

CAPÍTULO 9

FILMES DROP-CASTING E DIP-COATING

Adriana Pavinatto,¹ Andrey Coatrini Soares,² Bruno Bassi Millan Torres³

9.1 FILMES *DROP-CASTING*

Os filmes *drop-casting* também denominados *casting* ou filmes obtidos por derramamento, ou ainda filmes obtidos por evaporação de solvente, são os filmes mais simples de serem fabricados do ponto de vista de instrumentação, pois não dependem de equipamento ou sistema específico. Para sua formação é necessário apenas gotejar uma solução contendo o material de interesse dissolvido e esperar secar, porém, essa simplicidade é apenas aparente. Deixar essa gota de solução secar é muito mais complexo e envolve fenômenos pouco lembrados, ou nem mesmo abordados nos cursos universitários, como efeitos Marangoni e o de fixação da linha de contato (*contact line pinning*).¹

1 Instituto Científico e Tecnológico da Universidade Brasil, São Paulo, SP, Brasil.

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

3 Instituto de Física de São Carlos (IFSC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, Brasil

9.1.1 MODELO DE FORMAÇÃO DE FILMES

9.1.1.1 Espessura de um filme ideal

Considerando um modelo ideal em que a gota derramada no substrato secará homogeneamente, é fácil obter, por argumentos geométricos, a seguinte relação (Equação 9.1) para a espessura (h) de um filme polimérico:

$$h = \frac{C_{\text{soluto}} V_{\text{solução}}}{\rho_{\text{soluto}} A_{\text{substrato}}} \quad (9.1)$$

onde C_{soluto} é a concentração da solução utilizada para a formação do filme, $V_{\text{solução}}$ é o volume derramado, $A_{\text{substrato}}$ é a área do substrato utilizado e ρ_{soluto} é a densidade do polímero a ser depositado. A Equação 9.1 é apenas uma representação formal do senso comum, pois é evidente que se aumentarmos a concentração da solução utilizada ou o volume derramado, a massa depositada será maior e, conseqüentemente, a espessura (h) do filme. Observamos, então, que a obtenção de filmes mais ou menos espessos não é um grande problema, os desafios estão em obter um filme homogêneo. Para isso é necessário entender como uma gota se espalha sobre uma superfície e como ela seca.

9.1.1.2 Ângulo de contato e o espalhamento de uma gota

Ao espalharmos uma gota sobre uma superfície, imediatamente temos a formação de três interfaces que, numa situação de equilíbrio, resultam na equação de Young, apresentada na Equação 9.2.

$$\gamma_{\text{sg}} = \gamma_{\text{sl}} + \gamma_{\text{lg}} \cos \theta \quad (9.2)$$

onde γ pode representar tensões superficiais sólido-gás (γ_{sg}), sólido-líquido (γ_{sl}), líquido-gás (γ_{lg}), e θ é o ângulo de contato formado entre o substrato e o perímetro da gota. O ângulo de contato é o principal parâmetro para estabelecer as interações entre a solução e a superfície de um substrato. Um substrato será dito hidrofílico se o ângulo de contato de uma gota de água for menor que 90° , e hidrofóbico se o ângulo for maior que 90° . Para outros solventes hidrofóbicos, define-se de maneira análoga a oleofilicidade e a oleofobicidade, no entanto, não há um consenso para o ângulo limite.²

9.1.1.3 Modos de secagem de uma gota e o transporte de massa dentro da gota

Tendo a gota sido espalhada uniformemente pelo substrato, é chegada a hora de deixá-la secar. Existem quatro modos diferentes de secagem para uma gota.³

1) Raio de Contato Constante (RCC): a linha de contato é fixa, não existindo variação do raio de contato da gota, conseqüentemente, a área de contato entre a gota e o substrato também não varia. O que se vê é a diminuição do ângulo de contato com o tempo. Em geral, ocorre em substratos rugosos e substratos hidrofílicos (Figura 9.1(a)).

2) Ângulo de Contato Constante (ACC): o ângulo de contato não varia com a diminuição de volume da gota, sendo assim, a área de contato entre a gota e o substrato precisa diminuir para responder à variação de volume. Pode-se pensar que a linha de contato escorrega nesse caso. Ocorre, geralmente, em substratos lisos e substratos hidrofóbicos (Figura 9.1(b)).

3) Modo misto: em que existe uma transição entre os modos RCC e ACC, ou ainda uma situação em que os dois modos ocorrem simultaneamente.

4) Modo alternado: em que existe uma alternância entre os RCC e ACC.

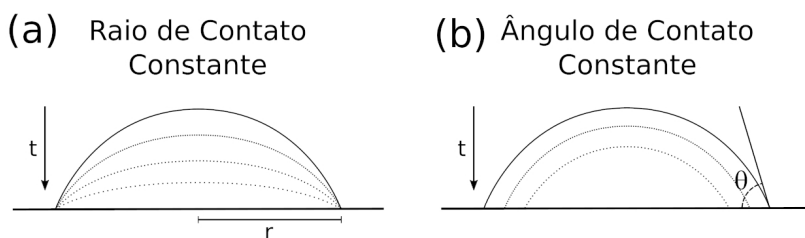


Figura 9.1 – Modos de secagem de uma gota (a) Raio de Contato Constante (RCC); e (b) Ângulo de Contato Constante (ACC).

Até este ano de 2022, não há na literatura nenhuma teoria que permita prever, a partir de informações fundamentais, se uma determinada combinação de soluto/solvente/substrato secará de um modo ou de outro. Apenas comportamentos gerais são descritos. Por isso, a obtenção das melhores condições para a fabricação de um filme homogêneo por *drop-casting* ou *casting* demanda algumas tentativas, ou seja, é definido experimentalmente.

Por simplicidade, consideremos uma gota secando no modo de raio de contato constante. Nessa situação podemos distinguir dois fluxos convectivos no interior da gota: o escoamento capilar e a convecção de Marangoni, representados na Figura 9.2.

O escoamento capilar surge do balanço de massa necessário para equilibrar a evaporação do solvente que ocorre mais intensamente na borda de contato da gota com o substrato. Assim, existe um fluxo de solvente/soluto do centro da gota para a região de contato. Esse fluxo é o principal responsável pela formação do defeito conhecido

como gota de café, situação em que existe uma deposição muito maior de material na borda da gota do que no centro.⁴

Por outro lado, a variação local da temperatura e/ou da concentração ao longo da interface líquido-vapor, muitas vezes causada pela própria evaporação e pelo fluxo capilar, implica numa variação da tensão superficial. Essa variação de tensões superficiais causa o surgimento de tensões de cisalhamento no líquido, gerando um fluxo conhecido como convecção de Marangoni.

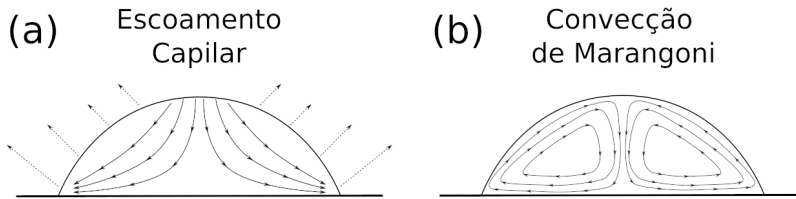


Figura 9.2 – Representação dos fluxos de escoamento capilar (a); e da convecção de Marangoni (b) em uma gota. Destaque para a diferença de comportamento dos dois mecanismos.

A convecção de Marangoni tem seu sentido e amplitude dependentes do gradiente de temperatura (T), do gradiente de tensão superficial (γ), da viscosidade do fluido (η), da difusividade térmica (κ) e da espessura do líquido (h). Essas dependências são agregadas no número de Marangoni (Ma), conforme a Equação 9.3.⁵

$$Ma = -\frac{\partial\gamma}{\partial T} \frac{h\Delta T}{\eta\kappa} \quad (9.3)$$

Por outro lado, o escoamento capilar possui uma direção bem definida: do centro da gota para a borda. Desse modo, a secagem da gota depende desses dois mecanismos de transporte de massa em seu interior (capilar e Marangoni), e para uma deposição homogênea é preciso equilibrá-los. Os métodos mais comuns são aumentar a temperatura de secagem do substrato ou utilizar uma mistura de solventes com pontos de ebulição e viscosidades distintos.⁶ A convecção de Marangoni também pode causar o surgimento de padrões periódicos, semelhantes à superfície de uma laranja, contudo, isto geralmente acontece em tintas com alto teor de sólidos/elevadas concentrações.⁵

9.1.2 PADRÕES DE DEPOSIÇÃO³

Alguns padrões bem característicos podem surgir durante a secagem de um filme *drop-casting*, como ilustrado na Figura 9.3.

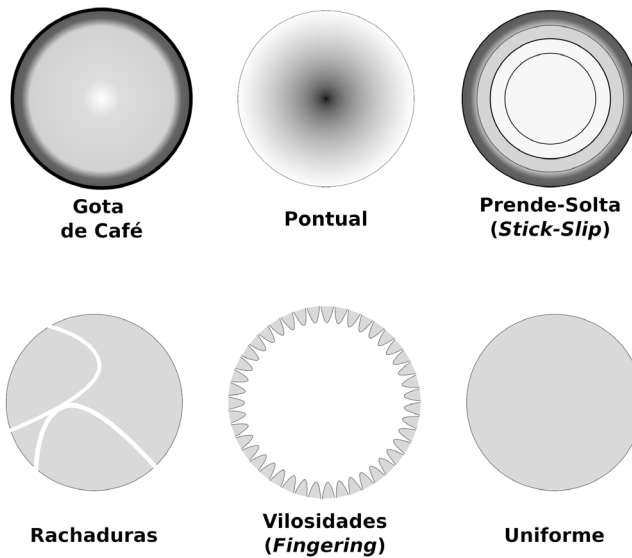


Figura 9.3 – Padrões característicos de filmes formados por *drop-casting*.

Gota de Café

A gota de café é um padrão caracterizado por três pré-requisitos: i) que a secagem ocorra no modo de raio de contato constante; ii) que a taxa de evaporação do solvente na linha de contato deve ser maior do que no resto da gota; e iii) que o fluxo da convecção de Marangoni deve ser menor que o escoamento capilar.

Pontual

A formação de um filme com uma porção central maior de material ocorre principalmente quando a gota seca com ângulo de contato constante em substratos hidrofóbicos, e quando o fluxo da convecção de Marangoni é maior que o escoamento capilar.

Prende-Solta (Stick-Slip)

Esse padrão se forma quando existe alternância entre os modos de raio de contato constante (RCC) e ângulo de contato constante (ACC). Podemos interpretar esse padrão como uma sequência de gotas de café.

Rachaduras

Com a secagem da gota é possível que se atinja uma situação em que a solução se torne um gel ou crie uma película em sua superfície. Dependendo do equilíbrio das forças, principalmente de adesão ao substrato e a causada pelo encolhimento do filme

devido à evaporação do solvente, há a possibilidade que este não suporte e se rompa. Materiais muito rígidos ou que tendem a cristalizar são grandes candidatos a apresentarem filmes com rachaduras.

Vilosidades (*Fingering*)

Algumas condições podem levar a instabilidades causadas pela competição das tensões internas da gota. Essas instabilidades levam à formação de vilosidades e já se demonstrou que este padrão pode ser induzido por gradientes de temperatura, força centrífuga ou gravidade.³

Uniforme

Fica evidente que a deposição de um filme polimérico uniforme pela técnica de *casting* ou *drop-casting* é dependente das condições de preparo. Por exemplo, um aspecto muitas vezes negligenciado na escrita dos procedimentos experimentais diz respeito às condições de temperatura: Foi utilizada estufa preaquecida, se não, qual a rampa de aquecimento? A estufa apresenta recirculação? Ou foi utilizada chapa de aquecimento? Da mesma forma, estava preaquecida? A chapa apresenta aquecimento uniforme? Isso para citar algumas das preocupações que precisamos ter em mente se quisermos obter alguma reprodutibilidade com o uso dessa técnica.

9.1.3 OUTRAS TÉCNICAS CORRELATAS

O simples derramamento da solução é a forma mais comum de fabricar filmes *drop-casting*, no entanto, algumas outras variações podem ser descritas. Em geral, estas variações buscam contornar as dificuldades inerentes no processo de secagem para se obter filmes mais homogêneos ou mesmo com características específicas.

9.1.3.1 Filmes drop-casting assistidos por ultrassom⁷

A técnica consiste em aplicar vibração ultrassônica ao substrato durante a deposição e secagem do filme, para perturbar o filme líquido de modo que ele não seque no modo de raio de contato constante, diminuindo a probabilidade de se formar um defeito do tipo gota de café.

9.1.3.2 *Edge casting* (deposição assistida por borda)

Essa técnica é particularmente interessante para a obtenção de filmes orientados de materiais cristalinos.⁸ Nela, utiliza-se uma superfície inclinada por cima do substrato em que se deseja depositar o filme e a solução é depositada nesta região de contato entre os dois planos. O ângulo formado entre a superfície e o substrato deve ser

menor que 30°. Devido às forças capilares, a solução secará da região mais aberta para a região de contato entre os planos. É justamente esse fluxo que auxilia a orientação da cristalização.

9.1.3.3 *Casting* inclinado

Como já discutimos anteriormente, a fixação da linha de contato durante a secagem pode causar defeitos, no entanto, para materiais cristalinos este problema é a solução para induzir a nucleação e orientar a cristalização. Nesse caso, utiliza-se um substrato levemente inclinado. Sugere-se a utilização de ângulos menores que 10°. Essa técnica tem sido utilizada para a deposição de filmes orientados de semicondutores orgânicos⁹ e copolímeros em bloco.¹⁰

9.1.3.4 Filmes autossustentáveis

A técnica de *drop-casting* ou *casting* é uma das formas mais simples de se obter filmes espessos autossustentáveis, pois permite lidar praticamente com qualquer volume de solução, basta ter um substrato ou molde adequado para comportar a solução. É importante destacar nesse caso que o uso de substratos/moldes hidrofílicos pode dificultar a remoção posterior do filme seco. Recomenda-se que se faça algum tratamento de superfície para aumentar o ângulo de contato, diminuindo a adesão do filme ao substrato.

9.1.3.5 *Blade-coating* (deposição assistida por lâmina)

Apesar da técnica de *blade-coating* ser considerada uma técnica de impressão, muitas vezes podemos realizar a deposição manualmente. Essa abordagem é muito utilizada para a fabricação de membranas poliméricas em escala laboratorial. Geralmente, utiliza-se uma placa de vidro plana em que se derrama uma quantidade suficiente de solução numa posição inicial. Com o auxílio de uma lâmina (que não precisa ser afiada, podendo até mesmo ser uma barra metálica ou plástica a qual seja possível ajustar sua altura em relação ao substrato) espalha-se a solução, mantendo-se uma velocidade constante. A espessura do filme espalhado é dependente da altura entre a lâmina e o substrato e este procedimento pode ser feito com o substrato aquecido ou não.

9.1.4 VANTAGENS E DESVANTAGENS

Filmes nanoestruturados são fabricados a partir de técnicas de baixo custo com rápida imobilização de materiais, permitindo ampla aplicação na produção de membranas, hidrogéis, biossensores, dentre outros. A técnica *drop-casting* ou *casting*, baseada na densificação da nanoestrutura após a evaporação do solvente, possui amplas

vantagens em relação às outras técnicas de produção de filmes. Como principais vantagens, o uso da técnica permite rápida construção do filme sem desperdício de solução/material devido à simplicidade da instrumentação utilizada (que não requer equipamentos específicos e caros), o que torna esta técnica versátil na escolha dos materiais a serem aplicados ou combinados de forma sinérgica. As forças de Van der Waals são as interações intermoleculares responsáveis por manter a estabilidade dos filmes nos substratos, porém, são fracas quando comparadas com outras interações, por isso, algumas aplicações utilizando filmes produzidos pela técnica são limitadas, principalmente em escala industrial, devido a defeitos observados durante a fabricação destes filmes. Além disso, o diferencial da técnica é a possibilidade de fabricação de filmes autossustentáveis, com ampla aplicação em engenharia de tecidos. Entretanto, a principal desvantagem do uso dessa técnica é a dificuldade no controle de espessura, que torna a superfície do filme não homogênea. Isso ocorre principalmente pela formação de aglomerados na superfície, o que torna essa técnica não indicada para o recobrimento de superfícies com grandes áreas.

9.1.5 APLICAÇÕES

Filmes finos obtidos por *drop-casting* ou *casting* são comumente aplicados em várias áreas da física, química e engenharia. Devido à instrumentação simples utilizada, essa técnica permite a funcionalização de diversas superfícies que podem ser aplicadas na área na saúde, meio ambiente e em alta tecnologia. Dentre as mais importantes, destacam-se a funcionalização de eletrodos para sensores e biossensores, funcionalização de hidrogéis, e a produção de biomembranas para aplicações em engenharia de tecidos.

9.1.5.1 Sensores e Biossensores

Sensores e biossensores são dispositivos analíticos compostos por um elemento de reconhecimento que interage com o material em estudo e o transforma em um sinal mensurável. Clark e Lyons foram pioneiros no desenvolvimento do primeiro biossensor na década de 1960¹¹, e com esse início surgiu a necessidade de construção de dispositivos analíticos de baixo custo e rápido diagnóstico, visando substituir diagnósticos padrões ouro que apresentam elevado custo e elevado tempo diagnóstico, como o teste ELISA e o PCR em tempo real (RT-PCR).

Para alcançar baixo custo e elevado poder de sensibilidade e seletividade, sensores e biossensores são normalmente desenvolvidos utilizando técnicas de produção de filmes finos nanoestruturados, como automontagem por adsorção física e química (Técnica *layer-by-layer*, LbL¹²⁻¹⁴ – tratada em detalhe no capítulo 8) e *drop-casting*. De fato, o advento da bioeletrônica e da nanotecnologia permitiu alcançar elevada sinergia através da combinação de diferentes materiais imobilizados por essas técnicas citadas. Uma das aplicações mais importantes dos sensores e biossensores é sua utilização na detecção de neurotransmissores que auxiliam no metabolismo humano.

Kim et al.¹⁵ funcionalizaram eletrodos de carbono vítreo com grafeno via método *drop-casting* para detecção de dopamina. Essa adição de grafeno ao eletrodo de carbono aumentou a intensidade da corrente elétrica, além de diminuir a resistência na transferência de carga. Esses biossensores apresentaram uma faixa de trabalho entre 4-100 μM , com detecção mínima de 2,64 μM (limite de detecção) de dopamina em amostras comerciais.

Na medicina, além de detecção de neurotransmissores, biossensores podem ser confeccionados para detecção de COVID-19,¹⁶ biomarcadores de câncer,¹⁷⁻¹⁹ doenças degenerativas²⁰ e, principalmente, diabetes.²¹ Munteanu et al.²² estudaram a resolução espacial de biossensores eletroquímicos para detecção de peróxido de hidrogênio e glicose (H_2O_2 /glicose), utilizando microscopia óptica. Tais biossensores foram fabricados em eletrodos opticamente transparentes através da funcionalização dos mesmos usando duas técnicas: uma mistura de polímeros redox depositada sobre os eletrodos e uma deposição enzimática usando a técnica *drop-casting*. Observa-se um comportamento monotônico do sinal eletroquímico com a concentração do analito, o que já era esperado devido ao aumento do estado de oxidação do filme. O tempo de mudança desse estado de oxidação foi observado por medidas de microscopia óptica, na qual mudanças nas imagens são observadas com a concentração do analito de interesse. Combinando técnicas eletroquímicas e ópticas, um biossensor multimodal foi desenvolvido para detecção do H_2O_2 /glicose, com limite de detecção de 12,5 μM e resolução espacial de $12 \times 12 \mu\text{m}$, indicando que a técnica pode ser sensível para detecção de glicose em amostras comerciais e reais.

A agricultura também é bastante beneficiada com a aplicação de biossensores portáteis no controle de qualidade e na contaminação de alimentos, água e solos. Hua et al. desenvolveram um biossensor eletroquímico no qual a superfície de eletrodos impressos foi funcionalizada para a detecção de pesticidas organofosforados.²³ Para tal, eletrodos impressos de carbono vítreo foram quimicamente modificados com acetilcolina esterase (AChE) imobilizada na superfície de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e quitosana (CS), que foram depositados no eletrodo de trabalho através da técnica *drop-casting*. Devido à natureza enzimática desses biossensores, duas faixas de trabalho foram observadas (0,01-10 mg/L e 10-100 mg/L) na detecção do paraoxon-etil, com limite de detecção de 0,03 mg/L (estocado a 4 °C). A eficácia do biossensor foi comprovada em testes com amostras de espinafre, que apresentaram boa concordância com a análise prévia das amostras de espinafre em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

9.1.5.2 Hidrogéis

O advento da formação de hidrogéis ocorreu há, aproximadamente, 50 anos e devido sua excepcional característica de absorção de água através de grupos funcionais hidrofílicos ligados à sua estrutura molecular,²⁴ permite a aplicação em várias áreas, como a medicina e agricultura. Os hidrogéis são materiais compostos por uma estrutura polimérica reticulada, produzida por reações químicas entre um ou mais monô-

meros, possuindo capacidade de dilatar e reter água entre as macromoléculas, de acordo com as propriedades dos polímeros utilizados.²⁴ Os hidrogéis podem ser classificados de acordo com sua composição (homopolimérico, copolimérico e multipolimérico), configuração (amorfo, cristalino ou semicristalino), tipo de reticulação (reticulação química ou física), aparência física (matriz, filme ou microesfera) e carga elétrica da rede polimérica (iônico, não iônico, eletrólito anfotérico e zwitteriônico).²⁴

Uma ampla gama de aplicações é relatada para os hidrogéis na literatura, dentre elas na área da agricultura, biossensores, engenharia de tecidos, diagnósticos, eletrocatalise, dentre outros. Em biossensores, Daikuzono et al.²⁵ desenvolveram uma língua eletrônica microfluídica utilizando eletrodos de carbono impressos em papel, com hidrogéis de ácido borônico usados como camada de revestimento que auxilia na interação com sacarídeos. Através de medidas elétricas, a língua eletrônica distinguiu diferentes tipos de açúcares, além de distinguir diferentes marcas comerciais de suco de maçã. Essa língua eletrônica oferece um grande potencial na análise do controle de qualidade de alimentos e bebidas, com baixo custo e alta capacidade analítica quando comparada com outros dispositivos descritos na literatura.

Em aplicações eletrocatalíticas, hidrogéis obtidos a partir da técnica *drop-casting* apresentaram homogeneidade, espessura e transferência eletrônica adequadas, que são cruciais para um alto desempenho.²⁶ Li et al.²⁶ estudaram a oxidação de dois sistemas: NADPH pela enzima redox Ferredoxina-NADP redutase e H₂ pela enzima hidrogenase de *Desulfovibrio vulgaris* MF (DvMF). Os sistemas biocatalíticos foram construídos a partir de filmes hidrogel *drop-casting* de dendrímero modificados com viologenos, os quais foram funcionalizados com as enzimas específicas já citadas. Todo o sistema foi depositado em eletrodo de ouro (Au) para análise eletrocatalítica. A transferência de carga observada nos filmes de hidrogéis foi quantificada pelo coeficiente de difusão de elétrons, ocorrendo principalmente a partir do salto entre viologenos. Esse coeficiente foi duas vezes maior no sistema que continha hidrogel de dendrímero $(1,15 \pm 0,1) \times 10^{-8}$ cm²/s em comparação com filmes poliméricos modificados com viologenos $(4,7 \pm 1,7) \times 10^{-9}$ cm²/s, mostrando a eficiência catalítica dos hidrogéis de dendrímeros.

9.1.5.3 Membranas poliméricas para engenharia de tecidos

Membranas poliméricas (semipermeáveis ou permeáveis) fabricadas através técnica *drop-casting* (*Blade-Coating*) são amplamente utilizadas para regeneração de diferentes tipos de células e tecidos, como neurônios, fibroblastos, células do fígado e rim, dentre outras. O advento da nanociência e da biotecnologia permite controlar alterações nas propriedades morfológicas, superficiais, físico-químicas e de transporte, através de mudanças na energia de superfície do material. Para tal, essas membranas podem ser funcionalizadas com biomoléculas específicas que auxiliem a reparação/regeneração tecidual.

Na fisiologia humana a neuroregeneração, que inclui a regeneração de neurônios, células da glia, axônios e mielina é limitada, o que dificulta o tratamento de lesões no

sistema nervoso. Entretanto, a difusão da engenharia de tecidos permite o desenvolvimento de tecido neuronal que pode ser usado em sistemas híbridos implantáveis ou sistemas *in vitro* para a simulação da função cerebral. No estudo publicado por de Bartolo et al.²⁷, membranas formadas através de *drop-casting* fabricadas com poliéster (PE), poli(éter éter cetona) sulfonada (PEEK-WC), fluorcarbono (FC) e polietersulfona (PES) – todos revestidos com poli-l-lisina (PLL) – foram usadas como substrato para crescimento e regeneração de neurônios do hipocampo. Devido à sinergia entre os materiais, as membranas exibiram diferentes propriedades morfológicas em sua superfície, dentre elas tamanho de poro, rugosidade e porosidade. Esses fatores induziram diferentes morfologias de crescimento das células do hipocampo, nos quais as membranas menos rugosas e porosas (formadas por fluorcarbono (FC) e polietersulfona (PES)) apresentaram grande número de neuritos, formando uma rede de células complexas. Entretanto, as membranas com maior porosidade e rugosidade (formadas por PEEK-WC) induziram a formação de agregados celulares, que cresceram dentro dos poros destas membranas. Além disso, as membranas fabricadas em fluorcarbono (FC) mostraram melhor rendimento no crescimento dos neurônios, que pode ser comprovado pela quantificação do fator neutrófilo derivado do cérebro (*Brain-derived neurotrophic factor* – BDNF), o que comprova a importância do controle das propriedades superficiais destas membranas no crescimento celular.

Apesar de o fígado possuir uma capacidade de regeneração muito mais ampla que o tecido neuronal, membranas poliméricas formadas por *drop-casting* podem ser aplicadas para desenvolver um modelo de fígado com fenótipo estável, o que atualmente é um desafio na área de engenharia de tecidos. Para isso, Salerno et. al.²⁸ desenvolveram membranas poliméricas de PEEK-WC/ poliuretano (PU) e membranas de quitosana para crescimento de hepatócitos humanos primários e células endoteliais de cordão umbilical. De fato, o crescimento dessas células sobre as membranas mostrou a indução de funções específicas de um fígado *in vitro*, que pode ser aplicado no crescimento de tecidos hepáticos para reconstrução bioartificial do fígado, bem como em estudos de metabolismo de novos fármacos.

9.2 DIP-COATING

A técnica de *dip-coating* pode ser traduzida em português como técnica de imersão, e talvez seja um dos métodos mais antigos de depositar um filme sobre um substrato qualquer. Embora na indústria se utilize essa técnica para recobrir objetos com uma vasta gama de formas, na pesquisa básica geralmente são considerados substratos planos ou cilíndricos.

Basicamente, o processo de deposição de filmes por imersão pode ser dividido em três etapas:

1) Imersão

O substrato é imerso geralmente à velocidade constante, até a região em que se deseja recobri-lo. Aguarda-se um tempo para que o substrato seja molhado adequadamente pela solução.

2) Deposição e Drenagem

O substrato é retirado com velocidade constante da solução gerando um filme líquido que está aderido ao substrato por forças capilares. Ao mesmo tempo, devido à gravidade e forças viscosas, o excesso de líquido é drenado de volta para a solução.

3) Evaporação

O filme líquido, que já está distante da solução, sofre evaporação solidificando o filme do material desejado. Eventualmente, esse filme poderá ser tratado termicamente para causar a sinterização, a cristalização ou retirada de solvente residual.

9.2.1 MODELOS DO PROCESSO DE IMERSÃO E A ESPESSURA DOS FILMES^{29,30}

O processo é profundamente dependente da velocidade com que o substrato é retirado da solução, além de depender das propriedades reológicas da solução. A Figura 9.4 demonstra esquematicamente todos os processos envolvidos na deposição de um filme por imersão.

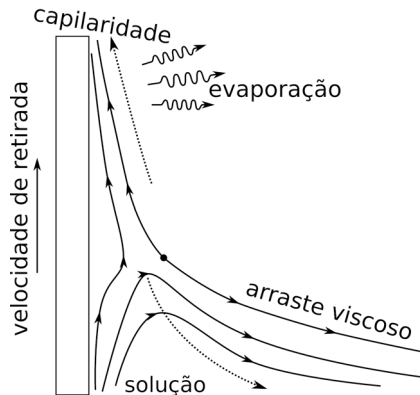


Figura 9.4 – Forças e processos envolvidos na deposição de um filme por imersão.

Quando a velocidade de retirada é suficientemente alta (maior que 10 mm/s), a espessura do filme líquido (h_{liq}) resulta do equilíbrio do arraste viscoso e da força gravitacional (Equação 9.4). Essa condição é conhecida como regime viscoso.

$$h_{liq} = k_v \left(\frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9.4)$$

Na Equação 9.4, η é a viscosidade da solução, U_0 é a velocidade de retirada do substrato, ρ é a densidade, g é a aceleração da gravidade e k_v é uma constante que depende da reologia da solução, sendo 0,8 para líquidos newtonianos.

Para velocidades intermediárias (1-10 mm/s), a tensão superficial também precisa ser considerada, resultando na equação de Landau-Levich (Equação 9.5), em que γ é a tensão superficial e k_d é uma constante que para fluidos newtonianos é 0,94. Essa condição é conhecida como regime de drenagem.

$$h_{\text{liq}} = k_d \frac{(\eta U_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} = DU_0^{\frac{2}{3}} \quad (9.5)$$

Nota-se que nas duas considerações anteriores, não se leva em conta a evaporação do solvente, pois nessas condições de velocidade, a evaporação não é suficientemente rápida para causar efeito na espessura do filme líquido. Contudo, para velocidades menores que 0,1 mm/s ou solventes muito voláteis, a evaporação é mais rápida do que o movimento da linha de contato do filme líquido, o que causa um contínuo transporte de massa para balancear a perda por evaporação. Essa condição é denominada regime capilar. Nesse caso, a espessura do filme seco é dada pela Equação 9.6, em que c_i é a concentração do material em solução, M_i é a massa molar do material, α_i é a fração final do material no filme seco (no caso de polímeros este valor é 1), ρ_i é a densidade do material, L é a largura do filme e E é a taxa de evaporação.

$$h_{\text{seco}} = \frac{c_i M_i}{\alpha_i \rho_i} \frac{E}{LU_0} = k_{\text{seco}} \left(\frac{E}{LU_0} \right) \quad (9.6)$$

Grosso et al.³¹ propuseram a Equação 9.7 que unifica todos os regimes de deposição de filmes obtidos por imersão, considerando que k_{seco} é a constante de proporcionalidade entre o filme líquido e o filme seco, combinando o regime de drenagem com o regime capilar.

$$h_{\text{seco}} = k_{\text{seco}} \left(\frac{E}{LU_0} + DU_0^{\frac{2}{3}} \right) \quad (9.7)$$

A Equação 9.7 resume todos os parâmetros importantes na deposição de um filme por imersão. Nota-se que podemos alterar a espessura do filme variando-se principalmente a velocidade de retirada, a taxa de evaporação e em último caso, alterando-se a composição e as propriedades reológicas da solução. A Equação 9.8 permite também derivar uma velocidade crítica para qual a espessura será mínima.

$$U_{0,h \text{ min}} = \left(\frac{2 DL}{3 E} \right)^{\frac{-3}{5}} \quad (9.8)$$

9.2.2 DEFEITOS TÍPICOS

Os defeitos que ocorrem nos filmes produzidos por imersão decorrem de duas fontes: i) instabilidades mecânicas do sistema de imersão causando variações na velocidade de retirada e ii) fatores externos ao sistema de imersão, por exemplo, temperatura ambiente e propriedades químicas e reológicas da solução. A seguir estão representados na Figura 9.5 os principais defeitos para filmes formados pela técnica *dip-coating*.

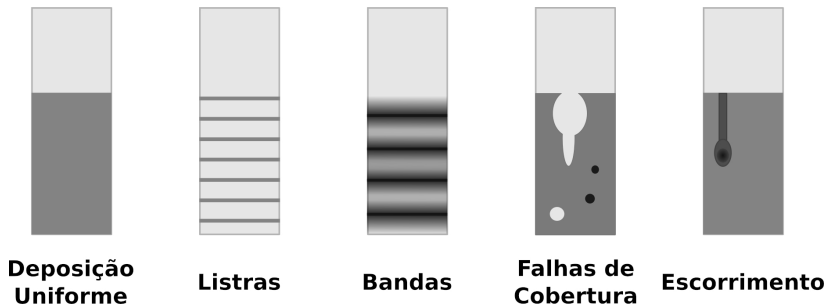


Figura 9.5 – Defeitos típicos em filmes *dip-coating*.

Listras

A formação de listras bem definidas está associada ao regime capilar, ou seja, baixas velocidades de retirada ou elevadas taxas de evaporação. Esse defeito possui um mecanismo de formação semelhante ao padrão da gota de café, em que existe a deposição de material na região do menisco causada pelo influxo de massa devido à evaporação e a força capilar. Para evitar esse defeito, as opções mais imediatas são aumentar a velocidade de retirada do substrato ou diminuir a temperatura ambiente. Outra opção é substituir o solvente por um de maior ponto de ebulição.

Falhas de cobertura

As falhas de cobertura geralmente estão associadas com o grau de limpeza do substrato. Substratos que apresentem resíduos de gordura e poeira causarão regiões em que a solução não irá se espalhar ou será aprisionada causando a formação desses defeitos. Para contornar essa situação é preciso estar atento aos procedimentos de limpeza do substrato.

A agregação do material em solução é outro motivo para esse tipo de defeito. Isso pode ocorrer pelo envelhecimento da solução, por cristalização ou precipitação do material durante a evaporação do filme líquido.

Opacidade

Alguns filmes depois de secos podem apresentar uma elevada opacidade, como se estivessem enevoados. Esse defeito ocorre durante a fase de evaporação do solvente,

que é endotérmica. Por isso o substrato e o solvente remanescentes tendem a se resfriar. Isso pode causar a condensação de água no filme (dependendo do ponto de orvalho do ambiente), bem como induzir a precipitação de material devido à diminuição da solubilidade causada pela menor temperatura. Ao microscópio, essa opacidade, geralmente, é percebida pela presença de inúmeros particulados espalhados pelo substrato, muitas vezes nem mesmo ocorrendo a formação de um filme contínuo. A solução nesse caso está em trabalhar em um ambiente mais quente ou seco, bem como, trabalhar com a solução levemente aquecida (cerca de 25-30 °C).

Bandas (deposição heterogênea)

A formação de bandas, que não devem ser confundidas com a formação de listas bem definidas, tem diversas origens possíveis. Problemas de molhamento insuficiente, causados por problemas de limpeza ou falta de molhabilidade (elevado ângulo de contato), fluxo turbulento de ar durante a secagem e variação na velocidade de retirada são algumas possibilidades.

Um ponto que é costumeiramente negligenciado, é a variação da altura do menisco da solução durante o processo de deposição. Dependendo do formato e do volume do recipiente utilizado, o fato de inserir e retirar o substrato da solução pode causar uma variação significativa da altura desta, prejudicando a homogeneidade do filme.

Rachaduras

Rachaduras ocorrem devido à formação de tensões internas que superam a coesão do filme. Materiais frágeis e com tendência de cristalização tendem a apresentarem mais esse tipo de defeito.

Filmes espessos também tendem a apresentar mais esse tipo de defeito e pode-se recomendar a utilização de um cossolvente de alto ponto de ebulição que atuará como uma espécie de plastificante.

Escorrimento

Filmes líquidos muito espessos, ou seja, obtidos com elevada velocidade de retirada, demorarão mais a secar, desse modo, estão mais sujeitos a escorrer deixando marcas. É o mesmo defeito quando aplicamos uma camada de tinta muito espessa em uma parede e vemos a formação de gotas. Havendo necessidade de operar nesse regime, é indicado que o filme seja seco de forma rápida (mesmo que forçosamente) a fim de evitar o defeito.

9.2.3 AUTO-ORGANIZAÇÃO EM FILMES *DIP-COATING*

A técnica de *dip-coating* pode ser aplicada para a fabricação de filmes auto-organizados. Esses filmes são obtidos utilizando velocidades baixas de retirada, ou seja, no regime capilar da deposição. Os padrões nesse caso são induzidos pela fixação da linha de contato, como ocorre nos defeitos por listas, contudo, com condições ajustadas é possível fazer com que as listras sejam periodicamente depositadas. Já se demonstrou que coloides^{10,32} estão sujeitos a esse tipo de organização.

9.2.4 VANTAGENS E DESVANTAGENS

Assim como filmes *layer-by-layer* (LbL) (Capítulo 8), filmes de Langmuir-Blodgett (Capítulo 12), filmes *spin-coating* (Capítulo 10) e filmes *drop-casting*, filmes construídos a partir da técnica *dip-coating* apresentam rápida deposição em substratos, além de alta eficiência no revestimento total da área. Devido à sua metodologia de deposição ter velocidade e deslocamento bem definidos, o revestimento ocorre de forma concomitante em ambas as faces do substrato. Além desses, as vantagens da técnica *dip-coating* são várias, entre elas: o baixo custo, controle molecular de espessura, a ausência de desperdício de material, além de que o processo de fabricação do filme não sofre nenhum tipo de estresse mecânico ou distorção. Entretanto, a técnica possui algumas limitações que não permitem sua aplicação em todos os sistemas. A principal desvantagem da técnica é a dificuldade na obtenção de filmes homogêneos/uniformes, que pode prejudicar seu desempenho em determinadas aplicações. Além disso, a técnica requer um controle na viscosidade da solução (já que esta pode se alterar com a evaporação) e na proteção das áreas que não devem ser revestidas de filme, o que torna difícil sua aplicação em escala industrial.

9.2.5 APLICAÇÕES

A técnica *dip-coating* é um modo simples de deposição de materiais em substratos para diversas aplicações, entre elas recobrimentos de substratos para sensores e biosensores, hidrogéis, automontagem de monocamadas de materiais para aplicações em engenharia de tecidos, dispositivos emissores de luz construídos a partir de materiais orgânicos e inorgânicos, dentre outros.

Revestimentos de substratos poliméricos por biocerâmicas requerem muito tempo de processamento e podem gerar materiais com baixa resistência a defeitos mecânicos (como arranhões), o que pode comprometer a qualidade final do produto. Para isso, Riau et al.³³ utilizaram a técnica *dip-coating* no recobrimento de substratos de PMMA com nanopartículas de hidroxiapatita (HAp) e dióxido de titânio (TiO₂), para fabricação de um dispositivo protético para implante na córnea humana. A adição de HAp ao substrato de PMMA melhorou a interação deste material com o colágeno presente no estroma corneano, devido à melhor adesão, viabilidade e taxa de proliferação dos fibroblastos sem relação ao substrato de PMMA (poli (metil metacrilato)) não tratado

com HAp. Isso indica que a técnica de *dip-coating* é mais indicada nesses tipos de implantes, pois geram materiais com melhor recobrimento, que podem auxiliar na reconstrução e na regeneração de tecidos humanos, como a córnea.

Assim como o revestimento de biomateriais, eletrodos aplicados em biossensores são amplamente fabricados usando a deposição de filme por *dip-coating*. Atualmente, o uso de papel como matriz para biossensores vem sendo muito difundido devido à simplicidade na confecção dos eletrodos, baixo custo e fácil descarte. Entretanto, esses eletrodos, comumente fabricados com carbono vítreo, necessitam de modificações químicas na superfície que auxiliem a imobilização da camada ativa, alcançando alta sensibilidade e seletividade. Para isso, Sun et al.³⁴ desenvolveram eletrodos de papel, revestidos por um conjugado de polímero-catecol com poli (carboxilbetaína) (pCB) super-hidrofílico e quatro grupos de ligação de superfície 1-3,4-dihidroxifenilalanina (DOPA)-pCB- (DOPA)-4, com propriedades superficiais não incrustantes e proteicas. Esse revestimento foi realizado por *dip-coating*, observando-se que essa funcionalização foi eficiente na imobilização de anticorpos de albumina e fibrinogênio via ativação química de grupos ácido carboxílicos por 1-etil-3-(3-(dimetilamino)propil)-carbodiimida e N-hidroxissuccinimida (EDC / NHS), para detecção óptica e colorimétrica de glicose. A funcionalização dos eletrodos com pCB- (DOPA)-4 melhorou características analíticas do biossensor, como maiores difusões do analito e maior sensibilidade, principalmente em amostras de sangue humano.

Além das aplicações mencionadas, a técnica *dip-coating* é frequentemente usada em processos sol-gel para desenvolvimento de sistemas eletrocromicos. Em seu trabalho, Melo³⁵ desenvolveu filmes finos de óxido de Nióbio dopados com trifluoro metano sulfonato de lítio. Esse material foi depositado através da técnica *dip-coating* em substratos de vidro recobertos por óxido de índio dopado com estanho (ITO), seguido de tratamento térmico entre 400-600 °C. Observou-se maior seletividade óptica nos vidros tratados com óxido de Nióbio dopados com trifluoro metano sulfonato de lítio, com seletividade dos comprimentos de onda na região do UV-visível (a partir de 350 nm) em relação aos vidros comuns e vidros coloridos, o que mostra que tal tratamento pode ser aplicado com sucesso na confecção de janelas eletrocromicas.

9.3 CARACTERIZAÇÕES

O grande interesse no desenvolvimento e utilização de filmes do tipo *drop-casting* ou *dip-coating* deve-se principalmente ao seu baixo custo e método rápido de preparação, além de características que possibilitam o desenvolvimento de materiais funcionais e de revestimento para diversas aplicações. Para melhor compreender as características e viabilizar a aplicação é necessário realizar criteriosa investigação das propriedades dos filmes obtidos e, para isso, diferentes técnicas de caracterização podem ser empregadas. Dentre as características mais importantes e investigadas nesses tipos de filmes, podemos citar a espessura, a estrutura química, a elasticidade ou flexibilidade, a hidrofiliabilidade e a morfologia. Neste tópico será apresentada uma visão geral das técnicas que são frequentemente empregadas na determinação das caracte-

rísticas citadas. Informações detalhadas sobre as técnicas podem ser encontradas no Capítulo 15 sobre técnicas de caracterizações.

A homogeneidade e a espessura dos filmes, em geral são características principais que influenciam diretamente a viabilidade de aplicação dos mesmos. Como a homogeneidade pode ser primeiramente determinada a olho nu, a formação de filmes livres de bolhas (mais especificamente no caso dos filmes tipo *drop-casting* ou *casting*) ou outros defeitos é desejável, assim os parâmetros de formação desses filmes podem ser ajustados visando homogeneidade. Para confirmação da formação de filmes homogêneos, a determinação da espessura em diferentes áreas dos filmes (bordas e centro) pode ser utilizada. Dentre as técnicas utilizadas para determinação da espessura, a elipsometria, a perfilometria e a microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) são as mais comumente utilizadas. No caso de filmes obtidos pela técnica *drop-casting* ou *casting*, que possibilita a formação de filmes sustentáveis e removíveis do substrato, a medida da espessura pode ainda ser realizada com a utilização de um micrômetro.

A elipsometria é uma técnica de caracterização espectroscópica baseada na mudança da polarização da luz após interagir com a superfície do material, alterando sua reflexão e transmissão. Na caracterização de filmes finos pode ser utilizada para determinar espessura ou mesmo crescimento do filme, resultando em valores precisos de espessura para monocamadas e multicamadas na ordem de angstroms. Além da espessura do filme ou de suas camadas, a técnica pode também ser utilizada na obtenção de informações sobre rugosidade, composição/estrutura química, concentração de dopagem, cristalinidade e propriedades dielétricas.³⁶

A perfilometria é uma técnica de medição topográfica da superfície de uma amostra sólida. Basicamente, a amostra é varrida por uma sonda com ou sem contato físico direto e através das alterações na superfície fornece mapeamento morfológico, geralmente obtido em forma de gráfico de altura por posição e na formação de imagens. Dessa forma, características como rugosidade e espessura podem ser determinadas. Mais especificamente na medição da espessura, a sonda faz a comparação da altura de uma região recoberta com o filme e uma região sem filme (substrato).

Outra técnica muito utilizada para determinação de espessura de filmes finos é a AFM. Nessa técnica de microscopia, imagens são formadas em resolução atômica ao analisar a superfície de uma amostra. Resumidamente, as imagens são formadas através da varredura da superfície da amostra por uma sonda denominada cantiléver (normalmente constituído por silício ou nitreto de silício) que pode atuar nos modos contato, não contato ou contato intermitente com a superfície da amostra. A deflexão do cantiléver resulta no mapeamento de áreas com diferentes alturas (vales e picos) na amostra, podendo auxiliar na determinação da rugosidade, da homogeneidade e da espessura da amostra, onde o substrato sem o filme é utilizado como referência. A técnica permite a análise de vários tipos de materiais, como amostras condutoras ou isolantes, magnéticas ou não magnéticas, secas ou líquidas. Ainda, permite obter imagens bi e tridimensionais de alta resolução. Outra funcionalidade muito interessante da técnica é a utilização para medição de força de interação entre compostos de

interesse, onde a ponta do cantiléver é funcionalizada com um tipo de material e mede-se a força de interação (atração ou repulsão) com determinada amostra. Os resultados geralmente são obtidos através da curva de força.

As propriedades de estrutura química dos filmes são comumente avaliadas por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR – do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*), espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS, do inglês *X-ray photo electron spectroscopy*) e espectroscopia Raman, através da atribuição das bandas referentes aos estiramentos e deformações dos grupos/ligações químicas formadoras do material. No caso de filmes formados por mais de um material, essas técnicas permitem ainda a avaliação das interações intermoleculares entre os diferentes constituintes do filme, analisadas através de deslocamentos das bandas espectrais. A espectrofotometria ultravioleta e visível (UV-Vis) é também uma técnica muito utilizada na caracterização da estrutura química dos filmes, porém, necessariamente os materiais formadores do filme devem possuir grupos químicos cromóforos que absorvem luz nessas regiões. Além de caracterização química, os espectros UV-Vis podem ser utilizados para avaliar o crescimento e a espessura do filme através da absorbância ou de sua luminescência que pode ser obtida com a utilização de um fluorímetro. Para a avaliação das propriedades químicas de superfície, por exemplo a molhabilidade ou hidrofobicidade, medidas de ângulo de contato são muito empregadas, fornecendo informações sobre a natureza hidrofóbica/hidrofílica dos filmes. As análises são realizadas usualmente em um goniômetro empregando água como líquido a ser gotejado sobre a superfície das amostras, imagens são capturadas através de câmera fotográfica e o ângulo de contato entre a gota formada e a superfície da amostra é calculado através de um software. Em geral, se o ângulo de contato (θ) é $\leq 90^\circ$ o material é considerado hidrofílico, hidrofóbico se $150^\circ \geq \theta > 90^\circ$ e superhidrofóbico se $180^\circ \geq \theta > 150^\circ$.

Para avaliação das propriedades morfológicas em geral, como rugosidade, porosidade ou a existência de aglomerado de materiais no filme, técnicas microscópicas como a microscopia ótica (MO), a microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) e a AFM são amplamente empregadas. Para avaliação das propriedades térmicas dos filmes, especialmente no caso dos formados por *drop-casting* ou *casting*, técnicas de calorimetria de varredura diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimeter*) e termogravimetria (TGA, do inglês *thermal gravimetric analysis*) são muito utilizadas. A técnica de DSC permite identificar eventos térmicos do material, como temperatura de fusão, temperatura de cristalização e temperatura de transição vítrea (Tg). Já a técnica de TGA, é utilizada na determinação da estabilidade térmica das amostras.

A análise das propriedades mecânicas dos filmes é de extrema importância para a maioria das suas aplicações, como as da área biomédica. Para filmes sustentáveis, tais propriedades podem ser determinadas empregando-se técnicas convencionais de ensaio de tração. Através desse ensaio, características como tensão de ruptura (ou limite de ruptura) e módulo de elasticidade são determinadas. Ainda, ensaios mecânicos e termomecânicos dinâmicos como as realizadas por equipamentos de DMA (do in-

glês, *dynamic-mechanical analysis*) e DMTA (do inglês, *dynamic mechanical thermo-analysis*) podem ser também realizadas. Tais análises medem o módulo elástico e viscoso dos materiais em função da temperatura, frequência ou tempo, podendo ser encontradas temperaturas de relaxamento e transições, como a vítrea (T_g). No caso de materiais poliméricos, as análises de DMTA podem auxiliar não só na caracterização mecânica dos filmes, mas também trazer informações sobre caracterização estrutural, morfológica e no comportamento viscoelástico.

9.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foram apresentadas as etapas de formação dos filmes finos pelas técnicas *drop-casting* ou *casting* e *dip-coating*, com ênfase nos modos de deposição, modos de secagem e nas forças que atuam na formação dos filmes (transporte de massa). Foram também apresentados os principais padrões de formação e defeitos para ambas as técnicas. Dentre as vantagens apresentadas na formação desses tipos de filme, destacam-se o baixo custo operacional e rapidez na obtenção. Ainda, filmes finos formados através da técnica *drop-casting* podem ser considerados os mais simples (em relação ao aparato experimental) de serem obtidos e terem o diferencial, dentre as outras técnicas de formação de filmes finos apresentadas nesse livro, da possibilidade de formação de filmes autossustentáveis (passíveis de remoção do substrato). Já a técnica *dip-coating*, pode ser considerada uma poderosa técnica de revestimento. Dentre as aplicações apresentadas, destacam-se o desenvolvimento de (bio) sensores, hidrogéis, e membranas para uso em engenharia de tecidos. Em relação às desvantagens, ambas as técnicas apresentam desafio na obtenção de filmes homogêneos (e, por consequência, reprodutíveis), o que torna difícil a aplicação em escala industrial ou comercial. Ao final, foram apresentadas brevemente as principais técnicas utilizadas para determinação da homogeneidade, espessura, composição química, morfologia, além de propriedades, como hidrofobicidade e elasticidade/flexibilidade de ambos os filmes.

9.5 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Suponha que você está preparando um filme *dip-coating* de um polímero dissolvido em água, utilizando uma velocidade de 5 mm/s, que é a máxima que o seu equipamento atinge, mas que, o filme está ainda muito fino para aplicação final. Além disso, não é possível utilizar uma solução mais concentrada pois há o risco de se atingir o limite de solubilidade. O polímero apresenta solubilidade equivalente em outros solventes orgânicos. Quais são as opções possíveis para se obter um filme mais espesso? Escolha pelo menos três. Justifique suas escolhas. Lembre-se que, embora muitas vezes não seja desejado, o uso de aditivos pode ser uma alternativa viável.

Questão 2

Um filme obtido por *drop-casting* apresenta um defeito intenso de gota de café. Qual a causa desse defeito e o que se pode fazer para diminuí-lo?

Questão 3

Quais os principais defeitos típicos que ocorrem em filmes construídos a partir da técnica *drop-casting*? Justifique.

Questão 4

Quais as limitações existentes na aplicação de ambas as técnicas em escala industrial? Justifique.

Questão 5

Quais diferentes técnicas podem ser utilizadas para determinar a espessura dos filmes *drop-casting* e *dip-coating*?

REFERÊNCIAS

1. Giorgiutti-Dauphiné, F.; Pauchard, L.; Eur. Phys. J. E 2018, 41.
2. Commentary, G.; J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 686.
3. Parsa, M.; Harmand, S.; Sefiane, K.; Adv. Colloid Interface Sci. 2018, 254, 22.
4. Bondarev, V. N.; Tarasevich, D. V.; Phys. Solid State 2010, 52, 1231.
5. Saranjam, N.; Chandra, S.; Mostaghimi, J.; Fan, H.; Simmer, J.; J. Coatings Technol. Res. 2016, 13, 413.
6. Yu, X.; Xing, R.; Peng, Z.; Lin, Y.; Du, Z.; Ding, J.; Wang, L.; Han, Y.; Chinese Chem. Lett. 2019, 30, 135.
7. Eslamian, M.; Zabihi, F.; Nanoscale Res. Lett. 2015, 10, 1.
8. Nakayama, K.; Hirose, Y.; Soeda, J.; Yoshizumi, M.; Uemura, T.; Uno, M.; Li, W.; Kang, M. J.; Yamagishi, M.; Okada, Y.; Miyazaki, E.; Nakazawa, Y.; Nakao, A.; Takimiya, K.; Takeya, J.; Adv. Mater. 2011, 23, 1626.
9. Rivnay, J.; Jimison, L. H.; Northrup, J. E.; Toney, M. F.; Noriega, R.; Lu, S.; Marks, T. J.; Facchetti, A.; Salleo, A.; Nat. Mater. 2009, 8, 952.
10. Kimura, M.; Misner, M. J.; Xu, T.; Kim, S. H.; Russell, T. P.; Langmuir 2003, 19, 9910.
11. Clark, L. C.; Lyons, C.; Ann. N. Y. Acad. Sci. 1962, 102, 29.

12. Ariga, K.; Nishikawa, M.; Mori, T.; Takeya, J.; Shrestha, L. K.; Hill, J. P.; *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2019, 20, 51.
13. Ariga, K.; Ahn, E.; Park, M.; Kim, B. S.; *Chem. - An Asian J.* 2019, 14, 2553.
14. Soares, A. C.; Soares, J. C.; Shimizu, F. M.; Melendez, M. E.; Carvalho, A. L.; Oliveira, O. N.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 25930.
15. Kim, Y. R.; Bong, S.; Kang, Y. J.; Yang, Y.; Mahajan, R. K.; Kim, J. S.; Kim, H.; *Biosens. Bioelectron.* 2010, 25, 2366.
16. Soares, J. C.; Soares, A. C.; Rodrigues, V. C.; Almeida Oiticica, P. R.; Raymundo-Pereira, P. A.; Bott-Neto, J. L.; Buscaglia, L. A.; Chiba de Castro, L. D.; Ribas, L. C.; Scabini, L.; Brazaca, L. C.; Correa, D. S.; Capparelli Mattoso, L. H.; Ferreira de Oliveira, M. C.; Ferreira Carvalho, A. P. L.; Carrilho, E.; Bruno, O. M.; Melendez, M. E.; Oliveira, O. N.; *ChemRxiv - Unpubl. Artic.* 2020.
17. Soares, J. C.; Soares, A. C.; Pereira, P. A. R.; Rodrigues, V. D. C.; Shimizu, F. M.; Melendez, M. E.; Scapulatempo Neto, C.; Carvalho, A. L.; Leite, F. L.; Machado, S. A. S.; Oliveira, O. N.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 8412.
18. Soares, J. C.; Shimizu, F. M.; Soares, A. C.; Caseli, L.; Ferreira, J.; Oliveira, O. N.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 11833.
19. Soares, A. C.; Soares, J. C.; Shimizu, F. M.; Rodrigues, V. D. C.; Awan, I. T.; Melendez, M. E.; Piazzetta, M. H. O.; Gobbi, A. L.; Reis, R. M.; Fregnani, J. H. T. G.; Carvalho, A. L.; Oliveira, O. N.; *Analyst* 2018, 143, 3302.
20. Ganesh, H. V. S.; Chow, A. M.; Kerman, K.; *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2016, 79, 363.
21. Raymundo-Pereira, P. A.; Shimizu, F. M.; Coelho, D.; Piazzeta, M. H. O.; Gobbi, A. L.; Machado, S. A. S.; Oliveira, O. N.; *Biosens. Bioelectron.* 2016, 86, 369.
22. Munteanu, R. E.; Ye, R.; Polonschii, C.; Ruff, A.; Gheorghiu, M.; Gheorghiu, E.; Boukherroub, R.; Schuhmann, W.; Melinte, S.; Gáspár, S.; *Sci. Rep.* 2019, 9, 1.
23. Hua, Q. T.; Ruecha, N.; Hiruta, Y.; Citterio, D.; *Anal. Methods* 2019, 11, 3439.
24. Ahmed, E. M.; *J. Adv. Res.* 2015, 6, 105.
25. Daikuzono, C. M.; Delaney, C.; Morrin, A.; Diamond, D.; Florea, L.; Oliveira, O. N.; *Analyst* 2019, 144, 2827.
26. Li, H.; Buesen, D.; Williams, R.; Henig, J.; Stapf, S.; Mukherjee, K.; Freier, E.; Lubitz, W.; Winkler, M.; Happe, T.; Plumeré, N.; *Chem. Sci.* 2018, 9, 7596.
27. De Bartolo, L.; Rende, M.; Morelli, S.; Giusi, G.; Salerno, S.; Piscioneri, A.; Gordano, A.; Di Vito, A.; Canonaco, M.; Drioli, E.; *J. Memb. Sci.* 2008, 325, 139.
28. Salerno, S.; Campana, C.; Morelli, S.; Drioli, E.; De Bartolo, L.; *Biomaterials* 2011, 32, 8848.

29. Schneller, T.; Waser, R.; Kosec, M.; Payne, D. Chemical solution deposition of functional oxide thin films; 2013; Vol. 9783211993.
30. Brinker, C. J.; Frye, G. C.; Hurd, A. J.; Ashley, C. S.; Laboratories, S. N.; Introduction, I.; Thin Solid Films 1991, 201, 97.
31. Grosso, D.; J. Mater. Chem. 2011, 21, 17033.
32. Uchiyama, H.; Hayashi, M.; Kozuka, H.; RSC Adv. 2012, 2, 467.
33. Riau, A. K.; Mondal, D.; Setiawan, M.; Palaniappan, A.; Yam, G. H. F.; Lie-dberg, B.; Venkatraman, S. S.; Mehta, J. S.; ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 35565.
34. Sun, F.; Wu, K.; Hung, H. C.; Zhang, P.; Che, X.; Smith, J.; Lin, X.; Li, B.; Jain, P.; Yu, Q.; Jiang, S.; Anal. Chem. 2017, 89, 10999.
35. Melo, L. de O.; Teses.Usp.Br 2001, 1.
36. Gonçalves, D.; Irene, E. A. 2002, 25, 794.

SOBRE OS AUTORES



Adriana Pavinatto: Possui graduação em Licenciatura em Ciências Exatas com habilitação em Química (2008), mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (2010) e doutorado em Química – ênfase Físico-Química (2014) obtidos pela Universidade de São Paulo (USP – São Carlos). Realizou o pós-doutorado pela Embrapa Instrumentação – São Carlos, com período no exterior na Universidade da Califórnia, campus de San Diego (UCSD) (2017). É professora e pesquisadora na Universidade Brasil (UB) desde 2017, campus de São Paulo, atuando como orientadora nos programas de mestrado e doutorado em Engenharia Biomédica (PPGEB). Tem experiência nas áreas de Ciência e Engenharia de Materiais e Química, com ênfase para os seguintes temas: produção e caracterização de filmes finos; produção e caracterização de biomateriais ativos para aplicações biomédicas e desenvolvimento de (bio)sensores com plataforma nanoestruturada.



Andrey Coatrini Soares: Físico de formação (licenciatura) com mestrado e doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais (2013/2017) pela Universidade de São Paulo. Tem experiência em nanotecnologia/nanociência, bioeletrônica, biomateriais e ensino de física, atuando nos temas: Biossensores para diagnóstico precoce de doenças, biomateriais para regeneração tecidual, filmes nanoestruturados (LbL, SAM) e visualização de informações (IDMAP, Sammons Map, PCA). Atuou junto ao Grupo de Polímeros Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos durante 13 anos em projetos de

desenvolvimento de biossensores para detecção precoce de câncer (projeto em parceria com o Centro de Pesquisas em Oncologia Molecular (CPOM) do Hospital de Amor de Barretos), com a tese de doutoramento laureada com os prêmios: Tese Destaque USP 2018, Prêmio CAPES de Tese 2018 e Grande Prêmio CAPES de Tese 2018. Atualmente é pós-doutorando da Embrapa Instrumentação.



Bruno Bassi Millan Torres: É Bacharel em Química pelo Instituto de Química de São Carlos – USP, Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela Escola de Engenharia de São Carlos –USP e Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais pela mesma instituição. Desde 2010, é especialista em laboratório do Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos – USP. Possui experiência na síntese e caracterização de materiais para aplicação em eletrônica orgânica, com ênfase em células eletro químicas emissoras de luz. Possui experiência na fabricação de filmes poliméricos por diversas técnicas, dentre elas, filmes Langmuir-Blodgett e automontados.