

FILMES POLIMÉRICOS ULTRAFINOS PRODUZIDOS PELA TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM: PREPARAÇÃO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES**Leonardo Giordano Paterno**

Departamento de Engenharia de Materiais/DEMa-UFSCar, CP 676, 13565-905 São Carlos - SP

Luiz Henrique Capparelli Mattoso*

Embrapa Instrumentação Agropecuária, CP 741, 13560-970 São Carlos - SP

Oswaldo Novais de Oliveira Jr.

Instituto de Física de São Carlos/IFSC, USP, CP 369, 13560-970 São Carlos - SP

Recebido em 12/6/00; aceito em 16/8/00

ULTRATHIN POLYMER FILMS PRODUCED BY THE SELF-ASSEMBLY TECHNIQUE: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS. The self-assembly technique is a powerful tool to fabricate ultrathin films from organic compounds aiming at technological applications in molecular electronics. This relatively new approach allows molecularly flat films to be obtained on a simple and cheap fashion from various types of material, including polyelectrolytes, conducting polymers, dyes and proteins. The resulting multilayer films may be fabricated according to specific requirements since their structural and physical properties may be controlled at the molecular level. In this review we shall comment upon the evolution of preparation methods for ultrathin films, the process of adsorption and their main properties, as well as some examples of technological applications of layer-by-layer or self-assembled films.

Keywords: self-assembly; ultrathin films; polyions; layer-by-layer films.

INTRODUÇÃO

A partir da década de 60, moléculas orgânicas passaram a receber atenção especial, devido à possibilidade de seu emprego em dispositivos eletrônicos e óticos, principalmente após a descoberta de condução elétrica em cristais formados pela combinação de moléculas doadoras e aceitadoras de carga, como o tetratíofulvaleno (TTF) e o tetracianoquinodimetano (TCNQ)¹. O potencial tecnológico de materiais orgânicos foi reconhecido, em função de sua variedade de propriedades elétricas, óticas e magnéticas. É provável que num futuro próximo, materiais orgânicos como corantes, polímeros condutores e proteínas passem a competir com os materiais inorgânicos no setor eletrônico, principalmente pelo seu baixo custo de produção e/ou disponibilidade e pela variedade de propriedades/aplicações. Além disso, métodos de processamento e de fabricação de filmes ultrafinos² vêm sendo desenvolvidos paralelamente para que as propriedades destes materiais possam vir a ser exploradas futuramente em escala comercial.

As possíveis aplicações dos materiais orgânicos incluem ótica integrada, sensores, recobrimentos para redução de fricção, agentes de superfície para orientação de camadas e em dispositivos de heterojunções, como diodos emissores de luz^{2,3}. O desenvolvimento de técnicas de fabricação de filmes ultrafinos foi impulsionado pela necessidade de se obter estruturas organizadas, com controle de espessura e de propriedades em escala molecular. Os métodos de Langmuir-Blodgett (LB)⁴ e de automontagem⁵ despontam como os mais promissores neste aspecto, uma vez que permitem "organizar" moléculas individuais em arquiteturas altamente ordenadas², propiciando ainda o planejamento das propriedades finais dos filmes obtidos, por exemplo, através da incorporação de cromóforos apropriados, grupos funcionais, e variação da espessura das camadas. Outro aspecto interessante nesta área científico-tecnológica é a sua interdisciplinaridade, que envolve profissionais das áreas de física,

química, biologia e engenharia de materiais, o que vem fortalecendo ainda mais o seu desenvolvimento. Metodologias de obtenção de filmes ultrafinos constituem uma área em contínuo avanço, sendo ponto de partida para o emprego de materiais orgânicos em setores até então inimagináveis.

EVOLUÇÃO DAS TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS**Filmes Langmuir-Blodgett (LB)**

As primeiras tentativas de produção de filmes ultrafinos de moléculas orgânicas foram feitas ainda no começo do século XX por Langmuir⁶ e mais tarde por Blodgett⁴, o que levou ao nome de técnica de Langmuir-Blodgett (LB)⁴. Nesta técnica, moléculas como os ácidos graxos são dissolvidas num solvente orgânico volátil apropriado (incompatível com água) e, posteriormente, dispersadas sobre a superfície da água contida em uma cuba, conhecida como cuba de Langmuir. Com a compressão do filme formado, as moléculas tomam a conformação mais estável, ou seja, sua porção hidrofílica (cabeça) interage com a superfície da água, enquanto que sua parte hidrofóbica (cauda) é projetada acima dela, como ilustrado na Figura 1a. A cuba é dotada de um sistema de compressão, o qual pressiona horizontalmente as moléculas dispersas, até que uma camada compacta seja formada. Esta camada possui a espessura igual ao comprimento da molécula dispersa, ou seja, é monomolecular, e pode ser transferida lentamente para um substrato adequado (Figuras 1b e 1c). Imersões e retiradas subsequentes de um mesmo substrato permitem a deposição de multicamadas. O filme já depositado sobre um substrato sólido é chamado de Langmuir-Blodgett (LB), mesmo quando só uma camada é transferida. Conforme a natureza da superfície do substrato (hidrofílica ou hidrofóbica), e o tipo de material empregado para formar a monocamada, filmes de diferentes tipos podem ser obtidos, como ilustrado na Figura 2. Os filmes LB possuem elevada organização estrutural, em escala nanométrica, cujas propriedades dependem das condições de sua fabricação³ (como

*mattoso@cnpdia.embrapa.br

velocidade de compressão e de transferência, pH e temperatura da subfase, força iônica, entre outras), número de monocamadas e o tipo de material. Os filmes podem ser obtidos de uma grande variedade de materiais: ácidos graxos, derivados de hidrocarbonetos aromáticos, porfirinas, ftalocianinas, tetracianoquinodimetano-TCNQ, biomoléculas (fosfolipídios, proteínas, pigmentos, lignina, etc), polímeros convencionais, copolímeros, cristais líquidos poliméricos e polímeros condutores. As possíveis aplicações² destes filmes incluem dispositivos ópticos não lineares e piezelétricos, sensores químicos e biológicos, fotodiodos, eletrodos, dispositivos termocrômicos e revestimentos de fibras óticas. Ressalte-se, porém, que o método LB é sofisticado e, em muitos casos, a transferência das monocamadas pode apresentar dificuldades e ser bastante lenta. Outras limitações se referem à topologia do substrato, além da exigência de ambientes de trabalho extremamente limpos e isolados, o que eleva o seu custo.

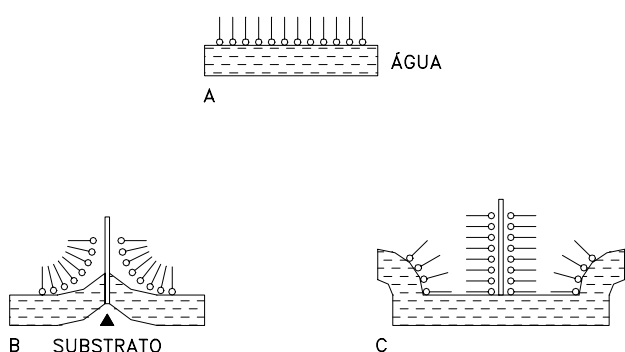


Figura 1. Ilustração esquemática do método de Langmuir-Blodgett para a fabricação de filmes de ácidos graxos. a) orientação das moléculas de ácido graxo na subfase; transferência de monocamadas para um substrato hidrofílico sendo: b) retirada do substrato e deposição da 1ª monocamada e c) imersão do substrato e deposição da 2ª monocamada.

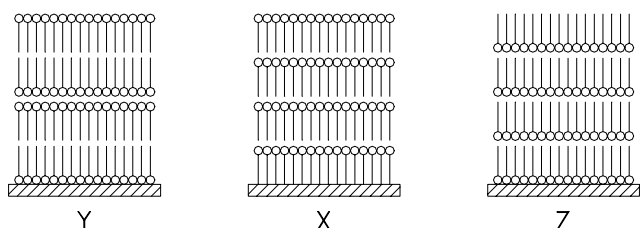


Figura 2. Tipos de filmes (Y, X e Z) obtidos pelo método de Langmuir-Blodgett. O filme tipo Y se refere à condição de deposição da Figura 1.

Filmes automontados (AM)

Métodos alternativos à técnica LB foram sendo desenvolvidos para a fabricação de filmes ultrafinos, a partir da década de 1980. Sagiv e colaboradores⁷ demonstraram a possibilidade de construir filmes compostos por monocamadas quimicamente adsorvidas entre si, de maneira diferente da proposta pelo método LB. A metodologia utilizada consiste basicamente da imersão de um substrato sólido, quimicamente modificado, numa solução contendo moléculas bifuncionais, como fosfonatos metálicos e organossilanos. Estes materiais podem ser imobilizados através da formação de uma ligação química covalente com o substrato (Figura 3a e 3b), o que os mantém fortemente adsorvidos. Como as moléculas destes materiais são bifuncionalizadas, a extremidade que não se liga ao substrato pode, em uma nova imersão, servir como sítio de ancoragem para uma nova monocamada. A repetição sistemática destes processos leva à formação de um fil-

me multicamadas. Do ponto de vista energético, a adsorção química (quimissorção) envolve energias da ordem de centena de kJ/mol, e.g. ~167-188 kJ/mol para alcanotóis sobre ouro⁸. Além disso, nesta adsorção a proximidade das moléculas adsorvidas contribui com outros tipos de forças de interação, como forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, forças dispersivas ou de London, cujas intensidades tornam as monocamadas compactas e fortemente adsorvidas². No caso particular dos organossilanos, devido à presença de traços de água, pode haver a formação de uma rede de ligações covalentes do tipo Si-O-Si entre as moléculas adjacentes da monocamada, como ilustrado pela Figura 3b, o que aumenta a estabilidade do filme como um todo. Neste sentido, o filme nada mais é que uma rede polimérica tridimensional. Contudo, o processo de adsorção depende de reações químicas com alto rendimento (teoricamente de 100%), o que pode representar um problema prático. Além disso, a presença constante de impurezas pode proteger os grupos reativos das moléculas adsorventes, de forma que à medida que a deposição evolui, ocorre uma constante diminuição dos sítios de adsorção, provocando defeitos nos filmes e causando a interrupção do processo. A despeito destas limitações, o método de Sagiv⁷ de adsorção química foi amplamente difundido, pois vem sendo utilizado para vários materiais como os alcanotóis sobre substratos de ouro⁸, prata⁹ e cobre¹⁰, dialquil sulfetos e dissulfetos sobre ouro¹¹, álcoois e aminas sobre platina¹² e ácidos carboxílicos sobre óxido de alumínio e prata¹³. Esse método é chamado de automontagem¹⁴ (*self-assembly*), sendo caracterizado pela ausência de influência externa ou humana, uma vez que o sistema toma a configuração mais adequada por “conta própria”, de acordo com fatores termodinâmicos.

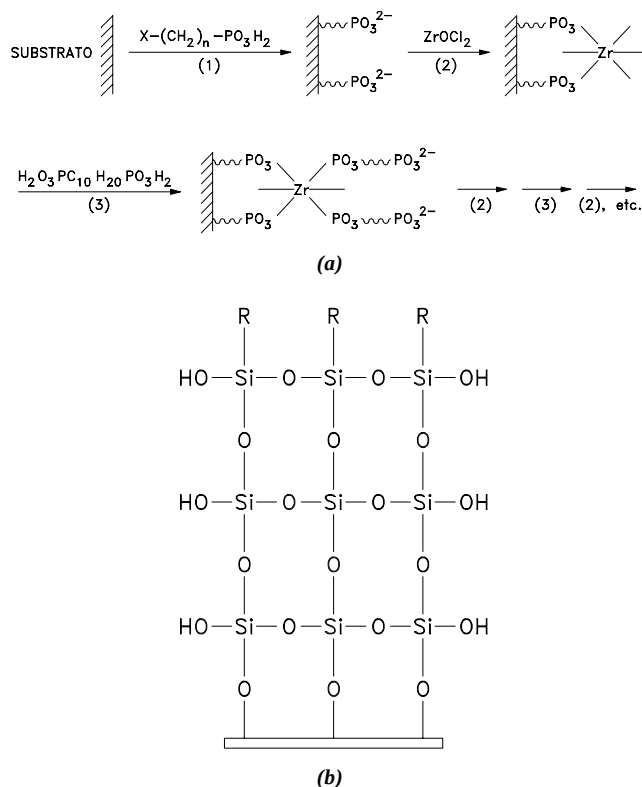


Figura 3. Método de automontagem via adsorção química. a) filme constituído de camadas de 1,10-decanodilbisfosfonato de zircônio; b) filme constituído de camadas de organossilanos.

Já na década de 90, Decher e colaboradores⁵ propuseram a técnica de automontagem baseada agora na interação eletrostática entre moléculas contendo grupos iônicos, como compostos anfílicos⁵ e polieletrólitos¹⁵, retomando a idéia inicial proposta

por Iler¹⁶, ainda em 1966. Este método, ilustrado na Figura 4, consiste na imersão de um substrato sólido, previamente tratado, por um breve período de tempo numa solução aquosa contendo, por exemplo, um sal da substância a ser depositada. A carga desta substância deve ser contrária à do substrato para que ocorra adsorção por atração eletrostática. Posteriormente, o conjunto é lavado, a fim de eliminar o excesso de material, seco e então imerso numa solução contendo um outro sal, agora de carga contrária à do sal inicialmente depositado, de maneira a resultar numa espécie de “sanduíche” formado por camadas moleculares catiônicas e aniônicas, alternadamente adsorvidas. A repetição deste processo leva à formação de filmes ultrafinos com multicamadas e, diferentemente dos processos de quimissorção, não exige a formação de ligações químicas primárias do tipo covalente. Comparativamente à técnica LB, independe da forma e do tipo de substrato empregado e os equipamentos experimentais são muito mais simples, o que torna barato o método e com grande potencial tecnológico. Outra vantagem refere-se ao solvente comumente utilizado, água, embora esta característica também limite a gama de polímeros empregados. Outras limitações da técnica de automontagem são o menor grau de organização das cadeias poliméricas e a dificuldade de obtenção de monocamadas mais espessas.

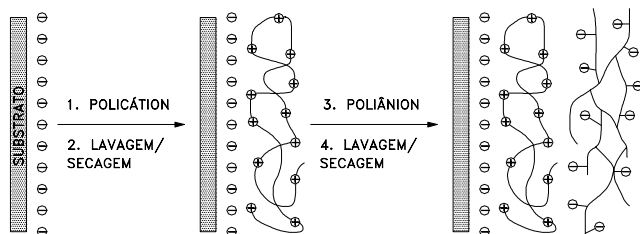


Figura 4. Ilustração esquemática do método de automontagem via adsorção eletrostática, indicando as etapas de: 1) deposição de policação, 2) lavagem e secagem do substrato contendo uma camada de policação, 3) deposição do poliânion e 4) lavagem e secagem do substrato contendo camadas alternadas de policação e poliânion.

Os trabalhos de Decher⁵ e seus colaboradores se iniciaram com a deposição de camadas alternadas de compostos anfifílicos catiônicos e aniônicos sobre substratos de quartzo, modificados superficialmente por silanos. Os compostos anfifílicos utilizados eram constituídos por moléculas longas, com um grupo rígido no centro, como bifênilas, para evitar a adsorção da molécula paralelamente à superfície do substrato. Esta estratégia foi utilizada com o objetivo de manter os grupos iônicos das moléculas disponíveis para interação com camadas subsequentes. Através de medidas de espectroscopia de UV-visível, constataram um aumento linear da absorbância do filme formado, à medida que cada camada era depositada⁵. Assim, o método permite controle da espessura do filme por camada depositada, uma vez que, sendo a absorbância diretamente proporcional à quantidade de material absorvente, cada camada depositada contribuiu com aproximadamente uma mesma quantidade de material⁵. Esta espessura pode ser controlada alterando-se parâmetros experimentais como a força iônica, a concentração de material adsorvente, o pH e a temperatura das soluções empregadas⁵. Os filmes obtidos no trabalho da ref.⁵ eram bastante homogêneos e exibiam franjas de interferência periódicas, quando observados por espalhamento de raios X de baixo ângulo, revelando um ordenamento no filme em relação à sua direção normal, mais precisamente uma estrutura de camadas. Posteriormente, Decher e colaboradores estenderam o método para a deposição de polieletrólitos^{15,17}, inicialmente depositando camadas de poliânions alternadas com camadas de moléculas anfifílicas catiônicas, e camadas de policações alternadas com camadas de moléculas anfifílicas aniônicas¹⁵. Novamente observaram que cada camada

contribuiu com uma mesma quantidade de material para o filme. Logo, Decher estendeu a técnica para camadas de polieletrólitos¹⁷ exclusivamente e filmes com várias camadas puderam ser obtidos da mesma maneira. Desde então, os mais diferentes materiais orgânicos vêm sendo depositados pelo método proposto por Decher.

PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM FILMES AUTOMONTADOS

O método de automontagem tem se destacado também pela oportunidade ímpar de permitir estudos no nível molecular de mecanismos de adsorção e estabilidade de filmes ultrafinos. Na literatura são encontradas dezenas de trabalhos que tratam do tema¹⁸⁻²³, revelando que mecanismos genéricos ainda não podem ser propostos, uma vez que sistemas muito diferentes têm sido investigados. Em filmes formados por camadas de polieletrólitos, o processo de automontagem é governado por interações eletrostáticas entre seus grupos iônicos, levando à formação de pares iônicos¹⁸. Contudo, a energia envolvida neste tipo de interação é baixa, proporcional a kT , onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Mas, apesar da baixa energia envolvida, a estabilidade das camadas adsorvidas é grande, como observado por Lvov e colaboradores¹⁷ em filmes automontados de hidrocloreto de polialilamina (PAH) alternado com poli(vinil sulfato de sódio) (PVS), cujos difratogramas de raios X permaneceram constantes mesmo após o aquecimento do filme acima de 150°C. Posteriormente, a partir da investigação de outros sistemas, chegou-se à conclusão que a fixação das cadeias é estabilizada pelo grande número de ligações estabelecidas entre o substrato e os polieletrólitos¹⁸, que em geral possuem uma grande quantidade de sítios de ligação ao longo de sua cadeia polimérica, e não pela energia envolvida. Outro aspecto importante é o da supercompensação de cargas^{24,25}. Quando o substrato é imerso na solução contendo o polieletrólito ocorre a fixação de suas cadeias, acompanhada pela neutralização das cargas do substrato. Contudo, se apenas ocorresse a neutralização, a deposição de uma nova camada não seria possível, pela falta de cargas na superfície da camada adsorvida, que servem como sítios de ancoragem para uma nova camada. Portanto, o que ocorre é uma supercompensação de cargas, caracterizada pela inversão do sinal da carga líquida inicial do substrato^{24,25}. Este resultado foi confirmado pelo trabalho de Hoogeveen e colaboradores²⁵, que através de medidas de potencial zeta observaram a inversão da carga superficial do substrato pela adsorção alternada de poli(vinil imidazol) (PVI), um policação, com poli(ácido acrílico) (PAA), um poliânion.

Outra observação experimental interessante sobre o processo de formação dos filmes automontados é a possibilidade de ocorrer interpenetração^{18,26,27} das cadeias dos polieletrólitos adsorvidos. Esse efeito foi primeiramente observado por Schmitt²⁶, que investigou o ordenamento perpendicular das camadas, por espalhamento de nêutrons e difração de raios X. Neste estudo foi constatado não haver ordenamento de curto alcance, mas uma estrutura de super-redes podia ser detectada, indicada pelo ordenamento de longo alcance, entre quatro e seis camadas. Após a adsorção de uma camada de polieletrólito, a deposição da camada subsequente se dá pela imersão do conjunto substrato-primeira camada na solução da segunda camada. Com isso a camada inicial é hidratada e terminações de cadeias não ligadas acabam sendo projetadas para fora do filme, “flutuando” na solução. Desta forma, mesmo com a nova camada adsorvida, os segmentos “flutuantes” da camada inicial interpenetram pela estrutura e podem estabelecer contato com segmentos de camadas superiores. Por este mesmo motivo, Lowack e Helm¹⁸ demonstraram a possibilidade da automontagem de um policação sobre um filme contendo a última camada de policação. Apesar de a carga líquida do substrato ser

positiva após a deposição da camada de policatión, pode haver sítios com cargas negativas, sendo estes originários de segmentos de cadeias de poliânions que interpenetraram através do filme. A partir de suas observações, Lowack e Helm¹⁸ propuseram que a adsorção e a quantidade de material adsorvido são governadas pela transposição de uma barreira energética, devida principalmente à repulsão eletrostática imposta pelas cadeias pré-adsorvidas frente às cadeias em solução. De menor importância são as forças secundárias (van der Waals) que podem contribuir para a barreira energética, como resultado de interações estéricas entre as cadeias dos polieletrólitos em solução e os segmentos pendentes (flutuantes) já fixados no substrato. O processo de automontagem é considerado autoregulado²⁴, pois assim que uma camada é adsorvida, esta mesma limita a adsorção de mais material, principalmente pela repulsão eletrostática entre as cadeias adsorvidas e as cadeias em solução, devido à supercompensação de cargas.

Contudo, o processo de automontagem não depende só da presença de cargas nas moléculas adsorventes. Trabalhos recentes²⁸⁻³⁰ mostraram que outros tipos de interação, diferentes da atração eletrostática, podem predominar no processo de automontagem. Polímeros condutores como a polianilina e seus derivados encontram-se no estado carregado (dopados) quando em soluções de baixo pH³¹. Verificou-se, entretanto, que estes polímeros podem ser automontados a partir de soluções em pHs elevados, ou seja, como se fossem polímeros neutros^{28,29}. Neste caso, o processo de automontagem é governado por interações não iônicas, como ligações de hidrogênio. Stockton e Rubner²⁸ verificaram que a quantidade de polianilina adsorvida num filme automontado é maior quando camadas desta são alternadas com camadas de polímeros que têm facilidade de fazer ligações de hidrogênio. Isto se deve ao fato de as cadeias de polianilina não dopada assumirem uma conformação mais enovelada, até mesmo formando agregados na solução³², ocupando menos espaço no substrato e facilitando a aproximação e acomodação de mais polímero. Mais ainda, Pontes e colaboradores²⁹ verificaram que no caso da polianilina o processo de adsorção pode depender da deposição alternada de policatións e poliânions, uma vez que o polímero desprotonado pode ser adsorvido sobre si próprio em situações especiais, principalmente quando o procedimento de lavagem entre cada camada não é realizado. Com isso, pode-se obter um processo não auto-regulado ou não autolimitado, com uma camada crescendo indefinidamente se a concentração do polímero for suficientemente alta.

Outro exemplo que foge à proposta de interação puramente iônica foi observado por Lvov e colaboradores³⁰, na deposição de materiais biológicos, como concanavalina A alternada com glicogênio. Nestes filmes a adsorção é regida por uma interação bioespecífica, em que os sítios ativos da proteína reconhecem apenas a porção D-glucose contidas no glicogênio, como ilustrado na Figura 5. Esta especificidade é tão grande que a deposição de concanavalina A com outro material que não tenha a mesma funcionalidade do glicogênio não ocorre.

Conclui-se, portanto, que o método proposto por Decher é mais versátil do que inicialmente se imaginava, uma vez que não são apenas as interações iônicas que podem contribuir para a formação e estabilidade das camadas, o que faz com que uma grande variedade de materiais possa ser depositada por esta nova técnica.

PRINCIPAIS SISTEMAS ESTUDADOS E SUAS PROPRIEDADES

A técnica de automontagem é bastante recente, mas já desponta como um dos métodos mais práticos e promissores para o desenvolvimento de dispositivos eletrônico-moleculares, haja vista a enorme quantidade de trabalhos publicados na literatura^{15,17,21-25,28-30,33-39}, empregando os mais diferentes tipos de

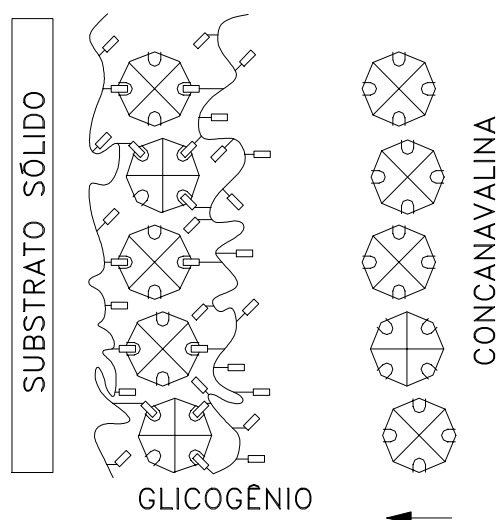


Figura 5. Esquema de automontagem via interação bioespecífica entre concanavalina A e glicogênio.

materiais, com diferentes propostas de aplicação. Nos Quadros 1 e 2 mostramos os materiais que vêm sendo depositados pelo método de automontagem. Como podemos notar, esta grande variedade envolve polieletrólitos convencionais, polímeros condutores, corantes, proteínas, enzimas e cerâmicas.

Logo após sua criação, a técnica de automontagem por interação eletrostática foi estendida para polímeros condutores, algo interessante porque estes materiais apresentam grande dificuldade de processamento, devido à sua inerente infusibilidade. Foram pioneiros os trabalhos de Rubner e colaboradores³⁵⁻³⁹ a partir de 1993, com a utilização de diversas combinações de polímeros condutores como polianilina (PAni), poli(anilina sulfonada) (SPAN), polipirrol (PPy), politiofeno, poli(tiofeno-3-ácido acético) (PTAA) e poli(p-fenileno-vinileno) (PPV), cujas estruturas químicas são apresentadas na Figura 6, com polieletrólitos convencionais, como hidrocloreto de polialilamina (PAH), poli(estireno sulfonato de sódio) (PSS) e poli(vinil pirrolidona) (PVP). A deposição alternada de polímeros condutores com polieletrólitos convencionais permitiu a obtenção de filmes ultrafinos, com espessuras entre 200 e 300 Å, homogêneos e com reprodutibilidade, uma vez que a sua espessura aumentava linearmente com o número de camadas depositadas³⁸. Mais tarde, Rubner e Stockton²⁸ verificaram que filmes de PAni podiam ser obtidos com o polímero no seu estado isolante, ou seja, como um polímero neutro, através de ligações de hidrogênio. Neste caso os filmes possuem uma maior quantidade de material adsorvido e, depois de dopados, podem apresentar condutividade elétrica em torno de 4,0 S/cm, valor bastante alto se comparado com filmes de PAni obtidos por outras metodologias. Investigando as propriedades elétricas de filmes ultrafinos de PAni, Paloheimo e colaboradores^{40,41} verificaram que a condutividade destes filmes aumenta com o número de camadas até atingir um patamar de saturação.

Mais recentemente, Rubner e colaboradores vêm explorando os sistemas contendo PPV^{42,43}, que também é eletroluminescente e pode ser usado em diodos emissores de luz (LED). Em princípio, a deposição de PPV não pode ser feita a partir do polímero, uma vez que ele é insolúvel na maioria dos solventes conhecidos. Como alternativa, deposita-se um precursor deste material, uma espécie de pré-polímero solúvel, que depois de adsorvido no filme pode ser termicamente convertido no polímero propriamente dito.

Filmes automontados de derivados hidrossolúveis de polianilina também têm sido fabricados^{21,22,44}. Os derivados poli(o-metoxianilina) (POMA) e poli(o-etoxianilina) (POEA) são solúveis em água quando no estado dopado⁴⁵, resultando

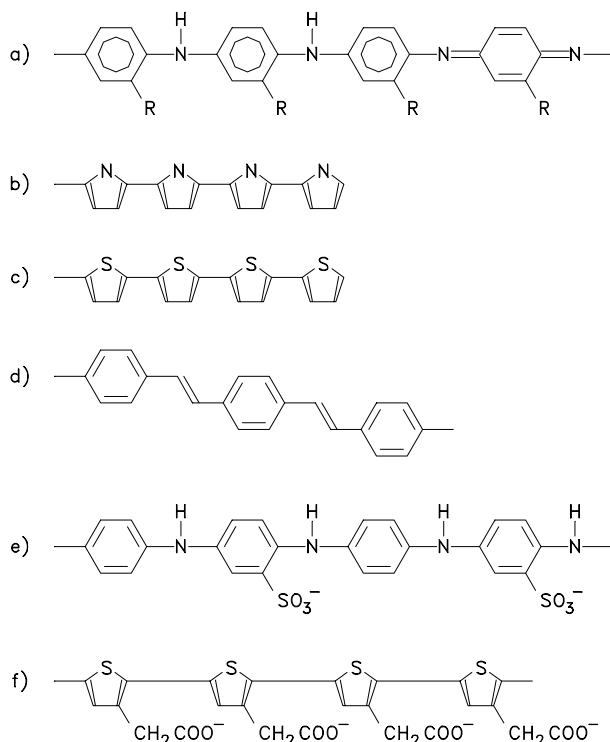


Figura 6. Estrutura química de polímeros condutores intrínsecos depositados pelo método de automontagem: a) polianilina, b) polipirrol, c) politiofeno, d) poli(p-fenileno-vinileno), e) poli(anilina sulfonada) e f) poli(tiofeno-3-ácido acético).

em policátions que podem ser adsorvidos por atração eletrostática. Com isso, foram fabricados filmes ultrafinos pela combinação de POMA e POEA com polieletrólitos comerciais, como PSS⁴⁴ e PVS^{22,44}, com derivados de celulose, como carboximetilcelulose de sódio (CMC)⁴⁴, com lignina sulfonada-LS⁴⁶ e com lisozima-LYS⁴⁷. A Figura 7 mostra que a espessura dos filmes pode ser controlada, já que se observa um aumento linear da absorbância do filme em função do número de bicamadas depositadas. A quantidade de material depositada no filme pode ser regulada pela variação de condições das soluções poliméricas empregadas^{21,46}, tais como pH, tipo de dopante e concentração do polímero. Por exemplo, a partir de soluções de maior pH a quantidade de material transferida para o filme é maior, uma vez que diminuindo o grau de protonação das cadeias das polianilinas, a repulsão eletrostática intercadeias diminui, favorecendo a aproximação e acomodação do material no substrato⁴⁶. Utilizando diferentes dopantes, pode-se variar a quantidade de material transferida ao filme como também gerar filmes com diferentes morfologias e propriedades, o que é de grande interesse para o desenvolvimento de sensores químicos⁴⁶. Os filmes automontados de derivados de polianilinas apresentam uma morfologia tipicamente granular^{46,48}, conforme demonstraram estudos feitos por microscopia de força atômica. Foi também demonstrado que a presença de poliânions, em particular CMC e LS, assegura o grau de dopagem dos filmes automontados^{44,46}. Na Figura 8 podemos ver espectros de UV-vis de um mesmo filme após tratamento com soluções de diferentes pHs, indicando que a banda polarônica das polianilinas, em torno de 800 nm, sofre um deslocamento muito pequeno para região de maior energia (estado isolante) à medida que o pH aumenta. Este efeito é resultado do deslocamento do equilíbrio de Donnan⁴⁹, e não seria possível se os polímeros condutores fossem testados isoladamente, uma vez que pequenas mudanças no pH do meio são suficientes para desdopá-los³¹. Esta propriedade pode ser aproveitada no desenvolvimento de sensores com seletividade para

diferentes íons, como já demonstrado por Mirmohseni⁵⁰ em compostos de polipirrol/Nafion. Outra aplicação investigada tem sido em sensores de umidade⁴⁸ e de gases⁴⁶, principalmente os sistemas POMA/PVS e POEA/LS, respectivamente.

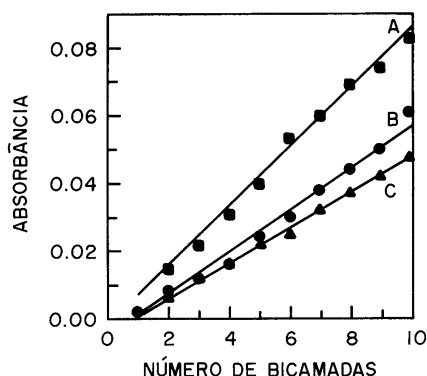


Figura 7. Crescimento de filmes automontados de poliacoxianilinas monitorado por espectroscopia de UV-Vis: a) POEA/CMC, b) POMA/PSS e c) POMA/PVS.

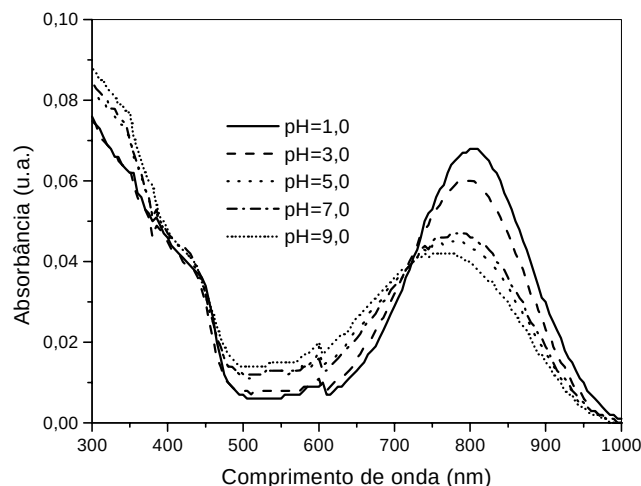


Figura 8. Efeito do pH da solução de lavagem (conforme indicado) no espectro de UV-Vis em filmes de POEA/LS produzidos por automontagem. Observa-se que o filme permanece dopado (banda polarônica a 800nm) independente do pH da solução.

Materiais biológicos constituem uma outra classe de interesse, cujos filmes apresentam um enorme potencial de aplicação em biosensores e biotecnologia^{51,52}. Muitas macromoléculas biológicas são solúveis em água, o que facilita seu processamento pelo método de automontagem. Além disso, a necessidade de obter estas macromoléculas no estado carregado pode ser facilmente atendida variando-se o pH de suas soluções, sem que sua atividade biológica seja perdida.

Conforme mostra o Quadro 2, um grande número de moléculas biológicas tem sido depositado pelo método de automontagem, como DNA⁵¹, hemoglobina-Hb⁵², mioglobina-Mb⁵², biotina⁵¹, glicose oxidase-GOD⁵², entre outras. Lvov e colaboradores⁵² verificaram a possibilidade de depositar filmes de proteínas alternadas com polieletrólitos e com cerâmicas. Foram investigados os sistemas Mb/PSS, GOD/PEI, Hb/PSS, Hb/PEI, GOD/PEI/montmorillonita/PEI, cujos resultados mais importantes foram o aumento linear da quantidade de material depositada no filme com o número de camadas e a manutenção da atividade biológica das proteínas no filme. A atividade redox de filmes automontados de Mb/PSS na conversão $\text{Fe(III)} \leftrightarrow \text{Fe(II)}$ foi muito próxima da atividade da Mb isolada em solução⁵². A ativi-

Quadro 1. Polímeros utilizados para a fabricação de filmes automontados

Polímeros	Sigla (carga)	Referências
Polianilina	PAni (+)	28,29,35
poli(o-metoxianilina)	POMA (+)	22,23,29
poli(o-etoxianilina)	POEA (+)	21,44
polianilina sulfonada	SPAn (-)	42,43,53
poli(ácido anilina-propanosulfônico)	PAPSA (-)	54
polipirrol	PPy (+)	35
poli(p-fenileno vinileno)	PPV (+)	29,42,43
poli[(N-metil-piridíneo-2-il)acetileno]	PMPA (+)	36,37
poli(tiofeno-3-ácido acético)	PTAA (-)	36-38
Hidrocloreto de polialilamina	PAH (+)	15,17,35-39
Poli(etileno imina)	PEI (+)	51,52
Hidrocloreto de poli(dialil dimetilamônio)	PDDA (+)	30,54,57
Poli(L-lisina)	PL (+)	52
Poli(vinil imidazol)	PVI (+)	25
Poli(vinil-sulfonato de sódio)	PVS (-)	15,17,22,23
Poli(ácido acrílico)	PAA (-)	25,39
Poli(estireno-sulfonato de sódio)	PSS (-)	15,33,39,44
poli{1-[4-(3-carboxil-4-hidroxifenilazo)benzenosulfonamida]-1,2-etanodiil}	PAZO (-)	54
Poli(vinil pirrolidona)	PVP	28
Poli(óxido de etileno)	PEO	28
Poliacrilamida	PAAm	28
Poli(vinil álcool)	PVA	28
Quitosana	CHI (+)	58
Carboximetilcelulose	CMC (-)	21,44
Lignina sulfonada	LS (-)	46,59

Quadro 2. Materiais biológicos utilizados para a fabricação de filmes automontados.

Materiais biológicos	Sigla	Referências
Ácido desoxiribonuclêico	DNA	24,51
Miglobina do coração de cavalo	Mb	52
Hemoglobina de cavalo	Hb	52
Lizosima de ovo branco de galinha	LYS	47,52
Citocromo C de coração de cavalo	CYT C	52
Histona f3 do timo de bezerro	His	52
Peroxidase	POD	52
Glucoamilase	-	52
Glucose oxidase	GOD	52
Catalase de fígado de boi	CAT	52
Concanavalina A	Con-A	30
Estreptavidina	-	51
Poli(L-lisina-biotina)	-	51
Diaforase	-	52
Ferritina	FER	52
Glicogênio	-	30
Bacteriorodopsina	-	60

de enzimática da GOD foi também mantida num filme de GOD/PEI, confirmada pela oxidação de glicose em solução na presença do referido filme⁵². Outros exemplos interessantes são os filmes formados por camadas de estreptavidina⁵¹, uma enzima, com biotina, uma vitamina, bem como filmes de concanavalina A alternada com glicogênio³⁰. Nestes dois sistemas a adsorção das camadas é mediada por uma interação bioespecífica, a partir do reconhecimento das moléculas de biotina e de glicogênio pelos centros ativos da estreptavidina e da concanavalina A, respectivamente, como ilustrado na Figura 5.

APLICAÇÕES DE FILMES AUTOMONTADOS

Existe um grande número de propostas de aplicação para os filmes automontados. Dentre as mais relevantes, citamos aquelas que envolvem a atuação de filmes de polímeros condutores

em diodos emissores de luz^{42,43,53} e sensores para gases^{46,48}, filmes de materiais biológicos como enzimas e outras proteínas na produção de biosensores⁵², filmes de polímeros contendo corantes visando a aplicações em ótica não-linear⁵⁴, as quais serão descritas mais detalhadamente a seguir.

Diodos emissores de luz baseados em filmes automontados de PPV foram primeiramente fabricados por Onoda e Yoshino⁵³, em que filmes com diferentes números de bicamadas de PPV alternadas com SPAn foram depositados entre dois eletrodos. O anodo é um substrato de vidro condutor, i.e. óxido de estanho dopado com índio (ITO), e o catodo é uma fina camada de alumínio, conforme esquematizado na Figura 9. O dispositivo fabricado exibe um efeito de retificação, com limiar em torno de 1,4V. O comprimento de onda da luz emitida depende do número de bicamadas depositadas, variando entre amarelo-esverdeada para uma bicamada, e verde-azulada para um dispositivo de 10 bicamadas. A vantagem deste sistema é que se pode manipular a cor da luz emitida conforme o número de camadas depositadas no filme.

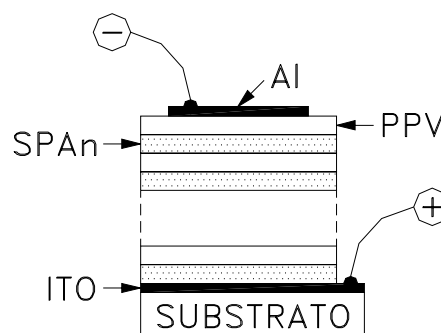


Figura 9. Ilustração esquemática de um diodo emissor de luz formado a partir de um filme automontado de Span/PPV, proposto por Onoda e Yoshino (ref. 53).

Posteriormente Rubner e colaboradores^{42,43} verificaram que a emissão de luz do filme automontado de PPV não exige a alternância com camadas de outro polímero condutor, mas a natureza do poliânion utilizado tem efeito marcante nas propriedades do dispositivo. Por exemplo, a tensão de ativação do dispositivo feito a partir filmes de PPV alternado com poli(ácido metacrílico) (PMA) aumenta linearmente com o número de camadas depositadas, o que não é observado para dispositivos fabricados com filmes de PPV/PSS, que independe da espessura. Além disso, a potência da luz emitida pelos dispositivos é bastante distinta, sendo por volta de 15nW para o filme PPV/PMA e 80nW para o filme PPV/PSS. A fabricação de diferentes arquiteturas moleculares foi explorada extensivamente nas referências 42 e 43, em que várias combinações de polímeros foram empregadas, sempre com o PPV como o material emissor. Num exemplo de controle molecular, mostrou-se que a interposição de uma bicamada de materiais inertes (não luminescentes) junto ao eletrodo melhora sensivelmente o rendimento quântico da fluorescência medida do sistema como um todo. A razão pela qual esta melhora foi atingida é que a bicamada inerte impede que estados de superfície, através dos quais aniquilamento de fluorescência ocorreria, estejam ativos.

Filmes automontados de derivados alcóxilados de polianilina vêm sendo investigados quanto à possibilidade de atuação em sensores para umidade⁴⁸ e para gases⁴⁶. O sistema POMA/PVS apresentou respostas elétricas distintas em ambientes com diferentes percentuais de umidade⁴⁸. Já o sistema POEA/LS foi utilizado para a detecção de etileno⁴⁶, gás importante no processo da maturação de frutas⁵⁵. Um filme de POEA dopado com ácido *p*-toluenossulfônico, por exemplo, é capaz de detectar etileno de maneira rápida e reversível, como mostrado pela Figura 10.

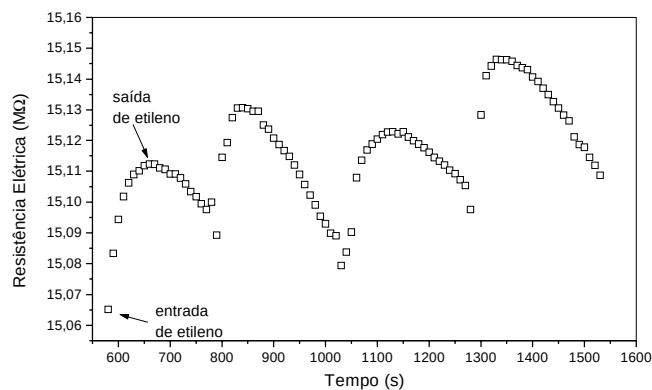


Figura 10. Resposta elétrica de um filme automontado de POEA dopado com ácido *p*-tolueno sulfônico na presença de etileno.

Propriedades óticas não-lineares vêm sendo estudadas em filmes automontados de polímeros contendo corantes⁵⁴. Os cromóforos ligados às cadeias poliméricas podem ser acomodados num arranjo não-centrosimétrico, o que proporciona a geração de segundo harmônico, fenômeno que ocasiona a emissão de luz com comprimento de onda diferente da luz absorvida pelo sistema, além de polarizá-la. Lvov e colaboradores⁵⁴ verificaram a geração de segundo harmônico em filmes automontados de cloridrato de poli(dimetildialilamônio) (PDDA), alternado com poli{1-[4-(3-carboxil-4-hidroxifenilazo)benzenosulfonamida]-1,2-etanodiil} (PAZO), quando irradiados com um laser Nd:YAG. O comprimento da luz transmitida pelo filme (532 nm) foi metade do valor da luz incidente (1064 nm), além de ser polarizada. A geração de segundo harmônico nestes filmes foi também dependente do número de camadas poliméricas depositadas, chegando a um valor máximo em filmes contendo 5 camadas do par PDDA/PAZO.

Filmes de materiais biológicos possuem um potencial de aplicação em catálise e em biosensores. O sistema Mb/PSS⁵², como já mencionado, retém a atividade redox da porção heme da proteína, na conversão $\text{Fe(II)} \leftrightarrow \text{Fe(III)}$. Já o sistema GOD/PEI⁵² pode promover a reação de oxidação da glicose, o que pode vir a ser utilizado no desenvolvimento de biosensores de interesse médico. Outras aplicações^{24,51,56,57} vêm sendo propostas em catálise, principalmente por filmes construídos a partir de polímeros contendo metais de transição, e geração de padrões para crescimento epitaxial.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Métodos de obtenção de filmes ultrafinos são hoje um ponto de partida para viabilizar a aplicação tecnológica de materiais orgânicos no setor eletro-eletrônico. A necessidade de construir arquiteturas moleculares com controle estrutural e de propriedades pode ser satisfeita através da técnica de automontagem, que permite a fabricação de filmes ultrafinos a partir de diferentes tipos de materiais, de maneira rápida e barata, com um elevado controle da espessura dos filmes depositados. Este método é baseado em interações iônicas entre moléculas de carga oposta, como também por interações do tipo ligações de hidrogênio, o que abre a possibilidade de se utilizar uma enorme variedade de materiais.

Futuramente filmes automontados de materiais importantes, como polímeros condutores, proteínas e corantes, poderão vir a ocupar uma posição de destaque, e ser utilizados em mostradores (displays), sensores para gases de interesse industrial, biosensores e biotecnologia, ótica não-linear, lasers, e na liberação controlada de drogas.

AGRADECIMENTOS

Fapesp e CNPq.

REFERÊNCIAS

1. Chu C. W.; Harper J. M. E.; Geballe, T. H.; Greene, R. L.; *Phys. Rev. Lett.* **1973**, 31, 1491.
2. Ulman, A., *An introduction to ultrathin films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly*, 1^a ed. Boston: Academic Press 1991, 440p.
3. Mattoso, L. H. C.; Ferreira, M.; Oliveira Jr., O. N.; *Conjugated Polymers for Langmuir-Blodgett Films Fabrication*, In: J.C. Salamone, *The Polymeric Materials Encyclopedia*, Boca Raton, CRC Press Inc. 1996, v.2, p. 1432-1439.
4. Blodgett, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1007.
5. Decher, G.; Hong, J. D.; *Makromol.Chem. Macromol. Symp.* **1991**, 46, 321.
6. Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1848.
7. Maoz, R.; Netzer, L.; Gun, J.; Sagiv, J.; *J. Chim. Phys.* **1988**, 83, 1059.
8. Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G.; *Annu. Rev. Phys.* **1992**, 43, 437.
9. Ulman, A. J.; *Mat. Ed.* **1989**, 11, 205.
10. Stewart, K. R.; Whitesides, G. M.; Godfried, H. P.; Silvera, I. F.; *Surf. Sci.* **1986**, 57, 1381.
11. Nuzzo, R. G.; Fusco, F. A.; Allara, D. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2358.
12. Troughton, E. B.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G.; Allara, D. L.; Porter, M. D.; *Langmuir* **1988**, 4, 365.
13. a) Allara, D. L.; Nuzzo, R. G.; *Langmuir* **1985**, 1, 45; b) Allara, D. L.; Nuzzo, R. G.; *Langmuir* **1985**, 1, 52.
14. Whitesides, G. M.; *Sci. Amer.* **1995**, setembro, 146.
15. Decher, G.; Hong, J. D.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1430.
16. Iler, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, 21, 569.
17. Lvov, Y.; Decher, G.; Mohwald, H.; *Langmuir* **1993**, 9, 481.
18. Lowack, K.; Helm, C. A.; *Macromolecules* **1998**, 31, 823.

19. Kawaguchi, M.; Takahashi, A.; *Adv. Coll. Inter. Sci.* **1992**, 37, 219.
20. Blaakmeer, J.; Bohmer, M. R.; Stuart, M. A.; Fleer, G. J.; *Macromolecules* **1990**, 23, 2301.
21. Mattoso, L. H. C.; Paterno, L. G.; Campana Filho, S. P.; Oliveira Jr., O. N.; *Synth. Met.* **1997**, 84, 123.
22. Raposo, M.; Pontes, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira Jr., O. N.; *Macromolecules* **1997**, 30, 6095.
23. Raposo, M.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira Jr., O. N.; *Thin Solid Films* **1998**, 327, 739.
24. Decher, G.; *Science* **1997**, 277, 1232.
25. Hoozeveen, N. G.; Stuart, M. A. C.; Fleer, G. J.; *Langmuir* **1996**, 12, 3675.
26. Schmitt, J.; Grunewald, T.; Kjaer, K.; Pershan, P.; Decher, G.; Losche, M.; *Macromolecules* **1993**, 26, 7058.
27. Kellogg, G. J.; Mayes, A. M.; Stockton, W. B.; Ferreira, M.; Rubner, M. F.; *Langmuir* **1996**, 12, 5109.
28. Stockton, W. B.; Rubner, M. F.; *Macromolecules* **1997**, 30, 2717.
29. Pontes, R. S.; Raposo, M.; Camilo, C. S.; Dhanabalan, A.; Ferreira, M.; Oliveira Jr., O. N.; *Phys. Stat. Sol. A* **1999**, 173, 41.
30. Lvov, Y.; Ariga, K.; Ichinose, I.; Kunitake, T.; *Thin Solid Films* **1996**, 284, 797.
31. MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Epstein, A. J.; *Synth. Met.* **1987**, 18, 285.
32. Zheng, W.; Angelopoulos, M.; Epstein, A. J.; MacDiarmid, A. G.; *Macromolecules* **1997**, 30, 2953.
33. Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J.; *Thin Solid Films*, **1992** 210, 8311.
34. Decher, G.; Lvov, Y.; Schmitt, J.; *Thin Solid Films* **1994**, 244, 772.
35. Cheung, J. H.; Fou, A. F.; Rubner, M. F.; *Thin Solid Films* **1994**, 244, 985.
36. Cheung, J. H.; Fou, A. F.; Ferreira, M.; Rubner, M. F.; *Pol. Preprints* **1993**, 34, 757.
37. Fou, A. C.; Ellis, D.; Ferreira, M.; Rubner, M. F.; *Pol. Preprints* **1994**, 35, 221.
38. Ferreira, M.; Cheung, J. H.; Rubner, M. F.; *Thin Solid Films* **1994**, 244, 806.
39. Cheung, J. H.; Stockton, W. B.; Rubner, M. F.; *Macromolecules* **1997**, 30, 2712.
40. Paloheimo, J.; Laakso, K.; Isotalo, H.; Stubb, H.; *Synth. Met.* **1995**, 68, 249.
41. Granholm, P.; Paloheimo, J.; Stubb, H.; *Phys. Stat. Solid. B* **1998**, 205, 315.
42. Fou, A. C.; Onitsuka, O.; Ferreira, M.; Rubner, M. F.; Hsieh, B. R.; *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, 7501.
43. Onitsuka, O.; Fou, A. C.; Ferreira, M.; Hsieh, B. R.; Rubner, M. F. *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 4067.
44. Mattoso, L. H. C.; Zucolotto, V.; Paterno, L. G.; Van Griethuijsen, R.; Ferreira, M.; Campana Fo., S. P.; Oliveira Jr., O. N.; *Synth. Met.* **1995**, 71, 2037.
45. Malmonge, L. F.; Mattoso, L. H. C.; *Polymer* **1995**, 36, 245.
46. Paterno, L. G. *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 1999.
47. Mattoso, L. H. C.; Martinez, C. E.; Borato, L. G.; Paterno, L. G.; Herrmann, P. S. P.; Oliveira Jr., O. N.; Colnago, L. A. Self-assembled polyaniline and lysozyme. In: *International Conference On Science And Technology Of Synthetic Metals*, Montpellier, France. Le Corum, 1998, p.34.
48. Raposo, M. *Tese de Doutorado*, InterUnidades Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, 1999.
49. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 247, 565.
50. Mirmohseni, A.; Price, W. E.; Wallace, G. G.; *Polymer Gels and Networks* **1993**, 1, 61.
51. Lvov, Y.; Decher, G.; *Crystall. Reports* **1994**, 39, 628.
52. Lvov, Y.; Ariga, K.; Ichinose, I.; Kunitake, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6117.
53. Onoda, M.; Yoshino, K.; *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 4456.
54. Lvov, Y.; Yamada, S.; Kunitake, T.; *Thin Solid Films*, **1997**, 300, 107.
55. Abeles, F. B.; Morgan, P. W.; Saltveit Jr, M. E.; *Ethylene in plant biology*, 2a ed., Londres: Academic Press, 1992.
56. Wu, A.; Lee, J.; Rubner, M. F.; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1998**, 488, 527.
57. Clark, S. L.; Montague, M. F.; Hammond, P. T.; *Macromolecules* **1997**, 30, 7237.
58. Vieira, D. C.; Assis, O. B. G.; Bernardes-Filho, R.; Campana-Filho, S. P.; *Acta Microscopica* **1999**, 8 [Supp.A], 317.
59. Paterno, L. G.; Ferreira, F. C.; Consolin F^o, N.; Piza, M. A.; Mattoso, L. H. C. In: Mattoso, L. H. C.; Leão, A.; Frollini, E. *Natural Polymers*, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP, **2000**, 22.
60. He, J. A.; Samuelson, L.; Li, L.; Kumar, J.; Tripathy, S. K.; *Langmuir* **1998**, 14, 1674.