segundo modulador estrutural, porém de efeito mais sutil em termos estatísticos.

A dureza apresentou diferenças ainda mais marcantes entre os sistemas. A ANOVA revelou efeito altamente significativo do fator sistema/pH ( $F(2,18) = 17,16$ ;  $p < 0,001$ ), demonstrando que a resistência à deformação plástica é fortemente influenciada pelas condições de deposição. O teste de Tukey indicou que o sistema PEI pH4 apresenta dureza significativamente maior que os sistemas PE pH4 ( $p < 0,001$ ) e PE pH10 ( $p \approx 0,0065$ ), confirmando que a incorporação de PEI aumenta substancialmente a resistência mecânica local.

A diferença entre PE pH10 e PE pH4 apresentou apenas tendência de significância ( $p \approx 0,083$ ), o que sugere que a elevação do pH também aumenta a dureza, porém de forma mais moderada. Esse resultado é coerente com o comportamento do módulo, reforçando que o pH afeta a densificação e o empacotamento das camadas, enquanto o PEI parece promover uma estrutura mais rígida, possivelmente devido ao maior conteúdo de cargas fixas, densidade eletrostática e reorganização molecular na interface inicial.

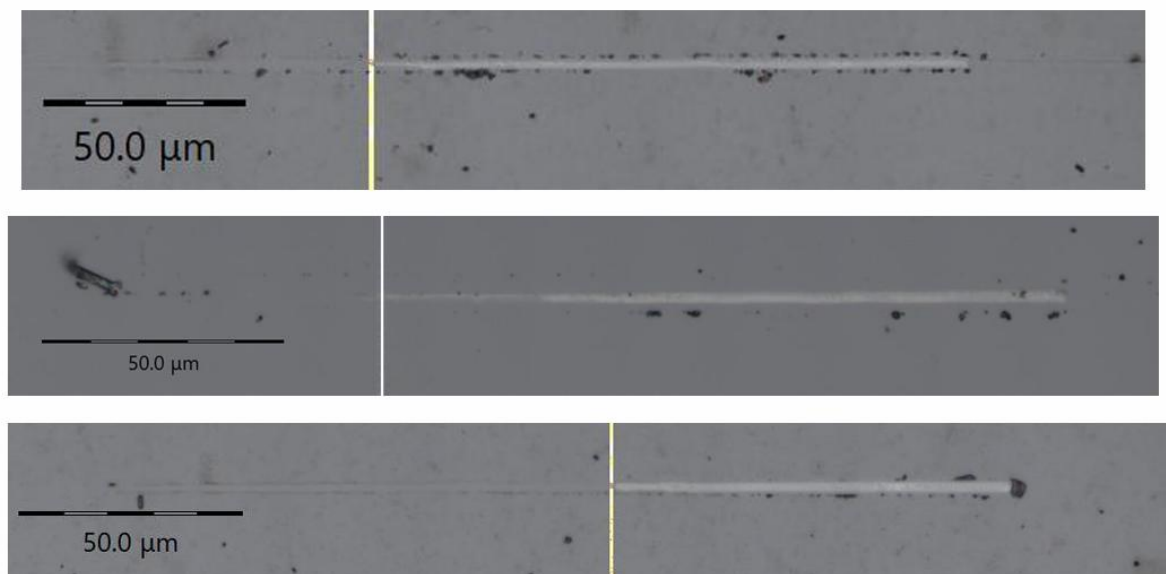
Assim, a dureza se mostrou mais sensível às alterações estruturais promovidas pelo PEI do que o módulo, indicando possíveis mudanças na plasticidade local e no modo de deformação dos filmes, contudo, é importante ressaltar que os valores obtidos por nanoindentação podem incluir contribuição significativa do substrato, uma vez que a resposta medida representa o sistema filme e substrato quando a profundidade de penetração não é suficientemente pequena em relação à espessura do revestimento. Nesse sentido, os resultados de espessura determinados por AFM indicaram filmes mais finos do que a faixa de profundidade esperada na nanoindentação, o que implica que a zona deformada sob a ponta ultrapassa a camada polimérica e passa a ser parcialmente sustentada pelo substrato. Assim, é esperado que exista influência do substrato nos valores numéricos de E e H, podendo elevar ou atenuar os parâmetros aparentes e, ao mesmo tempo, reduzir o contraste entre condições experimentais. Portanto, embora a tendência observada indique a dureza como um parâmetro mais discriminante para comparar as amostras do tipo PEI, a interpretação quantitativa deve considerar que os valores reportados refletem propriedades aparentes, condicionadas pela espessura do filme e pela inevitável participação mecânica do substrato, conforme previamente discutido.

### **5.3. Ensaio de risco**

As imagens obtidas com microscopia representadas na Figura 13 demonstra o perfil linear obtido pelo ensaio de risco. A imagem evidencia o incremento progressivo da carga aplicada à medida que a ponteira se desloca da esquerda para a direita, até o ponto em que ocorre o início da remoção visível do filme da superfície do substrato. Esse ponto crítico,

característico do início da delaminação, pode ser identificado pela linha vertical destacada em cada uma das medidas mostradas na Figura 13.

**Figura 13:** Microscopia do ensaio de risco realizado em amostras em pH 4 sem inibidor



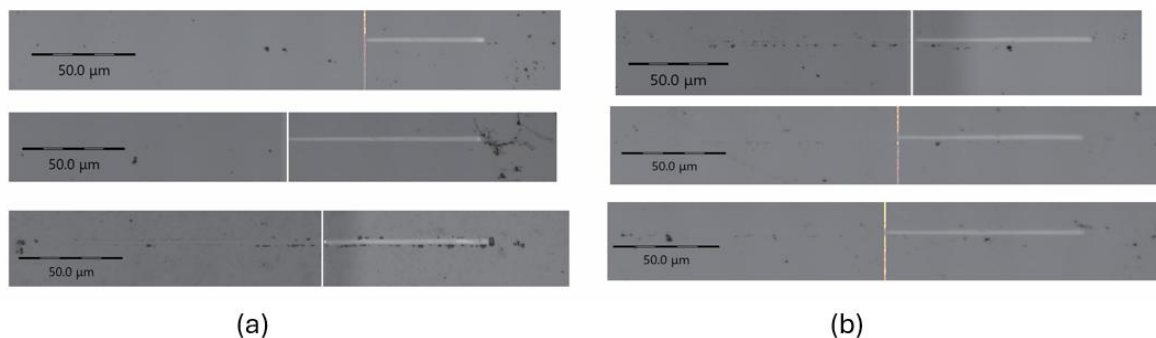
**Fonte:** Autor (2025)

Outro aspecto relevante diz respeito ao risco característico observado ao longo do percurso da ponteira. A presença contínua do material arrancado confirma a existência de um filme efetivamente depositado sobre o substrato, validando assim que os resultados de nanoindentação obtidos anteriormente representam a resposta mecânica conjunta filme e substrato. A visualização direta da remoção parcial do filme por microscopia fortalece a interpretação de que a profundidade de indentação alcançada nos ensaios é compatível com o regime misto dominado pelo substrato.

Do ponto de vista metodológico, o ensaio de risco com carga progressiva é uma das abordagens mais empregadas para comparar aderência prática e modos de falha de revestimentos, justamente porque permite identificar um carregamento crítico associado ao primeiro evento de dano “reconhecível” (trinca, lascamento, destacamento, flambagem/buckling ou delaminação), usualmente confirmado por microscopia do trilho (Bull; Berasetegui, 2006). Entretanto, a literatura também enfatiza que o valor de  $L_c$  é inerentemente sensível a fatores intrínsecos e extrínsecos (geometria/raio do penetrador, taxa de carregamento, velocidade de risco, atrito, rugosidade, espessura do filme e propriedades do substrato), de modo que a interpretação mais robusta é comparativa dentro do mesmo protocolo experimental (Steinmann; Tardy; Hintermann, 1987).

A Figura 14 apresentam também as 3 amostragens realizadas em pH 4 com inibidor e em pH 10, sendo essas, as mesmas amostras selecionadas para todo o estudo de nanoindentação e ensaio de risco.

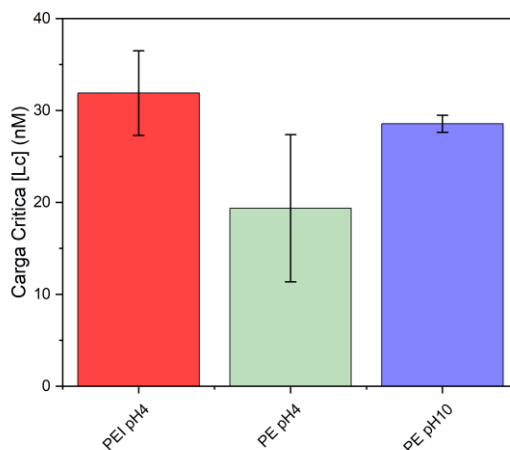
**Figura 14:** Microscopia dos ensaios de risco realizados nas amostras (a) pH4 com imidazol e (b) pH 10 sem imidazol



**Fonte:** Autor (2025)

A Figura 15 sintetiza os valores médios de carga crítica de delaminação ( $L_c$ ) obtidos para cada amostra avaliada.

**Figura 15:** Resultados médio de  $L_c$  obtido a partir de cada uma das amostras



**Fonte:** Autor (2025)

Os resultados indicam que o filme PEI pH 4 apresenta a maior carga crítica de delaminação, evidenciando aderência superior ao substrato e maior resistência à falha coesiva/adesiva sob carregamento progressivo. O filme PE pH 4 é o menos resistente, com delaminação ocorrendo em cargas significativamente menores, enquanto PE pH 10 mostra comportamento intermediário, mas mais próximo de PEI pH 4 do que de PE pH 4.

Essa tendência é consistente com os resultados de dureza e módulo: filmes mais rígidos e densamente entrelaçados tendem a exibir melhor aderência, uma vez que a transferência de tensões é mais eficiente e a interface filme/substrato sofre menos concentração localizada de deformação. No caso do sistema com imidazol, a maior Lc reforça a hipótese de que a molécula ativa contribui não só para a rigidez, mas também para a estabilidade interfacial.

Em termos de correlação com propriedades mecânicas, revisões de teste de risco destacam que maiores valores de Lc frequentemente aparecem em sistemas onde há maior resistência coesiva do revestimento e onde ocorre melhor transferência/redistribuição de tensões ao longo do contato deslizante, reduzindo concentrações locais que iniciam a falha interfacial, pois o modo de falha pode migrar entre coesivo e adesivo conforme o estado de tensões e o atrito (Beake; Harris; Liskiewicz, 2013). Nessa linha, resultados em revestimentos poliméricos mostram que redes mais densas tendem a apresentar maior resistência ao risco e atraso no início do dano, o que sustenta a interpretação de que a condição PEI pH 4 (com interações adicionais associadas ao imidazol) eleva a estabilidade mecânica do filme e desloca o início da delaminação para cargas mais altas em comparação aos filmes sem a molécula ativa (Bull; Berasetegui, 2006).

### 5.3.1. Verificação estatística dos resultados

Para avaliar se as diferenças observadas entre as amostras são apenas variações aleatórias ou, de fato, estatisticamente significativas, foi aplicada uma ANOVA de uma via entre os parâmetros das propriedades mecânicas dos filmes verificados.

Para uma compreensão inicial do comportamento mecânico dos filmes produzidos, foram calculadas as estatísticas descritivas dos valores obtidos nos ensaios de nanoindentação (módulo de elasticidade e dureza) e risco. A Tabela 13 apresenta as médias, desvios-padrão e número de réplicas para cada condição experimental avaliada (PEI pH 4, PE pH 4 e PE pH 10). Esses valores permitem avaliar a dispersão das medidas e identificar tendências gerais antes da aplicação dos testes inferenciais.

**Tabela 13:** Resultados dos ensaios de risco

<b>Parâmetro</b>	<b>Grupo</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio-padrão</b>	<b>n</b>
Risco	PEI pH4	31,9	4,6	3
	PE pH4	19,37	8,01	3
	PE pH10	28,56	0,93	3

**Fonte:** Autor (2025)

Com o objetivo de verificar se as diferenças observadas entre os grupos são estatisticamente significativas, aplicou-se uma ANOVA de uma via para cada uma das propriedades mecânicas analisadas. A Tabela 14 apresenta os valores de soma de quadrados (SQ), graus de liberdade (GL), quadrados médios (QM), estatística F e p-valores correspondentes. Esses resultados indicam se o fator “sistema/pH” exerce efeito significativo sobre cada variável estudada.

**Tabela 14:** ANOVA para cada propriedade mecânica

Parâmetro	Fonte	SQ	GL	QM	F	p
Scratch	Entre grupos	252,61	2	126,31	4,4	0,067
	Dentro dos grupos	172,43	6	28,74	–	–

Fonte: Autor (2025)

Nos casos em que a ANOVA identificou diferenças estatísticas entre os grupos, procedeu-se ao teste de comparações múltiplas de Tukey, a fim de determinar especificamente quais pares de condições experimentais diferiram entre si. A Tabela 15 apresenta as comparações diretas entre os grupos, com as diferenças de médias ( $\Delta$ ), valores de p e a classificação da significância estatística. Essa abordagem permite identificar de forma detalhada quais variações no pH ou na presença de PEI influenciam cada propriedade mecânica.

**Tabela 15:** Pós-teste de Tukey

Parâmetro	Comparação	Diferença ( $\Delta$ média)	p-valor	Significância
Risco	–	–	–	Sem diferenças significativas (p=0,067)

Fonte: Autor (2025)

Os parâmetros obtidos nos ensaios de risco não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre os grupos ( $F(2,6) = 4,40$ ;  $p \approx 0,067$ ), muito embora as médias indiquem variações consistentes entre as condições. O sistema PE pH4 apresentou os menores valores médios ( $\approx 19,4$ ), enquanto PEI pH4 e PE pH10 exibiram respostas superiores ( $\approx 31,9$  e  $\approx 28,6$ , respectivamente). Ainda que o p-valor tenha mostrado tendência de significância, o número reduzido de réplicas ( $n=3$ ) limita o poder estatístico dos testes.

Apesar de não haver significância formal, o comportamento observado sugere que filmes depositados em pH mais elevado e filmes contendo PEI tendem a apresentar maior

resistência ao dano por risco. Esse resultado é coerente com as tendências observadas para módulo e dureza, uma vez que estruturas mais densas e rígidas tendem a resistir melhor à penetração lateral e ao arrancamento causado pelo risco. Assim, o teste de risco reforça qualitativamente os achados de nanoindentação, embora sem significância estatística devido ao menor número de réplicas.

### **5.3.2. Integração dos resultados mecânicos**

De maneira geral, tanto os ensaios de nanoindentação quanto os de risco apontam para o mesmo cenário onde a incorporação de imidazol no filme (PEI pH 4) resulta em melhor desempenho mecânico global, com maior dureza e maior carga crítica de delaminação.

A convergência entre nanoindentação (H e E) e ensaio de risco (Lc) é utilizada buscando sustentar conclusões sobre integridade mecânica de revestimentos finos. Analogamente, a dureza e o módulo extraídos por indentação seguem procedimentos consagrados para quantificar resistência à deformação e resposta elástica local (Doerner; Nix, 1986; Oliver; Pharr, 1992). O ensaio de risco em carga progressiva fornece um parâmetro prático (Lc) associado ao início de falhas adesivas/coesas sob um estado de tensões mais complexo e sensível ao atrito (Bull; Berasetegui, 2006). Importante salientar que o valor de Lc é semi-quantitativo e dependente de condições de ensaio, mas é altamente útil para qualificar revestimentos quando o protocolo é mantido constante, justamente porque responde simultaneamente à coesão do filme e à estabilidade da interface (Bull; Berasetegui, 2006). Assim, o fato de ambos os ensaios apontarem para o mesmo ordenamento fortalece a interpretação de que as diferenças entre amostras não são artefatos de um único método.

O filme PE pH 4, preparado em pH ácido e sem imidazol, apresenta estrutura menos rígida e menos aderente, sugerindo menor densidade de interações eletrostáticas e possível maior heterogeneidade interna.

O filme PE pH 10, embora não contenha imidazol, apresenta módulo aparente elevado e boa aderência, indicando que o pH também é um parâmetro chave para modular a rigidez e a resistência do sistema PDADMAC/AlgNa.

Do ponto de vista físico-químico, a literatura de filmes LbL também sustenta a sua conclusão de que pH e interações adicionais são “alavancas” eficazes para engenharia mecânica. Em PEM, alterações do pH de montagem podem modificar o estado de ionização, o regime de crescimento, a homogeneidade e o empacotamento das cadeias, repercutindo diretamente na resposta mecânica medida por indentação (Thompson et al., 2005). Especificamente para o par PDADMAC/AlgNa, há evidência direta de sensibilidade ao pH na formação/crescimento e na

morfologia das camadas em substrato de silício, incluindo diferenças de organização e homogeneidade entre soluções ácidas e básicas (Dos Santos De Macedo et al., 2020). Além disso, estudos de nanoindentação mostram que a resposta mecânica aumenta quando há maior organização interna do filme, o que é coerente com o ganho simultâneo observado em H e em Lc na amostra com imidazol (Mermut et al., 2003)

Em função da limitação imposta pela pequena espessura do filme e pela contribuição do substrato, os valores absolutos de módulo devem ser vistos como indicadores comparativos, e não como propriedades finais de projeto. Ainda assim, a concordância entre nanoindentação e risco reforça a conclusão de que a estratégia de inserção de imidazol e o controle de pH de deposição são eficazes para engenharia das propriedades mecânicas de filmes LbL de PDADMAC/AlgNa.

Justamente por se tratar de um sistema em que filmes ultrafinos exibem respostas mecânicas influenciadas tanto pela microestrutura quanto pelo substrato, tornou-se necessário complementar a interpretação experimental com uma abordagem capaz de entender as interações do sistema. Por isso, este trabalho empregou métodos baseados em DFT para investigar, em nível molecular, como PDADMAC, AlgNa e IMI se organizam e interagem entre si. Assim, o capítulo seguinte apresenta a modelagem computacional como uma ferramenta para interpretação dos resultados, permitindo entender melhor a interação do sistema estudado.

#### **5.4. Métodos computacionais aplicados**

As simulações computacionais foram realizadas utilizando o software Gaussian 09W Revision B.01, com o objetivo de investigar as interações intermoleculares entre os componentes do sistema LbL — PDADMAC, alginato de sódio e imidazol — e compreender de forma mais aprofundada como esses elementos contribuem para a estabilidade, organização e propriedades mecânicas dos filmes obtidos. As geometrias das moléculas foram otimizadas utilizando o método de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de bases LANL2DZ, selecionado por sua boa relação entre custo computacional e precisão para sistemas que envolvem espécies de polieletrólitos e moléculas heterocíclicas.

##### **5.4.1. Modelagem Molecular**

Todos os cálculos foram realizados com o método do funcional de densidade (TFD) através do funcional B3LYP aliado à base LANL2DZ. A otimização foi realizada acompanhada dos cálculos de frequências vibracionais, com a finalidade de verificar se as estruturas possuem

todas as frequências reais positivas (mínimo local) ou se apresentam alguma frequência negativa (imaginária) que dessa forma pode indicar um possível estado de transição.

A estratégia adotada foi a abordagem padrão em química computacional para confirmar a natureza do ponto estacionário: mínimos locais apresentam todas as frequências reais, enquanto estados de transição exibem ao menos uma frequência imaginária. Essa prática é amplamente discutida em revisões metodológicas de otimização e caracterização de estruturas (Schlegel, 2011) e também em contribuições que descrevem formalmente o papel do Hessiano e das frequências como assinatura de mínimos na superfície de energia potencial (Zen; Zhelyazov; Guidoni, 2012). Quanto ao nível de teoria, o funcional híbrido B3LYP permanece um dos referenciais mais utilizados para obter geometrias e distribuições eletrônicas com bom compromisso entre custo e confiabilidade (Becke, 1993; Lee; Yang; Parr, 1988). A utilização da base LANL2DZ também é recorrente em estudos DFT por seu perfil de custo-benefício, havendo inclusive trabalhos dedicados à sua reconstrução/avaliação no contexto de DFT, reforçando sua presença como escolha “prática” em protocolos computacionais (Chiodo; Russo; Sicilia, 2006)

Inicialmente, cada molécula foi otimizada individualmente. Para o PDADMAC, os cálculos de otimização foram conduzidos a partir de uma estrutura de referência amplamente reportada na literatura. Como o polímero na forma comercial é frequentemente descrito em associação a íons cloreto, adotou-se a consideração da carga correspondente (estado catiônico), porém sem incluir explicitamente o contraíon nas simulações. Essa escolha metodológica deveu-se ao fato de que os cálculos foram realizados no estado gasoso, condição na qual a inclusão do  $\text{Cl}^-$  poderia dificultar a interpretação inicial do comportamento eletrônico intrínseco do polímero. Assim, a estratégia permitiu isolar os efeitos estruturais e de distribuição eletrônica do monômero carregado, fornecendo um ponto de partida mais adequado para a compreensão do sistema. A partir dessa abordagem, obteve-se a otimização das estruturas de cada polieletrólito considerando um único mero representativo.

No caso específico do alginato, optou-se por realizar os cálculos utilizando a forma protonada do grupo carboxilato, substituindo o íon sódio ( $\text{Na}^+$ ) por um átomo de hidrogênio, isto é, modelando o alginato na forma de ácido. Essa escolha representa um cenário em que o grupo carboxílico se encontra predominantemente protonado, compatível com condições em que o meio está abaixo do  $\text{pK}_a$  do ácido urônico, o que, do ponto de vista do sistema LbL investigado, se aproxima de um regime de deposição mais ácido, compatível com o estudo em  $\text{pH}4$  (Król et al., 2016). Metodologicamente, essa decisão também foi adotada para evitar a presença de um cátion metálico isolado no modelo em fase gasosa, o que poderia introduzir

artefatos computacionais associados à forte polarização e à ausência de um ambiente dielétrico adequado para estabilização do  $\text{Na}^+$ . Em ânions, o elétron extra tende a ocupar orbitais de caráter difuso, o que exige o uso de funções de base com componentes difusas para representar adequadamente a densidade eletrônica, aumentando o custo computacional (Jensen, 2010). Além disso, a protonação do grupo carboxílico permite representar uma forma estruturalmente estável do monômero em condições de cálculo e facilita a comparação direta entre os fragmentos estudados, já que todos são tratados como espécies neutras. Essa abordagem é amplamente utilizada em simulações de unidades monoméricas de polissacarídeos e resulta em geometrias e energias mais consistentes para análises relativas de interação entre PDADMAC, AlgNa e IMI. Para fins de padronização ao longo desta discussão, o alginato protonado foi referido pela sigla AlgH.

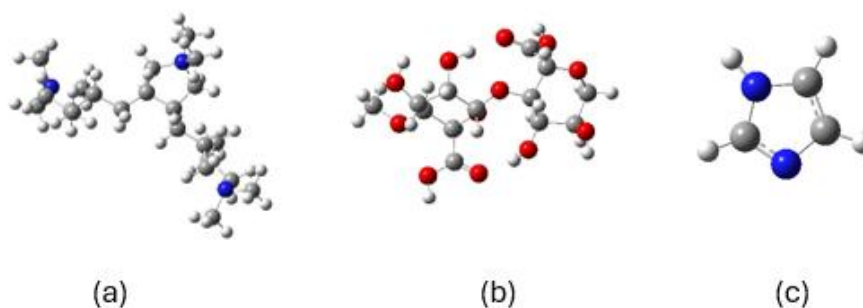
Posteriormente, visando equilibrar o custo computacional e a precisão dos resultados, estabeleceu-se que o PDADMAC seria representado, nas simulações dos complexos, por um oligômero contendo três meros. Essa escolha permitiu capturar de forma mais realista a distribuição eletrônica e o comportamento conformacional local do polímero, sem comprometer o tempo de processamento. De maneira análoga, o mesmo procedimento foi aplicado ao alginato de sódio, para o qual se definiu a utilização de um modelo contendo dois meros, adequado para representar suas interações características em sistemas LbL.

Em sistemas poliméricos e polieletrólitos, é comum empregar oligômeros representativos para capturar tendências conformacionais e padrões de interação local, evitando o custo inviável de tratar longas cadeias com métodos quânticos, uma filosofia alinhada a discussões modernas sobre seleção de modelos e escalas em simulações de polímeros (Gartner; Jayaraman, 2019). No caso de polieletrólitos catiônicos como o PDADMAC, a literatura mostra que contraíons e sal podem estabilizar conformações localmente colapsadas por interações cooperativas, evidenciando que incluir um único  $\text{Cl}^-$  “isolado” em fase gasosa tende a induzir pareamentos iônicos artificiais e enviesar a interpretação eletrônica (Kříž; Dybal; Kurková, 2002). De modo análogo, para alginatos, estudos computacionais comparando alginato e alginato de sódio mostram que a presença explícita de  $\text{Na}^+$  pode gerar interações metal–não-metal do tipo  $\text{Na}^+\cdots\text{O}$  e fortes efeitos de polarização, reforçando a coerência de empregar a forma protonada (AlgH) quando se busca um modelo mais estável e comparável em cálculos sem um ambiente dielétrico explícito (Anugrah et al., 2022). Assim, a combinação com AlgH sustenta-se como uma aproximação metodológica consistente para análises relativas de interação e reatividade eletrônica no contexto do seu sistema LbL.

### 5.4.2. Análise dos parâmetros geométricos

A Figura 16 apresentam as estruturas otimizadas do PDADMAC, do alginato de sódio e do imidazol obtidas após os cálculos de minimização de energia. Os modelos resultantes refletem as conformações de menor energia no estado gasoso, permitindo visualizar a distribuição espacial dos grupos funcionais responsáveis pelas principais interações intermoleculares do sistema. A otimização confirma a geometria catiônica do PDADMAC, a disposição dos grupos carboxilato no alginato e o caráter heterocíclico aromático do imidazol, fornecendo uma base estrutural robusta para a análise das interações presentes nos complexos simulados.

**Figura 16:** Estruturas otimizadas de (a) PDADMAC, (b) alginato protonado e (c) imidazol

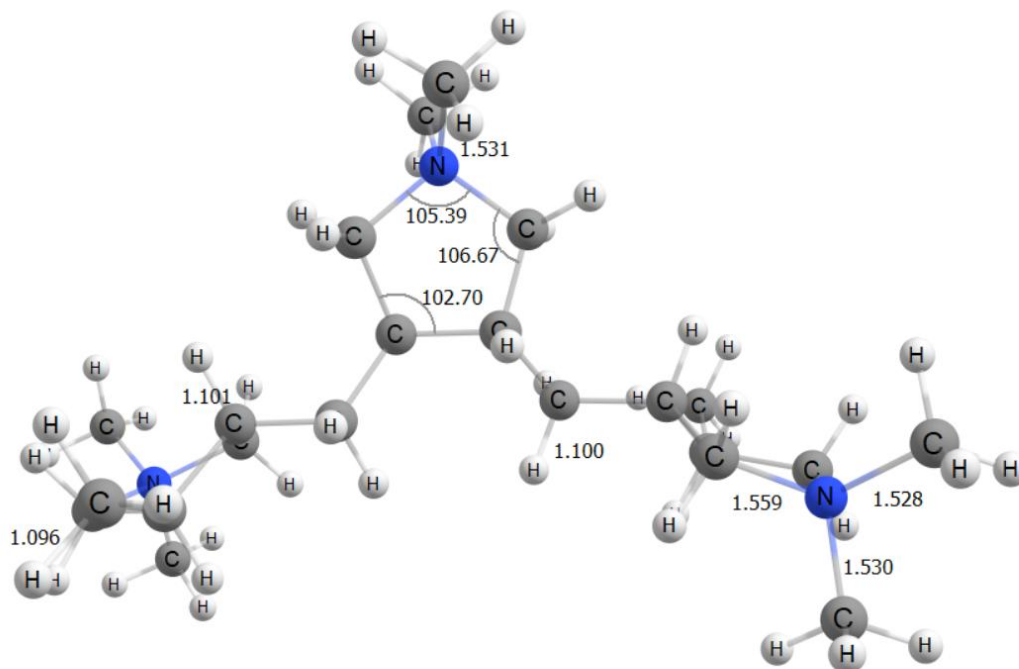


Fonte: Autor (2025)

#### 5.4.2.1. Análise geométrica do PDADMAC

A Figura 17 apresenta algumas distancias e ângulos mais importantes para três meros do PDADMAC. A estrutura otimizada do PDADMAC apresentou comprimentos de ligação e ângulos internos compatíveis com parâmetros médios de compostos orgânicos em estado sólido. As ligações C–C do esqueleto saturado ficaram na faixa de aproximadamente 1,54–1,57 Å, em acordo com as estatísticas cristalográficas compiladas por (Allen et al., 1987), que reportam valores típicos em torno de 1,53–1,54 Å para ligações C(sp<sup>3</sup>)–C(sp<sup>3</sup>) em compostos orgânicos. (Allen et al., 1987).

**Figura 17:** Distância e ângulos do PDADMAC



**Fonte:** Autor (2025)

De modo semelhante, as ligações C–H calculadas ( $\sim 1,09\text{--}1,10$  Å) estão dentro da faixa de comprimentos médios reportados para C–H em centros  $sp^3$  na mesma compilação cristalográfica de Allen e colaboradores, o que reforça a consistência do modelo geométrico adotado (Allen et al., 1987).

Os centros amônio quaternário ( $N^+$ ) do PDADMAC apresentaram comprimentos C–N na faixa de  $1,53\text{--}1,56$  Å. Esses valores se situam na mesma ordem de grandeza das ligações C–N em sais orgânicos contendo nitrogênio tetra-coordenado, para os quais Allen et al. (1987) também reportam comprimentos médios próximos desse intervalo.

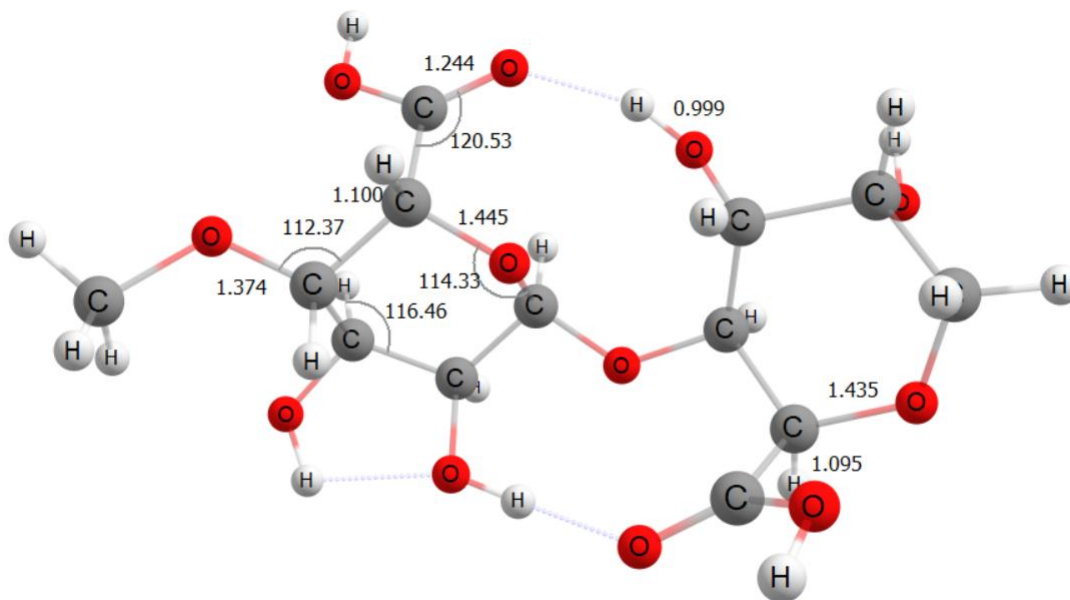
Os ângulos C–N–C, variando aproximadamente entre  $105\text{--}111^\circ$ , são compatíveis com uma geometria quase tetraédrica em torno do nitrogênio, com distorções esperadas devido à congestão estérica e ao caráter poli-catiônico do PDADMAC. Em conjunto, esses resultados indicam que a geometria otimizada do polímero é quimicamente plausível e fornece uma base confiável para as análises de energia de interação e distribuição eletrônica.

#### 5.4.2.2. Análise da geometria do Alginato

A Figura 18 apresenta algumas distancias e ângulos mais importantes para a molécula com dois meros. A unidade modelada de AlgH apresentou comprimentos de ligação C–C na faixa de  $1,54\text{--}1,56$  Å, valores compatíveis com aqueles observados experimentalmente para

monossacarídeos relacionados, como o ácido D-gluconico monoidratado, cuja estrutura cristalina mostra comprimentos C–C típicos entre 1,52–1,56 Å em anéis piranosídicos e cadeias laterais. (Lis, 1983).

**Figura 18:** Distâncias e ângulos do alginato



Fonte: Autor (2025)

As ligações C–O calculadas (aprox. 1,39–1,49 Å) também se alinham às distâncias observadas em sistemas cristalinos contendo grupos hidroxila e oxigênios endocíclicos em carboidratos, reforçando a adequação do modelo estrutural (Lis, 1983).

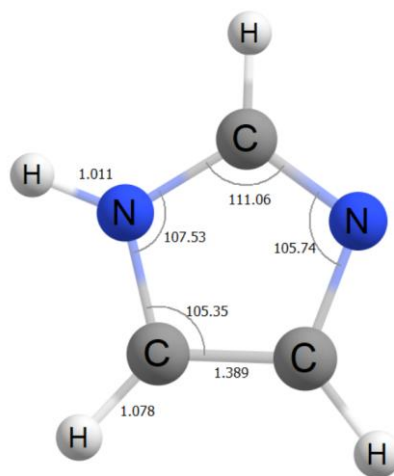
Em particular, o grupo carboxilato do AlgH apresentou comprimento de ligação C=O em torno de 1,37 Å, consistente com dados de cristalografia para sais de D-glucuronato, como o sal de brometo de cálcio de ácido D-glucurônico, cuja estrutura foi determinada por DeLucas et al. (1975).

Nesse trabalho, a análise cristalográfica mostra comprimentos típicos de C–O e C=O em anéis de ácidos urônicos e seus sais em intervalos muito próximos aos obtidos na presente simulação, o que sustenta a interpretação de que o modelo de AlgH representa adequadamente a unidade aniônica responsável pela interação com PDADMAC e IMI nos sistemas LbL. A faixa de ângulos internos (em torno de 102–117° para C–C–C e C–C–O) também é compatível com a conformação “chair” de anéis piranosídicos observada em cristais de carboidratos (Lis, 1983).

### 5.4.2.3. Análise da geometria do Imidazol

A Figura 19 apresenta algumas distâncias e ângulos mais importantes para a molécula. Para o IMI (imidazol), a geometria otimizada reproduziu com alta fidelidade os parâmetros estruturais conhecidos experimentalmente. Os comprimentos de ligação C–N e C–C situaram-se entre 1,33–1,40 Å, em excelente concordância com a estrutura cristalina do imidazol determinada por Martinez-Carrera (1966), que relata comprimentos de C–N e C–C na mesma faixa de 1,33–1,39 Å e confirma a planaridade do anel heteroarômático (Martinez-Carrera, 1966).

**Figura 19:** Distâncias e ângulos do imidazol



**Fonte:** Autor (2025)

Os ângulos internos calculados, da ordem de 105–111°, refletem a geometria característica de anéis aromáticos de cinco membros, nos quais a tensão angular resulta em leve compressão em relação aos 120° ideais de sistemas  $sp^2$  plenamente trigonal plana. Esses valores também são compatíveis com os dados apresentados no estudo cristalográfico original (Martinez-Carrera, 1966).

Dessa forma, a estrutura otimizada do IMI pode ser considerada uma boa representação da molécula real, servindo como base confiável para as análises de orbitais de fronteira (*HOMO* e *LUMO*), potencial eletrostático molecular e interação discutidas ao longo deste trabalho.

### 5.4.3. Análise das energias absolutas para o PDADMAC

A Tabela 16 apresenta as energias absolutas, as entalpias e as energias livres para o PDADMAC contendo um mero, dois meros e 3 meros.

**Tabela 16:** Energias absolutas para o PDADMAC (*hartree*)

Meros	Energia	Entalpia	Energia Livre
1	-369,895	-369,894	-369,94
2	-699,246	-699,245	-699,314
3	-1028,54	-1028,54	-1028,63

**Fonte:** Autor (2025)

Analisando a Tabela 16 para os oligômeros de PDADMAC contendo 1, 2 e 3 unidades monoméricas, revela-se um comportamento sistemático das propriedades termodinâmicas calculadas. As energias eletrônicas, entalpias e energias livres tornam-se progressivamente mais negativas à medida que o número de meros aumenta, refletindo a maior estabilidade relativa das cadeias mais longas.

Essa tendência é esperada, pois cada adição de uma unidade monomérica aumenta o número total de elétrons e interações intramoleculares, contribuindo para uma energia total mais baixa.

Um fator importante a ser observado é que a adição de cada mero contribui de maneira linear para a estabilidade eletrônica. Quando passamos de um para dois meros, a diferença de energia é aproximadamente -329,35 h, e a de dois para três meros, essa diferença é de aproximadamente -329,29 h. A entalpia segue a mesma tendência da energia eletrônica.

Os valores de energia livre também diminuem com o aumento do tamanho da cadeia. A energia livre mais negativa para oligômeros maiores indica que eles são termodinamicamente mais estáveis, especialmente em condições próximas às de equilíbrio.

Do ponto de vista metodológico, esse comportamento quase linear do termo incremental é justamente o tipo de tendência esperada quando se utiliza a aproximação por oligômeros: ao aumentar o comprimento da cadeia mantendo o nível de teoria, a energia total tende a se tornar mais negativa de modo aproximadamente aditivo, enquanto propriedades “locais” estabilizam, permitindo usar poucos meros como representação realista do ambiente eletrônico/conformacional imediato do polímero (Sun; Autschbach, 2014). Essa lógica é amplamente aplicada na modelagem de sistemas poliméricos por DFT, onde séries de oligômeros são avaliadas para observar convergência de propriedades e consistência de tendências com o tamanho do fragmento (por exemplo, em estudos que correlacionam geometria e propriedades eletrônicas ao longo do aumento do comprimento de cadeia) (Garzón et al., 2010; Sun; Autschbach, 2014).

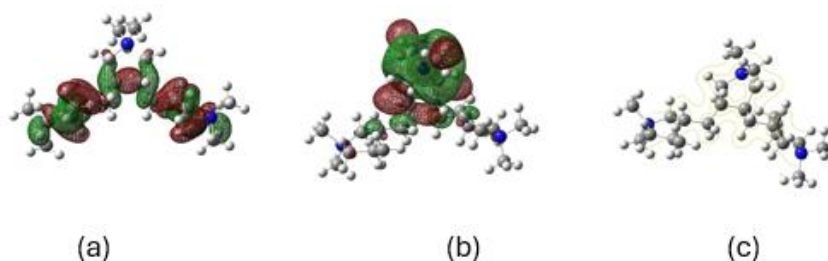
#### 5.4.4. Análise *HOMO*, *LUMO* E MEP

A análise dos orbitais de fronteira (*HOMO* e *LUMO*), aliada ao potencial eletrostático molecular (MEP), é uma ferramenta fundamental para compreender a reatividade, o papel eletrônico de cada espécie e a natureza das interações entre os componentes dos sistemas LbL. Enquanto o *HOMO* indica as regiões da molécula que atuam como doadoras de densidade eletrônica, refletindo caráter nucleofílico ou básico, o *LUMO* aponta as regiões que podem receber densidade eletrônica, associadas ao comportamento eletrofílico ou ácido de Lewis. A distribuição espacial desses orbitais, combinada com o mapeamento do MEP, permite identificar sítios ativos de interação e racionalizar porque determinadas espécies apresentam maior afinidade entre si.

Do ponto de vista teórico, a interpretação de reatividade via orbitais de fronteira é consistente com a teoria de orbitais de fronteira (FMO) e com a formulação de DFT conceitual, que correlacionam regiões/energias de *HOMO* e *LUMO* com sítios preferenciais de doação/aceitação eletrônica e com tendências gerais de reatividade (Parr; Yang, 1984).

A seguir, a Figura 20 apresenta a análise individual dos orbitais de fronteira e do mapa de potencial eletrostático molecular do PDADMAC

**Figura 20:** Diagrama de contorno (a) *HOMO*, (b) *LUMO* e (c) mapa eletrostático para o PDADMAC calculada com B3LYP/LANL2DZ.



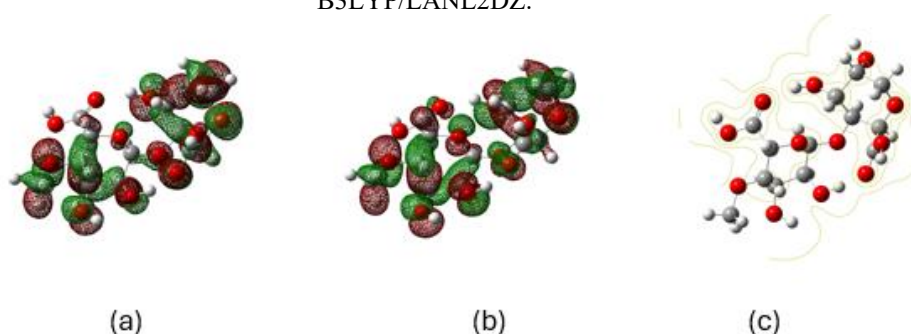
Fonte: Autor (2025)

Os resultados obtidos para o PDADMAC mostram que o *HOMO* está distribuído majoritariamente ao longo da cadeia carbonada, com contribuição significativa das ligações C–C e C–H, e baixa participação direta dos centros amônio quaternário ( $N^+$ ). Isso reforça o fato de que o PDADMAC, por ser um polieletrólito catiônico forte, não atua como doador de elétrons na formação de interações específicas; ao contrário, sua reatividade é dominada exclusivamente pelo caráter eletrostático positivo dos grupos  $N^+$ , não pelo comportamento orbital.

O *LUMO* do PDADMAC apresenta maior densidade na vizinhança dos carbonos adjacentes aos centros amônio, refletindo regiões ligeiramente mais acessíveis para aceitação de densidade eletrônica em interações de curto alcance. No entanto, como PDADMAC já se encontra altamente polarizado e carregado positivamente, tais regiões funcionam mais como descritores eletrônicos da polarização do sistema do que como sítios reais de captura de elétrons.

A seguir, a Figura 21 apresenta a análise individual dos orbitais de fronteira e do mapa de potencial eletrostático molecular do alginato de sódio

**Figura 21:** Diagrama de contorno (a) HOMO, (b) LUMO e (c) mapa eletrostático para o AlgH calculada com B3LYP/LANL2DZ.



Fonte: Autor (2025)

Para o AlgH, o cálculo dos orbitais de fronteira revela que o HOMO está altamente localizado nos grupos oxigenados da estrutura, principalmente nas hidroxilas e nos átomos de oxigênio que participam das ligações C–O do anel. Isso indica que o AlgH possui caráter doador de elétrons sobretudo em seus grupos funcionais oxigenados, coerente com seu comportamento de base de Lewis moderada e com a facilidade em participar de ligações de hidrogênio.

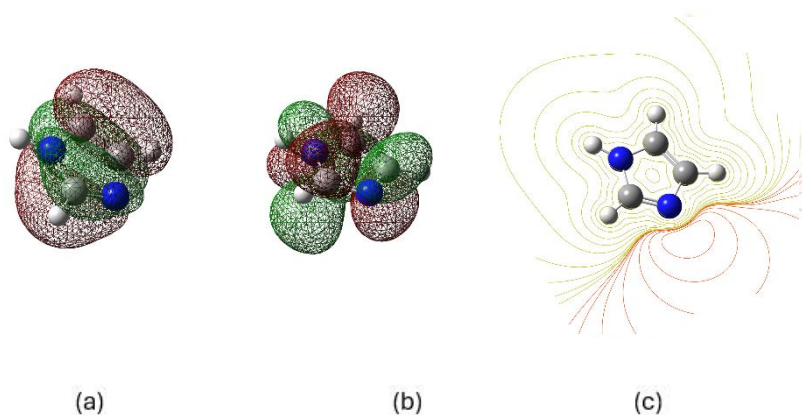
O LUMO do Alg, por outro lado, está concentrado nos grupos carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ). Essa localização é importante porque identifica o carboxilato como o sítio preferencial para aceitação de densidade eletrônica ou reorganização eletrônica durante interações com espécies catiônicas ou ácidas de Lewis. Em sistemas polieletrólitos, isso justifica a elevada afinidade entre AlgH e PDADMAC, ilustrando a complementaridade de cargas e a conformidade entre os orbitais de fronteira e as forças eletrostáticas.

O MEP reforça esse cenário: observam-se regiões fortemente negativas nos oxigênios dos grupos carboxilato, seguidas por regiões moderadamente negativas nas hidroxilas. A concordância entre *HOMO*, *LUMO* e MEP mostra que o AlgH é eletronicamente assimétrico, e possui sítios distintos para doação (*HOMO*) e aceitação (*LUMO*) de densidade eletrônica —

uma característica que explica sua versatilidade em complexos de polieletrólitos e seu papel estrutural dominante nos filmes LbL.

A seguir, A Figura 22 apresenta a análise individual dos orbitais de fronteira e do mapa de potencial eletrostático molecular do imidazol.

**Figura 22:** Diagrama de contorno (a) HOMO, (b) LUMO e (c) mapa eletrostático para o IMI calculado com B3LYP/LANL2DZ.



Fonte: Autor (2025)

Os resultados obtidos para o IMI mostram que o *HOMO* está localizado sobre o anel aromático, especialmente nos átomos de nitrogênio e nas ligações C–N adjacentes. Isso caracteriza o IMI como um bom doador de elétrons, consistente com seu comportamento básico e nucleofílico, e reforça sua tendência a participar de interações de hidrogênio e complexação com grupos eletronegativos.

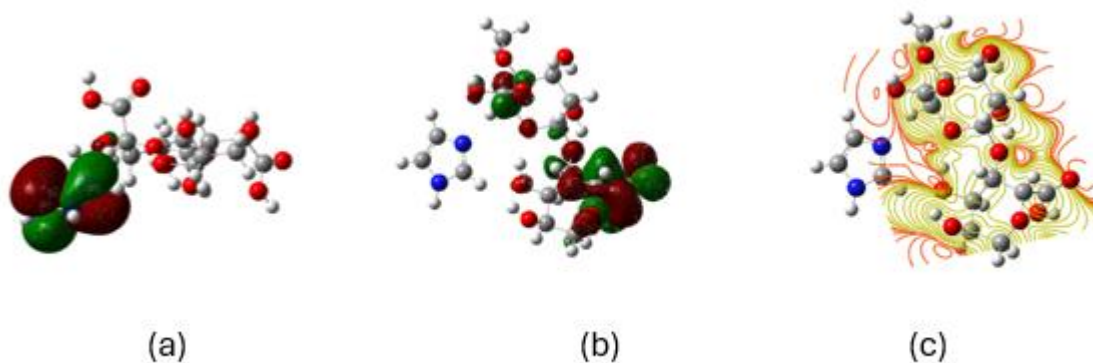
O *LUMO* do IMI está distribuído principalmente sobre a região oposta do anel, em torno dos carbonos  $sp^2$ , apresentando uma superfície nodal que evidencia a possibilidade de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Embora o IMI não seja um forte acceptor de elétrons na forma neutra, sua estrutura apresenta certa polarização que permite interação com sítios doadores em contextos específicos, como sistemas protonados ou dielétricos.

O MEP mostra regiões mais negativas em torno dos nitrogênios e mais positivas próximas aos hidrogênios do anel, o que confirma as interpretações feitas a partir dos orbitais de fronteira. A coerência entre *HOMO*, *LUMO* e MEP explica porque o IMI interage fortemente com AlgH, mas não com PDADMAC: seu caráter doador (*HOMO* no anel) alinha-se bem com os sítios aceitadores do carboxilato do AlgNa, enquanto a forte carga positiva de PDADMAC não oferece sítios compatíveis para interação do tipo *HOMO*  $\rightarrow$  *LUMO*.

#### 5.4.5. Análise *HOMO*, *LUMO* E MEP para os conjuntos

A Figura 23 apresenta o diagrama de contorno *HOMO*, *LUMO* e o mapa de potencial eletrostático para o sistema AlgH/IMI.

**Figura 23:** Diagrama de contorno (a) *HOMO*, (b) *LUMO* e (c) mapa eletrostático para o sistema AlgNa/IMI calculado com B3LYP/LANL2DZ.



Fonte: Autor (2025)

Os resultados obtidos para *HOMO*, *LUMO* e potencial eletrostático para o conjunto Alg/IMI permitem interpretar os sítios ativos envolvidos na interação entre essas duas espécies.

O *HOMO* do sistema AlgH/IMI está localizado sobre o anel do imidazol, indicando que este atua como principal doador de elétrons no sistema, reforçando seu caráter básico e nucleofílico.

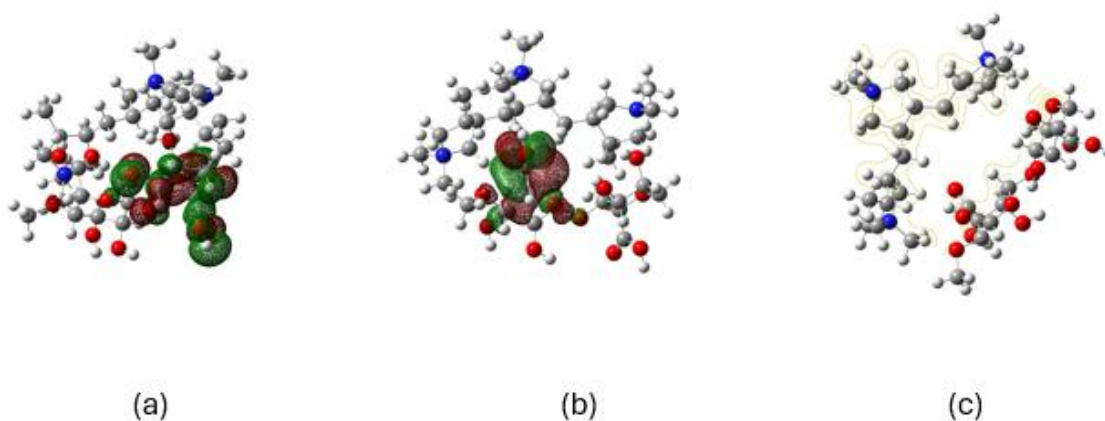
O *LUMO* do sistema está localizado na parte correspondente ao alginato, especialmente na região dos grupos carboxilato (-COO-), indicando que são preferenciais para aceitar densidade eletrônica em interações com o imidazol.

A aproximação entre o *HOMO* (no imidazol) e o *LUMO* (no alginato) tende a facilitar o mecanismo *HOMO* → *LUMO*, característico de interações ácido-base de Lewis.

Analisando o MEP para o sistema, tem-se que as regiões negativas (vermelho) estão concentradas nos átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos do alginato, confirmando as interpretações dadas para a análise dos orbitais de fronteira.

A Figura 24 apresenta o diagrama de contorno de *HOMO*, *LUMO* e o mapa de potencial eletrostático para o sistema PDADMAC/Alg.

**Figura 24:** Diagrama de contorno (a) *HOMO*, (b) *LUMO* e (c) mapa eletrostático para o sistema PDADMAC/AlgNa calculado com B3LYP/LANL2DZ.



Fonte: Autor (2025)

O *HOMO* do conjunto está fortemente localizado na região correspondente ao alginato e, mais especificamente, sobre grupos oxigenados (carboxilato e hidroxilas), e nesse caso o alginato é o principal doador de densidade eletrônica no sistema.

O *LUMO* permanece no alginato, indicando que não existe interação ácido-base de Lewis clássica entre as duas macromoléculas, assim, o alginato não transfere densidade eletrônica para o PDADMAC via orbitais de fronteira, levando à interpretação de que a interação é eletrostática através de interações Coulômbicas entre cargas opostas e/ou ligações de hidrogênio complementares.

#### 5.4.6. Cálculo de energia de interação

A energia de interação do complexo, para cada grandeza termodinâmica, foi então calculada pela expressão:

$$\Delta E_{int} = E_C - (E_A + E_B)$$

Sendo que,

$E_C$  é a energia do complexo otimizado,

$E_A$  e  $E_B$  são as energias das espécies isoladas

As energias foram inicialmente obtidas em unidades de *Hartree* e, para fins de interpretação química e comparação, convertidas para  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Todos os cálculos foram realizados em fase gasosa, sem correção de superposição de base (BSSE) e sem inclusão explícita de solvente, de forma que os valores obtidos representam a energia intrínseca de associação entre os fragmentos isolados.

A Tabela 17 resume as energias de interação calculadas para os dois sistemas estudados.

**Tabela 17:** Energias de interação para os dois sistemas

Sistema	Grandeza	$\Delta E_{int}$ (Hartree)	$\Delta E_{int}$ (kcal. mol <sup>-1</sup> )
PDADMAC/Alginato	SCF	-0,814079	-510,8
	Eletrônica + ZPE	-0,805708	-505,6
	Entalpia	-0,804916	-505,1
	Energia livre de Gibbs (G)	-0,784636	-492,4
Alginato/Imidazol	SCF	-0,777177	-487,7
	Eletrônica + ZPE	-0,769474	-482,9
	Entalpia	-0,768423	-482,2
	Energia livre de Gibbs (G)	-0,754459	-473,4

**Fonte:** Autor (2025)

Observa-se que, em todos os níveis de análise (SCF, ZPE, H e G), os valores de  $\Delta E_{int}$  são fortemente negativos, indicando interações intensamente estabilizantes em ambos os complexos. Em termos de energia livre de Gibbs, a associação PDADMAC/AlgH apresenta  $\Delta G_{int} \approx -492,4 \text{ kcal. mol}^{-1}$  enquanto o sistema Alg/IMI apresenta  $\Delta G_{int} \approx -473,4 \text{ kcal. mol}^{-1}$ . Assim, o complexo PDADMAC/AlgH é, aproximadamente, 19 kcal·mol<sup>-1</sup> mais estável (mais favorecido) do que o complexo Alginato/Imidazol no nível de teoria considerado.

Os valores extremamente negativos de  $\Delta E_{int}$  refletem a natureza fortemente atrativa das interações presentes em ambos os sistemas. No complexo PDADMAC/AlgH, a principal contribuição para a estabilização provém de interações eletrostáticas entre os centros amônio quaternário (N<sup>+</sup>) do PDADMAC e os grupos carboxilato carregados negativamente do alginato, além de contribuições de ligações de hidrogênio e interações de curto alcance decorrentes do ajuste conformacional entre as cadeias.

Enquanto isso, no complexo AlgH/IMI a estabilização está associada à formação de pontes de hidrogênio entre N–H e C–H do anel imidazólico e os grupos –OH/–COO<sup>-</sup> do alginato, bem como à possível contribuição eletrostática caso o imidazol se encontre protonado sob as condições consideradas.

Embora ambos os sistemas apresentem energias de interação altamente estabilizantes, a comparação das energias livres de Gibbs mostra que o sistema PDADMAC/Alg é

energeticamente mais favorecido que o sistema Alg/IMI. A diferença de aproximadamente  $19 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  em  $\Delta G_{\text{int}}$  sugere que a associação polieletrólito–polieletrólito (PDADMAC/AlgH) é, termodinamicamente, mais robusta do que a associação entre o polímero aniônico e a molécula heterocíclica (AlgH/IMI).

É importante ressaltar que os valores absolutos das energias são influenciados pelo tamanho dos fragmentos adotados uma vez que as cadeias maiores, tendem se demonstrarem mais estáveis e a diferença energética pode se tornar maior.

Apesar disso, a tendência relativa entre os sistemas à maior estabilização do complexo PDADMAC–Alginato em relação ao complexo AlgH/IMI é boa dentro do contexto comparativo utilizado neste trabalho.

Do ponto de vista experimental, a formação de filmes LbL PDADMAC/AlgNa está associada à construção de uma rede densa de interações eletrostáticas e, conseqüentemente, a um aumento da coesão e da rigidez mecânica do revestimento, efeitos evidenciados, por exemplo, nos resultados de nanoindentação (módulo de elasticidade e dureza) obtidos para os filmes multicamadas. A forte energia de interação calculada para o sistema PDADMAC/AlgNa, com  $\Delta G_{\text{int}}$  significativamente mais negativo, é coerente com a observação experimental de filmes estruturalmente mais estáveis e resistentes.

Por outro lado, o complexo AlgH/IMI, embora apresente uma energia de interação também bastante negativa, mostra uma estabilização ligeiramente menor. Isso é compatível com a ideia de que o imidazol atua como uma molécula funcional incorporada na matriz polimérica — interagindo de forma relevante com o alginato, mas sem substituir a forte contribuição eletrostática das interações PDADMAC/AlgH. Em termos práticos, essa diferença de estabilização pode estar relacionada a efeitos como modulação da rigidez, alteração da densidade de ligações de hidrogênio e potencial de liberação controlada do imidazol a partir da matriz LbL, tal como discutido na seção de resultados experimentais.

#### **5.4.7. Integração dos resultados teóricos e experimentais**

A análise integrada dos resultados teóricos obtidos por TFD e dos dados experimentais evidencia uma correlação entre os parâmetros eletrônicos das espécies estudadas e o comportamento mecânico observado nos filmes LbL. Os mapas de potencial eletrostático e os orbitais de fronteira indicam regiões preferenciais de interação entre o PDADMAC, o alginato e o imidazol, sugerindo que a distribuição de carga e a energia de interação entre os constituintes desempenham papel determinante na organização das multicamadas. Em particular, a maior

densidade de carga negativa no alginato em condições de pH elevado favorece interações eletrostáticas mais intensas com o PDADMAC, resultando em estruturas mais compactas e, conseqüentemente, maiores valores de módulo elástico e dureza, conforme observado experimentalmente. Esse comportamento está em concordância com estudos que demonstram que o aumento da densidade de carga em polieletrólitos leva à formação de filmes mais densos e mecanicamente rígidos (Decher, 1997; Shiratori; Rubner, 2000). Por outro lado, a presença do imidazol, cuja distribuição eletrônica permite interações tanto por ligações de hidrogênio quanto por interações eletrostáticas, contribui para uma reorganização local das cadeias poliméricas, afetando a energia de associação e promovendo variações sutis na coesão interlamelar. Esse efeito é consistente com trabalhos que apontam que pequenas moléculas incorporadas em filmes LbL podem atuar como agentes moduladores da estrutura interna e das propriedades mecânicas, alterando o empacotamento e a mobilidade das cadeias (Dubas; Schlenoff, 2001). Assim, os resultados reforçam que a resposta mecânica dos filmes PDADMAC/AlgNa não é apenas função das condições macroscópicas de deposição, como pH, mas também diretamente governada por interações moleculares específicas, que podem ser adequadamente descritas por abordagens computacionais.

#### **5.4.8. Comportamento dos demais complexos estruturais**

Além dos complexos PDADMAC/AlgH e AlgH/IMI, também foram avaliadas as combinações PDADMAC/IMI e o sistema ternário PDADMAC/AlgH/IMI. Embora ambas as estruturas tenham sido construídas e submetidas às etapas iniciais de otimização geométrica, os resultados obtidos revelaram um comportamento particular dessas espécies, indicando a ausência de afinidade significativa em determinadas configurações e oferecendo interpretações químicas importantes sobre o sistema como um todo.

No caso do complexo PDADMAC/IMI, verificou-se que o sistema não converge para uma estrutura estável: ao longo das iterações de otimização, o IMI afastava-se progressivamente da cadeia de PDADMAC. Esse afastamento espontâneo é compatível com a baixa afinidade entre as espécies, uma vez que o PDADMAC contém centros amônio quaternário permanentemente carregados positivamente, enquanto o IMI neutro não apresenta complementaridade eletrostática suficiente para estabelecer uma associação estável. O anel aromático do IMI tampouco oferece sítios direcionais de ligação de hidrogênio suficientemente fortes para contrabalançar a repulsão eletrônica entre a cadeia polimérica altamente catiônica e o heterociclo. Assim, o afastamento observado durante a otimização não representa uma falha

numérica, mas sim uma indicação de que o sistema, em fase gasosa, tende naturalmente a se desagregar.

Ainda que esse comportamento impeça a obtenção de uma geometria otimizada, ele sugere caminhos realistas para a estabilização da associação em simulações futuras. Estratégias como a inclusão de solvente contínuo, a protonação do IMI para gerar  $\text{IMI}^{\text{H}^+}$  ou a utilização explícita de contraíons, como  $\text{Cl}^-$ , poderiam reduzir a repulsão e favorecer a aproximação entre as espécies. Além disso, abordagens envolvendo dinâmica molecular, exploração configuracional ou mesmo restrições suaves durante as etapas iniciais da otimização podem permitir que o sistema explore orientações mais favoráveis antes da relaxação total.

Situação semelhante foi observada no sistema ternário PDADMAC/AlgH/IMI. Durante as otimizações, PDADMAC e AlgH mantiveram a forte associação eletrostática característica de polieletrólitos de cargas opostas, mas o IMI não se manteve no interior do complexo. Em todas as tentativas, o IMI deslocava-se para regiões externas ao par PDADMAC/AlgH, sendo gradualmente expulso da zona de interação. Esse comportamento indica que o complexo PDADMAC/AlgH constitui o mínimo energético dominante e que o IMI, na forma neutra, não apresenta afinidade suficiente para competir por sítios aniônicos do AlgNa nem para se inserir em cavidades estruturais formadas pelo par polieletrólito–polieletrólito. Assim, o sistema final tende a organizar-se como PDADMAC/AlgH bem definido, acompanhado de um IMI externamente associado ou completamente afastado.

Esse resultado não significa que a associação ternária seja inviável, mas sim que, nas condições específicas deste cálculo, fase gasosa, IMI neutro e ausência de solvente, a formação espontânea do complexo completo não é energeticamente favorecida. A estabilização do sistema ternário pode ser viabilizada por diferentes abordagens, como o uso do IMI protonado, a inserção do IMI em regiões menos densas do complexo, a utilização de modelos com solvente explícito ou contínuo, ou ainda a aplicação de métodos dinâmicos capazes de capturar microestados intermediários que não emergem em otimizações estáticas convencionais.

A análise desses comportamentos computacionais mostra coerência com os resultados experimentais dos filmes LbL. Nos filmes PDADMAC/AlgH, observa-se que a matriz estrutural é altamente coesa, com fortes interações eletrostáticas que conferem rigidez e estabilidade ao material. A presença de IMI nos filmes não compromete essas características, e geralmente o heterociclo atua como molécula funcional, com maior mobilidade e menor grau de fixação à rede polieletrólito–polieletrólito. O fato de IMI ser expulso do complexo ternário na simulação sugere que, na prática experimental, ele tende a se organizar em regiões mais externas ou menos densas do filme, contribuindo para fenômenos como difusão, mobilidade

local e potencial liberação controlada. Dessa forma, os resultados de simulação reforçam a ideia de que o núcleo estrutural do filme LbL é formado predominantemente pela interação PDADMAC/AlgH, enquanto o IMI se comporta como um modulador funcional inserido na matriz, mas não como um componente estrutural integral.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo demonstram que filmes nanoestruturados formados por PDADMAC e alginato via LbL apresentam forte dependência das condições de deposição, especialmente do pH, que regula diretamente o empacotamento, a densidade e a organização molecular das multicamadas.

Os resultados morfológicos por AFM evidenciaram forte dependência do pH. Em pH 4, sem inibidor, observou-se o regime mais crítico, com superfície mais heterogênea e rugosidade mais elevada, enquanto em pH 7 e 10 há redução progressiva da rugosidade e maior homogeneidade do recobrimento. Em termos de crescimento, o pH também controlou a espessura: para filmes sem inibidor, em pH 4, foi observada maior espessura média (~18,5 nm), enquanto pH 7 e pH 10 foram verificados valores menores (~7–8 nm), com efeito altamente significativo do pH ( $p < 0,001$ ). Quanto à resposta mecânica, observou-se que o pH mais elevado aumentou significativamente o módulo de elasticidade para o sistema sem inibidor ( $E$  para o PE em pH 10  $>$  PE do que  $E$  para o pH 4;  $p = 0,031$ ), indicando maior coesão estrutural em pH alcalino.

A técnica AFM permitiu verificar que filmes mais espessos tenderam a ser também mais rugosos e heterogêneos, especialmente no caso de pH 4 sem inibidor, enquanto condições que produziram filmes mais finos resultaram em superfícies mais lisas e homogêneas. Além disso, a presença do imidazol mostrou um efeito morfológico consistente uma vez que em pH 4 houve redução de 64% em  $R_a$ .

A nanoindentação mostrou diferenças claras entre as condições analisadas. Em média, o módulo de elasticidade variou de ~105,1 GPa (PE, pH 4) a ~163,7 GPa (PE, pH 10) e a dureza de ~1,62 GPa (PE, pH 4) a ~6,1 GPa (PEI, pH 4). Estatisticamente, houve diferença significativa entre os grupos para módulo de elasticidade ( $p = 0,034$ ) e dureza ( $p < 0,001$ ), confirmando que as variáveis de montagem alteraram de forma mensurável a resposta mecânica.

No ensaio de risco, embora não tenha havido significância formal ( $p \approx 0,067$ ), as médias indicaram tendência em que PE pH 4 apresentou menor carga crítica (~19,4), enquanto PEI, pH 4 (~31,9) e PE, pH 10 (~28,6) foram superiores, sugerindo maior resistência ao dano por risco nas condições com imidazol e/ou pH mais elevado. Em conjunto, os ensaios sustentam que a incorporação de imidazol (PEI, pH 4) melhora o desempenho mecânico global, principalmente por elevar a dureza e a resistência ao risco, enquanto o pH alcalino favorece maior rigidez no sistema PE.

As análises eletrônicas indicaram que, no conjunto AlgH/IMI, o HOMO está localizado principalmente no imidazol e o LUMO associado ao alginato, com regiões de

potencial negativo concentradas nos oxigênios do alginato, evidenciando sítios preferenciais para interações ácido-base de Lewis e ligações de hidrogênio. Para o complexo PDADMAC/Alg, a interpretação aponta predominância de interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio complementares, compatíveis com a formação do núcleo estrutural do filme LbL.

Cabe ressaltar que a etapa computacional foi concebida como um suporte interpretativo aos resultados experimentais em condições ácidas, isto é, abaixo do pKa do alginato. Por esse motivo, os modelos teóricos consideraram o alginato em sua forma protonada, representando um cenário em que a densidade de carga do polieletrólito é reduzida por protonação dos grupos carboxílicos. Assim, os resultados de TFD devem ser interpretados como complementares e mais diretamente aplicáveis às condições de deposição em meio ácido, contribuindo para explicar tendências de interação e organização do sistema nessas condições, e não como uma descrição universal de todo o intervalo de pH investigado experimentalmente.

A integração dos resultados permite concluir que o desempenho mecânico e a estabilidade do revestimento derivam principalmente do núcleo PDADMAC/AlgH, sustentado por interações eletrostáticas intensas (coerentes com as energias de interação mais negativas), enquanto o imidazol atua como modulador funcional: melhora a dureza e tende a aumentar a resistência ao risco, além de potencialmente reduzir rugosidade em condições críticas. Do ponto de vista de modelagem, as tentativas de formação do complexo ternário (PDADMAC/AlgH/IMI) em fase gasosa com IMI neutro sugerem que o imidazol não compete com o mínimo energético dominante PDADMAC/AlgH, tendendo a posicionar-se em regiões externas, o que é consistente com a interpretação experimental de que o IMI pode modular microestrutura sem desestabilizar o arcabouço principal do filme.

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o pH de deposição e a presença de imidazol modulam de forma decisiva a morfologia, o crescimento e o desempenho mecânico dos filmes LbL, e que a modelagem por TFD fornece uma base molecular consistente para interpretar as tendências experimentais.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar os cálculos computacionais para os sistemas envolvendo o alginato com grupos: grupo completamente ionizado ( $\text{COO}^-$ ) e parcialmente ionizado, com grupos  $\text{COO}^-$  e  $\text{-COOH}$ .
- Estudo sistemático da incorporação de moléculas funcionais além do imidazol;
- Modelagem computacional com sistemas maiores e utilizando meio aquoso, com objetivo de montar um sistema computacional mais próximo do experimental;
- Exploração de propriedades adicionais dos filmes LbL, como propriedades elétricas e óticas do sistema;
- Avaliação da estabilidade temporal e envelhecimento dos filmes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELLATIF SOLIMAN, Soliman Mehawed; SANAD, Mohamed Fathi; SHALAN, Ahmed Esmail. Synthesis, characterization and antimicrobial activity applications of grafted copolymer alginate- g -poly(N -vinyl imidazole). **RSC Advances**, v. 11, n. 19, p. 11541–11548, 2021a.
- ABDELLATIF SOLIMAN, Soliman Mehawed; SANAD, Mohamed Fathi; SHALAN, Ahmed Esmail. Synthesis, characterization and antimicrobial activity applications of grafted copolymer alginate- g -poly(N -vinyl imidazole). **RSC Advances**, v. 11, n. 19, p. 11541–11548, 2021b.
- ALAOUI, Khaoula *et al.* Review of Application of Imidazole and Imidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors of Metals: *In: EL KACIMI, Younes; KAYA, Savas; TOUIR, Rachid (Orgs.). Advances in Chemical and Materials Engineering. [S.l.]: IGI Global, 2020. p. 101–131.*
- ALLEN, Frank H. *et al.* Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 12, p. S1, 1987.
- ANUGRAH, Daru Seto Bagus *et al.* Quantum Chemical Calculation for Intermolecular Interactions of Alginate Dimer-Water Molecules. **Gels**, v. 8, n. 11, p. 703, 31 out. 2022.
- ASLAM, Jeenat; ASLAM, Ruby; VERMA, Chandrabhan. Imidazole and Its Derivatives as Corrosion Inhibitors. *In: VERMA, Chandrabhan; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar; EBENSO, Eno E. (Orgs.). Organic Corrosion Inhibitors. 1. ed. [S.l.]: Wiley, 2021. p. 95–122.*
- BEAKE, B. D.; HARRIS, A. J.; LISKIEWICZ, T. W. Review of recent progress in nanoscratch testing. **Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces**, v. 7, n. 2, p. 87–96, jun. 2013.
- BECKE, Axel D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1 abr. 1993.
- BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, Ch. Atomic Force Microscope. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 9, p. 930–933, 3 mar. 1986.
- BODA, Łukasz *et al.* Theoretical Study of Proton Tunneling in the Imidazole–Imidazolium Complex. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 125, n. 32, p. 6902–6912, 19 ago. 2021.
- BODDOHI, Soheil; KILLINGSWORTH, Christopher E.; KIPPER, Matt J. Polyelectrolyte Multilayer Assembly as a Function of pH and Ionic Strength Using the Polysaccharides Chitosan and Heparin. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 7, p. 2021–2028, 1 jul. 2008.
- BORGES, João *et al.* Recent Developments in Layer-by-Layer Assembly for Drug Delivery and Tissue Engineering Applications. **Advanced Healthcare Materials**, v. 13, n. 8, p. 2302713, mar. 2024a.

BORGES, João *et al.* Recent Developments in Layer-by-Layer Assembly for Drug Delivery and Tissue Engineering Applications. **Advanced Healthcare Materials**, v. 13, n. 8, p. 2302713, mar. 2024b.

BORGES, João; MANO, João F. Molecular Interactions Driving the Layer-by-Layer Assembly of Multilayers. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 18, p. 8883–8942, 24 set. 2014.

BULL, S. J.; BERASETEGUI, E. G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. **Tribology International**, v. 39, n. 2, p. 99–114, fev. 2006.

CAMPBELL, Jack; VIKULINA, Anna S. Layer-By-Layer Assemblies of Biopolymers: Build-Up, Mechanical Stability and Molecular Dynamics. **Polymers**, v. 12, n. 9, p. 1949, 28 ago. 2020a.

CAMPBELL, Jack; VIKULINA, Anna S. Layer-By-Layer Assemblies of Biopolymers: Build-Up, Mechanical Stability and Molecular Dynamics. **Polymers**, v. 12, n. 9, p. 1949, 28 ago. 2020b.

CHAPEL, J. P.; BERRET, J. F. **Versatile Electrostatic Assembly of Nanoparticles & Polyelectrolytes: Coating, Clustering and Layer-by-Layer Processes**. arXiv, , 24 ago. 2011. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/1108.4769>>. Acesso em: 27 nov. 2025

CHEN, Shaohua; LIU, Lei; WANG, Tzuchiang. Investigation of the mechanical properties of thin films by nanoindentation, considering the effects of thickness and different coating–substrate combinations. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, n. 1, p. 25–32, fev. 2005.

CHIODO, S.; RUSSO, N.; SICILIA, E. LANL2DZ basis sets recontracted in the framework of density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 10, p. 104107, 14 set. 2006.

COSTA, Marcia P. M. *et al.* Interaction of polyelectrolyte complex between sodium alginate and chitosan dimers with a single glyphosate molecule: A DFT and NBO study. **Carbohydrate Polymers**, v. 198, p. 51–60, out. 2018.

CRIADO, Miryam *et al.* Quantitative Nanomechanical Properties of Multilayer Films Made of Polysaccharides through Spray Assisted Layer-by-Layer Assembly. **Biomacromolecules**, v. 18, n. 1, p. 169–177, 9 jan. 2017.

CRIADO-GONZALEZ, Miryam; MIJANGOS, Carmen; HERNÁNDEZ, Rebeca. Polyelectrolyte Multilayer Films Based on Natural Polymers: From Fundamentals to Bio-Applications. **Polymers**, v. 13, n. 14, p. 2254, 9 jul. 2021.

DE CARVALHO, Guilherme Ribeiro *et al.* Antiviral and antibacterial activity of sodium alginate/poly(diallyldimethylammonium chloride) polyelectrolyte film for packaging

applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 244, p. 125388, jul. 2023.

DECHER, G.; HONG, J. D. Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: II. Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles and Polyelectrolytes on Charged Surfaces. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 95, n. 11, p. 1430–1434, nov. 1991.

DECHER, Gero. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. **Science**, v. 277, n. 5330, p. 1232–1237, 29 ago. 1997.

DELUCAS, Larry *et al.* Calcium binding to D-glucuronate residues: crystal structure of a hydrated calcium bromide salt of D-glucuronic acid. **Carbohydrate Research**, v. 41, n. 1, p. 19–29, maio 1975.

DOERNER, M. F.; NIX, W. D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. **Journal of Materials Research**, v. 1, n. 4, p. 601–609, ago. 1986.

DOS SANTOS DE MACEDO, Bruno *et al.* Effect of pH on the Complex Coacervation and on the Formation of Layers of Sodium Alginate and PDADMAC. **Langmuir**, v. 36, n. 10, p. 2510–2523, 17 mar. 2020.

DOS SANTOS, Victoria L. S. *et al.* Layer-by-layer assembly: A versatile approach for tailored biomedical films and drug delivery. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 91, p. 105243, jan. 2024a.

DOS SANTOS, Victoria L. S. *et al.* Layer-by-layer assembly: A versatile approach for tailored biomedical films and drug delivery. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 91, p. 105243, jan. 2024b.

DUBAS, Stephan T.; SCHLENOFF, Joseph B. Swelling and Smoothing of Polyelectrolyte Multilayers by Salt. **Langmuir**, v. 17, n. 25, p. 7725–7727, 1 dez. 2001.

ELBERT, Donald L.; HERBERT, Curtis B.; HUBBELL, Jeffrey A. Thin Polymer Layers Formed by Polyelectrolyte Multilayer Techniques on Biological Surfaces. **Langmuir**, v. 15, n. 16, p. 5355–5362, 1 ago. 1999.

ENEH, Chikaodinaka I. *et al.* Fourier transform infrared spectroscopy investigation of water microenvironments in polyelectrolyte multilayers at varying temperatures. **Soft Matter**, v. 16, n. 9, p. 2291–2300, 2020.

ESCOBAR, Ane; MUZZIO, Nicolas; MOYA, Sergio Enrique. Antibacterial Layer-by-Layer Coatings for Medical Implants. **Pharmaceutics**, v. 13, n. 1, p. 16, 24 dez. 2020.

FARES, M. M.; ABU AL-RUB, F. A.; TALAFHA, T. Diblock sodium alginate grafted poly(N-vinylimidazole) in blank copolymeric beads and immobilized algal beads for water treatment. **Chemical Engineering Research and Design**, 2020.

FERNANDES, Nykolle Fabiane Camilo. **Camadas nanoestruturadas de polieletrólitos incorporadas com inibidor de corrosão**. Dissertação de mestrado—Volta Redonda, RJ: Universidade Federal Fluminense, 2023.

FORREST, Scott R.; ELMORE, Bill B.; PALMER, James D. Activity and Lifetime of Urease Immobilized Using Layer-by-Layer Nano Self-Assembly on Silicon Microchannels. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 121, n. 1–3, p. 0085–0092, 2005.

FRISCH, J. M. GAUSSIAN09. <http://www.gaussian.com/>, [S.d.].

GARTNER, Thomas E.; JAYARAMAN, Arthi. Modeling and Simulations of Polymers: A Roadmap. **Macromolecules**, v. 52, n. 3, p. 755–786, 12 fev. 2019.

GARZÓN, Andrés *et al.* Density functional theory study of the optical and electronic properties of oligomers based on phenyl-ethynyl units linked to triazole, thiadiazole, and oxadiazole rings to be used in molecular electronics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 6, p. 064901, 14 fev. 2010.

GUTFREUND, Philipp *et al.* Molecular conformation of polyelectrolytes inside Layer-by-Layer assembled films. **Nature Communications**, v. 14, n. 1, p. 4076, 10 jul. 2023.

GUZMÁN, Eduardo; RUBIO, Ramón G.; ORTEGA, Francisco. A closer physico-chemical look to the Layer-by-Layer electrostatic self-assembly of polyelectrolyte multilayers. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 282, p. 102197, ago. 2020.

HOPCROFT, Matthew A.; NIX, William D.; KENNY, Thomas W. What is the Young's Modulus of Silicon? **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 19, n. 2, p. 229–238, abr. 2010.

HUAIJIAN, Gao; CHENG-HSIN, Chiu; JIN, Lee. Elastic contact versus indentation modeling of multi-layered materials. **International Journal of Solids and Structures**, v. 29, n. 20, p. 2471–2492, 1992.

ILER, R. K. Multilayers of colloidal particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 21, n. 6, p. 569–594, jun. 1966.

IQBAL, Muhammad Haseeb; KERDJOUJ, Halima; BOULMEDAIS, Fouzia. Protein-based layer-by-layer films for biomedical applications. **Chemical Science**, v. 15, n. 25, p. 9408–9437, 2024.

IZUMRUDOV, Vladimir A.; MUSSABAYEVA, Binur Kh.; MURZAGULOVA, Kunnaz B. Polyelectrolyte multilayers: preparation and applications. **Russian Chemical Reviews**, v. 87, n. 2, p. 192–200, 1 fev. 2018.

JAKES, Joseph E.; STONE, Donald S. Best Practices for Quasistatic Berkovich Nanoindentation of Wood Cell Walls. **Forests**, v. 12, n. 12, p. 1696, 3 dez. 2021.

JENSEN, Frank. Describing Anions by Density Functional Theory: Fractional Electron Affinity. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 6, n. 9, p. 2726–2735, 14 set. 2010.

KHAN, Aftab *et al.* Polymer Membranes of Zeolitic Imidazole Framework-8 with Sodium Alginate Synthesized from ZIF-8 and Their Application in Light Gas Separation. **Polymers**, v. 15, n. 4, p. 1011, 17 fev. 2023.

KIM, Seon Jeong *et al.* Characteristics of electrical responsive alginate/poly(diallyldimethylammonium chloride) IPN hydrogel in HCl solutions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 96, n. 1–2, p. 1–5, nov. 2003.

KO, Sang-Jin *et al.* Effect of Imidazole as Corrosion Inhibitor on Carbon Steel Weldment in District Heating Water. **Materials**, v. 14, n. 16, p. 4416, 6 ago. 2021.

KŘÍŽ, J.; DYBAL, J.; KURKOVÁ, D. Cooperative Counterion–Polyion Interactions in Polyelectrolyte Chain Dynamics: NMR and Quantum-Chemical Study of Locally Collapsed State in Dilute Poly(*N*-diallyldimethylammonium chloride) in NaCl/D<sub>2</sub>O Solutions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 34, p. 7971–7981, 1 ago. 2002.

KRÓL, Žaneta *et al.* Characteristic of Gelatine, Carrageenan and Sodium Alginate Hydrosols Treated by Direct Electric Current. **Polymers**, v. 8, n. 8, p. 275, 30 jul. 2016.

KRUK, Tomasz *et al.* Stimuli-responsive polyelectrolyte multilayer films and microcapsules. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 310, p. 102773, dez. 2022.

LAMELAS, Cristina *et al.* Quantifying Pb and Cd Complexation by Alginates and the Role of Metal Binding on Macromolecular Aggregation. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 5, p. 2756–2764, 1 set. 2005.

LEE, Chengteh; YANG, Weitao; PARR, Robert G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 15 jan. 1988.

LENGERT, Ekaterina V. *et al.* Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayer Layer-by-Layer (LbL) Films and Capsules—Key Enabling Components of Hybrid Coatings. **Coatings**, v. 10, n. 11, p. 1131, 21 nov. 2020.

LIS, Tadeusz. The crystal structure of d-gluconic acid monohydrate. **Carbohydrate Research**, v. 122, n. 1, p. 23–29, out. 1983.

MALLOUM, Alhadji; CONRADIE, Jeanet. Interactions of imidazole with water molecules. **Journal of Molecular Modeling**, v. 31, n. 10, p. 278, out. 2025.

MARTINEZ-CARRERA, S. The crystal structure of imidazole at  $-150^{\circ}\text{C}$ . **Acta Crystallographica**, v. 20, n. 6, p. 783–789, 1 nov. 1966.

MARUDOVA, Maria *et al.* CHITOSAN/ALGINATE POLYELECTROLYTE MULTILAYERS: EFFECT OF pH AND IONIC STRENGTH ON FILM GROWTH AND MORPHOLOGY. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 59, n. 4, p. 817–822, 5 jul. 2024.

MERMUT, Ozzy *et al.* Structural and Mechanical Properties of Polyelectrolyte Multilayer Films Studied by AFM. **Macromolecules**, v. 36, n. 23, p. 8819–8824, 1 nov. 2003.

MOORE, Gareth John; BARDAGOT, Olivier; BANERJI, Natalie. Deep Transfer Learning: A Fast and Accurate Tool to Predict the Energy Levels of Donor Molecules for Organic Photovoltaics. **Advanced Theory and Simulations**, v. 5, n. 5, p. 2100511, maio 2022.

MORAES, Marli L. *et al.* Strategies to Optimize Biosensors Based on Impedance Spectroscopy to Detect Phytic Acid Using Layer-by-Layer Films. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 8, p. 3239–3246, 15 abr. 2010.

MOTTA, Maria Angela *et al.* Polypeptide-based multilayer capsules with anti-inflammatory properties: exploring different strategies to incorporate hydrophobic drugs. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 13, n. 18, p. 5297–5314, 2025.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 6, p. 1564–1583, jun. 1992.

OUAKKI, M.; GALAI, M.; CHERKAOUI, M. Imidazole derivatives as efficient and potential class of corrosion inhibitors for metals and alloys in aqueous electrolytes: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 345, p. 117815, jan. 2022a.

OUAKKI, M.; GALAI, M.; CHERKAOUI, M. Imidazole derivatives as efficient and potential class of corrosion inhibitors for metals and alloys in aqueous electrolytes: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 345, p. 117815, jan. 2022b.

PANJA, Sumit Kumar *et al.* Role of Multiple Intermolecular H-Bonding Interactions in Molecular Cluster of Hydroxyl-Functionalized Imidazolium Ionic Liquid: An Experimental, Topological, and Molecular Dynamics Study. **Physchem**, v. 4, n. 4, p. 369–388, 24 set. 2024.

PARK, Sohyeon *et al.* Layer-by-layer assembled polymeric thin films as prospective drug delivery carriers: design and applications. **Biomaterials Research**, v. 22, n. 1, p. 29, 6 dez. 2018a.

PARK, Sohyeon *et al.* Layer-by-layer assembled polymeric thin films as prospective drug delivery carriers: design and applications. **Biomaterials Research**, v. 22, n. 1, p. 29, 6 dez. 2018b.

PARR, Robert G.; WEITAO, Yang. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. [S.l.]: Oxford University Press, 1995.

PARR, Robert G.; YANG, Weitao. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, n. 14, p. 4049–4050, jul. 1984.

PATEL, Shivnath *et al.* Polymer based advanced recipes for imidazoles: a review. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 46, n. 3, p. 624–664, 1 jan. 2022.

PETRILA, L. M. *et al.* Polyelectrolyte Multilayers: An Overview on Fabrication, Properties, and Biomedical and Environmental Applications. **Materials**, v. 14, p. 4152, 2021.

PITTENGER, Bede; ERINA, Natalia; SU, Chanmin. Mechanical Property Mapping at the Nanoscale Using PeakForce QNM Scanning Probe Technique. *In*: TIWARI, Atul (Org.). **Nanomechanical Analysis of High Performance Materials**. Solid Mechanics and Its Applications. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. v. 203 p. 31–51.

PLENGPLUNG, Pha-sita; RATANATAWANATE, Chalita; DUBAS, Stephan Thierry. Improved stability of zeolitic imidazolate framework-8 photocatalytic coating on polyurethane foam via polyelectrolyte multilayer surface modification. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 629, p. 127415, nov. 2021.

POTAŚ, Joanna; WINNICKA, Katarzyna. The Potential of Polyelectrolyte Multilayer Films as Drug Delivery Materials. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 7, p. 3496, 23 mar. 2022.

PUNIREDD, Sreenivasa Reddy *et al.* Imprinting of metal receptors into multilayer polyelectrolyte films: fabrication and applications in marine antifouling. **Chemical Science**, v. 6, n. 1, p. 372–383, 2015.

QUINN, John F. *et al.* Next generation, sequentially assembled ultrathin films: beyond electrostatics. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 5, p. 707, 2007.

REGENSPURG, Jurjen A. *et al.* Polyelectrolyte multilayer membranes: An experimental review. **Desalination**, v. 583, p. 117693, ago. 2024.

RICHERT, Ludovic *et al.* Elasticity of Native and Cross-Linked Polyelectrolyte Multilayer Films. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 5, p. 1908–1916, 1 set. 2004.

RONKAINEN, H. *et al.* Load-carrying capacity evaluation of coating/substrate systems for hydrogen-free and hydrogenated diamond-like carbon films. **Tribology Letters**, v. 6, n. 2, p. 63–73, mar. 1999.

SAHA, Ranjana; NIX, William D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 50, n. 1, p. 23–38, jan. 2002.

SÁNCHEZ, Pedro A. *et al.* PDADMAC/PSS Oligoelectrolyte Multilayers: Internal Structure and Hydration Properties at Early Growth Stages from Atomistic Simulations. **Molecules**, v. 25, n. 8, p. 1848, 17 abr. 2020.

SANCHEZ-BALLESTER, Noelia M. *et al.* Weak Polyelectrolytes as Nanoarchitectonic Design Tools for Functional Materials: A Review of Recent Achievements. **Molecules**, v. 27, n. 10, p. 3263, 19 maio 2022.

SCHLEGEL, H. Bernhard. Geometry optimization. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 1, n. 5, p. 790–809, set. 2011.

SCHOELER, Bjoern *et al.* Polyelectrolyte Films Based on Polysaccharides of Different Conformations: Effects on Multilayer Structure and Mechanical Properties. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 6, p. 2065–2071, 1 jun. 2006.

SÉON, Lydie *et al.* Polyelectrolyte Multilayers: A Versatile Tool for Preparing Antimicrobial Coatings. **Langmuir**, v. 31, n. 47, p. 12856–12872, 1 dez. 2015.

SHCHUKIN, D. G. *et al.* Layer-by-Layer Assembled Nanocontainers for Self-Healing Corrosion Protection. **Advanced Materials**, v. 18, n. 13, p. 1672–1678, 4 jul. 2006.

SHIRATORI, S. S.; RUBNER, M. F. pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes. **Macromolecules**, v. 33, n. 11, p. 4213–4219, 1 maio 2000a.

SHIRATORI, S. S.; RUBNER, M. F. pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes. **Macromolecules**, v. 33, n. 11, p. 4213–4219, 1 maio 2000b.

SILVA, Joana M. *et al.* pH Responsiveness of Multilayered Films and Membranes Made of Polysaccharides. **Langmuir**, v. 31, n. 41, p. 11318–11328, 20 out. 2015.

SPIRK, Stefan; PALASINGH, Chonnipa; NYPELÖ, Tiina. Current Opportunities and Challenges in Biopolymer Thin Film Analysis—Determination of Film Thickness. **Frontiers in Chemical Engineering**, v. 3, p. 755446, 21 out. 2021.

STEINMANN, P. A.; TARDY, Y.; HINTERMANN, H. E. Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load. **Thin Solid Films**, v. 154, n. 1–2, p. 333–349, nov. 1987.

STENDER, Emil G. P. *et al.* Effect of alginate size, mannuronic/guluronic acid content and pH on particle size, thermodynamics and composition of complexes with  $\beta$ -lactoglobulin. **Food Hydrocolloids**, v. 75, p. 157–163, fev. 2018.

SUI, Zhijie; SCHLENOFF, Joseph B. Controlling Electroosmotic Flow in Microchannels with pH-Responsive Polyelectrolyte Multilayers. **Langmuir**, v. 19, n. 19, p. 7829–7831, 1 set. 2003.

SUN, Haitao; AUTSCHBACH, Jochen. Electronic Energy Gaps for  $\pi$ -Conjugated Oligomers and Polymers Calculated with Density Functional Theory. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, n. 3, p. 1035–1047, 11 mar. 2014.

TANG, K.; BESSELING, N. A. M. Formation of polyelectrolyte multilayers: ionic strengths and growth regimes. **Soft Matter**, v. 12, p. 1032–1040, 2016.

TAYEBI, Nouredine; POLYCARPOU, Andreas A.; CONRY, Thomas F. Effects of substrate on determination of hardness of thin films by nanoscratch and nanoindentation techniques. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1791–1802, jun. 2004.

THOMPSON, Michael T. *et al.* Tuning compliance of nanoscale polyelectrolyte multilayers to modulate cell adhesion. **Biomaterials**, v. 26, n. 34, p. 6836–6845, dez. 2005.

TIDIM, Gökçe *et al.* Layer-by-layer assembly of chitosan/alginate thin films containing Salmonella enterica bacteriophages for antibacterial applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 328, p. 121710, mar. 2024.

TOLOMEU, Heber Victor; FRAGA, Carlos Alberto Manssour. Imidazole: Synthesis, Functionalization and Physicochemical Properties of a Privileged Structure in Medicinal Chemistry. **Molecules**, v. 28, n. 2, p. 838, 13 jan. 2023.

TON-THAT, C.; SHARD, A. G.; BRADLEY, R. H. Thickness of Spin-Cast Polymer Thin Films Determined by Angle-Resolved XPS and AFM Tip-Scratch Methods. **Langmuir**, v. 16, n. 5, p. 2281–2284, 1 mar. 2000.

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE. **Guia para o uso de ferramentas de IA generativa**. [S.l.: S.n.].

ÜZÜM, Cagri *et al.* Growth behaviour and mechanical properties of PLL/HA multilayer films studied by AFM. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 3, p. 778–788, 21 nov. 2012.

VLEUGELS, Leo F. W. *et al.* Determination of the ‘apparent pKa’ of selected food hydrocolloids using ortho-toluidine blue. **Food Hydrocolloids**, v. 81, p. 273–283, ago. 2018.

- WANG, Lei *et al.* Multi-component hydrogen-bonding salts formed between imidazole and aromatic acids: Synthons cooperation and crystal structures. **Science China Chemistry**, v. 55, n. 10, p. 2115–2122, out. 2012.
- WOHL, Benjamin M.; ENGBERSEN, Johan F. J. Responsive layer-by-layer materials for drug delivery. **Journal of Controlled Release**, v. 158, n. 1, p. 2–14, fev. 2012.
- XU, Li *et al.* Linear versus Exponential Growth of Weak Polyelectrolyte Multilayers: Correlation with Polyelectrolyte Complexes. **Macromolecules**, v. 45, n. 9, p. 3892–3901, 8 maio 2012.
- YUAN, Weiyong *et al.* pH-Controlled Construction of Chitosan/Alginate Multilayer Film: Characterization and Application for Antibody Immobilization. **Langmuir**, v. 23, n. 26, p. 13046–13052, 1 dez. 2007.
- YUAN, Weiyong *et al.* Weak polyelectrolyte-based multilayers via layer-by-layer assembly: Approaches, properties, and applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 282, p. 102200, ago. 2020.
- ZAWISCHA, Martin *et al.* Generalized approach of scratch adhesion testing and failure classification for hard coatings using the concept of relative area of delamination and properly scaled indenters. **Surface and Coatings Technology**, v. 415, p. 127118, jun. 2021.
- ZEN, Andrea; ZHELYAZOV, Delyan; GUIDONI, Leonardo. Optimized Structure and Vibrational Properties by Error Affected Potential Energy Surfaces. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 8, n. 11, p. 4204–4215, 13 nov. 2012.