



Universidade de Brasília
Instituto de Ciências Biológicas
Programa de Pós-graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Desenvolvimento de um *spin-coater* de baixo custo e
avaliação da produção de filmes de alginato**

Alessandra Maia Freire

Brasília-DF

2024



Alessandra Maia Freire

Desenvolvimento de um *spin-coater* de baixo custo e avaliação da produção de filmes de alginato

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia da Universidade de Brasília como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Nanociência e Nanobiotecnologia.

Orientador: Dr. Luciano Paulino da Silva

Brasília-DF

2024

Alessandra Maia Freire

Desenvolvimento de um *spin-coater* de baixo custo e avaliação da produção de filmes de alginato

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia da Universidade de Brasília como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Nanociência e Nanobiotecnologia.

BANCA EXAMINADORA

Dr. Luciano Paulino da Silva (Presidente – Orientador)
Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia

Dra. Artemis Marti Ceschin (Membro titular vinculado à Universidade de Brasília)
Universidade de Brasília (UnB)

Dra. Cíntia Caetano Bonatto (Membro titular externo à Universidade de Brasília)
Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Dr. Ricardo Bentes de Azevedo (Membro suplente vinculado à Universidade de Brasília)
Universidade de Brasília (UnB)

Brasília-DF, 28 de maio de 2024

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

REITORA

Dra. Márcia Abrahão Moura

VICE-REITOR

Dr. Enrique Huelva Unternbäumen

DECANO DE PÓS-GRADUAÇÃO

Dr. Lucio Remuzat Rennó Júnior

DECANA DE PESQUISA E INOVAÇÃO

Dra. Maria Emília Machado Telles Walter

DIRETOR DO INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS

Dr. Jaime Martins de Santana

**COORDENADOR DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA E
NANOBIOTECNOLOGIA**

Dr. Marcílio Cunha Filho

Agradecimentos

Gostaria primeiramente de agradecer aos meus pais, Eduardo Lisboa e Isabela Maia que sempre me acompanharam e me apoiaram nessa jornada, me dando base e suporte necessário para trilhar esse caminho. Às minhas irmãs Camila e Fernanda que também muito me ajudaram. À minha família, de avós, tios e primos sempre grande e animada. Aos meus amigos Higor Sajnovisch, Flora Lago e Jeremy Paule Pereira que tanto me auxiliaram a seguir em frente por meio de tantas conversas e experiências compartilhadas.

Aos meus amigos e colegas de trabalho, Alice, Victoria, Daniella, Cíntia, Gabriella, Lúcio e tantos outros mais de igual importância, do Laboratório de Nanobiotecnologia (LNANO) pelas companhias, conversas, entretenimento e tantas ajudas ao longo desses anos de convivência na Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia. Agradeço à Dra Rose Monnerat, que me impulsionou para esse grande percurso da minha vida. E agradeço principalmente ao Dr. Luciano Paulino da Silva, por acreditar, e incentivar minha jornada e trabalhos desde 2022, abrindo portas para a descoberta e a pesquisa, me proporcionando oportunidades únicas tanto acadêmicas e de carreira quanto de vida na Embrapa. Agradeço também à Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, pela infraestrutura e apoio oferecidos onde eu pude realizar e desenvolver meu trabalho.

O trabalho apresentado foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

“The one thing that you have that nobody else has is you. Your voice, your mind, your story, your vision. So write and draw and build and play and dance and live as only you can.”

- Neil Gaiman

"Knowing yourself is the beginning of all wisdom." - Aristóteles

Lista de Figuras

- Figura 1 - Representação esquemática das etapas de deposição, aceleração, dispersão e evaporação, da técnica de *spin-coating*. 6
- Figura 2 - Alguns tipos de defeitos que ocorrem em *spin-coating* por erros normalmente relacionados ao fluido ou substrato: a) sem defeitos, b) revestimento incompleto do substrato, c) grãos ou partículas sobressalentes, d) bolhas de ar, e) cometas, f) espessura irregular do revestimento. 10
- Figura 3 - Defeitos em processos de *spin-coating* que normalmente ocorrem pela operação inadequada ou parâmetros indevidos utilizados no processo: a) Marcas nos cantos (lamínulas quadradas), b) bordas espessas, c) marca do suporte do substrato (suporte não ideal ou indevido). 11
- Figura 4 - Esquemático de um microscópio de força atômica, demonstrando seu funcionamento de mapeamento de superfície no modo dinâmico. 12
- Figura 5 - Ilustração de um diagrama de caixas, com seus elementos legendados para interpretação. 16
- Figura 6 - Representação em esquemático em 3D do *spin-coater* com enumerações das funções externas: 1- Abertura para deposição de material, 2- Tampa de proteção, 3- Caixa do sensor IR, 4- Botão liga/desliga, 5- Entrada para conexão com pino p4 da fonte, 6- Suporte do substrato (lâminas e lamínulas), 7- Encaixe do motor, 8- Tela LCD 128x64, 9- Encoder rotativo para controle das opções da tela. 17
- Figura 7 - Diagrama dos componentes e circuito interno. As conexões da tela LCD se encontram em sua parte externa e são denominadas EXP1 e EXP2, conforme a descrição do produto. .. 19
- Figura 8 – Diagrama mostrando o fluxo das telas do LCD e as opções de configuração, exemplificando uma deposição dinâmica. 22
- Figura 9 - Representação esquemática do encoder rotativo mostrando os sinais recebidos para os pinos A e B conforme a rotação horária. 24
- Figura 10 – Funcionamento geral do módulo sensor infravermelho: A luz infravermelha é emitida do diodo emissor é refletida em superfícies específicas. Ao ser refletida, a luz de retorno é recebida pelo diodo receptor gerando um sinal não-nulo para o componente, interpretado pelo programa como “1”. Quando a luz não atinge uma superfície refletora, essa luz é absorvida e o receptor não recebe essa reflexão, com isso o componente recebe um sinal nulo, interpretado como “0” 24
- Figura 11 - Representação de um motor DC sem escova e a interação de polos magnéticos entre estatores e rotores. 25

Figura 12 - Representação dos pulsos PWM e seu impacto na velocidade do motor DC.....	26
Figura 13 - Diagrama de um sistema de controle PID. O controlador vai comparar o valor desejado (setpoint) com o valor real do sistema para calcular o erro. O erro é então calculado com base em seus componentes proporcional, integral e derivativo, que irão ajustar o sinal de controle de acordo com o erro entre a saída real e a referência desejada.....	27
Figura 14 - Curvas de comportamento de uma velocidade dentro de um sistema em relação ao tempo, mostrando overshoot, undershoot e um exemplo de curva ideal ao redor de um setpoint.	27
Figura 15 - Diagrama de blocos simplificado do funcionamento da biblioteca PID. O valor de velocidade desejado é colocado no sistema e comparado com o feedback da velocidade real. A velocidade real é obtida com base nas leituras do sensor IR e nos cálculos realizados pelo controlador. Com isso, o erro é calculado e ajustado conforme o controle PID e um novo valor de velocidade é enviado para o motor, ajustando a velocidade com o objetivo de diminuir o erro.....	30
Figura 16 - Materiais separados, antes da montagem do protótipo e das impressões em 3D dos suportes. a) Carenagem utilizada, com bobina fechada e o suporte do módulo driver montado, b) Placas de MDF pintadas: i. parte frontal com os cortes para encaixe da tela LCD e o botão encoder e ii. partes superior e traseira, com um buraco no topo para a passagem dos fios de conexão do motor e do sensor IR. c) Módulo da tela LCD com botão encoder embutido. d) Arduino Uno R3, e) Módulo distribuidor de tensão. f) Versão anterior do suporte de lâminas. g) Módulo sensor IR. h) Base da caixa de CDs com motor acoplado. i) Tampa da caixa de CDs com furo no topo para deposição durante a rotina de <i>spin-coating</i> . j) Fios jumpers utilizados.	31
Figura 17 - Visão geral da carenagem de estabilizador utilizada para montagem dos componentes do <i>spin-coater</i>	32
Figura 18 - Parte frontal do <i>spin-coater</i> fechado, mostrando a caixa de CDs (em cima) com o motor, suporte das lâminas e caixa do sensor IR dentro e a tela do LCD com o encoder na parte frontal.	32
Figura 19 - Spin-coater aberto mostrando os componentes conectados e encaixados e seguros em seus devidos lugares.	33
Figura 20 - Modelos CAD das peças que compõem o suporte da placa distribuidora de tensão. A placa se encaixa horizontalmente na primeira peça (esquerda para direita), impedindo sua movimentação vertical (liga/desliga do botão). Essa primeira peça é então encaixada na segunda e presa pelos parafusos externos em suas laterais. A parte superior da segunda peça é fixada pelo parafuso externo comprido que, juntamente com a primeira peça, a impede de ser empurrada para trás com o encaixe do pino da fonte. Enquanto isso, a terceira peça, encaixada e colada na segunda, impede que a segunda peça se desloque para fora (movimentação de desencaixe do pino da fonte).	34

Figura 21 - Modelo 3D do suporte do Arduino, posteriormente impresso e encaixado na parte superior da bobina.	34
Figura 22 - Tampas externas impressas em 3D e encaixadas na carenagem.	35
Figura 23 - Peças do suporte do motor. A peça superior encaixa no motor, o furo lateral é a passagem para os fios do sensor IR adentrarem na carenagem, juntamente com os fios do motor, e se conectarem ao restante do circuito. As peças são encaixadas no centro da base preta da caixa de CDs, de modo que a peça inferior fique presa na parte de cima placa de MDF superior da carenagem, embaixo da base da caixa de CDs, enquanto a peça superior encaixa por cima dessa base através do buraco central.	35
Figura 24 - Caixa do sensor IR (base e tampa), com orifício para parafuso de encaixe do módulo na base e uma volta para prender o fio mais firmemente e deixar o módulo na posição desejada para captar a passagem do suporte das lâminas/lamínulas durante o funcionamento da máquina.	36
Figura 25 - Modelo 3D da peça de suporte de lâminas e lamínulas para fabricação dos filmes com o <i>spin-coater</i> . O suporte comporta lamínula redonda com diâmetro de 10 mm, lamínula quadrada de 18x18 mm ou lâmina retangular, de microscopia de luz, de 26x76 mm.	36
Figura 26 - Esquemático da aquisição das imagens pela superfície da amostra, onde cada ponto marcado representa uma aquisição ao longo do raio da lamínula iniciando no centro.	41
Figura 27 - Fluxograma dos processos realizados durante a idealização e montagem do <i>spin-coater</i> , divididos entre as etapas envolvendo a estrutura externa (azul), o motor e distribuição de tensão (roxo) e a de programação e controle (vermelho).	43
Figura 28 - Modelos 3D das versões dos suportes das lâminas e lamínulas que foram modelados, impressos e testados.	45
Figura 29 - Variação da velocidade em relação ao tempo e comportamento do sistema de controle para 1000, 2000 e 3000 rpm.	47
Figura 30 - Rotina de aceleração configurada para atingir a velocidade pré-selecionada, (1000, 2000 ou 3000 rpm) em 20 segundos.	48
Figura 31 - Modo de deposição dinâmica configurado para 60 segundos, evidenciando o tempo de ajuste de 20 segundos para a velocidade inicial de 900 rpm, seguido de uma aceleração para a velocidade de espalhamento configurada (1000, 2000 e 3000 rpm).	49
Figura 32 - Fluxograma das etapas de formação e caracterização dos filmes, realizadas durante o decorrer do projeto.	50
Figura 33 - Imagens topográficas (altura) e de viscoelasticidade (fase) MFA do vidro antes da limpeza (esquerda), onde podem ser vistos os objetos contaminantes, e depois da limpeza (direita).	52

Figura 34 - Gráfico de caixas apresentando a variação intra-amostal de rugosidade média (Ra) obtidas das aquisições de imagens topográficas por MFA das lamínulas de vidro antes da limpeza. A, B e C são referentes às triplicatas de vidro e as caixas no gráfico mostram a variabilidade nas áreas das varreduras.....	53
Figura 35 - Gráfico de caixas apresentando a variação intra-amostal de rugosidade média (Ra) obtidas das aquisições de imagens topográficas por MFA das lamínulas de vidro limpas. A, B e C são referentes às triplicatas de vidro limpo e as caixas no gráfico mostram a variabilidade nas áreas das varreduras.	53
Figura 36 - Gráfico de caixas comparando as variações de rugosidades médias (Ra) obtidas por MFA entre as amostras das lamínulas de vidro, denominadas de A, B e C antes (esquerda) e depois da limpeza (direita).	54
Figura 37 - Perfis de linhas para ilustrar as ranhuras nas lamínulas de vidro após a limpeza identificadas e analisadas na aquisição de dados por MFA.....	54
Figura 38 - Imagem topográfica e análise de perfis de linhas específicos da amostra de filme de CaCl ₂ 1% mostrando a medição dos vales formados por ranhuras no vidro (A-B), a medição dos círculos presentes após a deposição de CaCl ₂ (C-D) e a medição de um desses círculos sobre a ranhura (E-F).	55
Figura 39 - Gráfico de caixas apresentando as variações de rugosidades médias (Ra) obtidas por MFA entre as amostras de alginato de sódio 1%, 2% e 3%, reticulados com CaCl ₂ 1% e com tempo de secagem de apenas 2 h. Sendo A, B e C referentes às identificações das amostras triplicatas dentro de uma mesma concentração de alginato.	57
Figura 40 - Imagens representativas (uma imagem de cada amostra) dos dados adquiridos por MFA de topografia (altura) e viscoelasticidade (fase) de cada triplicata das amostras para cada concentração de alginato utilizada, com tempo de secagem de 2 h.	58
Figura 41 - Imagens obtidas por MFA de algumas das contaminações encontradas durante as aquisições das amostras com secagem de 2 h.....	59
Figura 42 - Gráfico de caixas apresentando as variações de rugosidades médias (Ra) obtidas por MFA entre as amostras de alginato de sódio 1%, 2% e 3%, reticulados com CaCl ₂ e com tempo de secagem de 24 h. Sendo A, B e C referentes às identificações das amostras triplicatas dentro de uma mesma concentração de alginato.	61
Figura 43 - Imagens representativas (uma imagem de cada amostra) dos dados adquiridos por MFA de topografia (altura) e viscoelasticidade (fase) de cada triplicata das amostras para cada concentração de alginato utilizada com 24 h de tempo de secagem.	62
Figura 44 - Ilustração de gota não dispersa sobre o substrato devido à baixa velocidade de rotação: logo após a rotação, podendo se observar parte do material disperso nas paredes da tampa de proteção (esquerda); tampa removida para melhor observação (direita).	63

Figura 45 - Quadro de efeitos gerado no software Chemoface.	66
Figura 46 - Gráfico de Pareto, gerado no software Chemoface a partir da tabela de efeitos. A linha traçada por “p” mostra o delineamento da significância dos parâmetros apresentados. .	66
Figura 47 - Gráfico de caixas apresentando as variações das amostras 1 a 4, com velocidade utilizada de 1500 rpm para formação dos filmes de alginato, para comparação da alteração dos valores de tempo com base nas variações de rugosidade média (Ra) obtidas por MFA.....	67
Figura 48 - Gráfico de caixas apresentando as variações das amostras 5 a 8, com velocidade utilizada de 3000 rpm para formação dos filmes de alginato, para comparação da alteração dos valores de tempo com base nas variações de rugosidade média (Ra) obtidas por MFA.....	67
Figura 49 - Gráfico de caixas apresentando as variações da velocidade e da deposição entre amostras (1, 2, 5 e 6) com um mesmo tempo de rotação de 20 segundos com base nas variações de rugosidade média (Ra) obtidas por MFA.	68
Figura 50 - Gráfico de caixas apresentando a variações da velocidade e da deposição entre amostras (3, 4, 7 e 8) com um mesmo tempo de rotação de 180 segundos com base nas variações de rugosidade média (Ra) obtidas por MFA.	68
Figura 51 - Gráfico de caixas apresentando a variação entre as amostras 9, 10 e 11, de valores centrais, do delineamento experimental, obtidas com os mesmos parâmetros de <i>spin-coating</i> , para filmes de alginato 1% com base nas rugosidades médias (Ra) obtidas por MFA.....	69
Figura 52(a) - Imagens representativas de aquisições por MFA das imagens topográficas (altura) e de viscoelasticidade (fase) das amostras de alginato de cálcio (1 a 6) realizadas com as configurações do delineamento experimental, sendo os valores de V referentes às velocidades V1 = 1500 rpm, V2 = 2300 rpm e V3 = 3000 rpm; os valores de T referentes ao tempo, com T1 = 20s, T2 = 100s e T3 = 180s e os valores D referentes ao tempo de deposição, com D1 = 30s, D2 = 45s e D3 = 60s.	70
Figura 52(b) - Imagens representativas de aquisições por MFA das imagens topográficas (altura) e de viscoelasticidade (fase) das amostras de alginato de cálcio (7 a 11) obtidas com as configurações do delineamento experimental, sendo os valores de V referentes às velocidades V1 = 1500 rpm, V2 = 2300 rpm e V3 = 3000 rpm; os valores de T referentes ao tempo, com T1 = 20s, T2 = 100s e T3 = 180s e os valores D referentes ao tempo de deposição, com D1 = 30s, D2 = 45s e D3 = 60s.	71
Figura 53 - Gráfico de caixas apresentando a comparação das rugosidades médias (Ra), em nanômetros, das médias entre as amostras (A, B e C) de vidro pré-limpeza, as amostras de vidro limpo e das amostras de filmes de alginato em diferentes concentrações e tempo de secagem. Pode-se perceber a discrepância das médias obtidas da lâmina de vidro antes da limpeza em relação a todos os demais.	73

Figura 54 - Gráfico de caixas apresentando a comparação das rugosidades médias (Ra) das amostras de lamínulas de vidro limpas e das amostras de alginato em diferentes concentrações e tempo de secagem.	74
Figura 55 - Análise estatística realizada utilizando as comparações pareadas por análise de variância One-Way ANOVA ($P < 0,05$) aplicando o teste de Tukey. Os quadrados demarcados em vermelho representam as combinações estatisticamente distintas do método empregado. 74	74
Figura 56 - Análise estatística entre os filmes de alginato, realizada utilizando as comparações pareadas por One-Way ANOVA ($P < 0,05$). Os quadrados demarcados em vermelho representam as combinações estatisticamente distintas do método empregado.	75
Figura 57 - Análise estatística entre os filmes de alginato, realizada utilizando as comparações pareadas por One-Way ANOVA ($P < 0,05$). Os quadrados demarcados em vermelho representam as combinações estatisticamente distintas do método empregado.	76
Figura 58 - Gráfico de caixas para visualização dos resultados de Ra do delineamento experimental mostrando as combinações realizadas com as velocidades, os valores de tempo e os valores de tempo de deposição.	76
Figura 59 - Gráfico de caixas para visualização dos resultados de Rz do delineamento experimental mostrando as combinações realizadas com os valores de velocidade, tempo e de deposição respectivamente.	77
Figura 60 - Gráfico de caixas para visualização dos resultados de Rzjis do delineamento experimental mostrando as combinações realizadas com os valores de velocidade, tempo e de deposição respectivamente.	77
Figura 61 - Gráfico para visualização dos resultados de Rq do delineamento experimental mostrando as combinações realizadas com os valores de velocidade, tempo e de deposição respectivamente.	77
Figura 62 - Gráfico para visualização dos resultados de Rp do delineamento experimental mostrando as combinações realizadas com os valores de velocidade, tempo e de deposição respectivamente.	78
Figura 63 - Gráfico para visualização dos resultados de Rv do delineamento experimental mostrando as combinações realizadas com os valores de velocidade, tempo e de deposição respectivamente.	78
Figura 64 - Algumas imagens de topografia e viscoelasticidade, representativas de filmes com diferentes concentrações de alginato e das lâminas de vidro antes e depois da limpeza, adquiridas por MFA, apresentando as formações arredondadas nas imagens de altura, nas imagens de fase ou em ambas.	81

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Regras para a obtenção dos parâmetros de ajuste.	28
Tabela 2 - Método Ziegler-Nichols sem overshoot, para o ajuste dos ganhos PID (K_p , K_i e K_d), com K_u e T_u	30
Tabela 3 - Configurações do <i>spin-coater</i> para as etapas de deposição de alginato de sódio para cada amostra numerada conforme o delineamento experimental.....	40
Tabela 4 - Dados de rugosidade média (R_a) obtidos das aquisições de dados em triplicata das lâminulas de vidro antes e após o procedimento de limpeza.....	52
Tabela 5 - Parâmetros de rugosidade obtidos das triplicatas de filmes de alginato 1% (denominadas de A, B e C), reticulados com CaCl_2 1%, com tempo de secagem de 2 h.	56
Tabela 6 - Parâmetros de rugosidade obtidos das triplicatas de filmes de alginato 2% (denominadas de A, B e C), reticulados com CaCl_2 1%, com tempo de secagem de 2 h.	56
Tabela 7 - Parâmetros de rugosidade obtidos da triplicata de filmes de alginato 3% (denominadas de A, B e C), reticulados com CaCl_2 1%, com tempo de secagem de 2 h.	57
Tabela 8 - Parâmetros de rugosidade obtidos da triplicata de filmes de alginato 1% (denominadas de A, B e C), reticulados com CaCl_2 1%, com tempo de secagem de 24 h.	60
Tabela 9 - Parâmetros de rugosidade obtidos da triplicata de filmes de alginato 2% (denominadas de A, B e C), reticulados com CaCl_2 1%, com tempo de secagem de 24 h.	60
Tabela 10 - Parâmetros de rugosidade obtidos da triplicata de filmes de alginato 3% (denominadas de A, B e C), reticulados com CaCl_2 1%, com tempo de secagem de 24 h.	61
Tabela 11 - Parâmetros máximos e mínimos selecionados para o experimento.	64
Tabela 12 - Configurações do <i>spin-coater</i> e valores médios e de seus respectivos desvios padrão obtidos após as aquisições de dados das amostras realizadas com o delineamento experimental.	65
Tabela 13 - Comparações de protótipos de <i>spin-coaters</i> não-comerciais e de baixo custo desenvolvidos encontrados na literatura.	82
Tabela 14 - Comparações das velocidades de <i>spin-coaters</i> aplicadas em diferentes trabalhos e no trabalho atual.	85
Tabela 15 - Relações entre velocidade de rotação e rugosidade de superfície dos filmes.	88
Tabela 16 - Relações entre tempo de rotação e rugosidade de superfície dos filmes.....	89

Lista de Abreviaturas e Siglas

3D - Tridimensional;

A - Amperes;

CaCl₂ - Cloreto de cálcio;

CD - *Compact Disc* (Disco Compacto);

CLK - *Clock*;

DC - *Direct current* (corrente contínua);

DoE - Delineamento Experimental;

DT - *Data*;

E - Enable;

EMF - *Electromotive Force* (Força Eletromotriz);

FTO - Fluoreto de Estanho Dopado com Flúor;

g - Gramas;

GND - *Ground* (Terra);

IR - *Infrared* (Infravermelho);

L - Litros;

LDC - *Liquid Crystal Display* (Display de Cristal Líquido);

LED - *Light-Emitting Diode* (Diodo Emissor de Luz)

MFA - Microscopia de Força Atômica;

mL - Mililitros;

nm - Nanômetros;

PID - Proporcional, Integral, Derivativo;

RPM - Rotações por minuto;

ROM - *Read Only Memory* (Memória Somente Leitura);

RS - *Register Select* (Seleção de Registro);

R/W - *Read/Write* (Leitura/Escrita);

TiO₂ - Dióxido de titânio;

USB - *Universal Serial Bus* (Porta Serial Universal);

VCC - *Voltage Common Collector* (Tensão de Corrente Contínua)

V - Volts;

ZnO - Óxido de zinco;

µm - Micrômetros;

µL - Microlitros;

Resumo

Filmes finos são camadas superficiais com espessuras que variam de poucos nanômetros a micrômetros. Suas aplicações podem incluir dispositivos eletrônicos, como transistores e células solares, a indústria alimentícia como embalagens biopoliméricas, embalagens inteligentes com propriedades personalizadas para o produto e também aplicações biomédicas, melhorando a biocompatibilidade e resistência à corrosão em superfícies, assim como para aplicações em feridas e implantes. Compreender as propriedades de filmes finos e seus processos de produção é essencial para o desenvolvimento de tecnologias inovadoras. Dentre várias técnicas de deposição para produção de filmes finos, *spin-coating* é considerada rápida e fácil para produzir filmes homogêneos. Ela é realizada por meio do espalhamento de um material em rotação sobre um substrato. Em sua aplicação, pode-se utilizar uma variedade de materiais que formam filmes após secagem ou solidificação, incluindo líquidos, suspensões, soluções ou géis. O controle da densidade e espessura do revestimento pode ser implementado ajustando a concentração do material depositado, a velocidade e o tempo de rotação do substrato. Neste estudo, é apresentado o desenvolvimento de um equipamento de *spin-coating* com opções de aceleração, tempo de deposição, tempo de rotação e velocidade programáveis. A máquina foi construída utilizando componentes eletrônicos comerciais, peças impressas em 3D e elementos reciclados, como a carenagem de um estabilizador, uma caixa plástica de CDs e um motor DC de CD ROM, reduzindo seu custo expressivamente. O protótipo final do *spin-coater* desenvolvido apresentou funcionamento compatível com a finalidade desejada, cumprindo suas funções básicas de máquina para produção de filmes em laboratório e adicionando opções personalizadas de suporte para tamanhos e formatos de substrato e configurações de rotinas para fabricação de filmes. É também apresentado no trabalho a fabricação de filmes finos de alginato de cálcio com o *spin-coater* desenvolvido e, posteriormente, realizada a análise de tais filmes por microscopia de força atômica para obtenção de informações de topografia e de viscoelasticidade. Para isso, foram realizados testes de deposição de filmes em triplicatas utilizando concentrações de alginato de sódio de 1%, 2% e 3%, seguidas de reticulação com cloreto de cálcio (CaCl_2) 1%, processo realizado em duas etapas de *spin-coating*. Com isso, foi possível obter informações dos efeitos das concentrações do filme de alginato nas topografias e rugosidades dos filmes. Foi observado que menores concentrações de alginato resultaram em filmes mais homogêneos. Assim, a concentração de alginato 1% e CaCl_2 1% foram selecionadas para os testes subsequentes aplicando diferentes condições de velocidade, tempo e tempo de deposição. A partir de um delineamento experimental (DoE) fatorial completo, foi-se variando os parâmetros de *spin-coating* para as mesmas concentrações e proporções de material. Com isso, foi possível avaliar as influências da velocidade e do tempo de rotação na rugosidade e distribuição do filme pelo substrato. Nesse sentido, foi observada uma influência mais evidente do tempo de rotação do que da velocidade nas medidas de rugosidade dos filmes. Por fim, foram realizadas comparações e análises do *spin-coater* desenvolvido com outros equipamentos e estudos semelhantes, onde são listadas as vantagens e desvantagens de cada característica listada, como de tipo de suporte de substrato, opções de controle e outras configurações. Essas características são discutidas levando em consideração o funcionamento das máquinas comerciais e sua acessibilidade no mercado para contextualizar a máquina desenvolvida. No geral, este estudo não apenas ajudou a expandir a compreensão dos processos de fabricação de filmes finos, como também ofereceu uma valiosa perspectiva sobre o desenvolvimento de tecnologias inovadoras e acessíveis neste campo em crescimento.

Palavras-chave: *Spin-coater*, filmes finos, revestimento, alginato, microscopia de força atômica

Abstract

Thin films are superficial layers with thickness ranging from a few nanometers to micrometers. Their applications can encompass electronic devices such as transistors and solar cells, the food industry for biopolymeric packaging, smart packaging with customized properties for the product, as well as biomedical applications, enhancing biocompatibility and corrosion resistance on surfaces, as well as for wound care and implants. Understanding the properties of thin films and their production processes is crucial for the development of innovative technologies. Among various deposition techniques for thin film production, *spin-coating* is considered a fast and easy way to produce homogeneous films. It is performed by spreading a material on a substrate in rotation. In its application, a variety of materials that form films upon drying or solidification can be used, including liquids, suspensions, solutions, or gels. Control over coating density and thickness can be implemented by adjusting the concentration of the deposited material, substrate rotation speed, and time. This study presents the development of a *spin-coating* equipment with programmable options for acceleration, deposition time, rotation time, and rotation speed. The machine was built using commercial electronic components, 3D-printed parts, and recycled elements, such as the casing of a stabilizer, a plastic CD case, and a CD-ROM DC motor, significantly reducing its cost. The final prototype of the developed *spin-coater* exhibited functioning compatible with the intended purpose, fulfilling its basic functions as a laboratory film production machine and adding a substrate holder with customized options for different substrate sizes and formats and routine configurations for film manufacturing. The fabrication of thin films of calcium alginate with the developed *spin-coater* is also presented in the work, followed by the analysis of such films by atomic force microscopy to analyze their characteristics of topography and viscoelasticity. For this, film deposition tests were performed in triplicates using concentrations of sodium alginate of 1%, 2%, and 3%, followed by crosslinking with 1% calcium chloride (CaCl_2), a process performed in two *spin-coating* steps. This allowed obtaining information on the effects of alginate film concentrations on film topographies and roughnesses. It was observed that lower concentrations of alginate resulted in more homogeneous films. Thus, the concentration of 1% alginate and 1% CaCl_2 were selected for subsequent tests applying different conditions of speed, time, and deposition time. Through a full factorial experimental design, the *spin-coating* parameters were varied for the same concentrations and material proportions. This allowed evaluating the influences of speed and rotation time on film roughness and distribution over the substrate. In this regard, a more evident influence of rotation time than speed on the roughness measurements of the films was observed. Finally, comparisons and analyses of the developed *spin-coater* with other equipment and similar studies were carried out, listing the advantages and disadvantages of each feature, such as substrate support type, control options, and other configurations. These characteristics are discussed considering the operation of commercial machines and their market accessibility to contextualize the developed machine. Overall, this study not only helped to expand the understanding of thin film manufacturing processes but also offered a valuable perspective on the development of innovative and accessible technologies in this growing field.

Keywords: Spin-coater, thin films, coating, alginate, atomic force microscopy

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivo Geral.....	3
1.1.2 Objetivos específicos.....	3
1.1.3 Justificativa.....	3
2. Revisão de Literatura.....	4
2.1 Filmes e revestimentos	4
2.2 Alginato de sódio e cloreto de cálcio	4
2.3 Spin-coating	5
2.3.1 Deposição.....	6
2.3.2 Aceleração e rotação.....	7
2.3.4 Evaporação.....	8
2.3.5 Modelagem matemática.....	8
2.3.6 Efeitos e defeitos de centrifugação.....	9
2.4 Microscopia de força atômica	11
2.5 Fatorial Completo	14
2.6 Gráfico de Pareto	14
2.7 Diagrama de caixas	15
3. Materiais e Métodos.....	16
3.1 Parte eletrônica	17
3.1.1 Componentes e conexões.....	17
3.1.2 Distribuição de tensão.....	20
3.1.3 Configurações da tela.....	20
3.1.2 Componentes de controle.....	22
3.2 Parte estrutural	31
3.4 Produção dos filmes	36
3.4.1 Etapa 1 - Variando as concentrações de alginato.....	38
3.4.2 Etapa 2 - Variando os parâmetros de <i>spin-coating</i>	40
3.5 Caracterização dos filmes formados por microscopia de força atômica	40
4. Resultados.....	42
4.1 Versões do Suporte	44
4.2 Versões do Programa	46
4.3 Formação e caracterização dos filmes de alginato de cálcio	49
4.3.1 Variando as concentrações.....	51

4.3.2 Variando os parâmetros de <i>spin-coating</i>	63
4.3.3 Análises entre grupos distintos.....	72
5. Discussão	78
5.1 Desenvolvimento de <i>spin-coater</i> de custo baixo.....	81
5.2 Parâmetros de <i>spin coating</i> e formação de filmes biopoliméricos	86
6. Considerações finais e perspectivas futuras	89
7. Conclusões.....	90
8. Referências	91

1. Introdução

No contexto de revestimento, filmes são películas finas formadas sobre a superfície de um material. Filmes finos são camadas que apresentam espessura que varia de nanômetros a vários micrômetros (ALI, 2020). Nas últimas décadas, a produção industrial de filmes finos para aplicações em dispositivos tem se consolidado cada vez mais. Em problemas atuais, os filmes finos, enquanto sistemas bidimensionais, desempenham papéis cruciais. Seus custos materiais são expressivamente inferiores aos dos materiais volumosos (tridimensionais) correspondentes, mantendo ou até superando o desempenho funcional, principalmente em processos de revestimento. Por isso, a compreensão das propriedades e funcionalidades dos filmes finos, bem como a disponibilização acessível de seus processos de produção é essencial para o desenvolvimento de tecnologias inovadoras adequadas para problemas tanto locais como gerais (FERDAUS *et al.*, 2014; IVATURI *et al.*, 2023).

Na tecnologia moderna, filmes finos vêm sendo empregados na fabricação de dispositivos eletrônicos de escala micro e nanométrica (FERDAUS *et al.*, 2014), como transistores, semicondutores, células solares, diodos emissores de luz (OLED) (CHERI, 2019); em revestimentos de superfícies para aplicações biomédicas (como implantes, instrumentos cirúrgicos, equipamentos médicos e equipamentos de proteção) para melhorar a biocompatibilidade, aumentar a resistência à corrosões e desgastes, adicionar características antimicrobianas, entre outras (FUJIE *et al.*, 2007; VALERINI, 2021; RAJAN *et al.*, 2022). Para muitas dessas aplicações, biopolímeros versáteis como o alginato são estudados e aplicados. O alginato de sódio é um polímero encontrado em diferentes espécies de algas marrons e em algumas bactérias. Ele tem propriedades versáteis e únicas, como características reológicas personalizáveis, características de gelificação, biocompatibilidade, baixa toxicidade, biodegradabilidade e formação de filmes (SASWAT *et al.*, 2022). Em adição, o cloreto de cálcio é altamente solúvel em água e é amplamente utilizado em uma variedade de aplicações devido a seu baixo custo e baixa toxicidade (SASWAT *et al.*, 2022; TAN *et al.*, 2023). Alginato de cálcio, um hidrogel resultante de combinações específicas de alginato de sódio com íons de cálcio, apresentam grande capacidade para retenção de líquidos, sendo que essa propriedade faz com que o hidrogel seja útil em várias aplicações biomédicas e industriais, como para revestir equipamentos, ferramentas e outros itens clínicos, promover cicatrização de feridas, aprimorar fármacos, confeccionar embalagens de alimentos e entre outras (FUJIE *et al.*, 2007; GHERASIM *et al.*, 2020; VALERINI, 2021). Para a fabricação de filmes, são comumente

utilizadas técnicas de revestimento, muitas das quais incluem o espalhamento de um material sobre uma superfície. Dentre essas técnicas, *spin-coating* se destaca na produção de filmes finos pela sua facilidade e velocidade de aplicação. Comparando com outras técnicas de revestimento, *spin-coating* é considerada mais rápida e mais fácil para a produção de filmes homogêneos (FERDAUS *et al.*, 2014; CHAUDHARI, 2021). Nela são formados filmes por meio da rotação de um material depositado sobre um substrato. Para sua aplicação, pode ser utilizado qualquer material que forme filme após a secagem ou solidificação, esse material pode estar em estado líquido, em suspensão, solução ou gel (SANFELICE *et al.*, 2022). Com *spin-coating*, é possível controlar, de maneira simplificada, a densidade e, conseqüentemente, a espessura do revestimento por meio do ajuste da concentração do material depositado e da velocidade e do tempo de rotação do substrato (CHOU *et al.*, 2005; SHIVARAJ *et al.*, 2013; MOREIRA *et al.*, 2021).

Equipamentos comerciais para *spin-coating* são encontrados em uma grande variação de preços que ainda são inacessíveis para muitos laboratórios de pesquisa no Brasil visto que grande parte desses equipamentos é importada (CHEPLUKI *et. al*, 2023). A construção de tal equipamento com materiais reciclados ou de preço acessível viabiliza uma melhor distribuição e popularização da pesquisa voltada para produção de filmes de forma a atender às demandas e necessidades locais. A construção de um *spin-coater* de baixo custo também permite a personalização das rotinas e programas de funcionamento do equipamento, abrindo espaço para novas possibilidades na pesquisa de filmes. O desenvolvimento de tal equipamento já foi relatado em diversos artigos, porém com diversas restrições quanto às possibilidades para seleção de parâmetros (CHEPLUKI; *et al.*, 2023; BLASKIEVICZ *et al.*, 2021; ZAFER *et al.*, 2021; TEIXEIRA *et al.*, 2020) ou sem que utilizassem um sistema de feedback de velocidade para um melhor controle do sistema (BIANCHI *et al.*, 2006; FERDAUS *et al.*, 2014; ALI, 2020; HAMEED *et al.*, 2022) e, às vezes, até mesmo sem apresentar uma carenagem de proteção do sistema (ALI, 2020; LOZA *et al.*, 2014). Nesta Dissertação, é apresentado o desenvolvimento de uma máquina de *spin-coating* com mais opções de personalização, tanto no programa, com a adição das opções de aceleração e tempo de deposição quanto nas opções de encaixe de lâmina e lamínulas no suporte. Também são realizadas análises de filmes de alginato de cálcio formados com o *spin-coater* desenvolvido utilizando microscopia de força atômica (MFA), onde são realizadas aquisições de dados de topografia e viscoelasticidade dos filmes de modo a verificar principalmente a homogeneidade de sua distribuição pelo substrato e obter medidas de nanorrugosidade.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Construir e validar um protótipo de *spin-coater* de baixo custo, construído com materiais reciclados e componentes eletrônicos acessíveis, enquanto apresenta configurações de deposição, aceleração, controle de tempo e de velocidade para um maior controle e precisão na fabricação de filmes poliméricos, analisando as características de superfície dos filmes fabricados após a aplicação de diferentes estratégias de variação de parâmetros de *spin-coating*.

1.1.2 Objetivos específicos

- Construir um protótipo de *spin-coater* com controle de velocidade, tempo de rotação e direção de rotação;
- Implementar controle PID da velocidade para maior precisão da rotação do *spin-coater*;
- Modelar em 3D e construir um suporte adaptável para lâminas e lamínulas de diferentes formatos e tamanhos;
- Implementar função de tempo de deposição (velocidade inicial reduzida) para diversificação dos métodos de *spin-coating*;
- Implementar função de aceleração para aceleração inicial personalizável do *spin-coater*;
- Validar a formação de filmes de alginato de cálcio com o protótipo de *spin-coater*;
- Caracterizar os filmes de alginato de cálcio formados por microscopia de força atômica para obtenção de topografia e viscoelasticidade;
- Comparar o funcionamento do *spin-coater* desenvolvido com protótipos e com modelos comerciais.

1.1.3 Justificativa

Um *spin-coater* comercial geralmente tem um preço que varia entre US\$ 2 mil e US\$ 12 mil no exterior (CHEPLUKI *et al.*, 2023). Mesmo com essa variedade de preços, o *spin-coater* ainda é um equipamento inacessível para diversos laboratórios científicos pelo país. Desenvolver esse equipamento com materiais reciclados ou acessíveis facilita a ampliação da pesquisa na produção de filmes e revestimentos de modo a atender melhor às demandas locais.

Além disso, a criação de um *spin-coater* de baixo custo oferece a oportunidade de personalizar as operações do equipamento, abrindo novas opções para os experimentos e novas perspectivas para a pesquisa científica.

2. Revisão de Literatura

2.1 Filmes e revestimentos

Nas áreas da biotecnologia e da nanotecnologia, filmes são definidos por camadas finas de um material, podendo servir de barreira ou filtro dentro de sistemas específicos. Em determinados casos, podem ser empregados como embalagens, protegendo diversos tipos de alimentos contra a umidade, diversos microrganismos e oxigênio, permitindo a preservação da matéria orgânica por períodos de tempo mais prolongados além de poderem ser fabricados com materiais comestíveis, contribuindo para a redução da produção de descartáveis poluentes (BOURTOOM, 2008; FALGUERA *et al.*, 2011). Filmes podem também ser empregados na área médica como curativos ou bandagens com características específicas próprios para sua aplicação, como: propriedades hidratantes e efeitos antibacterianos, liberação controlada de medicamentos, maior biocompatibilidade e capacidade de promover a cicatrização de feridas (GHERASIM *et al.*, 2020; VALERINI, 2021).

Enquanto o filme é normalmente definido como um material que pode ser manuseado e colocado sobre ou entre itens de interesse, o revestimento é normalmente definido por uma fina camada criada sobre o item de interesse, adicionando propriedades a ele, não podendo ser removido sem alterar sua integridade como revestimento. Apesar dessa diferença, não é incomum encontrar ambas nomenclaturas sendo utilizadas para ambos os casos, indicando de maneira geral uma fina camada de um material específico que cobre todo ou parte da superfície de um material (PAVLATH *et al.*, 2009; FALGUERA *et al.*, 2011). Para muitas das aplicações citadas, filmes de biopolímeros versáteis como o alginato são estudados e aplicados. Dentre eles, destacam-se aqueles de origens naturais como a gelatina, o ágar e o alginato em função de sustentabilidade, biocompatibilidade e diversas outras características finais desejáveis.

2.2 Alginato de sódio e cloreto de cálcio

Alginato é um polissacarídeo aniônico linear que é encontrado em diferentes espécies de algas marrons e em algumas bactérias, na forma de sais de sódio (alginato de sódio). Este

biopolímero apresenta propriedades únicas, e de aplicações versáteis, como características de gelificação, formação de filmes, características reológicas personalizáveis, biocompatibilidade, baixa toxicidade, biodegradabilidade e estabilidade térmica (SASWAT *et al.*, 2022). Em adição, o cloreto de cálcio é um composto formado pela ligação entre um íon cálcio (Ca^{2+}) e dois íons cloreto (Cl^-) em uma estrutura cristalina. Este sal é altamente solúvel em água e é amplamente utilizado em uma variedade de aplicações devido ao seu baixo custo e baixa toxicidade (SASWAT *et al.*, 2022; TAN *et al.*, 2023).

Um dos métodos mais comuns de reticulação para aplicações com hidrogéis de alginato é a reticulação iônica. Quando uma solução de alginato de sódio é misturada com uma solução de cloreto de cálcio, os íons cálcio (Ca^{2+}) presentes na solução de cloreto de cálcio interagem com os grupos carboxilato ($-\text{COO}^-$) do alginato de sódio. Isso resulta na formação de ligações iônicas entre os grupos carboxilato do alginato e os íons cálcio, levando à criação de uma rede tridimensional de polímeros reticulados (TAN *et al.*, 2023). O hidrogel resultante é uma estrutura tridimensional capaz de reter uma grande quantidade de água em sua matriz polimérica. Essa propriedade faz com que o hidrogel formado seja útil em várias aplicações biomédicas e industriais, como para revestimentos de equipamentos, ferramentas e outros itens clínicos, promover cicatrização de feridas, embalagens de alimentos, sementes artificiais e entre outras (FUJIE *et al.*, 2007; RIHAN *et al.*, 2017; GHERASIM *et al.*, 2020; VALERINI, 2021). Dentre as utilizações citadas, o alginato reticulado com o cálcio é implementado como um filme ou revestimento. Para tais aplicações, determinadas técnicas de revestimento são utilizadas, como spray, dip-coating, *spin-coating* entre outras, com *spin-coating* se destacando na produção de filmes finos pela sua facilidade e velocidade de aplicação (VALERINI, 2021; RAJAN *et al.*, 2022, SANFELICE *et al.*, 2022).

2.3 Spin-coating

Os equipamentos comerciais de *spin-coating* são comumente chamados de “*spin-coater*” ou “*spinner*” e apresentam, de forma básica, um controle de velocidade e de tempo de rotação, normalmente mostrados em rpm (rotações por minuto) e segundos, respectivamente (SANFELICE *et al.*, 2022). O funcionamento de um *spin-coater*, de maneira básica, se dá pelo controle da rotação de um suporte com um substrato por um tempo determinado para a aplicação de uma substância sob sua superfície, como mostrado na Figura 1. Para isso os *spin-coaters* têm como mecanismos básicos um motor para a implementação da rotação e um suporte para segurar o substrato durante essa rotação, seja por encaixe físico ou por sucção à vácuo (CHERI,

2019; SANFELICE *et al.*, 2022). O processo de *spin-coating* se dá pelos seguintes estágios: deposição, aceleração, rotação e evaporação. Os dois métodos de *spin-coating* mais citados são o de deposição estática e o de deposição dinâmica, diferenciando-se majoritariamente pelo momento de deposição da solução em relação ao processo de rotação do substrato. Em ambos os métodos, é recomendado que a deposição do fluido seja realizada o mais próximo do centro possível, o que ajuda a melhorar a homogeneidade do filme formado (TYONA, 2013; SANFELICE *et al.*, 2022). Dependendo dos parâmetros selecionados para o processo de *spin-coating* é possível variar algumas características do filme resultante, por exemplo, uma maior velocidade por um maior período de tempo tende a gerar filmes mais finos (CHOU *et al.*, 2005).

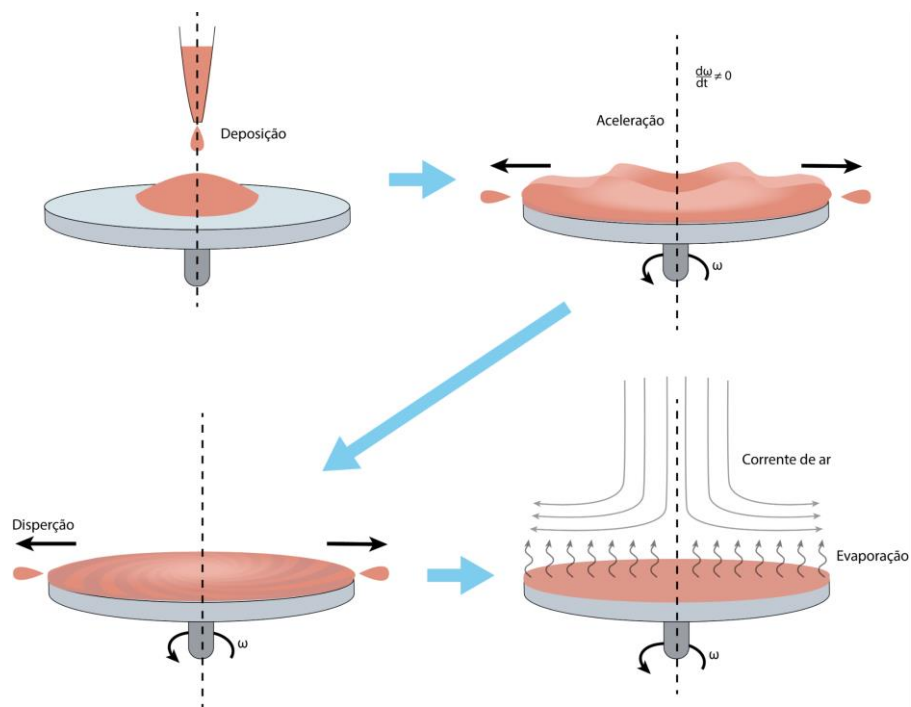


Figura 1 - Representação esquemática das etapas de deposição, aceleração, dispersão e evaporação, da técnica de *spin-coating*.

2.3.1 Deposição

No estágio de deposição, a substância que formará a película é depositada sobre o substrato, normalmente com o auxílio de uma micropipeta (SANFELICE *et al.*, 2022). A aplicação da substância pode ser realizada por dois métodos: antes do início da rotação, chamado de deposição estática, ou durante o processo de rotação, denominado deposição dinâmica (TYONA, 2013).

2.3.1.1 Deposição estática

A deposição estática é mais utilizada para formação de filmes com velocidades mais baixas (inferiores a 1000 rpm). Nela é recomendado, porém não estritamente necessário, recobrir todo o substrato com a solução antes de dar início à rotação. Por esse motivo, a deposição estática tende a gastar mais material do que a dinâmica. Este método de deposição é menos vantajoso do que a deposição dinâmica quando o material tende a agregar ou quando é utilizada uma solução com componentes voláteis, já que o tempo e o efeito da aceleração são aumentados (SANFELICE *et al.*, 2022).

2.3.1.2 Deposição dinâmica

A deposição dinâmica é utilizada para a formação de filmes com maiores velocidades de rotação, porém, recomenda-se que o substrato esteja em baixa rotação para a adição do fluido e aumentada para o valor desejado apenas após alguns segundos, pois a alta rotação poderia expelir a solução do substrato no momento da deposição. Algumas precauções necessárias para a formação de um filme uniforme com o método de deposição dinâmica são citados a seguir (SANFELICE *et al.*, 2022):

- a) Deve-se remover todas as bolhas da pipeta antes da deposição;
- b) Evitar que a ponta da micropipeta encoste no substrato durante a aplicação;
- c) O fluido tem de ser depositado de forma suave e rápida, de uma vez, evitando assim a formação de camadas indesejadas.

2.3.2 Aceleração e rotação

Durante o processo de aceleração, idealmente o substrato deve ser completamente recoberto pelo fluido. No início da aceleração do substrato, o fluido pode estar rotacionando à uma velocidade inferior à do substrato por causa de sua profundidade inicial (CHAUDHARI, 2021). Isso ocorre devido às forças de arrasto exercidas pela rotação e o material depositado, causando a velocidade da parte superior do fluido ser inferior à da parte em contato com o substrato durante um certo período de tempo. Por causa disso, pode-se observar a formação de breves vórtices no centro do fluido no início de sua dispersão. Após um determinado tempo, o material em excesso é expelido conforme a rotação e o revestimento sobre o substrato é reduzido em espessura (TYONA, 2013; RAJAN *et al.*, 2022).

2.3.4 Evaporação

A redução da espessura do filme pode ocorrer em dois momentos do processo: *i*) quando o líquido é expelido do substrato pelas forças centrífugas, e *ii*) durante a evaporação desse material. Conforme o líquido é expelido, os efeitos da viscosidade vão diminuindo até se tornarem desprezíveis e o processo de evaporação se tornar dominante. Com a evaporação contínua do material, sua viscosidade é aumentada até se solidificar (SANFELICE *et al.*, 2022, CHAUDHARI, 2021).

2.3.5 Modelagem matemática

Os principais parâmetros envolvidos no processo de *spin-coating* são o tempo de rotação (t), a velocidade de rotação (ω), aceleração angular (α), concentração da solução (C) e a sua viscosidade absoluta (η) (SAHU *et al.*, 2009). Assim, para se modelar o sistema de *spin-coating*, são realizadas as seguintes considerações ou premissas (FREIRE, 2022):

- Considera-se o fluido como Newtoniano e incompressível;
- A viscosidade e densidade como constantes;
- O fluxo como sendo simétrico radialmente;
- Durante a formação do filme, ω é mantido constante;
- O efeito da gravidade é desprezado;
- Os efeitos da força de Coriolis e da evaporação dos solventes são desprezados.
- Utiliza-se das coordenadas polares cilíndricas (r, θ, z), sendo 'z' a origem do centro de rotação perpendicular ao plano e r e θ sendo eixos em rotação com a velocidade angular (ω).

Com a igualdade entre a força viscosa e a força centrífuga, e tendo ρ como a densidade do fluido, e v a velocidade na direção r , é possível obter a seguinte equação (SAHU *et al.*, 2009; TYONA, 2013):

$$-\eta \left(\frac{d^2 v}{dz^2} \right) = \rho \omega^2 r \quad (1)$$

Considerando um filme inicialmente uniforme e as condições de contorno adequadas relacionadas ao fluxo e à velocidade, a espessura do filme pode ser expressada em função do tempo (EMSLIE *et al.*, 1958):

$$h = \frac{h_0}{\sqrt{1 + 4Kh_0^2 t}} \quad (2)$$

Com h_0 sendo a espessura do filme no início ($t = 0$) e K uma constante do sistema definido por (EMSLIE *et al.*, 1958; TYONA, 2013; SANFELICE *et al.*, 2022):

$$K = \frac{\rho\omega^2}{3\eta} \quad (3)$$

Tendo que a taxa de variação da espessura do filme em relação ao tempo de rotação é igual à taxa de espessamento devido à rotação menos a taxa de evaporação do solvente “e” [ml/s/cm²], pode-se obter então a equação (4), onde (TYONA, 2013):

$$\frac{dh}{dt} = -2Kh^3 - e \quad (4)$$

Assumindo que não ocorre evaporação no início, quando a espessura do fluido diminui pela metade, a taxa de evaporação se iguala ao escoamento. Com isso, e considerando “c” temos que (TYONA, 2013; SANFELICE *et al.*, 2022):

$$e = \frac{(1-c)2\omega^2h^3\rho}{3\eta} \quad (5)$$

Durante a rotação, quando a espessura do fluido passa a ser menor do que a metade da espessura inicial, o escoamento passa a ser desconsiderado e a evaporação se torna predominante. Considerando C_0 como a concentração inicial da solução e q_0 como a viscosidade cinemática (viscosidade/densidade, ou $\frac{\eta}{\rho}$) no início da rotação, a espessura final da camada (h_f) pode ser representada pela seguinte equação:

$$h_f = \frac{1}{2} \times C_0(1 - C_0)^{-\frac{1}{3}} \times \omega^{-\frac{2}{3}} \times q_0^{\frac{1}{3}} \times e^{\frac{1}{3}},$$

ou então:

$$h_f = C_0 \left(\frac{e}{2(1-C_0)K} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

Segundo SANFELICE *et al* (2022). porém, é importante lembrar que a equação (6) é válida apenas para substratos completamente planos e horizontais, em altas acelerações de rotação, sem obstáculos que atrapalhem o livre escoamento do fluido (como o suporte de substrato) e com o fluido distribuído em uma camada uniforme de no mínimo 1 mm antes do início da rotação.

2.3.6 Efeitos e defeitos de centrifugação

Após o processo de *spin-coating*, determinados defeitos podem ser observados na lâmina (substrato). Esses defeitos são normalmente formados por erros ou equívocos específicos que podem ocorrer durante o processo. Na Figura 2, são apresentados alguns dos defeitos observados que são relacionados ao fluido ou ao substrato. Tais defeitos podem ser um

revestimento incompleto do substrato com o fluido (Figura 2b), que pode ser causado pela deposição muito distante do centro, deposição insuficiente de material para cobrir o substrato ou até mesmo uma deposição realizada em velocidades muito altas (o que faz com que o fluido não adira corretamente ao substrato e grande parte é expelida pela força centrífuga). Grãos ou partículas sobressalentes (Figura 2c) podem ser observadas no revestimento normalmente quando o substrato ou o material (ou ambos) já estava contaminado com esses materiais antes do processo. Pode ocorrer também pela precipitação de componentes no material depositado. Bolhas de ar (Figura 2d) também podem ocorrer no produto final de um processo de *spin-coating* e para isso aconselha-se a remoção de bolhas do fluido antes do início do processo. Riscos em formato de cometas (Figura 2e) também podem ser observados, e esse tipo de defeito pode ser causado por uma série de fatores, onde a contaminação ou agregação, assim como na Figura 2c, gruda no substrato, interagindo com o material durante a rotação. Uma espessura irregular do revestimento ou filme (Figura 2f) também pode ser observada quando a viscosidade do fluido ou sua taxa de evaporação é muito alta, impedindo o líquido em excesso de ser corretamente expelido pela força centrífuga antes de sua secagem. Adicionalmente, deposição distante do centro e alta velocidade de rotação durante a deposição podem gerar esse tipo de defeito no revestimento ou filme formado (SANFELICE *et al.*, 2022; AGUILAR *et al.*, 2011).

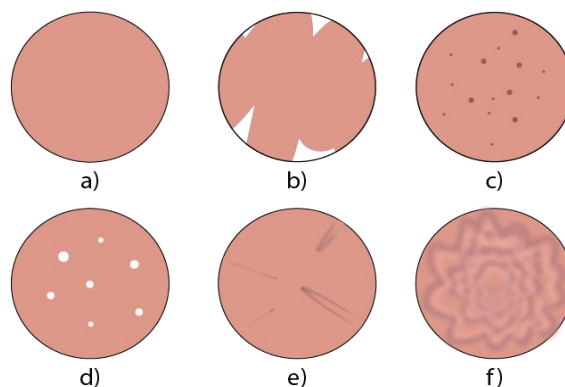


Figura 2 - Alguns tipos de defeitos que ocorrem em *spin-coating* por erros normalmente relacionados ao fluido ou substrato: a) sem defeitos, b) revestimento incompleto do substrato, c) grãos ou partículas sobressalentes, d) bolhas de ar, e) cometas, f) espessura irregular do revestimento.

A operação indevida de um *spin-coater* ou a utilização de parâmetros não ideais para o material também podem gerar defeitos específicos no revestimento. Na Figura 3 estão representados alguns desses defeitos. Para substratos quadrados ou retangulares (Figura 3a), não é incomum o acúmulo de material nos cantos após a rotação, isso ocorre principalmente com velocidades mais baixas. O acúmulo de material em bordas de substratos redondos (Figura

3b) também pode ocorrer, e pode ser resolvido realizando uma deposição em duas etapas, onde a primeira etapa de rotação é realizada por tempo o suficiente para reduzir a espessura do revestimento enquanto na segunda etapa é realizada uma rotação mais alta para expelir fluido restante, evitando o seu acúmulo (SANFELICE *et al.*, 2022). O suporte do substrato também pode gerar defeitos no filme (Figura 3c), principalmente se ele estiver em contato com a sua parte superior, causando o acúmulo de fluido nas áreas de contato do suporte.

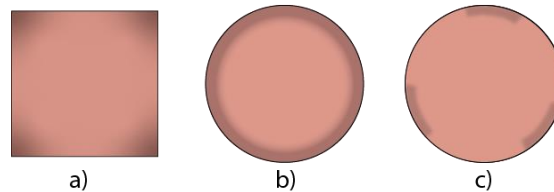


Figura 3 - Defeitos em processos de *spin-coating* que normalmente ocorrem pela operação inadequada ou parâmetros indevidos utilizados no processo: a) Marcas nos cantos (lâminulas quadradas), b) bordas espessas, c) marca do suporte do substrato (suporte não ideal ou indevido).

2.4 Microscopia de força atômica

Existem alguns métodos e técnicas que possibilitam verificar as características de um filme formado, muitas vezes permitindo a determinação de parâmetros estruturais e mecânicos e, conseqüentemente, avaliação desse filme pelas suas propriedades em nanoescala. Microscopia de força atômica (MFA) é uma técnica avançada de microscopia de alta resolução utilizada para caracterizar a superfície e a espessura de materiais em escala nanométrica. Nela, o equipamento opera utilizando uma sonda (ponteira) extremamente fina, tipicamente um cantiléver com uma ponta afiada na extremidade, posicionada próxima da superfície do material a ser investigado. À medida que a sonda é movida por meio de varredura na superfície do material, ela interage com os átomos e moléculas presentes, resultando em variações na posição do cantiléver, como representado na Figura 4. Um laser refletido na face superior do cantiléver é detectado por um fotodetector, registrando as mudanças no padrão do feixe de luz detectado, que são utilizadas para mapear as características topográficas da superfície (GIESSIBL, 2003). As operações básicas de um microscópio de força atômica incluem a geração de imagens topográficas de alta resolução da superfície do material e a medição de propriedades mecânicas, como elasticidade e dureza (GIESSIBL, 2003; BRAGA, 2008). Nas aplicações voltadas para caracterização de filmes pela superfície, o microscópio de força atômica pode ser utilizado para analisar a nanorrugosidade da superfície, estudar suas propriedades mecânicas e identificar defeitos (BRAGA, 2008).

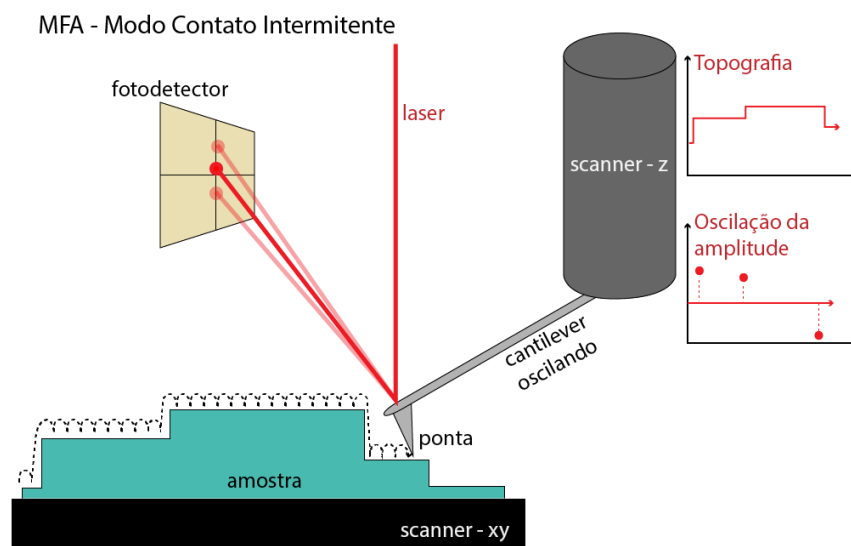


Figura 4 - Esquemático de um microscópio de força atômica, demonstrando seu funcionamento de mapeamento de superfície no modo dinâmico (contato intermitente).

Um dos modos de operação em MFA mais utilizados é o chamado modo dinâmico (contato intermitente), onde a sonda mantém uma oscilação constante em frequência de ressonância ou perto disso, durante a varredura. Esse modo é utilizado para obter imagens topográficas de alta resolução e também para medir propriedades mecânicas, como rigidez e viscoelasticidade, da amostra. Dentre as aquisições de dados possíveis de se obter nesse modo, se destacam as de altura (topografia) e a de fase (viscoelasticidade). A aquisição de altura é utilizada para mapear a topografia da superfície da amostra, enquanto a aquisição de fase mede a diferença de fase entre a oscilação da ponta da sonda e um sinal de referência. Essa diferença de fase é sensível às variações na rigidez, viscoelasticidade e outras propriedades mecânicas da amostra, sendo utilizada para mapear essas propriedades mecânicas e componentes da amostra (GIESSIBL, 2003; BRAGA, 2008; BARBOSA, 2014).

Alguns parâmetros quantitativos possíveis de se obter com uma caracterização por MFA que são relacionados à rugosidade da superfície da amostra, são eles: R_a , R_z , R_{zj} , R_q , R_p e R_v , sendo que nas equações a seguir y representa o valor da altura topográfica em um ponto específico (BARBOSA, 2014):

- R_a : medida da rugosidade média da superfície. É a média aritmética dos desvios absolutos de todos os pontos de dados em um perfil de rugosidade ao longo de um comprimento de varredura da amostra, podendo ser calculada pela equação:

$$Ra = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|} \quad (7)$$

- Rz: média aritmética dos cinco maiores valores da rugosidade parcial (Z_i). Ele é calculado encontrando a média das cinco maiores alturas de pico e das cinco maiores profundidades de vale dentro do comprimento de avaliação, como mostrado na equação 8:

$$Rz = \frac{Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5}{5} \quad (8)$$

- Rzjis: é uma variação do parâmetro Rz que segue uma metodologia específica definida pela norma JIS (Japanese Industrial Standards). O Rzjis é calculado, como mostrado na equação 9, a partir do valor médio dos cinco maiores picos ($y_{(p)}$) e dos cinco maiores vales ($y_{(v)}$) em relação à distância da linha média de rugosidade da amostra.

$$Rzjis = \frac{\sum_{p=1}^5 |y_{(p)}| + \sum_{v=1}^5 |y_{(v)}|}{5} \quad (9)$$

- Rq: desvio de rugosidade média quadrática. É calculado através da raiz quadrada da média dos quadrados dos desvios de altura de todos os pontos de dados em um perfil de rugosidade, como mostrado na equação 10. Ele fornece uma medida da rugosidade média da superfície, porém levando em consideração a contribuição dos desvios de altura tanto positivos quanto negativos.

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (10)$$

- Rp: média das alturas dos cinco picos mais altos em um comprimento de avaliação. Fornece uma medida da altura média dos picos mais altos da superfície.

$$Rp = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_{(p)i}| \quad (11)$$

- Rv: média das profundidades dos cinco vales mais profundos em um comprimento de avaliação. Fornece uma medida da profundidade média dos vales mais profundos da superfície.

$$Rv = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_{(v)i}| \quad (12)$$

2.5 Fatorial Completo

Muitas vezes, apenas obter os dados de determinados experimentos com parâmetros arbitrários não é o suficiente para se conseguir analisar os dados precisamente. Para casos onde múltiplos fatores possíveis de influenciar os resultados são analisados, é necessária a aplicação de estratégias de design experimental, otimizando os experimentos e facilitando a observação dos fatores relevantes. Planejamento fatorial completo, ou design fatorial completo, é um tipo de planejamento utilizado para descrever projetos experimentais. Ele envolve testar todas as combinações possíveis de níveis de cada fator, variando-os em todos os níveis simultaneamente, resultando em um conjunto completo de experimentos. Esse tipo de planejamento é particularmente útil para se estudar os efeitos principais de cada parâmetro em um experimento, como testes de validação de um *spin-coater*, bem como as interações entre eles. Ao variar sistematicamente todos os fatores em todos os níveis e verificar, por meio de ferramentas de análise específicas, os resultados obtidos para cada experimento, é possível identificar como cada fator e combinação de fatores afetam o resultado de interesse (ANTONY, 2014).

2.6 Gráfico de Pareto

Após a aplicação de um design experimental, é comum se utilizar determinadas ferramentas para analisar os dados resultantes. Nesse contexto, o gráfico de Pareto é uma ferramenta de análise estatística que ajuda a identificar e priorizar os problemas ou causas mais significativas a serem interpretados em um determinado conjunto de dados. Esse tipo de gráfico é muito utilizado em controle de qualidade e gerenciamento de projetos para identificar os fatores mais significativos entre um conjunto de diferentes fatores. Ele combina gráficos de barras e de linha para representar visualmente a importância de cada fator em relação ao total. O gráfico de Pareto possibilita detectar os efeitos de fatores e interações que são mais significativos para o processo ou o estudo de otimização de design em questão. Nele são mostrados os valores absolutos dos efeitos e é desenhada uma linha de referência de modo que qualquer efeito que ultrapassá-la é potencialmente importante para a aplicação estudada (ANTONY, 2014).

2.7 Diagrama de caixas

Outra importante ferramenta para análise visual de dados é o *Boxplot*, ou diagrama de caixas. Esse tipo de gráfico é uma representação visual que fornece informações sobre a distribuição estatística de um conjunto de dados numéricos, como mostrado na Figura 5. Eles compõem os seguintes elementos para interpretação dos dados (WILCOX, 2003; VASILIEF *et al.*, 2000):

Simetria de distribuição: Para interpretação do diagrama, a observação da simetria de distribuição é essencial. A dispersão e a simetria da distribuição dos dados podem ser inferidas pelo comprimento das caixas e pela posição da mediana em relação à caixa.

Quartis (Q1 e Q3): Os quartis se baseiam na divisão dos dados em quatro partes iguais, cada uma contendo 25% dos dados, sendo Q1 o primeiro quartil, contendo 25% dos dados da parte inferior e Q3 contendo 25% da parte superior dos dados, delimitando a caixa.

Mediana (Q2): A mediana será a marcação que dividirá o conjunto de dados ao meio quando os dados estão organizados em ordem crescente ou decrescente.

Média: O valor da média é calculado somando todos os valores em um conjunto de dados e dividindo o resultado pelo número total de observações, frequentemente referido como média aritmética.

Whiskers e limites superior e inferior: Se referem aos limites que se estendem para fora da caixa, representando a variabilidade dos dados fora do intervalo interquartil. Sua extensão pode variar dependendo do método utilizado para calcular os *whiskers*. Eles podem seguir diferentes regras, mas em muitos casos correspondem a 5% dos valores superiores e inferiores dos números distribuídos.

Valores discrepantes: Os pontos individuais fora das linhas dos *whiskers* são considerados valores atípicos e são mostrados separadamente. Comumente são destacados os valores máximos e mínimos da distribuição, podendo ou não serem valores discrepantes.

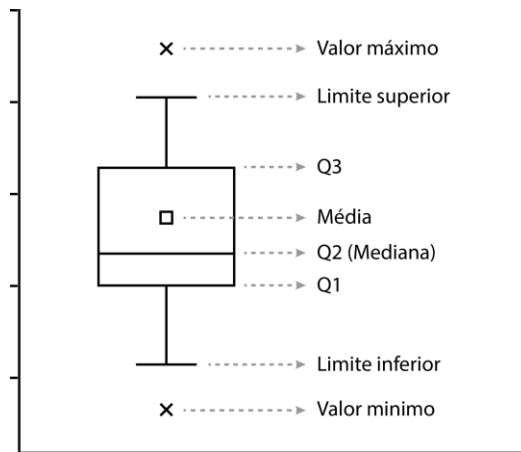


Figura 5 - Ilustração de um diagrama de caixas, com seus elementos legendados para interpretação.

3. Materiais e Métodos

O *spin-coater* desenvolvido é apresentado fechado na representação esquemática da Figura 6. Para uma melhor compreensão geral de seu funcionamento, se faz necessário um entendimento da execução de seus componentes de hardware, software e estruturais. No caso da máquina desenvolvida, foram separados os componentes eletrônicos e de software dos estruturais, tanto da listagem de materiais quanto na metodologia aplicada, com isso é possível compreender o funcionamento dos componentes eletrônicos juntamente com as estratégias de programação utilizadas para cada um, seguido das aplicações de controle do sistema. Por outro lado, a parte estrutural teve um desenvolvimento mais focado para a idealização, modelagem, impressão 3D e ajustes das peças estruturais utilizadas.

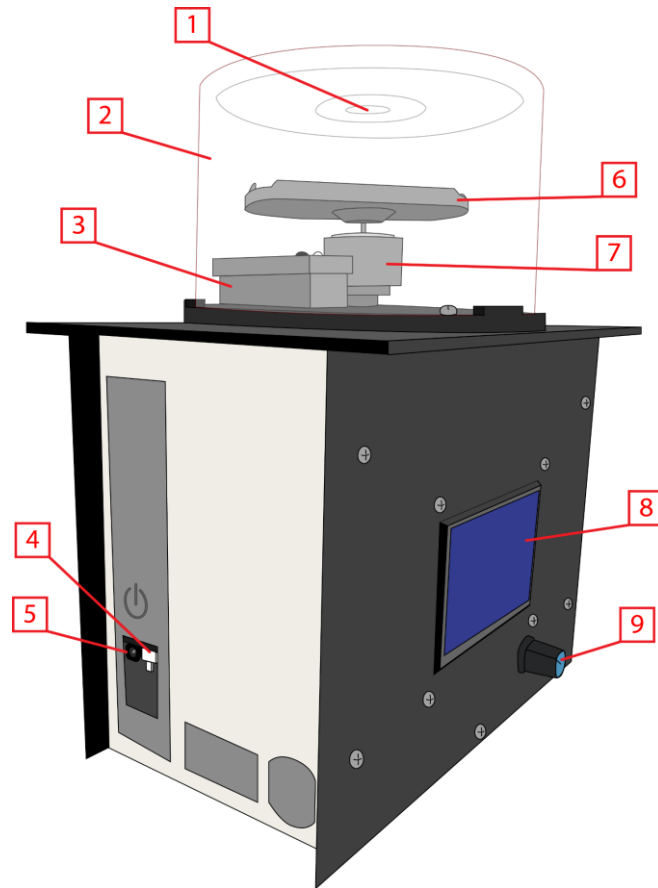


Figura 6 - Representação em esquemático em 3D do *spin-coater* com enumerações das funções externas: 1- Abertura para deposição de material, 2- Tampa de proteção, 3- Caixa do sensor IR, 4- Botão liga/desliga, 5- Entrada para conexão com pino p4 da fonte, 6- Suporte do substrato (lâminas e lamínulas), 7- Encaixe do motor, 8- Tela LCD 128x64, 9- Encoder rotativo para controle das opções da tela.

3.1 Parte eletrônica

3.1.1 Componentes e conexões

Para a montagem do circuito do *spin-coater*, foram utilizados os componentes listados:

- Display LCD128x64 smart controller RepRapDiscount, com encoder rotativo embutido;
- Arduino uno R3 com cabo USB;
- Modulo Driver L298n;
- Módulo sensor IR;
- Motor DC sem escova de CD ROM;
- Placa distribuidora de tensão YwRobot 545043;
- Fios jumpers;
- Fonte DC com entrada de tomada 110 /220 V de 1 A e saída com conexão P4 de 9 V.

As conexões do circuito do *spin-coater* foram feitas conforme mostrado no diagrama da Figura 7. Os fios vermelhos representam as conexões positivas na fonte de tensão (5 V), enquanto os fios pretos são utilizados para representar e conectar as polaridades de terra (GND), fornecendo um ponto de referência comum para o potencial elétrico zero no circuito.

Para as conexões do LCD, os pinos denominados LCDE, LCDRS e LCD4, conforme a descrição do produto e a Figura 7, são atribuídos às funções R/W (Read/Write), RS (Register Select) e E (Enable) respectivamente. Na mesma ordem, eles foram conectados nas portas digitais 11, 12 e 10 do arduino, respectivamente, e são descritas abaixo. (BLUM, 2013):

- R/W (Read/Write): Pino responsável por controlar a direção da comunicação de dados entre o microcontrolador e o display LCD. Quando configurado para escrita, os dados são enviados do microcontrolador para o LCD. Quando configurado para leitura, o LCD envia dados de volta ao microcontrolador.
- RS (Register Select): Este pino determina se os dados enviados ao LCD serão interpretados como instruções de controle ou como dados a serem exibidos no display.
- E (Enable): Este pino é utilizado para habilitar a comunicação entre o microcontrolador e o LCD. Quando acionado, o pino E sinaliza ao LCD que os dados ou instruções presentes nos outros pinos de dados estão prontos para serem processados. Geralmente, o LCD lê os dados ou instruções quando o pino E faz a transição de um estado para outro.

O encoder embutido no LCD também tem a função de botão ao pressionar, referente ao pino denominado BTN_ENC, conectado na porta digital 9 do arduino. Os pinos BTN_EN1 e BTN_EN2 são referentes ao CLK (clock) e o DT (data) e foram conectados nas portas digitais 3 e 4, respectivamente.

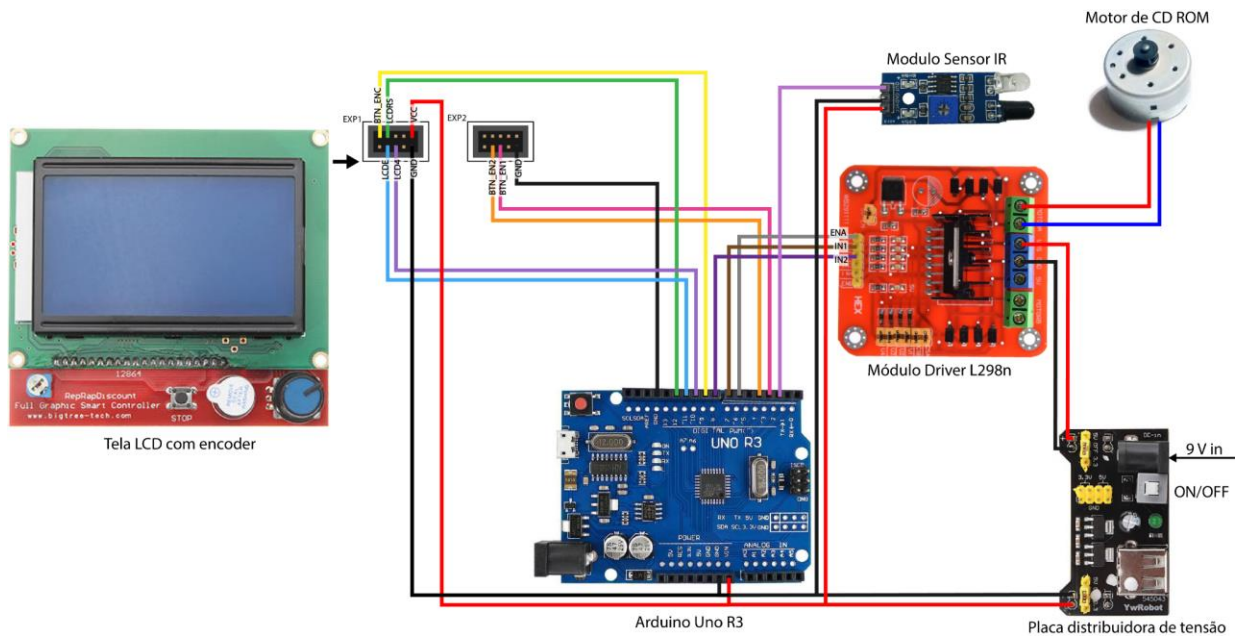


Figura 7 - Diagrama dos componentes e circuito interno. As conexões da tela LCD se encontram em sua parte externa e são denominadas EXP1 e EXP2, conforme a descrição do produto.

O pino de saída do módulo do sensor IR foi conectado na porta digital 2 do arduino. Enquanto as duas conexões do motor são ligadas aos pinos de saída denominadas MOTOR A do módulo driver L298n. Esse módulo driver é um componente eletrônico que utiliza duas pontes H para controlar independentemente a direção de rotação de dois motores. Além de possibilitar o controle direcional, ele também é capaz de regular a velocidade de cada motor, denominados como “Motor A” e “Motor B” no próprio componente. Como para o projeto em questão é utilizado apenas um motor, então foi optado por utilizar as conexões relacionadas apenas ao “Motor A”. O controle de velocidade é alcançado por meio de um sinal de modulação por largura de pulso (PWM, do inglês *pulse width modulation*), o qual ajusta o nível de potência fornecida aos motores e cujo funcionamento é melhor detalhado na posteriormente. A porta ENA (Enable A), do módulo driver, é responsável pelo controle da velocidade do motor e é conectada à porta 6 do arduino, que é capaz de receber sinais digitais e sinais PWM. As portas IN1 e IN2 controlam a direção de rotação do motor, e são conectadas nas portas digitais 7 e 8 do arduino, respectivamente.

Para a alimentação do circuito foi utilizada uma fonte DC com entrada de tomada (110 /220 V) e saída com conexão P4 de 9 V, que foi conectado na placa distribuidora de tensão. Essa placa possui uma entrada P4 de 12 V e saídas de 3 V ou 5 V. Para a aplicação do projeto, foi optado por selecionar as saídas de 5 V conectando-se as chaves amarelas da placa na opção adequada conforme a descrição do produto. A tela LCD e o sensor tiveram seus pinos de

alimentação (5 V) e terra devidamente conectados na placa distribuidora de tensão. O Arduino teve suas portas Vin (5 V) e GND também devidamente conectados na placa enquanto no driver, as portas de alimentação utilizadas foram VMS (5 V) e GND. Neste circuito, a alimentação do motor é realizada de forma indireta por meio do driver.

Para que o sensor IR lesse a passagem de um obstáculo eficientemente na distância desejada, foi necessário o ajuste na chave do potenciômetro localizada na parte superior da placa. Para esse ajuste, a chave foi rotacionada, com a ajuda de uma chave de fenda pequena, completamente no sentido anti-horário. Em seguida, o módulo foi colocado na posição desejada com o suporte na distância devida e a chave foi rotacionada lentamente no sentido horário até que o LED verde acendesse, indicando a detecção de um obstáculo pelo sensor. Foram também realizados testes pelo software, para verificar se o sistema realizava a contagem correta das rotações conforme a passagem pelo sensor.

3.1.2 Distribuição de tensão

Como mostrado na Figura 6, o circuito é alimentado diretamente da tomada com uma fonte de saída 9 V. Um módulo conversor de tensão com saídas 5 V é utilizado para alimentar o controlador, a tela LCD, o sensor e o driver do motor.

3.1.3 Configurações da tela

A tela LCD tem um tamanho de 128x64 pixels e um encoder rotador acoplado para controle das opções na tela. O código para o controle do motor e a rotina das telas do LCD foram escritos em C++ e passados para o Arduino. As telas mostradas no LCD foram criadas utilizando a biblioteca u8gLib, do Arduino, para a escrita, organização e alteração de caracteres em displays monocromáticos. A disposição utilizada é centrada em um menu principal, onde podem ser selecionados e alterados os valores das configurações do motor, como apresentado na Figura 8. Ao selecionar qualquer uma das opções do menu, com exceção de “PRONTO”, irá abrir uma página para a configuração da variável selecionada. Para se confirmar o valor mostrado na tela é necessário apenas que o usuário aperte o botão do encoder, o que também o retornará à página do menu. Os valores mostrados no menu são:

- **Sentido de rotação:** com as opções de sentido horário e anti-horário.

- **Tempo:** tempo de duração da rotação ou tempo em que o *spin-coater* ficará girando o motor na velocidade selecionada, onde é possível escolher um tempo de rotação de até 300 segundos (5 minutos).
- **Velocidade:** velocidade de rotação principal (não inclui a velocidade da deposição). É também o valor final da aceleração caso essa opção seja selecionada.
- **Deposição:** tempo de deposição, durante esse tempo (mostrado em segundos) o motor gira em 900 rpm constantemente para que seja feita a deposição em modo dinâmico. Caso o usuário opte por não utilizar essa opção, é necessário apenas que esse valor seja deixado em 0 (zero).
- **Aceleração:** tempo de duração da aceleração ou quanto tempo (mostrado em segundos) o motor levará para atingir a velocidade de rotação principal. Para não utilizar essa opção, é necessário apenas deixar esse valor em 0 (zero).
- **Pronto:** selecionar essa opção irá abrir uma página com opção de confirmação, onde é possível verificar todas as configurações das variáveis do *spin-coater* antes de iniciar o processo.

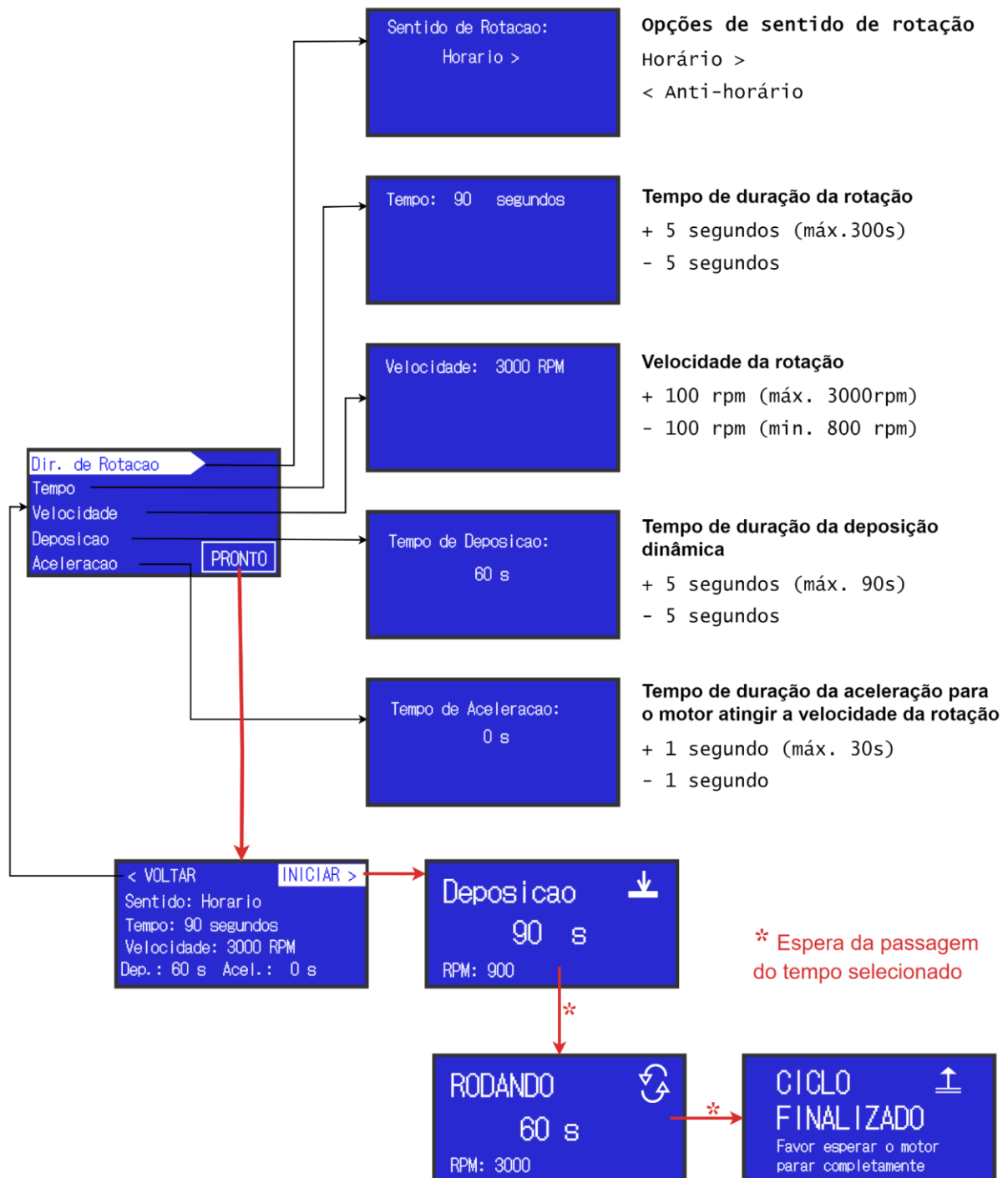


Figura 8 – Diagrama mostrando o fluxo das telas do LCD e as opções de configuração, exemplificando uma deposição dinâmica.

3.1.2 Componentes de controle

3.1.2.1 Arduino: interrupções de hardware

Interrupções são eventos assíncronos que ocorrem durante a execução de um programa e interrompem temporariamente a sequência normal de operações do processador. Esses

eventos podem ser gerados tanto por hardware quanto em software e são utilizados para lidar com situações que requerem uma resposta imediata ou para executar tarefas prioritárias (BLUM, 2013).

Interrupções por hardware, são acionadas pelo estado ou mudança de estado de uma porta digital I/O. No caso de um controlador Arduino, apenas determinados pinos (pinos digitais 2 e 3) têm essa função. Dessa maneira, é possível executar o programa principal do software e, de certa forma, interrompê-lo, para receber esses sinais externos, computá-los e retornar aos comandos da função principal (BLUM, 2013). Esse tipo de função é especialmente útil para, por exemplo, o recebimento dos dados do sensor IR já que, para uma medida mais precisa da velocidade, ele precisa contabilizar cada subida de sinal em frequências muito altas devido à velocidade de rotação do motor. Outra aplicação desse tipo de evento é para o uso do *encoder* rotativo, já que é necessário que o sinal do *encoder* seja lido automaticamente enquanto as funções das telas estão sendo executadas. Neste projeto, foi utilizada a biblioteca Encoder.h do arduino, que facilita o uso das funções de interrupção para leitura dos pinos de modo que apenas um pino com interrupção de hardware já é suficiente para uma performance satisfatória para a aplicação.

3.1.2.2 Encoder rotativo

Um *encoder* rotativo se trata de uma espécie de sensor de posição, utilizado para detectar a rotação do centro de uma haste. Esse dispositivo pode ser utilizado para diversas aplicações em projetos, como para controlar o volume de um som, a velocidade de um motor, um menu de seleção em tela LCD, a luminosidade de um LED, entre outros. Os pinos de um *encoder* rotativo normalmente são denominados CLK (*clock*) ou A, dependendo do dispositivo); DT (*data*) ou B; GND (*ground*, ou terra) e um VCC (do inglês *voltage common collector* ou tensão em corrente contínua). O rotor destes dispositivos podem ser rotacionados nos sentidos horário ou anti-horário, para incrementar ou diminuir uma variável de controle. Conforme essa rotação é feita, cada um dos pinos A e B fazem contato com o pino VCC, o que gera pulsos de ondas quadradas. Como os pinos estão deslocados entre si, as ondas geradas estão deslocadas 90 graus entre si. Com isso, é possível saber a direção de rotação acompanhando a mudança de estado dos pinos: quando a haste é rotacionada no sentido horário, o pino A se conecta ao VCC antes do pino B, como mostrado na Figura 9 e, quando a haste é girada no sentido anti-horário, o pino B gera o impulso positivo antes do A (CAMERON, 2021).

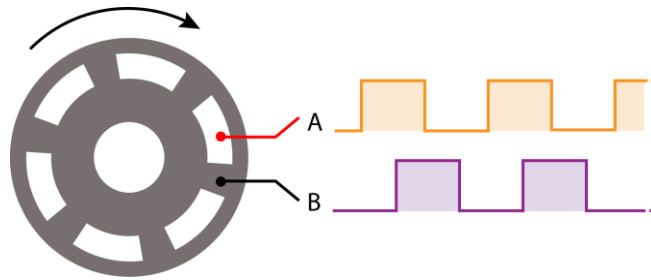


Figura 9 - Representação esquemática do encoder rotativo mostrando os sinais recebidos para os pinos A e B conforme a rotação horária.

3.1.2.3 Sensor IR

No sistema apresentado, o sensor IR é o componente responsável pela identificação das rotações do motor. Sendo a tampa de segurança transparente uma superfície que reflete luz, quando a peça que segura as lâminas (em PLA cinza escuro) passa por cima do sensor, ela absorve a luz do emissor, como mostrado na Figura 10, fazendo com que o receptor receba um sinal nulo. Essa mudança de sinal é recebida pelo controlador, que faz então a contagem da revolução. Devido ao formato do suporte do substrato, uma rotação é contada a cada duas quedas de sinal captadas pelo receptor.

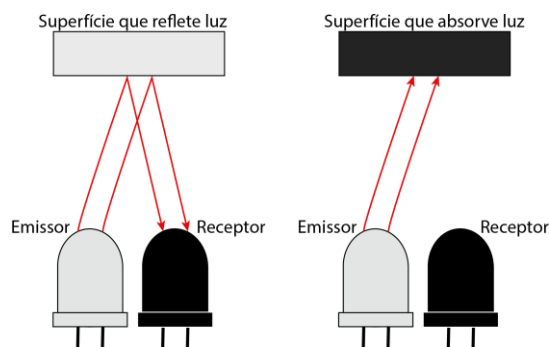


Figura 10 – Funcionamento geral do módulo sensor infravermelho: A luz infravermelha é emitida do diodo emissor é refletida em superfícies específicas. Ao ser refletida, a luz de retorno é recebida pelo diodo receptor gerando um sinal não-nulo para o componente, interpretado pelo programa como “1”. Quando a luz não atinge uma superfície refletora, essa luz é absorvida e o receptor não recebe essa reflexão, com isso o componente recebe um sinal nulo, interpretado como “0”.

3.1.2.4 Motor DC sem escova

Para a construção de uma máquina de *spin-coating*, uma parte muito importante dos componentes necessários é o motor. Dentre os vários tipos de motores disponíveis e acessíveis, destacam-se o motor de passo e motores DC com e sem escova. De maneira geral, os motores de passo são motores elétricos que movem em pequenos passos angulares em resposta a pulsos elétricos enquanto os motores de corrente contínua (DC) convertem energia elétrica em

movimento mecânico de rotação. Para aplicações que requerem maiores velocidades de rotação e controle de velocidade, como é o caso de um *spin-coater*, os motores DC, mais especificamente os motores DC sem escova são mais recomendados (HUGHES *et al.*, 2019).

Um motor DC sem escova, ou do inglês *brushless*, é um tipo de motor elétrico que converte a energia elétrica em mecânica por meio das forças de atração e repulsão magnética. Ele é composto por duas partes principais: um estator e um rotor. O rotor é um ímã permanente com dois polos, enquanto o estator consiste em bobinas dispostas em volta do rotor, como mostrado na Figura 11. Quando uma corrente é aplicada em uma bobina, ela gera um campo magnético que interage com o campo magnético do ímã permanente do rotor, causando o movimento do rotor. Para se controlar esse tipo de motor, é comum utilizar a técnica de PWM. Com o PWM, a largura do pulso de um sinal de controle é variada para controlar a velocidade ou direção do motor (HUGHES *et al.* 2019).

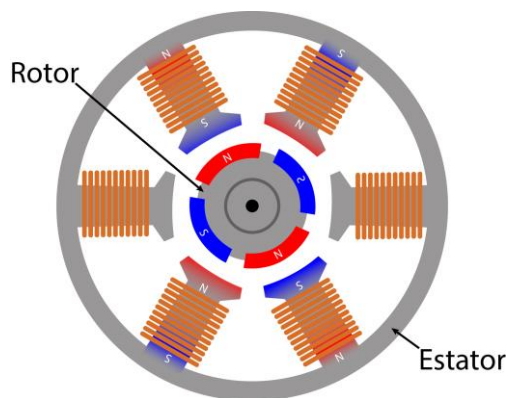


Figura 11 - Representação de um motor DC sem escova e a interação de polos magnéticos entre estatores e rotores.

3.1.2.5 Modulação por largura de pulso

Existem várias formas de se controlar motores DC. Para o caso de motores DC sem escova, uma das formas mais eficientes de se controlar a velocidade de forma dinâmica e precisa é por meio da PWM. Essa técnica é normalmente utilizada para controlar a quantidade média de energia entregue a um dispositivo elétrico, como um motor ou uma lâmpada, alterando rapidamente a largura dos pulsos de um sinal enviado. No contexto de motores DC sem escova, PWM refere-se ao método utilizado para controlar a velocidade do motor. Nessa situação, um sinal PWM é aplicado aos enrolamentos do motor, fornecendo energia em pulsos de largura variável, sendo que um sinal de 0-255 enviado por um dispositivo controlador por meio dessa modulação de pulsos é responsável pela regulação da velocidade do motor. Essa escala (0-255) está relacionada ao controle da largura dos pulsos de sinal PWM, regulando a energia fornecida

ao motor. Quando o sinal PWM está em seu valor máximo (255), o pulso é contínuo (100% de ciclo de trabalho), fornecendo a máxima potência ao motor. Quando o sinal PWM está em seu valor mínimo (0), o pulso está desligado (0% de ciclo de trabalho), o que resulta na parada do motor. Dessa forma, o controle da velocidade de um motor por PWM é geralmente alcançado variando-se o ciclo de trabalho do sinal, como ilustrado na Figura 12 (HUGHES *et al.* 2019).

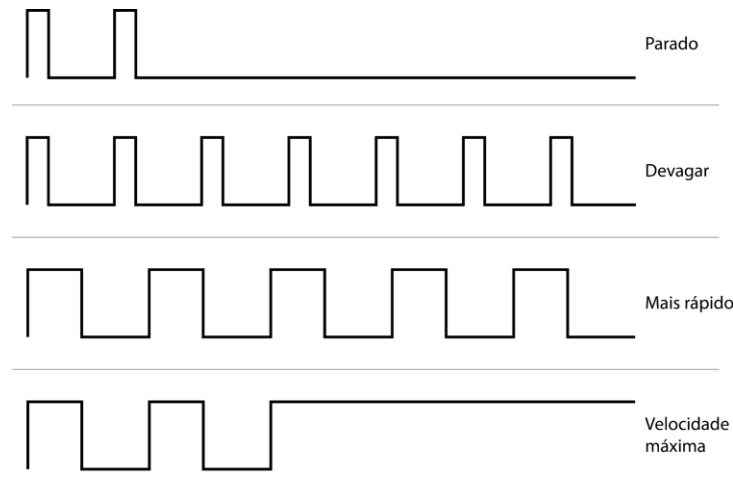


Figura 12 - Representação dos pulsos PWM e seu impacto na velocidade do motor DC.

3.1.2.6 Controle PID

Para se obter uma melhor estabilização da velocidade do motor, foi aplicado ao sistema um tipo de controle chamado PID (Proporcional, Integral e Derivativo). Esse tipo de controle funciona como um mecanismo de retroalimentação de loop, e é amplamente utilizado em sistemas onde se é necessário regular e manter um processo em um estado desejado, chamado de *setpoint*. Em geral, a saída (S) do controlador é a soma dos termos proporcional, integral e derivativo, representada pela equação 13 (WANG, 2020).

$$S(t) = K_p + K_i \int_0^t e(\tau) d\tau + K_d \frac{d e(t)}{dt} \quad (13)$$

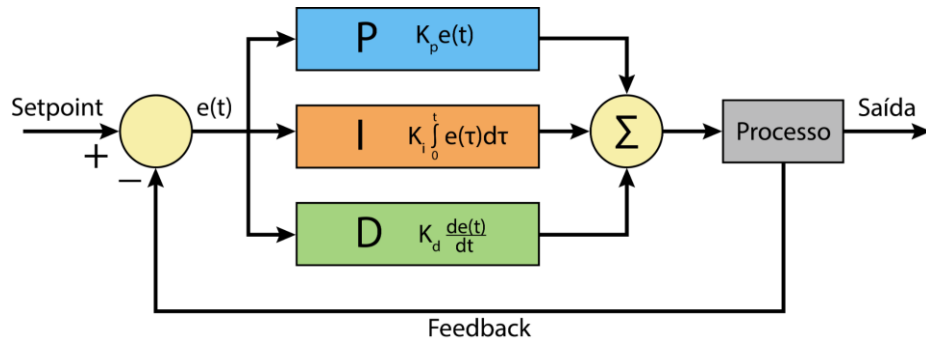


Figura 13 - Diagrama de um sistema de controle PID. O controlador vai comparar o valor desejado (setpoint) com o valor real do sistema para calcular o erro. O erro é então calculado com base em seus componentes proporcional, integral e derivativo, que irão ajustar o sinal de controle de acordo com o erro entre a saída real e a referência desejada.

Na estabilização de um sistema PID, existem determinados comportamentos de uma variável em relação ao seu *setpoint* que podem afetar a estabilidade e precisão do sistema. Na Figura 14 são demonstradas visualmente curvas com “*overshoot*” e com “*undershoot*” descrevendo o comportamento de uma variável (como a velocidade de um sistema) em relação ao tempo. O *overshoot* ocorre quando a variável controlada ultrapassa temporariamente o valor desejado (*setpoint*) antes de retornar e se estabilizar. Em outras palavras, o sistema responde excessivamente à entrada de controle, resultando em uma resposta transitória que vai além do ponto de equilíbrio. Por outro lado, *undershoot* ocorre quando a variável controlada não consegue atingir o *setpoint* imediatamente e oscila em valores transitórios mais baixos antes de atingir o valor ideal (WANG, 2020; MCCORMACK *et al.*, 1998).

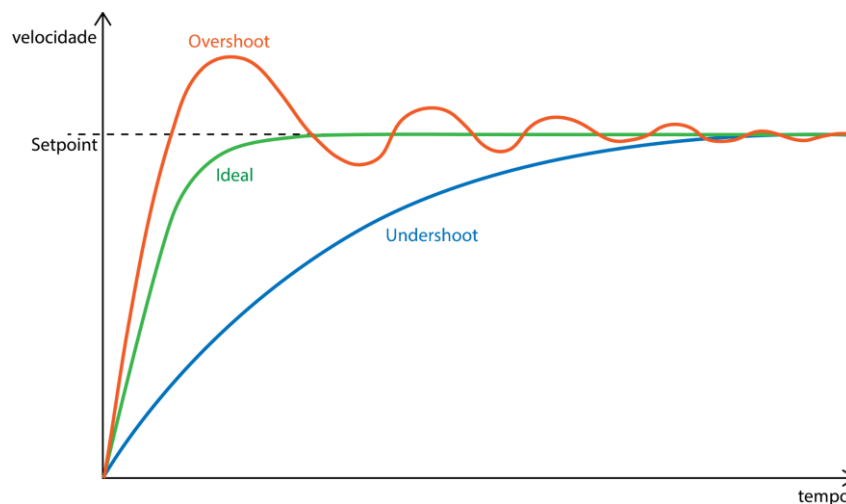


Figura 14 - Curvas de comportamento de uma velocidade dentro de um sistema em relação ao tempo, mostrando overshoot, undershoot e um exemplo de curva ideal ao redor de um setpoint.

A minimização desses comportamentos é realizada pelo ajuste dos parâmetros do controlador PID (K_p , K_i e K_d). Com isso é possível garantir respostas mais rápidas e estáveis do sistema ao *setpoint* (ZIEGLER *et al.*, 1942; MCCORMACK *et al.*, 1998). Encontrar valores ótimos de parâmetros pode ser uma tarefa onerosa, pois existem diversas combinações possíveis para cada sistema implementado. Por causa disso, existem determinados métodos para se aproximar desses valores de forma mais fácil sem necessitar de conhecimento detalhado do sistema (levando em consideração variáveis desconhecidas que afetam os valores de saída).

3.1.2.7 Método Ziegler-Nichols

O método Ziegler-Nichols se trata de um dos métodos mais conhecidos e empregados de ajuste para determinação dos parâmetros de um controlador PID. Ele segue os seguintes passos: ajustar os ganhos K_p , K_i e K_d para zero; em seguida, aumenta-se K_p (ganho proporcional) até que a saída do sistema apresente oscilações estáveis e consistentes, quando K_p iguala ao ganho crítico (K_u). Extraíndo-se os valores de K_u e o período (T_u) são utilizadas tabelas heurísticas para se determinar os ganhos para o ajuste, como mostrado na Tabela 1. Os métodos denominados “com algum *overshoot*” e “sem *overshoot*” são modificações das fórmulas da regra de Ziegler-Nichols, criadas com o objetivo de reduzir ou minimizar os *overshoots* ocorridos com a mudança de *setpoint* (ZIEGLER *et al.*, 1942; MCCORMACK *et al.*, 1998).

Tabela 1 - Regras para a obtenção dos parâmetros de ajuste.

Regra	Parâmetros de ajuste		
Ziegler-Nichols clássico	$K_p = 0,6 K_u$	$K_i = 1,2 \frac{K_u}{T_u}$	$K_d = 0,075 K_u T_u$
com algum overshoot	$K_p = 0,33 K_u$	$K_i = 0,66 \frac{K_u}{T_u}$	$K_d = 0,11 K_u T_u$
sem overshoot	$K_p = 0,2 K_u$	$K_i = 0,4 \frac{K_u}{T_u}$	$K_d = 0,066 K_u T_u$

3.1.2.8 Aplicação do sistema de controle

O controle do motor é realizado por meio da regulagem da voltagem do motor. As configurações de funcionamento escolhidas pelo usuário são recebidas e o valor da velocidade

desejada é convertido na escala de 0-255, referente às extremidades máxima e mínima da saída analógica do Arduino) por meio da seguinte equação:

$$velocidade_{0-255} = \frac{(velocidade\ desejada * 255)}{velocidade\ máxima} \quad (14)$$

Com isso, o valor da velocidade desejada é recebido pelo driver, que distribui para o motor a energia necessária para atingi-la. O sensor IR foi utilizado para se obter um feedback da velocidade real do motor. Para isso, foi criada uma rotina de contagem de rotações, onde a cada 150 milissegundos é calculado o valor aproximado da rotação (número de rotações dividido pelo tempo), convertida para rpm. E a cada 1 segundo é feita uma média destes valores dentro desse período de tempo para mostrar na tela LCD.

Para a deposição dinâmica foi criada uma rotina onde o usuário pode escolher o período de tempo no qual ele deseja manter a velocidade mais baixa (em aproximadamente 900 rpm) para realizar a deposição. Após o término do tempo de deposição, o motor irá receber o comando para atingir a velocidade de rotação previamente definida e selecionada pelo usuário. Caso o valor do tempo de deposição seja igual a 0, o motor irá atingir a velocidade selecionada desde o início, indicando assim que uma deposição estática foi previamente realizada.

Como havia discrepâncias e variações entre a velocidade estabelecida e a velocidade atingida pelo motor, foi decidido aplicar um controle PID para as rotações do motor. De forma macro, o controlador PID recebe um valor de saída de um sistema, fazendo o ajuste do valor de entrada para aproximá-lo de um valor desejado. O controle foi aplicado utilizando a biblioteca PID, como mostrado na Figura 15. As constantes K_p, K_i e K_d foram determinadas por meio de uma aproximação do método Ziegler-Nichols sem *overshoot* e os gráficos com as curvas de ajuste do sistema foram observadas para três velocidades distintas, no modo de deposição estática.

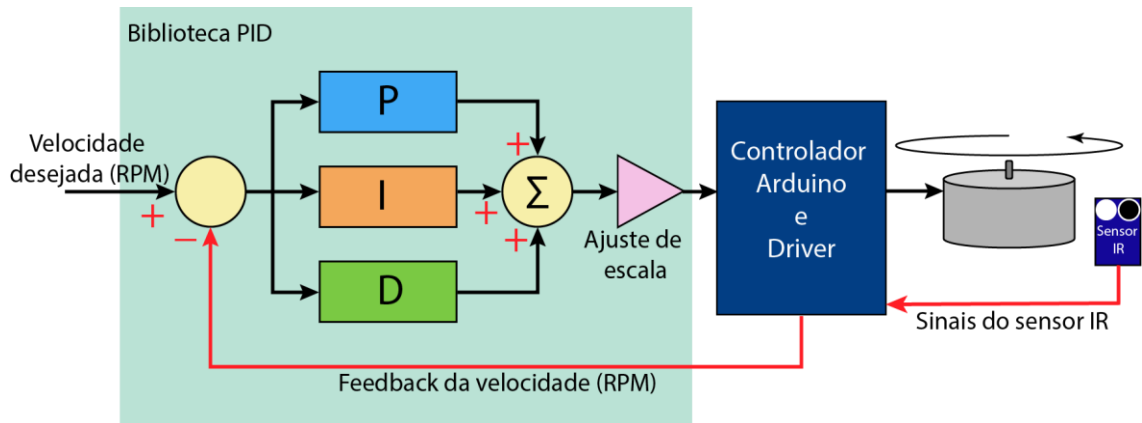


Figura 15 - Diagrama de blocos simplificado do funcionamento da biblioteca PID. O valor de velocidade desejado é colocado no sistema e comparado com o feedback da velocidade real. A velocidade real é obtida com base nas leituras do sensor IR e nos cálculos realizados pelo controlador. Com isso, o erro é calculado e ajustado conforme o controle PID e um novo valor de velocidade é enviado para o motor, ajustando a velocidade com o objetivo de diminuir o erro.

Para a aplicação do método Ziegler-Nichols sem *overshoot*, foram seguidos os seguintes passos (MCCORMACK *et al.*, 1998):

- 1) Os ganhos K_p , K_i e K_d foram igualados a zero;
- 2) K_p (ganho proporcional) foi aumentado até que a saída do sistema apresentasse oscilações estáveis e consistentes ($K_p = K_u$);
- 3) A partir das oscilações, foi obtido o período T_u ;
- 4) Obtendo-se os valores aproximados do ganho crítico, $K_u = 1$ e o período das oscilações $T_u = 0,6$, foram então calculadas as demais variáveis (K_p , K_i e K_d), conforme os valores da Tabela 2 para o ajuste dos ganhos;

Para o sistema em questão, como o motor DC requer uma velocidade mínima para seu funcionamento, o ajuste de K_p foi realizado para a velocidade de 800 rpm, garantindo seu funcionamento nessa velocidade mínima. Foi também levado em consideração as variações do feedback do sistema para a determinação de K_u .

Tabela 2 - Método Ziegler-Nichols sem *overshoot*, para o ajuste dos ganhos PID (K_p , K_i e K_d), com K_u e T_u .

Variáveis	K_p	K_i	K_d
Equação	$0,2 * K_u$	$0,4 * K_u/T_u$	$0,066 * K_u * T_u$
Valores encontrados	0,2	0,66	0,0396

3.2 Parte estrutural

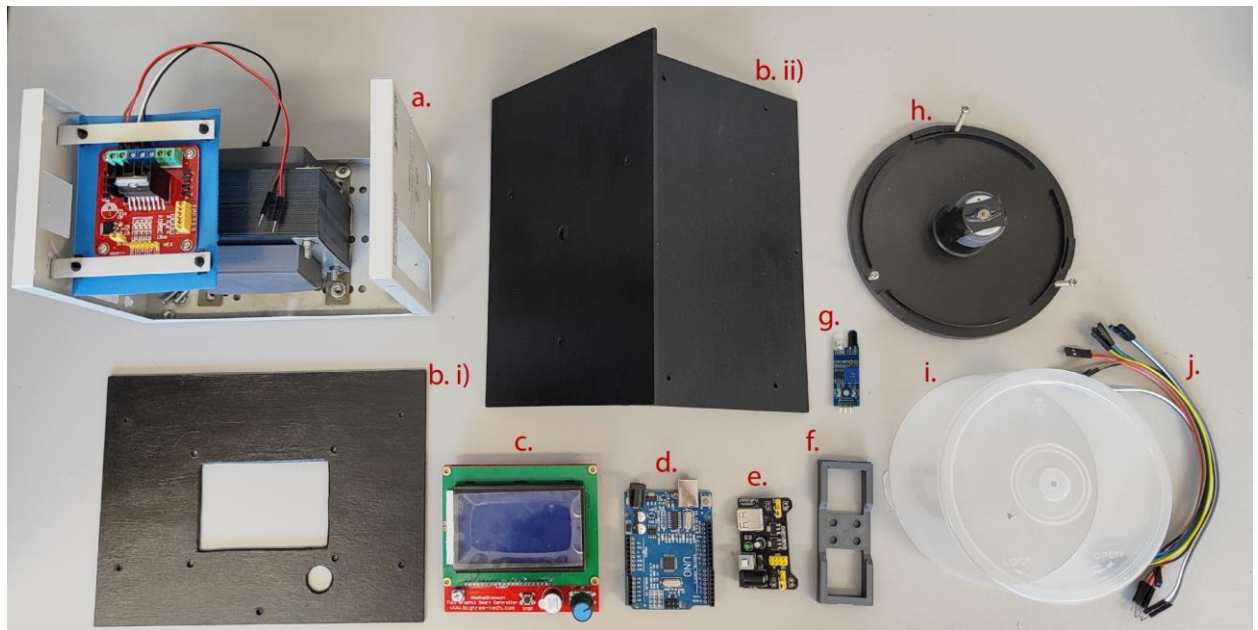


Figura 16 - Materiais separados, antes da montagem do protótipo e das impressões em 3D dos suportes. a) Carenagem utilizada, com bobina fechada e o suporte do módulo driver montado, b) Placas de MDF pintadas: i. parte frontal com os cortes para encaixe da tela LCD e o botão *encoder* e ii. partes superior e traseira, com um buraco no topo para a passagem dos fios de conexão do motor e do sensor IR. c) Módulo da tela LCD com botão *encoder* embutido. d) Arduino Uno R3, e) Módulo distribuidor de tensão. f) Versão anterior do suporte de lâminas. g) Módulo sensor IR. h) Base da caixa de CDs com motor acoplado. i) Tampa da caixa de CDs com furo no topo para deposição durante a rotina de *spin-coating*. j) Fios jumpers utilizados.

Para a parte estrutural do *spin-coater*, foram utilizados os seguintes materiais:

- Carenagem e pinos de estabilizador (reciclada) - Figura 16a);
- 3 Placas MDF pintadas de preto (adquiridas) - Figura 16b)i. e 16b)ii.;
- Caixa de CDs (reciclada) - Figura 16i) e 16j);
- Suporte do motor - PLA (impressão 3D) - Figura 23;
- Suporte do módulo driver - PLA (reciclado) - Figura 19;
- Suporte das lâminas e lamínulas - PLA (impressão 3D) - Figura 25;
- Suporte de encaixe do arduino - PLA (impressão 3D) - Figura 21;
- Suporte de encaixe da placa distribuidora de tensão - PLA (impressão 3D) - Figura 20;
- Caixa do sensor IR - PLA (impressão 3D) - Figura 24;
- Tampas para a carenagem do estabilizador - PLA (impressão 3D) - Figura 22;
- Parafusos e porcas (reciclados e adquiridos)

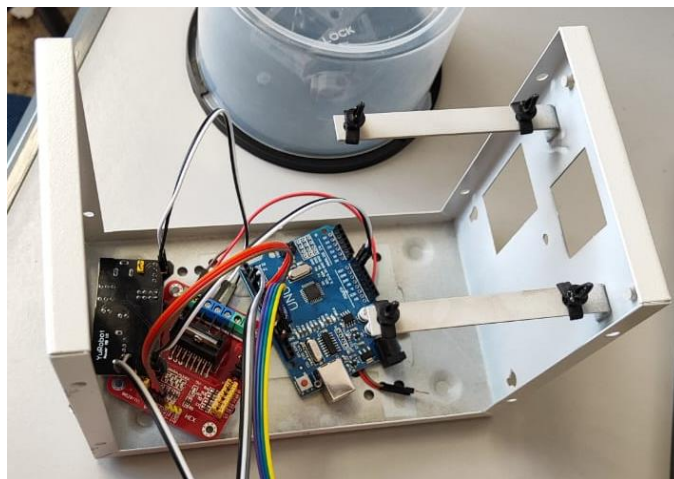


Figura 17 - Visão geral da carenagem de estabilizador utilizada para montagem dos componentes do *spin-coater*.

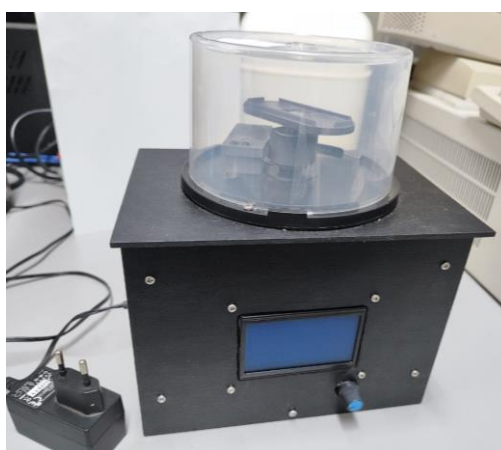


Figura 18 - Parte frontal do *spin-coater* fechado, mostrando a caixa de CDs (em cima) com o motor, suporte das lâminas e caixa do sensor IR dentro e a tela do LCD com o encoder na parte frontal.

Para melhor estabilidade da máquina, foi decidido manter a bobina antiga do estabilizador como contrapeso, a qual não se encontrava mais em condições de uso. Foram modeladas e impressas tampas para as laterais dessa bobina e ela foi presa na base interna da carenagem onde ficava originalmente, como mostrado na Figura 19 para adicionar peso adicional ao *spin-coater* e assim deixá-lo mais estável durante o funcionamento, evitando possíveis trepidações geradas pela rotação. O suporte do Arduino foi modelado de forma a encaixar na parte superior da estrutura da bobina, mantendo o componente no lugar. O LCD foi encaixado em uma das placas de MDF que havia sido devidamente cortada para deixar a tela e o *encoder* de fora, como mostrado na Figura 16. Para o suporte do driver foi utilizada uma base impressa em 3D com PLA e reaproveitados os pinos e o local de encaixe de uma das placas originais do estabilizador, como mostrado na Figura 19.

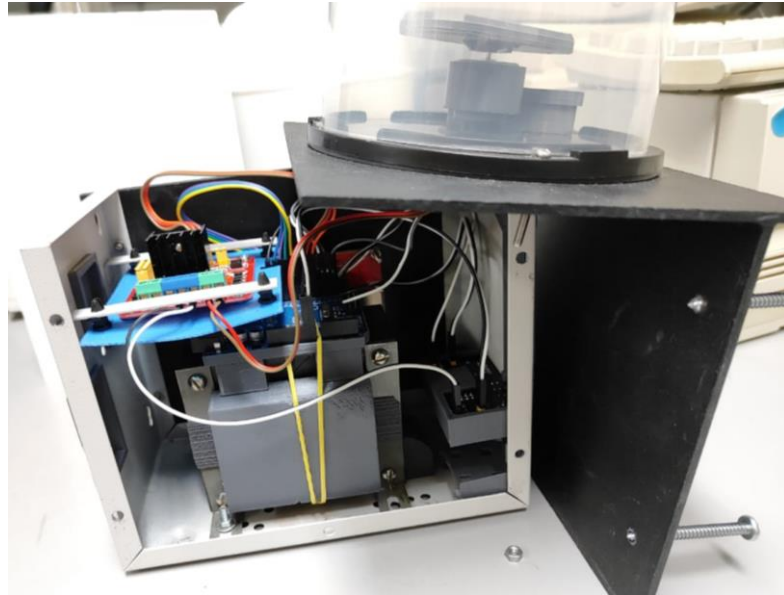


Figura 19 - *Spin-coater* aberto mostrando os componentes conectados e encaixados e seguros em seus devidos lugares.

Para o suporte da placa distribuidora de tensão, foi aproveitada a distribuição dos parafusos laterais que prendem a placa MDF traseira para fixar o suporte no lugar, de modo que ficasse seguro durante os processos de ligar e desligar a máquina e encaixe e desencaixe do pino P4 da fonte, movimentos que tendem a forçar a movimentação da placa para cima (botão) e para dentro da carenagem (encaixe do pino). Para isso, esse suporte foi modelado e impresso em três partes, como mostrado e descrito na Figura 20.

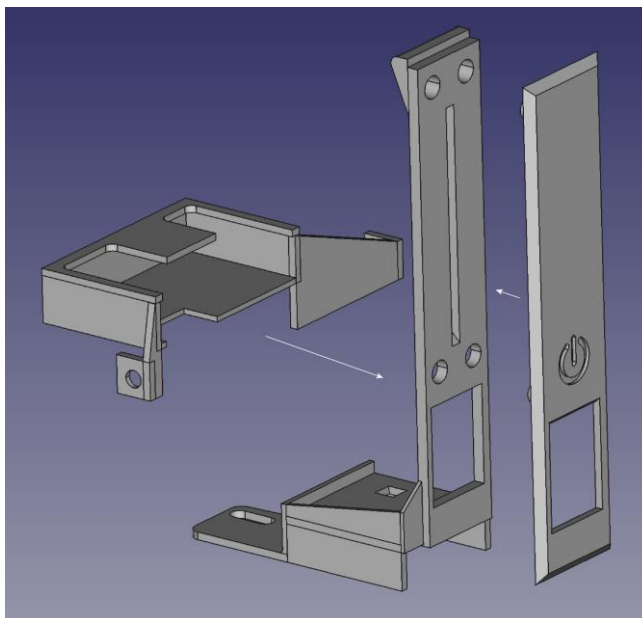


Figura 20 - Modelos CAD das peças que compõem o suporte da placa distribuidora de tensão. A placa se encaixa horizontalmente na primeira peça (esquerda para direita), impedindo sua movimentação vertical (liga/desliga do botão). Essa primeira peça é então encaixada na segunda e presa pelos parafusos externos em suas laterais. A parte superior da segunda peça é fixada pelo parafuso externo comprido que, juntamente com a primeira peça, a impede de ser empurrada para trás com o encaixe do pino da fonte. Enquanto isso, a terceira peça, encaixada e colada na segunda, impede que a segunda peça se desloque para fora (movimentação de desencaixe do pino da fonte).

O suporte do controlador Arduino foi modificado de modelos gratuitos pré-existent (Thingiverse.com, 2012) de modo a encaixar na parte superior da antiga bobina do estabilizador, como mostrado na Figura 21, evitando o deslizamento horizontal da placa. Para uma maior proteção do circuito geral, foram modeladas e impressas em 3D tampas para as aberturas existentes na carenagem, mostradas na Figura 22, possibilitando também um acesso externo facilitado ao Arduino pelo seu cabo de conexão USB para possíveis futuras atualizações do programa.

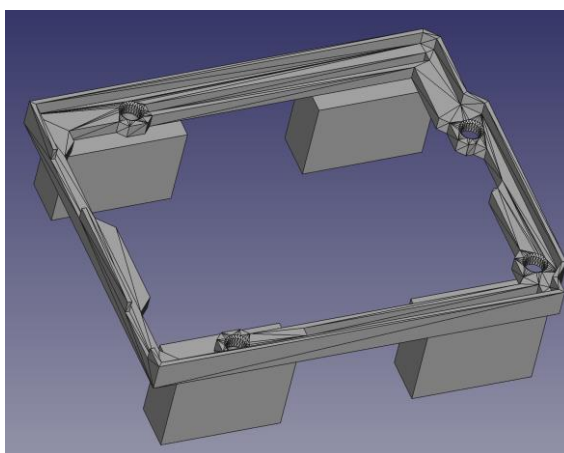


Figura 21 - Modelo 3D do suporte do Arduino, posteriormente impresso e encaixado na parte superior da bobina.



Figura 22 - Tampas externas impressas em 3D e encaixadas na carenagem.

Para o suporte do motor foi projetada uma peça em duas partes, sendo uma de encaixe do motor e outra para ser fixada na superfície da carenagem. Entre essas peças fica encaixada pelo centro a base da caixa de CD, que é fixada no topo da carenagem, por cima da peça inferior da Figura 23.

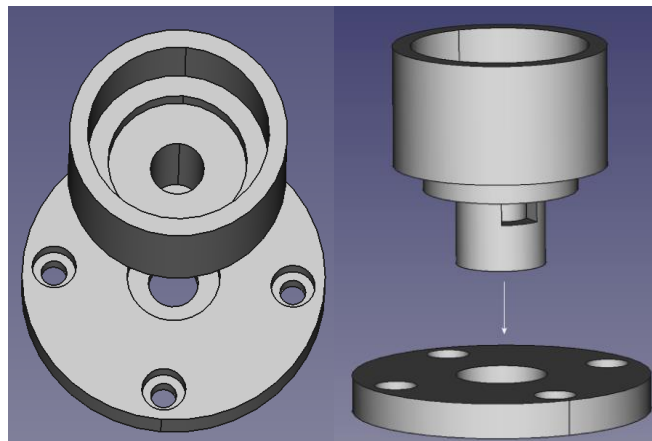


Figura 23 - Peças do suporte do motor. A peça superior encaixa no motor, o furo lateral é a passagem para os fios do sensor IR adentrarem na carenagem, juntamente com os fios do motor, e se conectarem ao restante do circuito. As peças são encaixadas no centro da base preta da caixa de CDs, de modo que a peça inferior fique presa na parte de cima placa de MDF superior da carenagem, embaixo da base da caixa de CDs, enquanto a peça superior encaixa por cima dessa base através do buraco central.

A caixa do sensor IR foi modelada de modo a não apenas conter o sensor, melhorando sua performance e segurança, mas também segurar os fios de encaixe no módulo, mantendo-os no lugar, como mostrado na Figura 24. Por outro lado, o suporte das lâminas foi confeccionado com medida suficiente para passar por cima do sensor durante o processo de rotação e manter a possibilidade de conter qualquer uma das três lâminas/lamínulas de dimensões distintas

escolhidas, como pode ser visualizado na Figura 25. Seu encaixe no motor ocorre por um orifício simples de 2,2 mm de diâmetro, levando em consideração a margem de erro da impressora 3D e o diâmetro de 2 mm do eixo do motor.

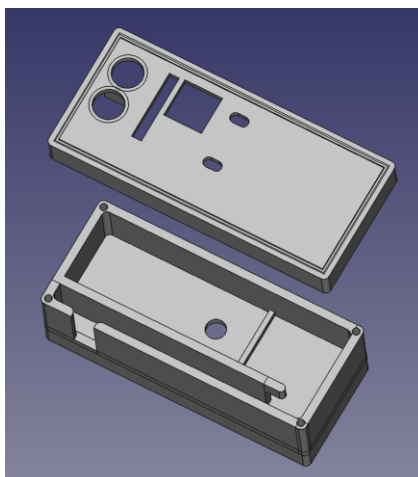


Figura 24 - Caixa do sensor IR (base e tampa), com orifício para parafuso de encaixe do módulo na base e uma volta para prender o fio mais firmemente e deixar o módulo na posição desejada para captar a passagem do suporte das lâminas/lamínulas durante o funcionamento da máquina.

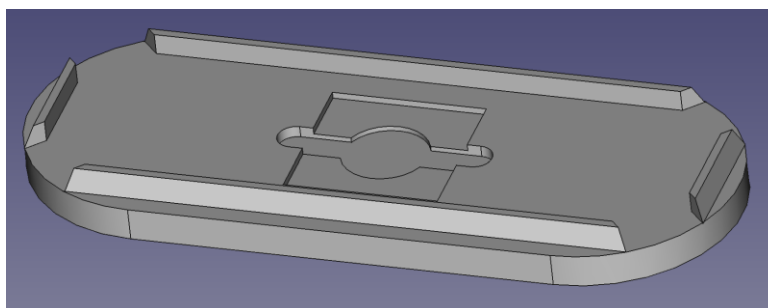


Figura 25 - Modelo 3D da peça de suporte de lâminas e lamínulas para fabricação dos filmes com o *spin-coater*. O suporte comporta lamínula redonda com diâmetro de 10 mm, lamínula quadrada de 18x18 mm ou lâmina retangular, de microscopia de luz, de 26x76 mm.

3.4 Produção dos filmes

A fabricação dos filmes foi realizada considerando sua caracterização final para validação do *spin-coater*. Sendo assim, os experimentos foram divididos em duas etapas: na primeira, foram mantidos os mesmos parâmetros de *spin-coating* enquanto é variada a concentração do biopolímero alginato, possibilitando verificar os efeitos das concentrações na superfície final do filme. Na segunda foi selecionada apenas uma concentração de alginato enquanto são variados os parâmetros de *spin-coating* seguindo estratégias do delineamento experimental implementado. Após a formação dos filmes, as amostras produzidas foram

caracterizadas por meio de MFA operada em modo dinâmico-fase. Os materiais utilizados na etapa de formação e filmes e caracterização por MFA são listados a seguir:

- Alginato de sódio (Sigma Aldrich);
- Cloreto de cálcio diidratado (Sigma Aldrich);
- Micropipeta P200 μL (LabMate, HTL, Polônia);
- Ponteiras P200 (amarelas);
- Água ultrapura (tipo I) (Gehaka, modelo Master System All);
- Agitador magnético (LUCA-01/09-E, Lucadema, Brasil);
- Béqueres de vidro 25 mL;
- Pinça de precisão;
- Espátula de aço inoxidável;
- Barras magnéticas;
- Balança semi-analítica (Q520-3, Quimis, Brasil);
- Lamínulas redondas 10 x 10 mm;
- Papel delicado anti-estático (Kimberly-Clark);
- Luvas nitrílicas tamanho P (Descarpack);
- Cantilevers de microscopia de força atômica para modo dinâmico-fase (Nanosensor);
- Microscópio de força atômica (Shimadzu, modelo SPM-9600).

O protocolo de limpeza das lâminas foi estabelecido utilizando luvas nitrílicas para manuseio das lamínulas e um pedaço de papel delicado anti-estático. A limpeza foi aplicada dobrando o papel ao meio com a lamínula ao centro, com isso segura-se sob o papel a lamínula com uma mão e aplica-se movimentos circulares sobre sua superfície com a outra. até que o reflexo de luz na lamínula não apresentasse mais nenhuma contaminação ou irregularidade aparente.

Foram preparadas para os experimentos três soluções de alginato de sódio. Para cada preparação foram utilizados 10 mL de água tipo I, sendo utilizadas proporções de 1% (0,1 g), 2% (0,2 g) ou 3% (0,3 g) para cada solução. Depois de acrescentado o alginato de sódio na água, a solução foi deixada sob agitação magnética até a dissolução completa. A solução de cloreto de cálcio foi preparada de maneira semelhante, adicionando 0,1 g (1%) de cloreto de cálcio em 10 mL de água tipo I, e solubilizando por agitação mecânica com uma espátula.

Para se ter um melhor controle durante a etapa de validação por MFA, foi primeiramente realizada a caracterização de uma lamínula sem deposição de filme antes e depois da limpeza

da lamínula. Em seguida, foi realizada também a aquisição dos dados de um filme formado pela deposição apenas de cloreto de cálcio 1%, para verificar possíveis alterações da superfície como consequências do reticulante. Para a fabricação do filme de cloreto de cálcio, foram selecionados como parâmetros de *spin-coating* 60 segundos de tempo de deposição, 90 segundos de tempo de rotação no sentido-anti-horário e 3000 rpm de velocidade. A aplicação foi realizada utilizando uma micropipeta com 80 μL de solução, e foi depositada através do orifício superior da tampa transparente do protótipo, esperando 20 segundos antes da aplicação para assegurar a estabilização da velocidade. Após a aplicação, esperou-se a máquina finalizar seus ciclos automaticamente e o filme foi deixado para secar durante 2 h e, depois foi realizada a sua caracterização por MFA.

3.4.1 Etapa 1 - Variando as concentrações de alginato

Para se verificar os efeitos das concentrações de alginato nas características de superfície dos filmes formados pelo protótipo de máquina desenvolvido, foram preparadas três soluções de alginato de sódio de 10 mL nas proporções de 1%, 2% e 3% e uma solução de CaCl_2 (cloreto de cálcio) de 10 mL a 1%. Os filmes foram produzidos em triplicata. Para a fabricação dos filmes com o processo de *spin-coating*, após a aplicação dos processos de limpeza da lamínula, esta foi cuidadosamente posicionada no encaixe redondo do suporte com a ajuda de uma pinça de precisão. Após o encaixe da lamínula, foi reforçada a sua segurança no suporte pressionando as bordas para baixo, verificando se ela se encontrava nivelada com o fundo do suporte. Com isso, a tampa transparente foi devidamente encaixada e, por meio do botão giratório e do menu de tela da máquina, foi selecionada a programação para se iniciar o processo de *spin-coating*. Antes de se iniciar a rotação, a solução é deixada pronta com a ajuda de uma micropipeta, separando 80 μL da solução desejada. Esse procedimento de encaixe da lâmina e preparação da solução é utilizado para todos os usos de *spin-coater* deste trabalho. Os procedimentos programados no *spin-coater* para o alginato de sódio são listados a seguir.

- Sentido de rotação: anti-horário
- Tempo de rotação: 90 segundos;
- Velocidade de rotação: 3000 rpm;
- Tempo de deposição: 60 segundos (aplicação realizada após uma espera de 20 segundos para a estabilização da velocidade);
- Tempo de aceleração: 0 segundos.

Após a seleção dos parâmetros, a rotação foi iniciada para cada amostra. Durante o processo de deposição, esperou-se 20 segundos para assegurar a estabilidade da velocidade antes da aplicação. Para a aplicação, a ponteira da micropipeta contendo os 80 μL de solução de alginato de sódio foi passada através do orifício na parte superior da tampa. A ponta da ponteira foi posicionada o mais ao centro possível e o mais próximo da lâmina sem encostar em sua superfície. Com isso, foi aplicada uma força uniforme para o despejo da solução com a micropipeta até que a ponteira fosse esvaziada. Depois disso, a ponteira foi retirada e esperou-se a máquina completar os procedimentos programados. O *spin-coater* terminou seu ciclo de deposição, acelerando automaticamente para o de rotação, como previamente programado. Com o fim da rotina, a ponteira utilizada foi descartada e substituída por uma nova para a aplicação de um novo material. Foram então separados 80 μL da solução de CaCl_2 e foram programados os seguintes parâmetros para se iniciar o processo de reticulação:

- Sentido de rotação: anti-horário
- Tempo de rotação: 30 segundos;
- Velocidade de rotação: 3000 rpm;
- Tempo de deposição: 60 segundos (aplicação feita após uma espera de 20 segundos para a estabilização da velocidade);
- Tempo de aceleração: 0 segundos.

Com a finalização dos processos de *spin-coating* programados, foi dado início ao processo de reticulação com CaCl_2 . Da mesma forma que foi seguido com a solução de alginato, após a seleção dos parâmetros, a rotação foi iniciada. Durante o processo de deposição do reticulante, esperou-se 20 segundos para assegurar a estabilidade da velocidade antes da aplicação. A ponteira com a solução de CaCl_2 1% foi posicionada ao centro da lamínula e o mais próximo possível sem encostar. A solução foi despejada com a micropipeta utilizando força constante até que a ponteira se esvaziasse. Depois disso, a ponteira foi retirada do orifício da tampa e esperou-se a máquina finalizar seus procedimentos automaticamente e a lamínula foi deixada para secar por 2 h, tendo sido fabricadas três amostras para cada concentração percentual de alginato utilizada.

Todos os procedimentos anteriores foram repetidos para um novo conjunto de lamínulas, três para cada proporção de alginato utilizada, porém aplicando-se sempre um tempo de secagem de 24 h.

3.4.2 Etapa 2 - Variando os parâmetros de *spin-coating*

Para essa etapa foram utilizadas as soluções de alginato de sódio 1% e cloreto de cálcio 1% para a formação do filme de alginato de cálcio. Foi elaborado um delineamento experimental com auxílio do software Chemoface (NUNES *et al.*, 2012), utilizando o planejamento fatorial completo para os parâmetros de *spin-coating*, conforme mostrado na Tabela 3, para a deposição do alginato de sódio sobre o substrato (lamínula de vidro redonda), com o foco em analisar os efeitos dos parâmetros aplicados nas características de superfície dos filmes fabricados com o protótipo desenvolvido. Os procedimentos de limpeza, pipetagem e deposição foram realizados conforme descrito na seção 3.4.1. Para a etapa de reticulação com o cloreto de cálcio, foi mantida a mesma configuração do *spin-coater* utilizada na etapa anterior. Após serem confeccionados os filmes, as amostras foram deixadas para secar por 24 h antes de serem realizadas as análises por MFA.

Tabela 3 - Configurações do *spin-coater* para as etapas de deposição de alginato de sódio para cada amostra numerada conforme o delineamento experimental.

n° da amostra	velocidade (rpm)	tempo (s)	deposição (s)
1	1500	20	30
2	1500	20	60
3	1500	180	30
4	1500	180	60
5	3000	20	30
6	3000	20	60
7	3000	180	30
8	3000	180	60
9	2250	100	45
10	2250	100	45
11	2250	100	45

3.5 Caracterização dos filmes formados por microscopia de força atômica

A caracterização dos filmes foi realizada por meio de MFA em modo dinâmico-fase de força constante utilizando cantilever retangular de silício com constante de mola de ~42 N/m integrados com ponteiros cônicas (Nanosensor), sendo possível adquirir dados de topografia (altura) e viscoelasticidade de uma mesma área em uma única varredura. O escâner tem um alcance de 125 µm nas direções XY e 7 µm na direção Z, a direção de traço. As varreduras

foram adquiridas em áreas de 10 x 10 micrômetros quadrados à temperatura ambiente de aproximadamente 22°C, iniciando do centro da amostra e ajustando, a cada imagem, a posição vertical até se aproximar à borda superior, de modo a se obter dados de aproximadamente 5 áreas distintas ao longo do raio da amostra, como esquematizado na Figura 26, resultando em um total de 5 imagens topográficas e 5 imagens de viscoelasticidade por amostra. As imagens resultantes das aquisições, tanto as de altura quanto as de fase, foram processadas com o software off-line SPM-9600. Nestes processamentos foram realizados o ajuste de nivelamento automático de plano e as correções de média de linhas do eixo X. Pelo mesmo software também foram obtidos os dados de rugosidade por meio da implementação de análise de superfície. A partir da análise de superfície de cada imagem topográfica, foram obtidos os dados de rugosidade, gerados de cada imagem inteira, sem a seleção de áreas específicas.

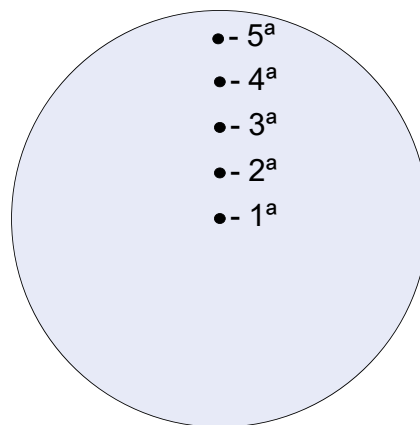


Figura 26 - Esquemático da aquisição das imagens pela superfície da amostra, onde cada ponto marcado representa uma aquisição ao longo do raio da lamínula iniciando no centro.

Para verificar se os dados obtidos eram estatisticamente diferentes para o caso de grupos distintos ou se eram estatisticamente semelhantes (para análises dentro de um mesmo grupo), foram utilizadas as análises de variância (*One-way ANOVA*), e o teste Tukey para comparações das médias e identificação dos grupos estatisticamente diferentes ($P < 0,05$). Essas análises estatísticas foram realizadas com auxílio do software PAST 3 (HAMMER *et al.*, 2001).

4. Resultados

Nos resultados são apresentados, além dos dados resultantes das caracterizações por MFA com vistas à validação do *spin-coater* para a formação de filmes biopoliméricos, também os processos de ajustes necessários para cada etapa realizada. Na Figura 27 é mostrado o fluxograma das etapas da construção do *spin-coater*. Tais etapas foram separadas em três partes, com cada uma focada em uma parte que compõe a máquina. Essas partes são a estrutura externa, que engloba os ajustes e montagem da carenagem, modelagem e impressão das peças de suporte (tanto estrutural quanto o suporte das lâminas); a parte do motor e distribuição de tensão, que engloba os ajustes feitos no motor do sistema assim como as estratégias implementadas para distribuição de tensão do circuito; e, por fim, a parte de programação e controles, que envolve o design, planejamento, programação, montagem e ajustes do painel de controles com foco na experiência do usuário, do sensor IR para leitura de *feedback* e a sua relação com o motor, englobando o funcionamento geral do programa e sua relação com os componentes eletrônicos.

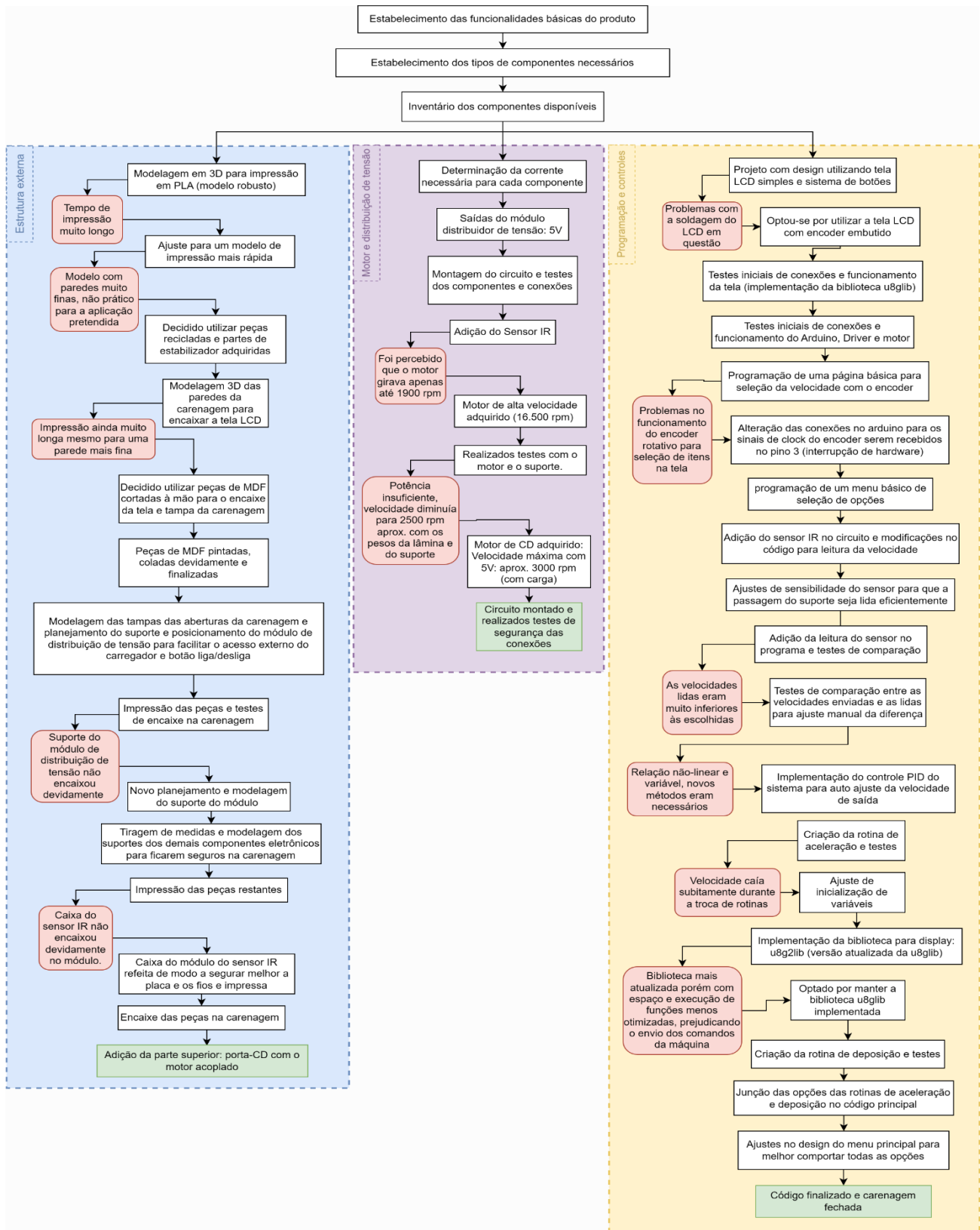


Figura 27 - Fluxograma dos processos realizados durante a idealização e montagem do *spin-coater*, divididos entre as etapas envolvendo a estrutura externa (azul), o motor e distribuição de tensão (roxo) e a de programação e controle (vermelho).

4.1 Versões do Suporte

Para o suporte do substrato, foram modeladas, impressas em 3D, implementadas e testadas diferentes versões, cada uma com ênfase em uma funcionalidade da rotação e na facilidade de manuseio pelo usuário (usabilidade). Na Figura 28 é possível visualizar os modelos em 3D criados com auxílio do software de modelagem FreeCAD.

Primeiramente foi considerada somente a lâmina de microscopia de luz como substrato, mostrado no modelo da Figura 28a, onde foi confeccionado um suporte especificamente para esse tipo de lâmina. Esse modelo tem uma peça que se encaixa na vertical para prender a lâmina, impedindo seu movimento horizontal causado pela força centrífuga. Para facilitar o manuseio do suporte ao retirar e encaixar a peça no eixo do motor, foi planejado um encaixe secundário em formato de engrenagem, como mostrado na Figura 28b. Essa modificação foi descartada por não apresentar nivelamento e segurança desejada para altas rotações. A principal desvantagem destes modelos apresentados nas Figura 28a e Figura 28b, porém, são as abas superiores que fazem contato com a superfície da lâmina. Esse detalhe, apesar de acrescentar segurança para a lâmina, gera um obstáculo limitante para o espalhamento uniforme do filme sobre sua superfície. Vale ressaltar que o uso de um substrato retangular comprido, como a lâmina de microscopia de luz, também é um fator que resulta em muitos defeitos de revestimento incompleto.

Para diminuir o problema de obstáculo para o espalhamento do filme e melhorar a estabilidade da rotação sobre a peça secundária de encaixe no motor, foi realizado o design do modelo mostrado na Figura 28c. Apesar de melhorar um pouco a estabilidade de rotação, o encaixe da lâmina nesse modelo se mostrou não ideal, comprometendo a segurança da lâmina durante a rotação. Para melhorar a segurança do substrato e ampliar a possibilidade de substratos utilizados foi então criado o modelo adaptável mostrado na Figura 28d. A sua parte inferior possui marcações para facilitar a leitura do sensor IR, levando a uma contagem mais precisa da rotação. Na parte superior foram posicionados orifícios de encaixe para os tamanhos de lamínulas 18x18, 20x20, 22x22 e 24x24 mm. Para as lâminas de microscopia de luz foram colocadas presilhas ajustáveis com parafusos (4 no total). As presilhas possuíam dois lados: um para segurar as lamínulas no centro e outro para segurar as lâminas. O lado de segurar as lamínulas tem uma protuberância com marcação de quina que encaixa nas marcações das lamínulas de modo a segurá-las em seus cantos. No lado para fixar as lâminas, o segurador das lamínulas é virado para cima, deixando a parte lisa para baixo e em contato com a superfície da peça. Essas presilhas então eram ajustadas de modo a fixar o substrato dentro da marcação da

superfície (para se manter no centro e não atrapalhar a rotação). Porém, apesar de apresentar uma melhor segurança dos substratos e rotação estável, esse modelo acabou se demonstrando muito pesado, diminuindo a capacidade de rotação máxima do motor pela metade, aproximadamente, quando submetido à carga adicional. Outro ponto importante também foi a necessidade de se acrescentar uma marcação para segurar a lamínula redonda de 10x10 mm, utilizada no microscópio de força atômica, que seria essencial para a caracterização dos filmes formados posteriormente. Com isso, foi decidido criar o modelo mostrado em 27e), com foco em apenas um tamanho de lamínula quadrada, paredes de segurança apenas verticais (porém fundas o suficiente para garantir a segurança das lamínulas quando encaixadas devidamente) e adicionando espaço para a lamínula redonda (com vincos em ambos os lados para melhor manuseio com uma pinça), facilitando a etapa caracterização dos filmes por MFA.

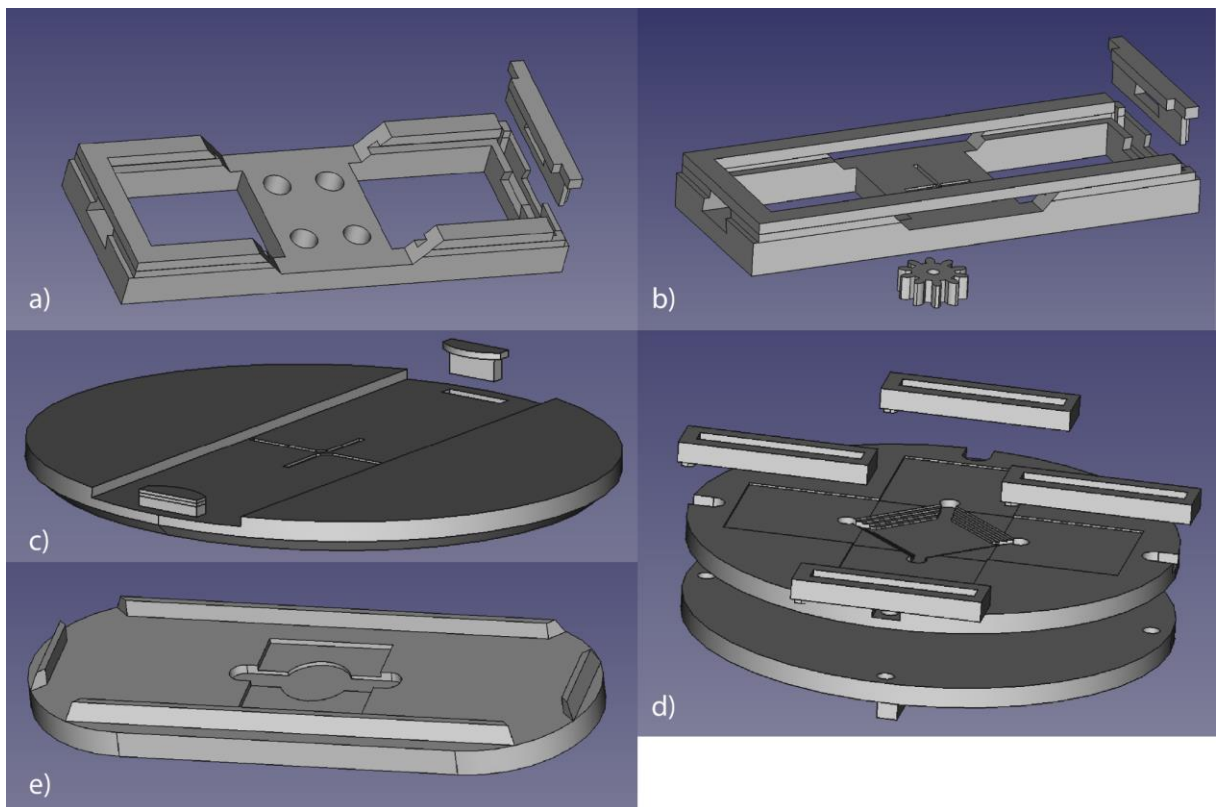


Figura 28 - Modelos 3D das versões dos suportes das lâminas e lamínulas que foram modelados, impressos e testados.

4.2 Versões do Programa

- Versão 1: Controle básico de velocidade

Em sua primeira versão funcional, o programa do *spin-coater* apresentava apenas o controle de velocidade. Em seu painel era possível selecionar a velocidade desejada e iniciar seu ciclo. A parada era realizada de forma manual, apertando o botão novamente.

- Versão 2: Controle básico de velocidade e de tempo

Em seguida foi adicionada a contagem de tempo, de modo que o usuário selecionasse a velocidade desejada e a quantidade de tempo que o motor permaneceria rodando. Nessa versão foi adicionada uma tela de contagem regressiva para ser mostrada no LCD durante o funcionamento do ciclo para auxiliar o usuário a controlar a passagem de tempo do processo de *spin-coating*.

- Versão 3: Adição do sensor IR para *feedback* de velocidade

Como não era possível saber se a velocidade verdadeira do *spin-coater* condizia com a do comando dado, foi adicionado um sensor IR, juntamente com a programação adequada, para se obter um *feedback* do sistema em tempo real. Com isso, foi verificado que havia uma discrepância entre a velocidade ideal comandada e a velocidade real medida pelo sensor. Após serem realizados ajustes no sensor e testes para se atestar seu funcionamento, foi determinado que a causa dessa discrepância não vinha do sensor, mas da própria relação entre o controlador e o motor.

- Versão 4: Controle básico de velocidade e ajustes manuais

Para ajustar manualmente essa discrepância foi realizada uma tentativa de relacionar as velocidades comandadas às lidas pelo sensor. Porém foi determinado que essa relação não era linear e que a velocidade lida variava bastante, sendo impossível então realizar o ajuste dessa relação de forma manual.

- Versão 5: Telas de confirmação de escolha e finalização ciclo adicionadas

Durante o processo de ajuste da velocidade, foram adicionadas telas para auxiliar o usuário na seleção dos valores e melhorar a segurança de manuseio do equipamento. A primeira delas foi a chamada de tela “pronto”, onde o usuário pode revisar os valores selecionados (tempo e velocidade) antes de iniciar o ciclo. A outra, chamada de tela de “ciclo finalizado”, se

trata de uma tela de espera de 5 segundos, para dar algum tempo para a parada completa do motor após o seu comando de pausa, juntamente com o aviso “Ciclo finalizado, favor esperar o motor parar completamente”.

- Versão 6: Controle PID de velocidade

Para resolver o problema da discrepância entre os comandos de velocidade e os valores lidos pelo sensor, foi optado pela implementação de um sistema de controle PID para o auto-ajuste dos valores enviados pelo controlador baseado nos valores recebidos pelo *feedback* do sistema. Com isso foi possível contornar o problema em questão. Com a aplicação dos parâmetros de ajuste no sistema foram gerados gráficos da velocidade em função do tempo para que fosse possível visualizar o controle do sistema. Tais curvas, mostradas na Figura 29 foram geradas para o método de deposição estática, sem aceleração gradual ou velocidade inicial reduzida para deposição.

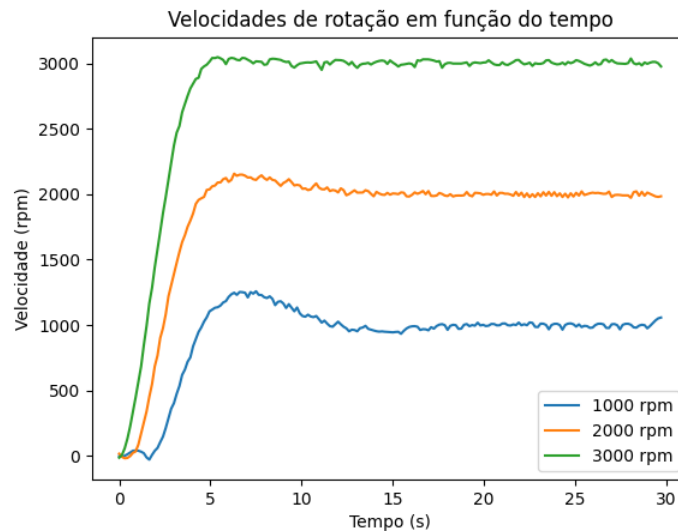


Figura 29 - Variação da velocidade em relação ao tempo e comportamento do sistema de controle para 1000, 2000 e 3000 rpm.

- Versão 7: Rotina de aceleração (deposição estática) adicionada

No processo de *spin-coating*, um dos desafios da deposição estática é a aceleração abrupta do sistema, que acarreta muitas vezes no espalhamento irregular ou incompleto do fluido. Por causa disso foi implementada uma rotina extra de aceleração, onde o usuário, além do tempo e da velocidade de rotação, também seleciona a quantidade de tempo que ele deseja que a aceleração dure e o programa calcula o aumento proporcional de velocidade necessário dentro desse tempo para que o motor atinja a velocidade desejada. Nesta opção, é selecionado o tempo desejado para a rotação atingir a velocidade de rotação pré-selecionada. Com isso

possibilita-se uma aceleração personalizada, mais rápida ou mais lenta, de até 30 segundos. Na Figura 30 é possível observar as curvas de aceleração, onde o *spin-coater* é configurado para atingir a velocidade selecionada em 20 segundos, para 1000, 2000 e 3000 rpm.

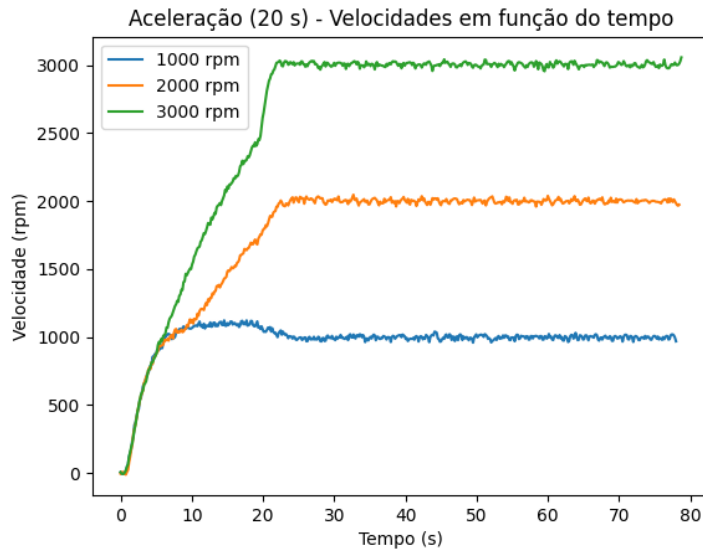


Figura 30 - Rotina de aceleração configurada para atingir a velocidade pré-selecionada, (1000, 2000 ou 3000 rpm) em 20 segundos.

- Versão 8: Rotina de deposição (deposição dinâmica) adicionada

Planejando então a possibilidade do modo de deposição dinâmica de *spin-coating*, foi adicionada uma rotina onde o usuário seleciona o tempo que ele deseja que o equipamento rode em uma velocidade mais baixa, de aproximadamente 900 rpm, para a deposição, antes de acelerar para a velocidade mais alta desejada. Com isso foi realizada uma otimização do código de modo que ambas as funções de deposição e aceleração possam ser utilizadas na máquina tanto juntas (caso deseje-se fazer uma aceleração gradual para o modo de deposição) quanto como modos individuais. Para o sistema em questão é necessário um tempo para o ajuste da velocidade para *setpoints* mais baixos, no modo deposição isso é mais evidenciado, já que a velocidade configurada para esse modo é de 900 rpm. Na Figura 31 é possível perceber essa curva de ajuste de velocidade no início. Por causa desse fator, para os experimentos que envolveram o modo de deposição dinâmica, foram aguardados 20 segundos para se realizar a deposição, tempo suficiente para a velocidade inicial se estabilizar.

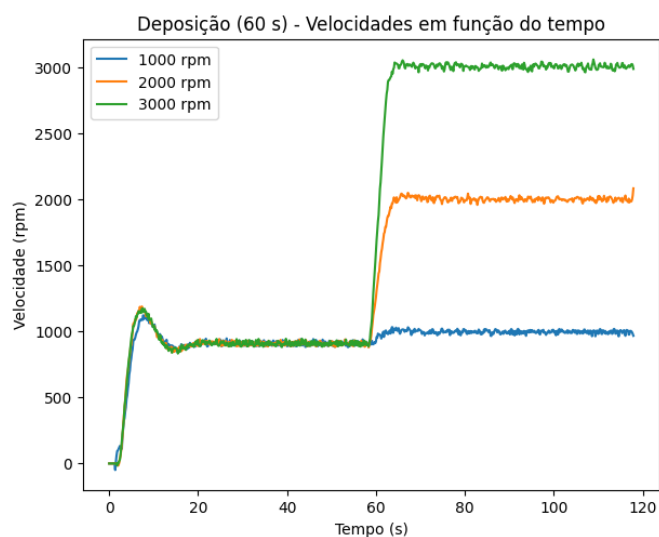


Figura 31 - Modo de deposição dinâmica configurado para 60 segundos, evidenciando o tempo de ajuste de 20 segundos para a velocidade inicial de 900 rpm, seguido de uma aceleração para a velocidade de espalhamento configurada (1000, 2000 e 3000 rpm).

4.3 Formação e caracterização dos filmes de alginato de cálcio

As etapas de formação e caracterização dos filmes estão representadas no fluxograma da Figura 32 e são explicadas passo a passo. Cada amostra foi analisada por MFA ao longo de sua extensão (raio), iniciando a aquisição pelo centro e seguindo verticalmente até se aproximar da borda, resultando em 5 áreas de $100 \mu\text{m}^2$ adquiridas por amostra.

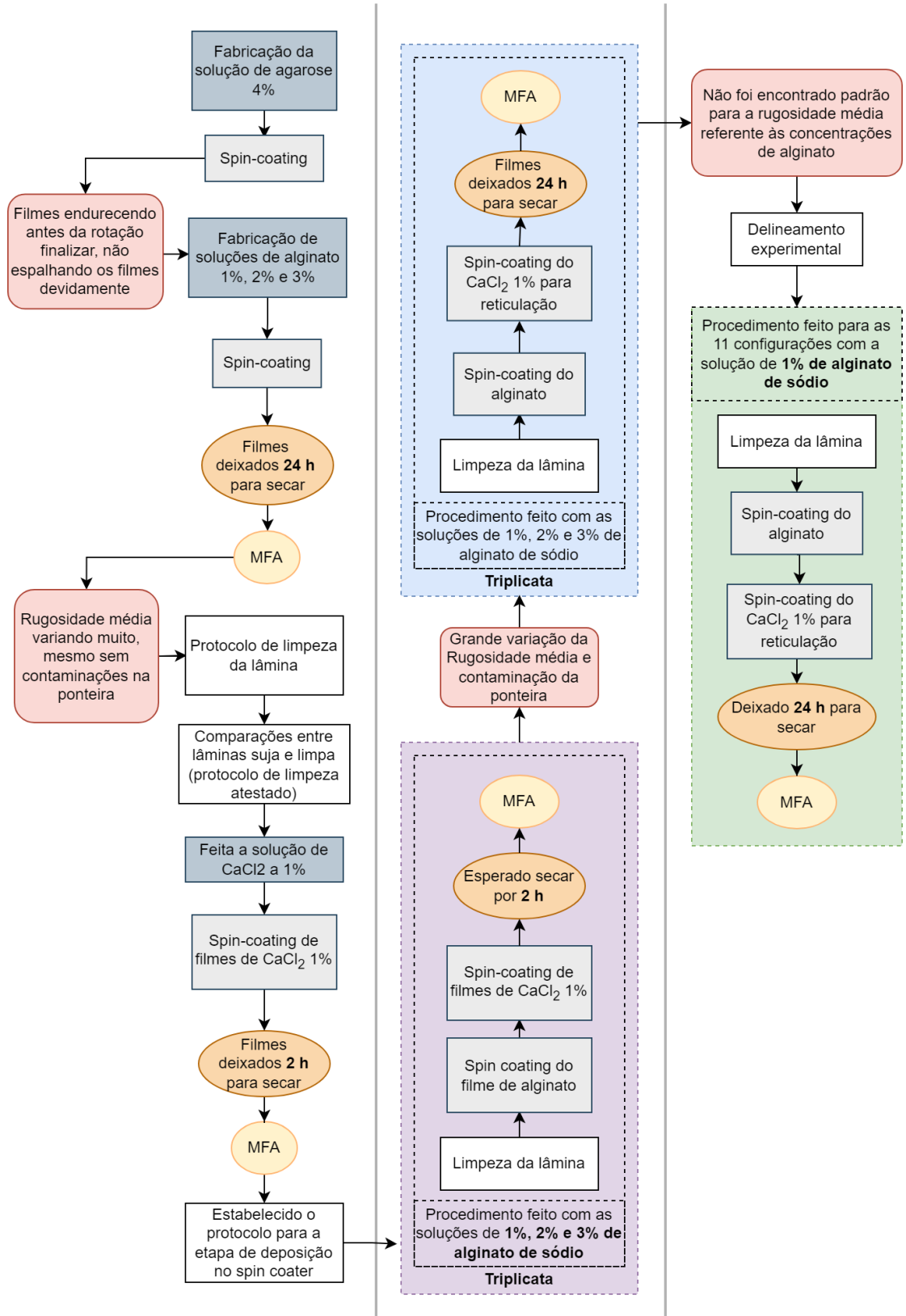


Figura 32 - Fluxograma das etapas de formação e caracterização dos filmes, realizadas durante o decorrer do projeto.

4.3.1 Variando as concentrações

Para se realizar os testes de efeito das concentrações do alginato no filme final após o processo de *spin-coating*, foram preparadas três soluções de 10 mL, cada uma contendo 1% (0,1 g), 2% (0,2 g) e 3% (0,3 g) de alginato de sódio conforme apresentado na seção Materiais e Métodos. Foi também estabelecida uma configuração para o *spin-coating*, sendo ela: modo deposição (900 rpm) por 60 segundos (depositando o filme após aproximadamente 20 segundos iniciais para ter certeza da estabilização da velocidade) e velocidade de 3000 rpm por 90 segundos. Em seguida, o filme foi deixado para secar *overnight* no intuito de evitar a contaminação da ponteira do microscópio de força atômica e propiciar aquisições mais adequadas. Para ter uma maior chance de adesão do filme à lamínula, foi decidido por utilizar a solução mais viscosa (alginato 3%) para teste inicial. Foi utilizada uma micropipeta com 80 μL para a dispensa do material sobre a lamínula durante o processo de deposição. Após a aplicação desses processos, foi realizada a aquisição dos dados das amostras por MFA, onde foi possível constatar uma topografia com um grande número de objetos consideravelmente grandes, sugerindo a presença de contaminantes na lamínula antes da aplicação do filme. Foi então decidido aplicar um protocolo de limpeza da lamínula com papel delicado e anti-estático.

4.3.1.1 Análises das lamínulas

A aquisição de imagens da lamínula após a limpeza mostrou uma mudança positiva, com a diminuição da presença de contaminantes. Essa mudança pode ser observada com os dados mostrados nas aquisições topográficas (altura) e viscoelásticas (fase) na Figura 33 e nas rugosidades médias de cada amostra, com seus respectivos desvios padrão, mostradas na Tabela 4, onde é possível reparar não somente os artefatos maiores nas imagens da esquerda como também a escala, que ultrapassa as centenas de nanômetros e diminui para uma escala de dezenas de nanômetros após a limpeza. Como consequência, foi estabelecido que o protocolo seria aplicado em todas as lamínulas antes da deposição dos filmes seguintes.

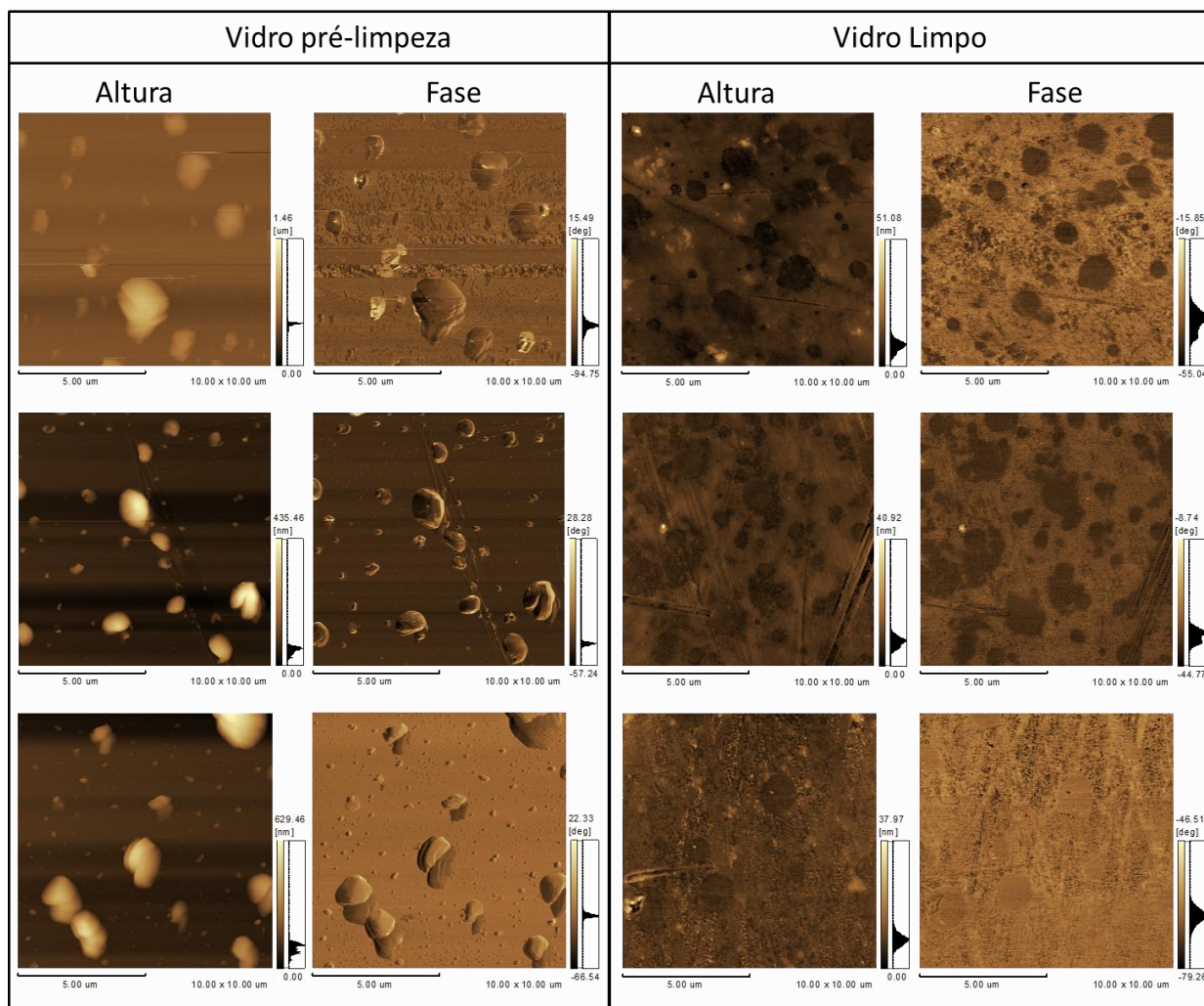


Figura 33 - Imagens topográficas (altura) e de viscoelasticidade (fase) MFA do vidro antes da limpeza (esquerda), onde podem ser vistos os objetos contaminantes, e depois da limpeza (direita).

Tabela 4 - Dados de rugosidade média (Ra) obtidos das aquisições de dados em triplicata das lamínulas de vidro antes e após o procedimento de limpeza.

Ra	Vidro pré-limpeza			Vidro pós-limpeza		
	Triplicata 1	Triplicata 2	Triplicata 3	Triplicata 1	Triplicata 2	Triplicata 3
Média (nm)	58,920 ± 28,919	37,038 ± 34,927	32,597 ± 22,991	1,695 ± 0,374	1,499 ± 0,182	1,438 ± 0,170
Média Geral (nm)	42,852 ± 30,007			1,544 ± 0,268		

A comparação intra-amostral das lamínulas de vidro antes da limpeza mostra uma grande variabilidade de rugosidade, podendo ser observado na Figura 34. Em contrapartida, os dados adquiridos das lamínulas após a limpeza mostraram uma diferença significativa nos valores de rugosidade média obtidos. Na Figura 35 é possível inclusive observar uma grande

mudança na escala dos valores obtidos. Isso também pode ser constatado na Figura 36, onde os valores de rugosidade média de todas as amostras de lamínulas vidro são dispostos lado a lado em um diagrama de caixas. Nas aquisições do vidro limpo como controle também foram percebidas algumas ranhuras possivelmente provindas do próprio vidro durante o processo de fabricação das lamínulas. A Figura 37 mostra a análise de um desses achados.

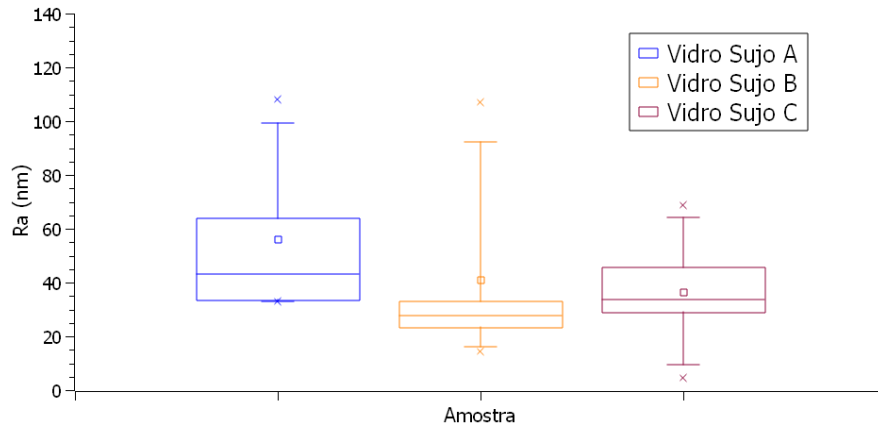


Figura 34 - Gráfico de caixas apresentando a variação intra-amostral de rugosidade média (Ra) obtidas das aquisições de imagens topográficas por MFA das lamínulas de vidro antes da limpeza. A, B e C são referentes às triplicatas de vidro e as caixas no gráfico mostram a variabilidade nas áreas das varreduras.

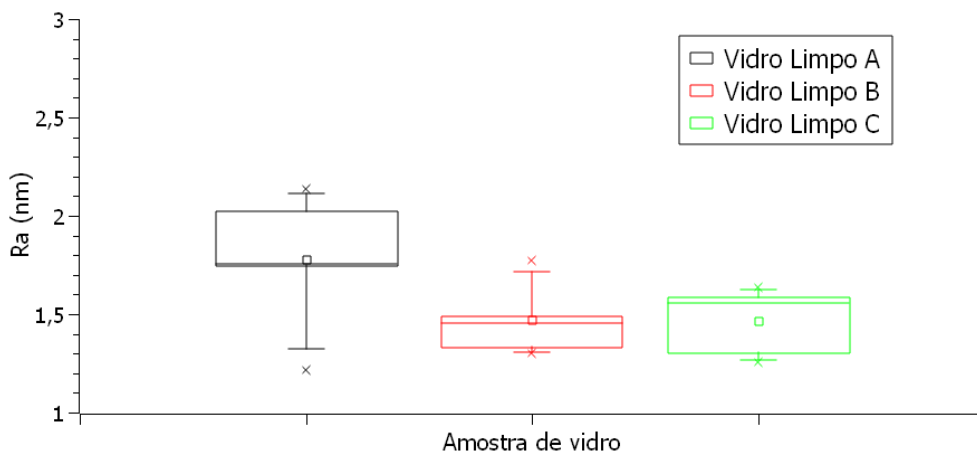


Figura 35 - Gráfico de caixas apresentando a variação intra-amostral de rugosidade média (Ra) obtidas das aquisições de imagens topográficas por MFA das lamínulas de vidro limpas. A, B e C são referentes às triplicatas de vidro limpo e as caixas no gráfico mostram a variabilidade nas áreas das varreduras.

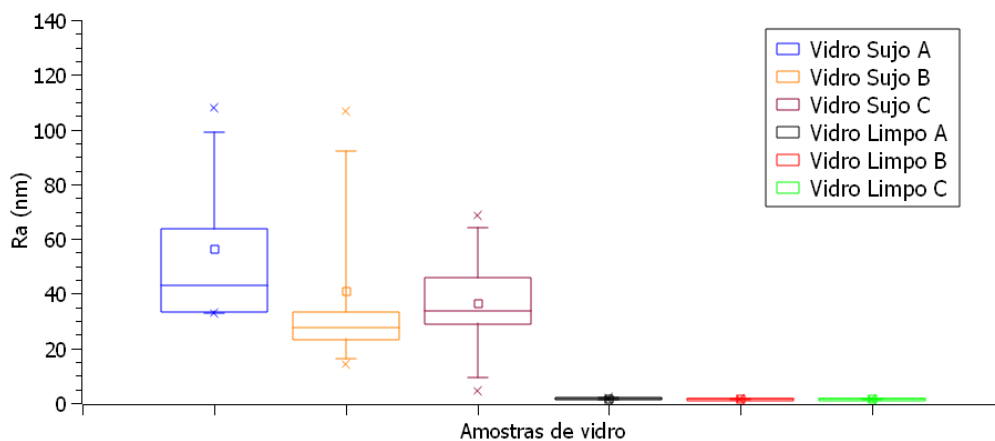


Figura 36 - Gráfico de caixas comparando as variações de rugosidades médias (Ra) obtidas por MFA entre as amostras das lamínulas de vidro, denominadas de A, B e C antes (esquerda) e depois da limpeza (direita).

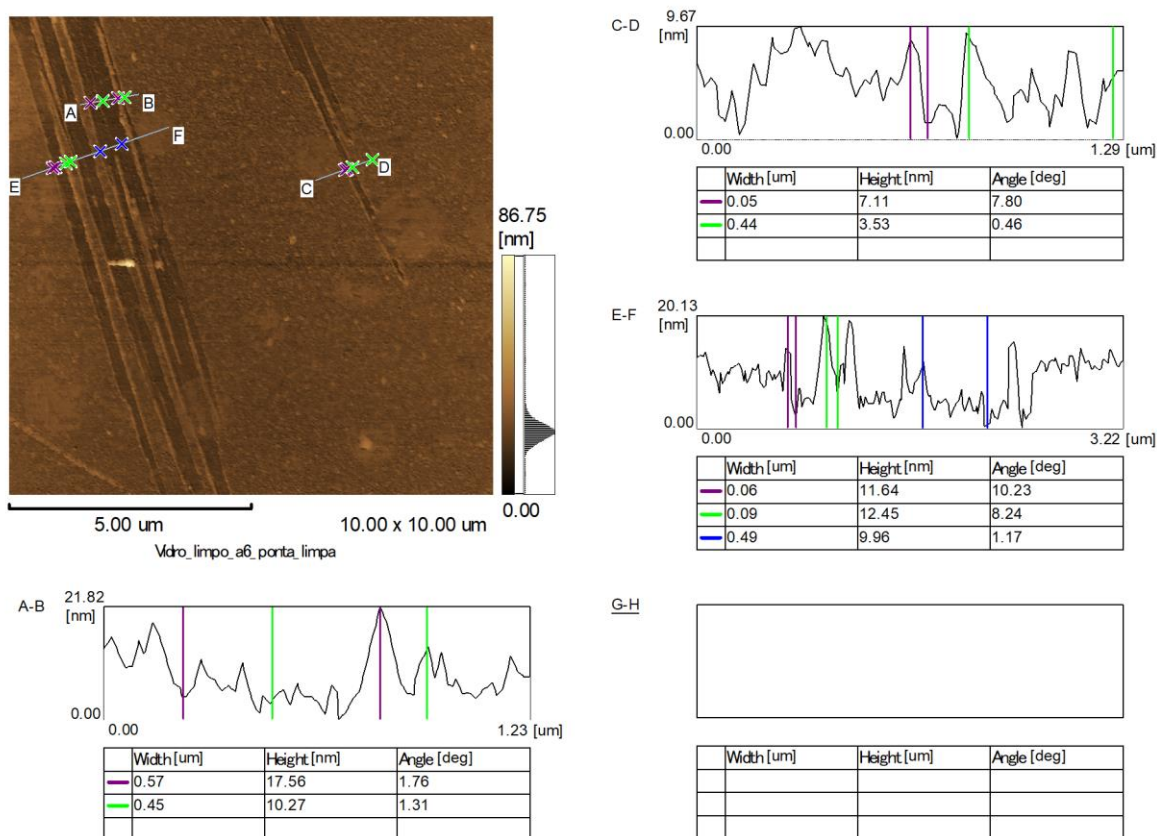


Figura 37 - Perfis de linhas para ilustrar as ranhuras nas lamínulas de vidro após a limpeza identificadas e analisadas na aquisição de dados por MFA.

Para um melhor controle dos resultados obtidos, também foi formado um filme com apenas solução reticulante de cloreto de cálcio 1% (0,1 g de CaCl₂ em 10 mL de água tipo I), aplicando um protocolo de deposição estática com 30 segundos de aceleração e 30 segundos de

rotação em 3000 rpm com um tempo de secagem de 2 h. Esse filme foi produzido com o objetivo de verificar a formação de possíveis alterações nos filmes como consequência do reticulante. Após a aquisição das imagens dessa amostra por MFA, foi verificada uma maior padronização dos valores de rugosidade média, sugerindo a presença do filme de CaCl_2 pelo raio da amostra que fora analisado. Nessa aquisição de dados por MFA foram percebidos também objetos achatados em formato quase circular ressaltantes na amostra que apareciam como vales nas imagens de altura apenas do vidro, além de ranhuras do próprio vidro em algumas imagens. Essas ocorrências são mostradas e mensuradas na Figura 38.

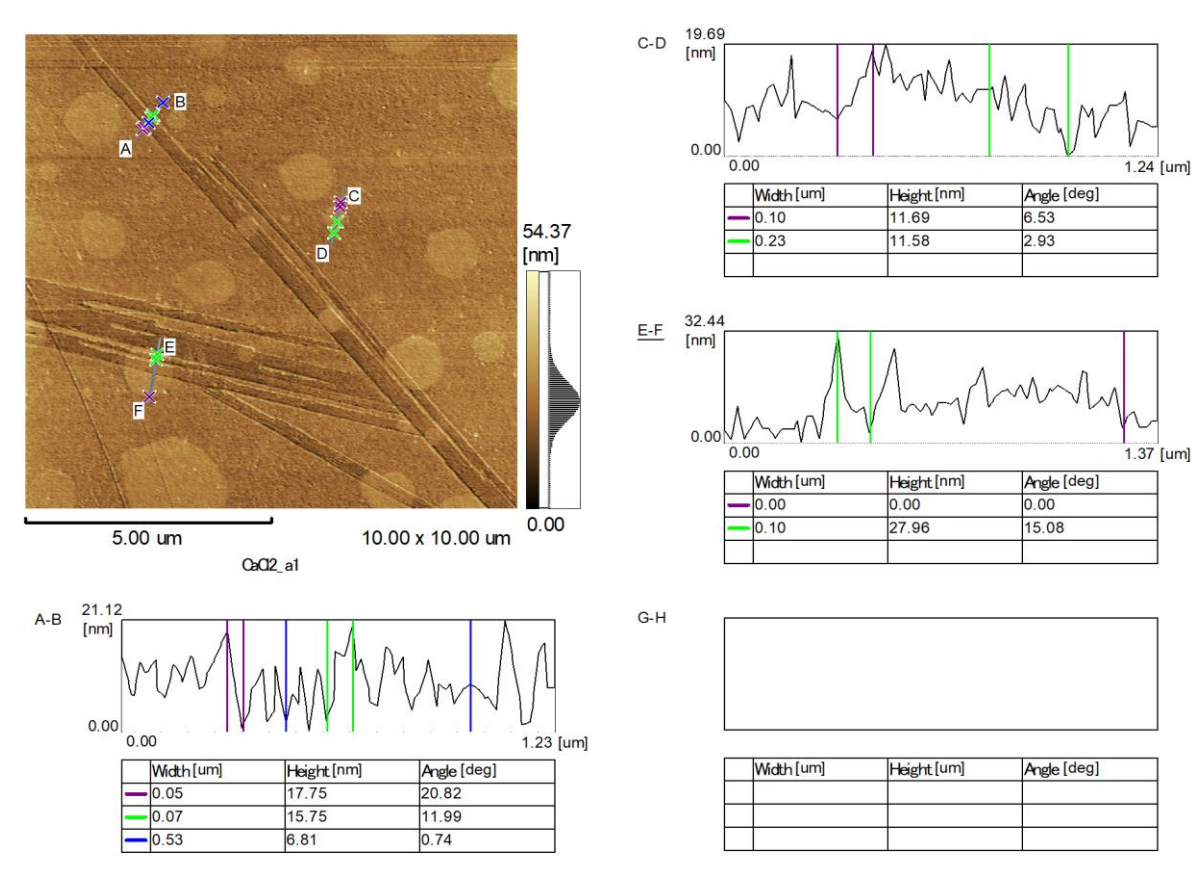


Figura 38 - Imagem topográfica e análise de perfis de linhas específicas da amostra de filme de CaCl_2 1% mostrando a medição dos vales formados por ranhuras no vidro (A-B), a medição dos círculos presentes após a deposição de CaCl_2 (C-D) e a medição de um desses círculos sobre a ranhura (E-F).

4.3.1.2 Filmes de Alginato

Foi então realizado em triplicata um protocolo de *spin-coating* similar ao aplicado anteriormente, com 60 segundos de deposição e velocidade de 3000 rpm por 90 segundos, para as três soluções de alginato de sódio, com concentrações de 1%, 2% e 3%. Em seguida, um procedimento de reticulação com o cloreto de cálcio (deposição por 60 segundos e velocidade de 3000 rpm por 30 segundos) foi aplicado, esperando-se 2 h para a secagem completa do

material depositado. Os resultados são mostrados nas Tabelas 5, 6 e 7 e no quadro da Figura 40. Para a avaliação dos filmes de alginato, foram elaborados gráficos de caixas mostrando a variância das rugosidades dentro de uma mesma amostra, para cada amostra das triplicatas. Na Figura 39 pode-se perceber que a variabilidade da rugosidade média por área dentro de uma mesma amostra tende a aumentar conforme o aumento da concentração de alginato. Porém, dentro de um mesmo grupo (mesma concentração percentual de alginato), foi percebida uma variação entre as aquisições das amostras. Isso pode ser atribuído ao curto tempo de secagem (2 h), com a possibilidade de algumas amostras, principalmente as maiores concentrações de alginato, ainda estarem úmidas em partes ou com componentes não fortemente aderidos às lamínulas, resultando em maiores ocorrências de contaminações durante a varredura.

Tabela 5 - Parâmetros de rugosidade obtidos das triplicatas de filmes de alginato 1% (denominadas de A, B e C), reticulados com CaCl₂ 1%, com tempo de secagem de 2 h.

Médias das áreas das triplicatas	Alginato 1% (2 h)					
	Ra (nm)	Rz (nm)	Rzjis (nm)	Rq (nm)	Rp (nm)	Rv (nm)
A	0,916 ± 0,089	32,698 ± 14,549	14,533 ± 6,291	1,283 ± 0,197	22,540 ± 12,890	10,158 ± 2,647
B	1,784 ± 0,081	45,878 ± 7,762	20,764 ± 2,753	2,636 ± 0,144	31,036 ± 7,229	14,842 ± 1,417
C	3,683 ± 1,006	55,310 ± 13,129	25,013 ± 5,081	4,640 ± 0,908	38,951 ± 9,572	16,359 ± 4,130
Média Geral	2,128 ± 1,415	44,628 ± 11,358	20,104 ± 5,271	2,853 ± 1,689	30,842 ± 8,207	13,786 ± 3,232

Tabela 6 - Parâmetros de rugosidade obtidos das triplicatas de filmes de alginato 2% (denominadas de A, B e C), reticulados com CaCl₂ 1%, com tempo de secagem de 2 h.

Médias das áreas das triplicatas	Alginato 2% (2 h)					
	Ra (nm)	Rz (nm)	Rzjis (nm)	Rq (nm)	Rp (nm)	Rv (nm)
A	1,685 ± 0,155	34,960 ± 2,150	16,405 ± 1,115	2,282 ± 0,240	25,359 ± 1,612	9,600 ± 1,386
B	5,409 ± 1,039	196,849 ± 48,612	73,175 ± 10,912	7,979 ± 1,445	147,968 ± 34,202	48,881 ± 23,068
C	2,188 ± 0,531	60,416 ± 22,990	28,659 ± 11,742	3,241 ± 0,963	48,914 ± 22,633	11,502 ± 1,696
Média Geral	3,094 ± 2,021	97,408 ± 87,054	39,413 ± 29,830	4,501 ± 3,050	74,080 ± 65,063	23,328 ± 22,150

Tabela 7 - Parâmetros de rugosidade obtidos da triplicata de filmes de alginato 3% (denominadas de A, B e C), reticulados com CaCl₂ 1%, com tempo de secagem de 2 h.

Médias das áreas das triplicatas	Alginato 3% (2 h)					
	Ra (nm)	Rz (nm)	Rzjis (nm)	Rq (nm)	Rp (nm)	Rv (nm)
A	3,198 ± 2,431	107,425 ± 47,253	47,364 ± 19,958	5,124 ± 4,126	86,729 ± 37,717	20,696 ± 13,688
B	6,616 ± 0,962	164,426 ± 14,777	72,711 ± 5,663	8,671 ± 1,269	110,276 ± 12,743	54,150 ± 11,660
C	1,787 ± 0,662	28,491 ± 8,061	13,265 ± 3,750	2,366 ± 0,810	18,846 ± 6,3301	9,646 ± 2,716
Média Geral	3,867 ± 2,483	100,114 ± 68,261	44,446 ± 29,830	5,387 ± 3,161	71,950 ± 47,473	28,164 ± 23,173

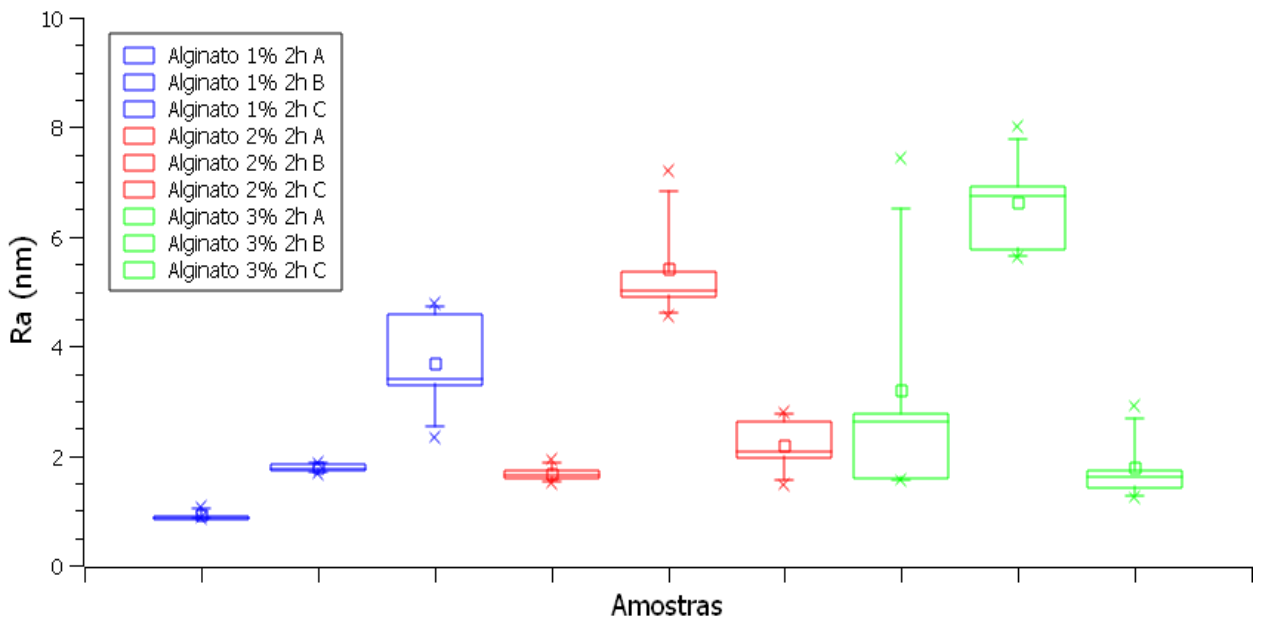


Figura 39 - Gráfico de caixas apresentando as variações de rugosidades médias (Ra) obtidas por MFA entre as amostras de alginato de sódio 1%, 2% e 3%, reticulados com CaCl₂ 1% e com tempo de secagem de apenas 2 h. Sendo A, B e C referentes às identificações das amostras triplicatas dentro de uma mesma concentração de alginato.

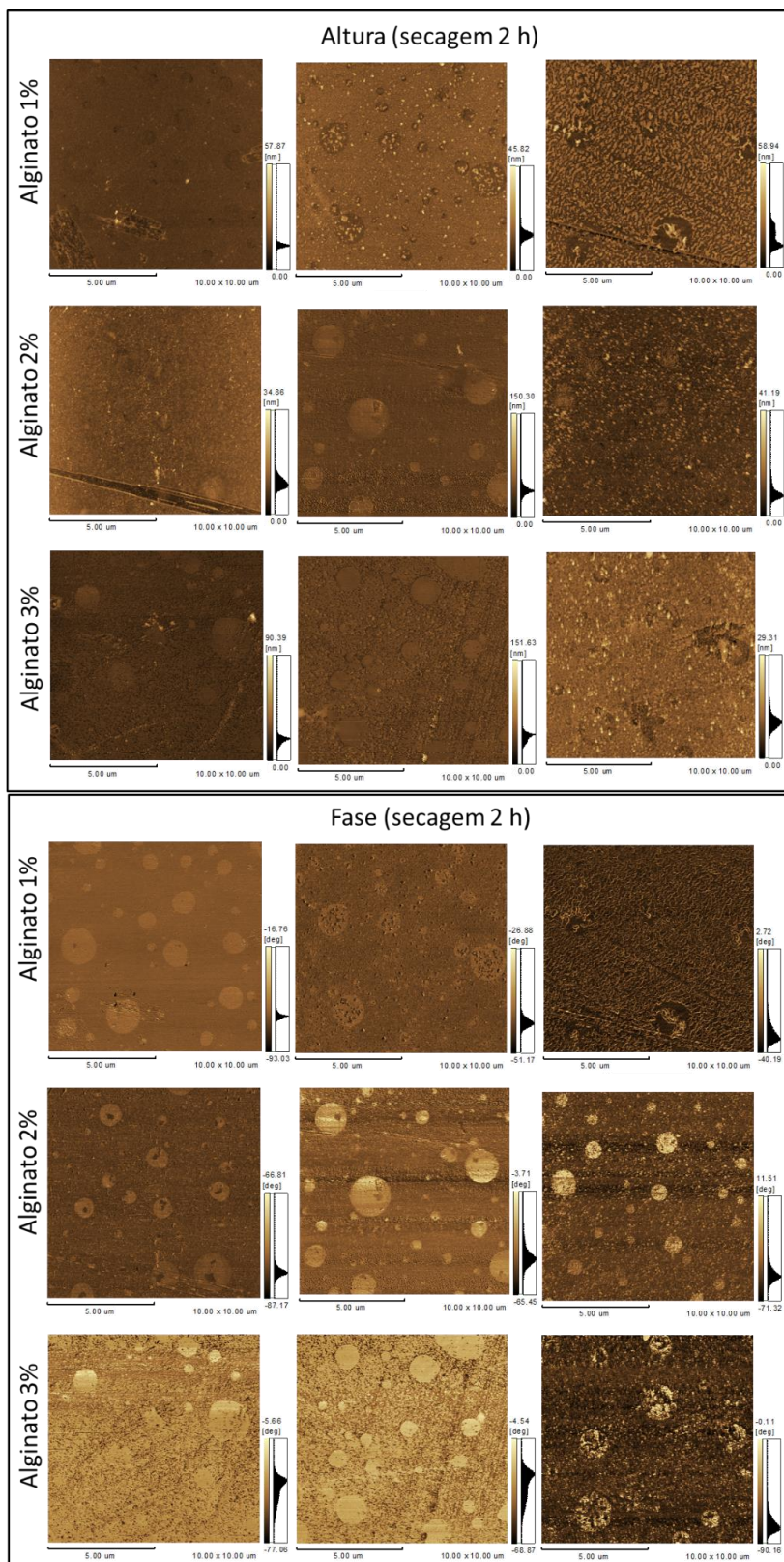


Figura 40 - Imagens representativas (uma imagem de cada amostra) dos dados adquiridos por MFA de topografia (altura) e viscoelasticidade (fase) de cada triplicata das amostras para cada concentração de alginato utilizada, com tempo de secagem de 2 h.

Durante a aquisição dos dados das amostras por MFA foi percebida muita contaminação da ponteira do microscópio de força atômica, como as representadas na Figura 41, principalmente para as maiores concentrações de alginato, juntamente com uma grande variação entre os valores em triplicata de algumas imagens, sugerindo que as amostras ainda poderiam não estar secas o suficiente em apenas 2 h.

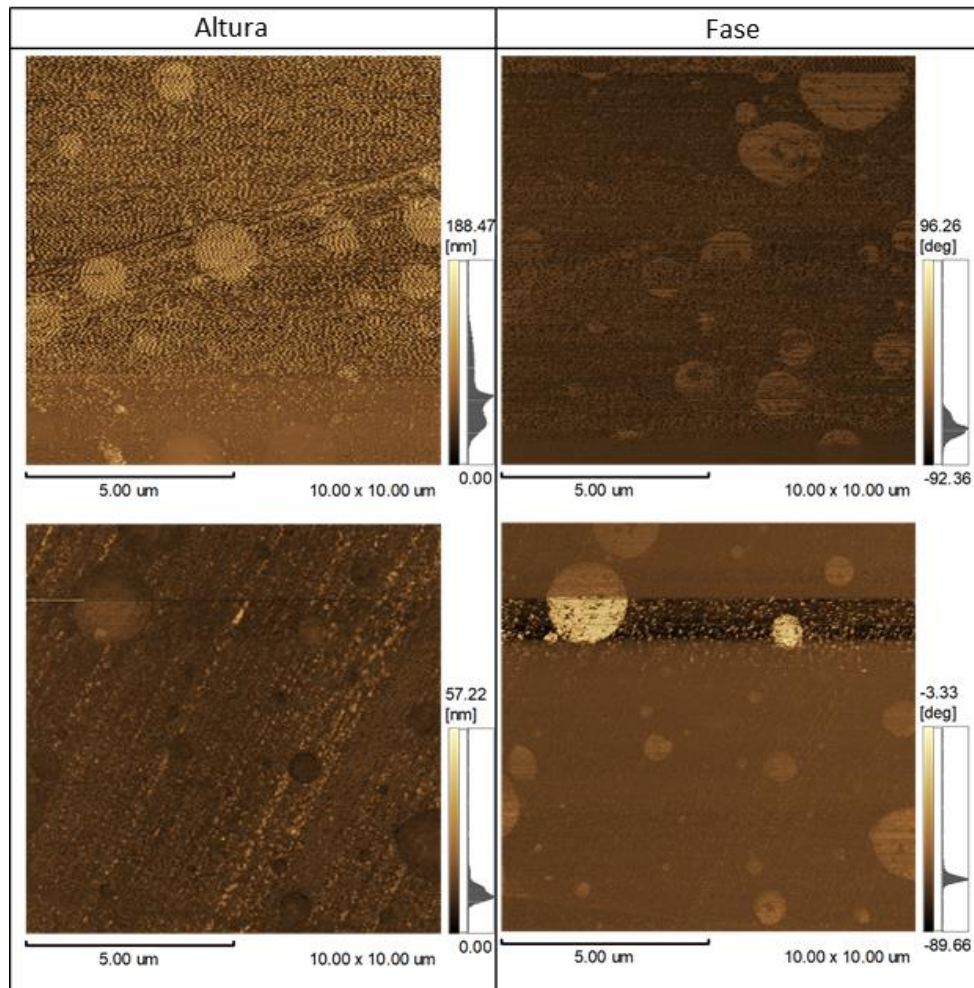


Figura 41 - Imagens obtidas por MFA de algumas das contaminações encontradas durante as aquisições das amostras com secagem de 2 h.

Com isso, foi optado por repetir a formação das amostras de filmes em triplicatas, porém deixando-as 24 h para secagem antes da aquisição de imagens por MFA. O protocolo de *spin-coating*, tempo de secagem de 24 h e aquisição de dados foram procedimentos realizados para cada filme para as três concentrações e em triplicata. Os resultados de rugosidades de superfície podem ser observados nas Tabelas 8, 9 e 10. Para essas amostras de alginato, com 24 h de tempo de secagem, foi percebida uma maior estabilidade geral na aquisição das imagens, principalmente para os filmes de alginato 1%, como pode ser visualizado no gráfico de caixas

da Figura 42. Mesmo assim, ainda foi observada uma variação entre amostras de mesma concentração, o que era esperado levando em consideração as diversas variáveis envolvidas durante a produção dos filmes por *spin-coating*, como: pressão e continuidade de pressão exercida na micropipeta para deposição, localização exata da deposição e formação de gota durante o processo de deposição. Na Figura 43 podem ser observadas as imagens topográficas e de viscoelasticidade de áreas representativas das amostras.

Tabela 8 - Parâmetros de rugosidade obtidos da triplicata de filmes de alginato 1% (denominadas de A, B e C), reticulados com CaCl₂ 1%, com tempo de secagem de 24 h.

Médias das áreas das triplicatas	Alginato 1% (24h)					
	Ra (nm)	Rz (nm)	Rzjis (nm)	Rq (nm)	Rp (nm)	Rv (nm)
A	2,123 ± 0,258	54,841 ± 31,931	23,903 ± 12,614	2,914 ± 0,422	39,850 ± 24,297	14,991 ± 7,983
B	2,344 ± 0,810	68,243 ± 22,334	30,882 ± 9,645	3,756 ± 1,028	55,104 ± 19,922	13,139 ± 3,666
C	1,990 ± 0,331	99,407 ± 117,596	32,669 ± 27,516	2,758 ± 0,644	89,249 ± 115,887	10,158 ± 2,020
Média Geral	2,152 ± 0,179	74,163 ± 22,865	29,151 ± 4,632	3,143 ± 0,537	61,401 ± 25,294	12,763 ± 2,439

Tabela 9 - Parâmetros de rugosidade obtidos da triplicata de filmes de alginato 2% (denominadas de A, B e C), reticulados com CaCl₂ 1%, com tempo de secagem de 24 h.

Médias das áreas das triplicatas	Alginato 2% (24h)					
	Ra (nm)	Rz (nm)	Rzjis (nm)	Rq (nm)	Rp (nm)	Rv (nm)
A	3,007 ± 0,805	67,566 ± 20,403	30,292 ± 9,147	4,103 ± 1,024	52,728 ± 16,916	14,838 ± 6,379
B	2,389 ± 0,686	38,585 ± 8,517	17,581 ± 3,614	3,181 ± 0,809	26,638 ± 9,191	11,947 ± 3,899
C	1,541 ± 0,304	49,052 ± 8,484	21,665 ± 4,035	2,215 ± 0,415	40,124 ± 8,590	8,929 ± 1,812
Média Geral	2,312 ± 0,736	51,735 ± 14,676	23,179 ± 6,490	3,166 ± 0,944	39,830 ± 13,047	11,905 ± 2,955

Tabela 10 - Parâmetros de rugosidade obtidos da triplicata de filmes de alginato 3% (denominadas de A, B e C), reticulados com CaCl₂ 1%, com tempo de secagem de 24 h.

Média das áreas triplicatas	Alginato 3% (24h)					
	Ra (nm)	Rz (nm)	Rzjis (nm)	Rq (nm)	Rp (nm)	Rv (nm)
A	2,889 ± 0,913	80,109 ± 31,378	32,158 ± 10,681	3,960 ± 1,148	66,348 ± 31,451	13,761 ± 3,502
B	4,404 ± 2,011	77,492 ± 43,563	34,669 ± 19,829	5,907 ± 2,807	51,446 ± 29,385	26,045 ± 17,445
C	2,446 ± 0,247	63,466 ± 22,966	29,180 ± 11,004	3,408 ± 0,552	51,881 ± 20,060	11,585 ± 8,356
Geral	3,247 ± 1,026	73,689 ± 8,950	32,002 ± 2,748	4,425 ± 1,313	56,558 ± 8,481	17,131 ± 7,797

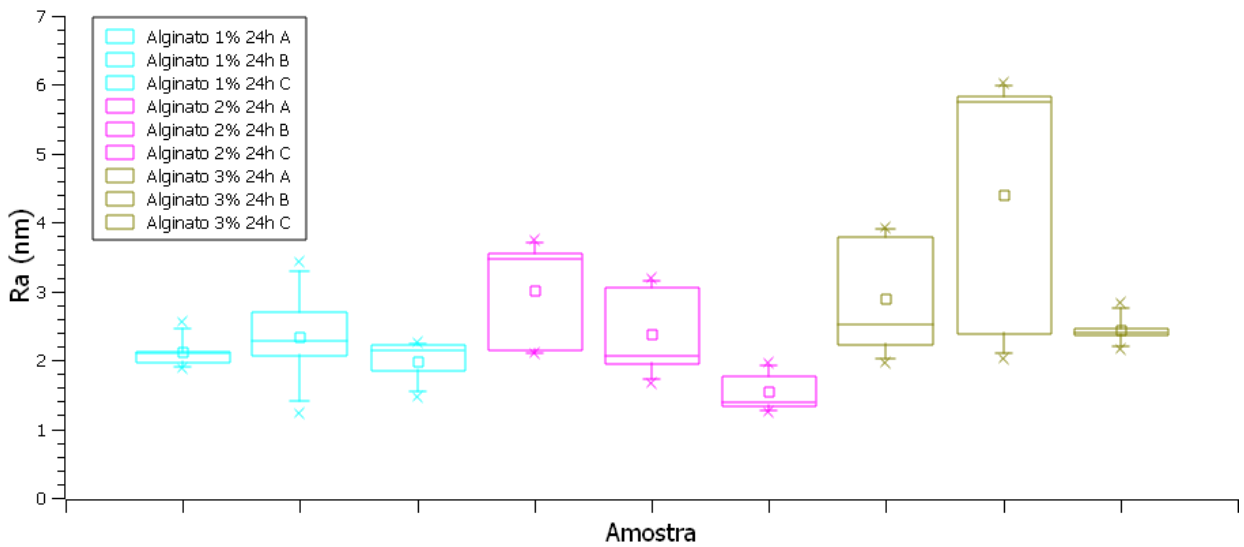


Figura 42 - Gráfico de caixas apresentando as variações de rugosidades médias (Ra) obtidas por MFA entre as amostras de alginato de sódio 1%, 2% e 3%, reticulados com CaCl₂ e com tempo de secagem de 24 h. Sendo A, B e C referentes às identificações das amostras triplicatas dentro de uma mesma concentração de alginato.

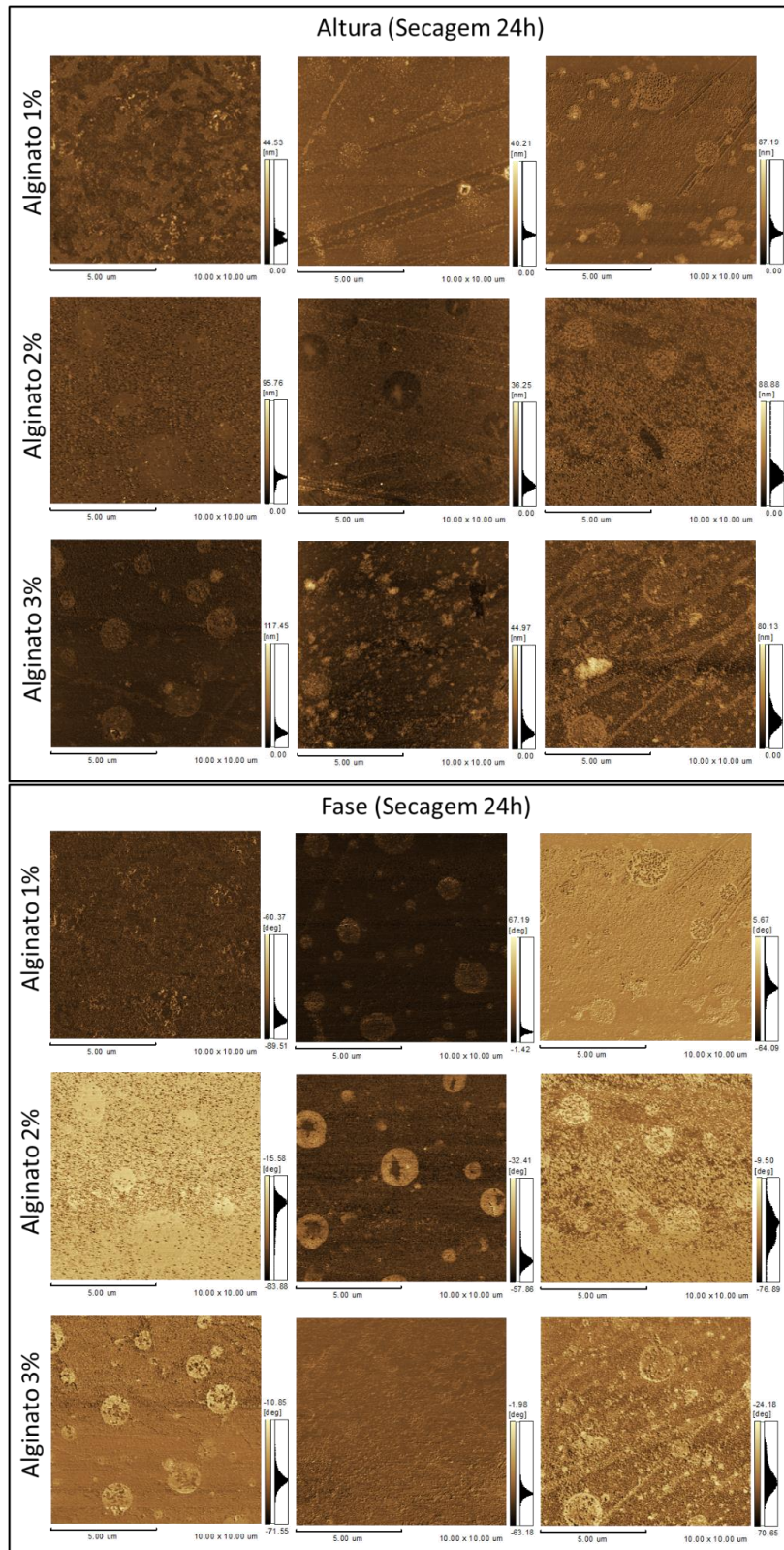


Figura 43 - Imagens representativas (uma imagem de cada amostra) dos dados adquiridos por MFA de topografia (altura) e viscoelasticidade (fase) de cada triplicata das amostras para cada concentração de alginato utilizada com 24 h de tempo de secagem.

4.3.2 Variando os parâmetros de *spin-coating*

O próximo passo então foi avaliar os efeitos dos parâmetros de *spin-coating* nos filmes resultantes. Pensando nisso, foi optado por utilizar apenas a concentração de alginato de sódio 1% para a fabricação dos filmes, visto que estes apresentavam aquisições mais estáveis e filmes mais uniformes avaliados por MFA em comparação com as demais concentrações. Foram também definidos valores máximos e mínimos para o experimento dos parâmetros: tempo de deposição, velocidade e tempo de rotação. Esses valores foram então aplicados em um delineamento experimental (DoE) fatorial completo utilizando o software Chemoface. Inicialmente, o valor mínimo definido para a velocidade foi de 1000 rpm, porém, em alguns casos, essa velocidade não era o suficiente para dispersar completamente o material na superfície da lamínula de vidro pela rotação, resultando na formação de uma gota mesmo após a finalização do procedimento, como mostrado na Figura 44. Por causa disso, a velocidade mínima foi aumentada para 1500 rpm, como apresentado na Tabela 11.

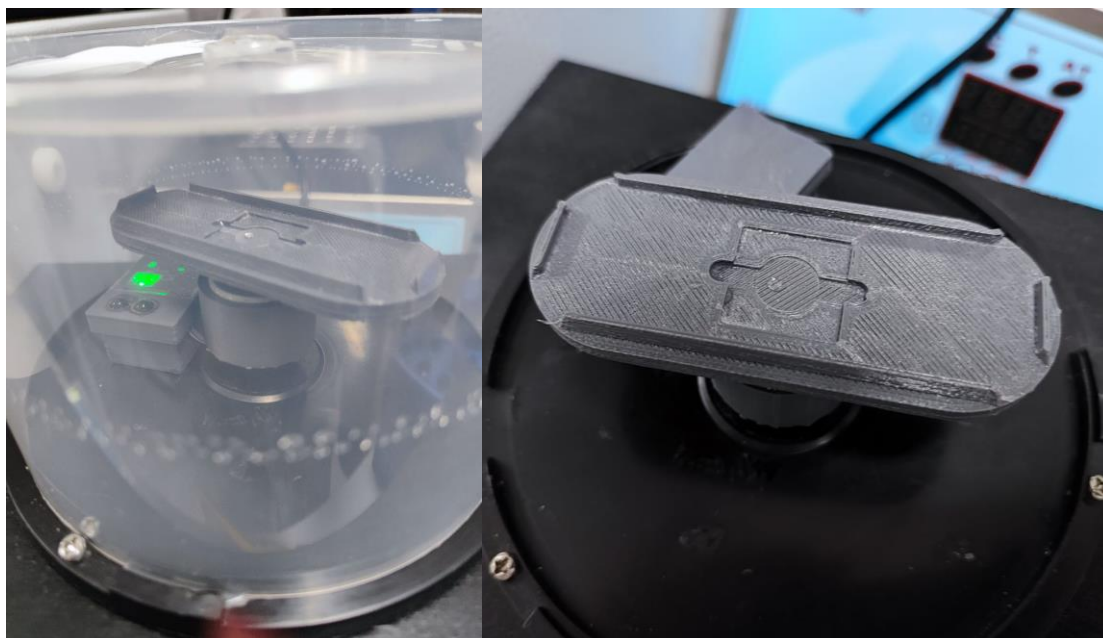


Figura 44 - Ilustração de gota não dispersa sobre o substrato devido à baixa velocidade de rotação: logo após a rotação, podendo se observar parte do material disperso nas paredes da tampa de proteção (esquerda); tampa removida para melhor observação (direita).

Tabela 11 - Parâmetros máximos e mínimos selecionados para o experimento.

Parâmetros	Mínimo	Máximo
velocidade (rpm)	1500	3000
tempo (s)	20	180
deposição (s)	30	60

Com o delineamento experimental planejado com auxílio do Chemoface, foram definidos os parâmetros de *spin-coating* para a próxima etapa do experimento, mostrados na Tabela 12. O processo de reticulação com o cloreto de cálcio foi mantido para todas as amostras (60 segundos de deposição e 3000 rpm). As amostras foram deixadas para secar por 24 h. Os valores médios de rugosidade, foram então obtidos por meio da aquisição de imagens de topografia e fase (viscoelasticidade) de cada amostra por MFA e podem ser observados também na Tabela 12.

Tabela 12 - Configurações do *spin-coater* e valores médios e de seus respectivos desvios padrão obtidos após as aquisições de dados das amostras realizadas com o delineamento experimental.

n° da amostra	velocidade (rpm)	Tempo (s)	Deposição (s)	Ra (nm)	Rz (nm)	Rzjis (nm)	Rq (nm)	Rp (nm)	Rv (nm)
1	1500	20	30	1,284 ± 0,528	29,046 ± 7,890	12,275 ± 3,852	1,743 ± 0,893	21,483 ± 6,610	7,563 ± 1,863
2	1500	20	60	1,141 ± 0,171	32,614 ± 7,734	14,420 ± 3,121	1,703 ± 0,257	25,205 ± 7,808	7,409 ± 1,316
3	1500	180	30	1,633 ± 0,221	53,769 ± 5,553	25,210 ± 3,149	2,727 ± 0,385	45,242 ± 5,013	8,527 ± 1,883
4	1500	180	60	1,561 ± 0,082	55,152 ± 30,550	23,575 ± 10,055	2,249 ± 0,160	47,320 ± 31,195	7,833 ± 1,479
5	3000	20	30	1,447 ± 0,210	42,480 ± 17,329	18,747 ± 7,412	2,186 ± 0,282	30,787 ± 11,985	11,693 ± 7,618
6	3000	20	60	1,370 ± 0,274	47,714 ± 17,697	20,998 ± 7,741	2,107 ± 0,448	39,231 ± 17,200	8,483 ± 2,201
7	3000	180	30	1,952 ± 0,529	51,265 ± 17,669	22,699 ± 7,212	2,743 ± 0,554	37,804 ± 15,384	13,461 ± 3,497
8	3000	180	60	2,935 ± 0,880	67,808 ± 5,624	30,693 ± 3,750	4,198 ± 1,095	51,528 ± 3,869	16,280 ± 2,594
9	2250	100	45	2,482 ± 1,242	64,214 ± 35,774	22,861 ± 8,063	3,453 ± 1,583	41,378 ± 25,349	22,836 ± 16,982
10	2250	100	45	2,178 ± 0,266	81,195 ± 32,582	33,464 ± 11,605	3,048 ± 0,430	58,027 ± 20,426	23,168 ± 18,091
11	2250	100	45	1,355 ± 0,148	41,275 ± 6,929	18,275 ± 2,768	2,057 ± 0,206	28,863 ± 5,547	12,413 ± 3,926

Com os resultados de rugosidade média obtidos, foi gerada no software Chemoface o quadro de efeitos (Figura 45) e, com isso, o gráfico de pareto (Figura 46), medindo e mostrando visualmente a significância dos parâmetros aplicados. A significância dos parâmetros está relacionada ao quanto a alteração do parâmetro em questão afeta os valores resultantes de Ra.

	Effect	Error	t	p	significant
velocidade(X1)	0.3638	0.1798	2.0238	0.0488	yes
tempo(X2)	0.6313	0.1798	3.5119	0.0010	yes
deposição(X3)	0.0901	0.1798	0.5012	0.6186	no
X1*X2	0.2847	0.1798	1.5838	0.1201	no
X1*X3	0.2315	0.1798	1.2878	0.2042	no
X2*X3	0.2416	0.1798	1.3440	0.1855	no
X1*X2*X3	0.2100	0.1798	1.1682	0.2487	no

Figura 45 - Quadro de efeitos gerado no software Chemoface.

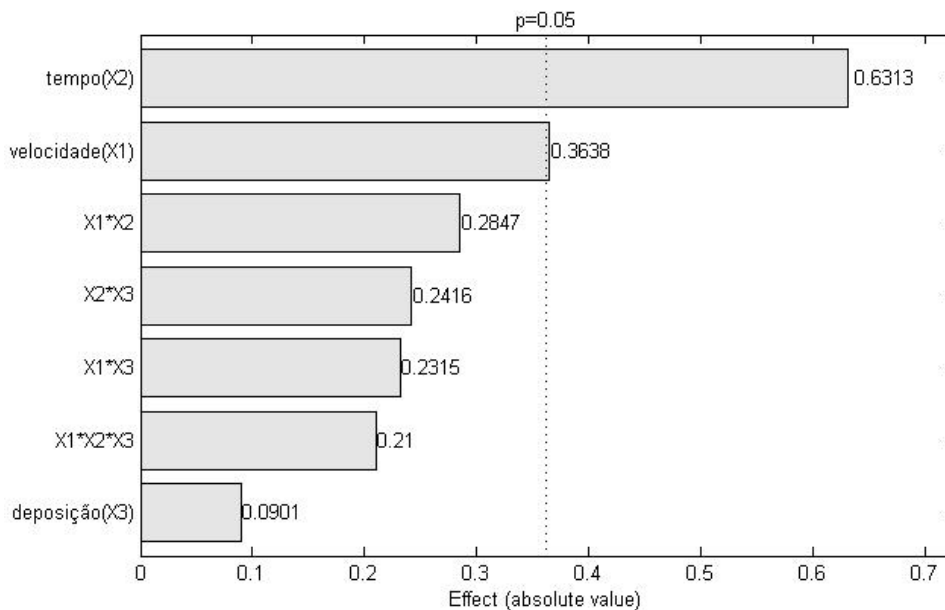


Figura 46 - Gráfico de Pareto, gerado no software Chemoface a partir do quadro de efeitos. A linha traçada por “p” mostra o delineamento da significância dos parâmetros apresentados.

Para uma avaliação intra-amstral dos dados das amostras de filmes formados com o delineamento experimental foram realizados agrupamentos com base nos parâmetros de *spin-coating* aplicados, facilitando a observação das possíveis variações resultantes dos demais parâmetros. Como consequência dos valores significativos encontrados para o delineamento no Chemoface, destacando o tempo e a velocidade como parâmetros mais significativos, mostrado na Figura 46, os resultados das amostras do delineamento experimental foram separados em dois grupos: velocidades iguais (1500 rpm e 3000 rpm), e tempos iguais (20 s e 180 s).

Para melhor visualização das alterações de rugosidade média com as mudanças de tempo, os resultados das amostras de mesma velocidade foram separados nos gráficos das Figuras 47 e 48, onde é possível perceber, para ambos os casos, um leve aumento nos valores médios de Ra para filmes formados com tempo de rotação de 180 s (amostras 3, 4, 7 e 8) em comparação com os de 20 s (amostras 1, 2, 5 e 6). Essa observação é compatível com o resultado de significância obtida, mostrados na Figura 46, onde o tempo de rotação foi tido como parâmetro mais significativo para a alteração da rugosidade média.

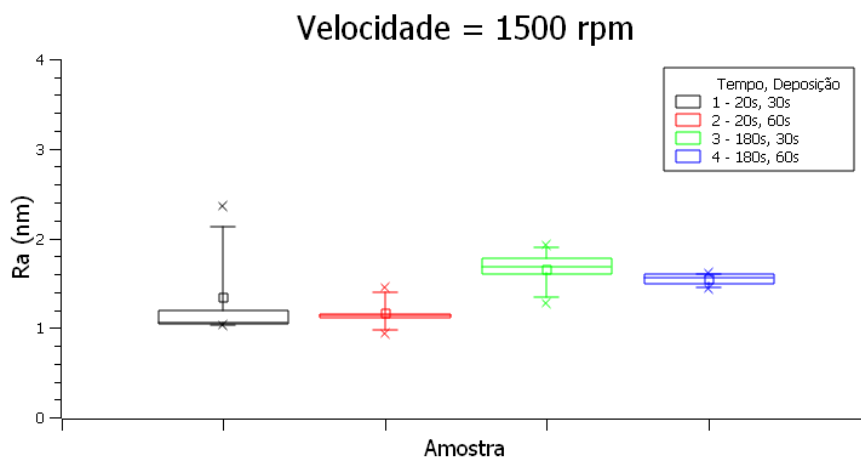


Figura 47 - Gráfico de caixas apresentando as variações das amostras 1 a 4, com velocidade utilizada de 1500 rpm para formação dos filmes de alginato, para comparação da alteração dos valores de tempo com base nas variações de rugosidade média (Ra) obtidas por MFA.

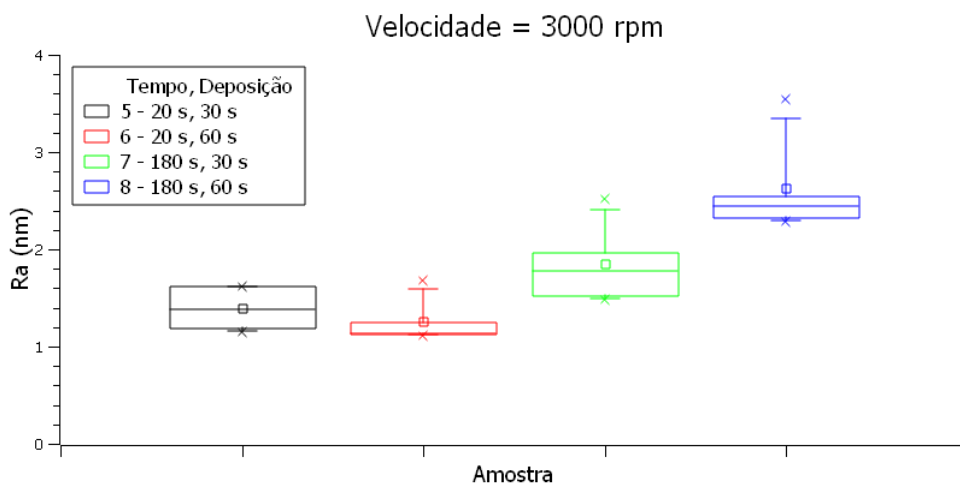


Figura 48 - Gráfico de caixas apresentando as variações das amostras 5 a 8, com velocidade utilizada de 3000 rpm para formação dos filmes de alginato, para comparação da alteração dos valores de tempo com base nas variações de rugosidade média (Ra) obtidas por MFA.

Para melhor visualização dos efeitos da velocidade nas rugosidades médias das amostras, foram criados os gráficos mostrados nas Figuras 49 e 50. Como o valor de “p” para a velocidade se encontrava muito perto do limite no gráfico de significância, era esperado que os efeitos da velocidade para essas amostras não se destacassem tanto.

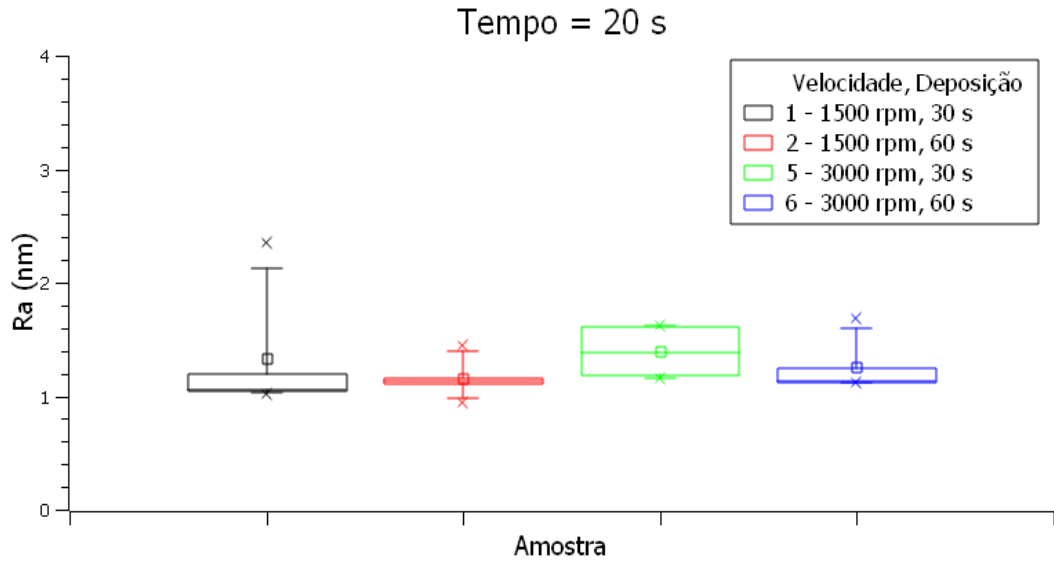


Figura 49 - Gráfico de caixas apresentando as variações da velocidade e da deposição entre amostras (1, 2, 5 e 6) com um mesmo tempo de rotação de 20 segundos com base nas variações de rugosidade média (Ra) obtidas por MFA.

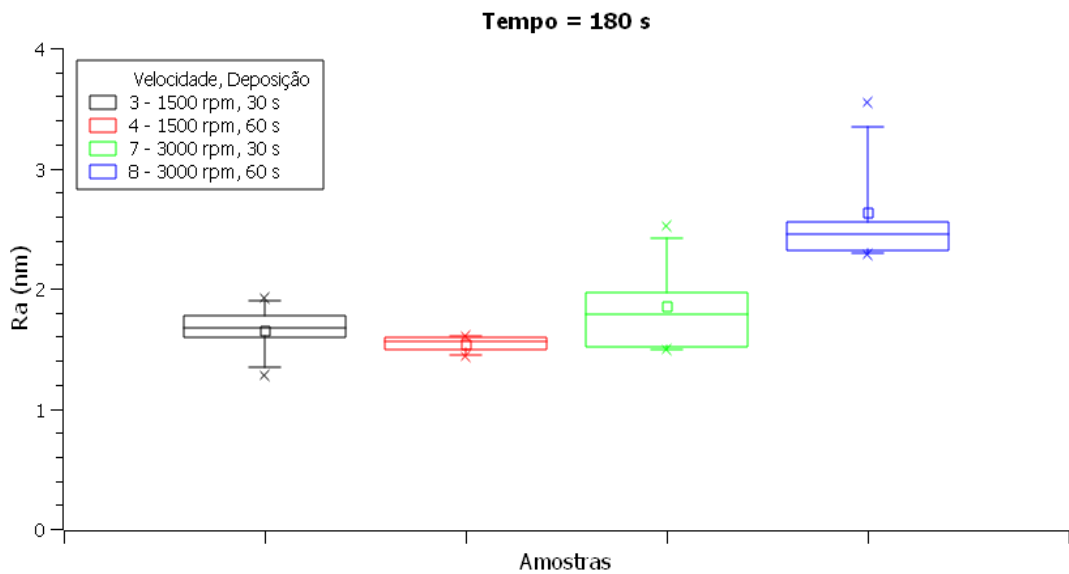


Figura 50 - Gráfico de caixas apresentando a variações da velocidade e da deposição entre amostras (3, 4, 7 e 8) com um mesmo tempo de rotação de 180 segundos com base nas variações de rugosidade média (Ra) obtidas por MFA.

Para uma melhor visualização da variabilidade intra-amostral, foi também elaborado um gráfico contendo somente os dados das amostras com os valores centrais de velocidade, tempo e deposição (2300 rpm, 100 s e 45 s respectivamente), podendo ser visualizado na Figura 51. Nela é possível perceber uma grande variação das rugosidades médias na amostra 9, que apresentou maiores índices de contaminação durante a aquisição das imagens do que os demais, justificando a discrepância em seus valores. Mesmo assim ainda pode-se perceber uma variação entre as amostras feitas com os mesmos parâmetros de *spin-coating*, o que pode ser explicado pelas variáveis externas à máquina durante a aplicação, como a posição da micropipeta (altura e centralização) em relação à amostra e a força e continuidade de pressão exercidas na deposição que também influencia na formação de gotas durante a etapa de deposição.

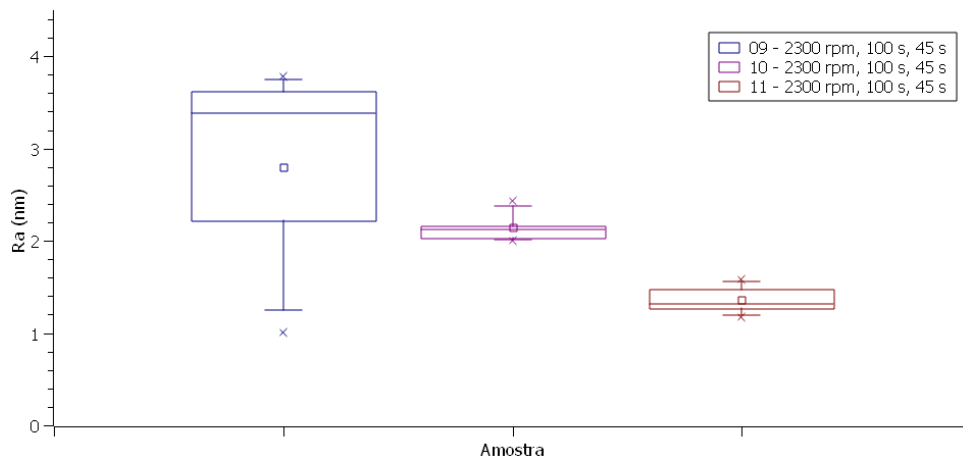


Figura 51 - Gráfico de caixas apresentando a variação entre as amostras 9, 10 e 11, de valores centrais, do delineamento experimental, obtidas com os mesmos parâmetros de *spin-coating*, para filmes de alginato 1% com base nas rugosidades médias (Ra) obtidas por MFA.

Nas Figuras 52a) e 52b) podem ser observadas as aquisições de dados de topografia e viscoelasticidade em imagens representativas de cada amostra de alginato de cálcio obtidas desse delineamento experimental.

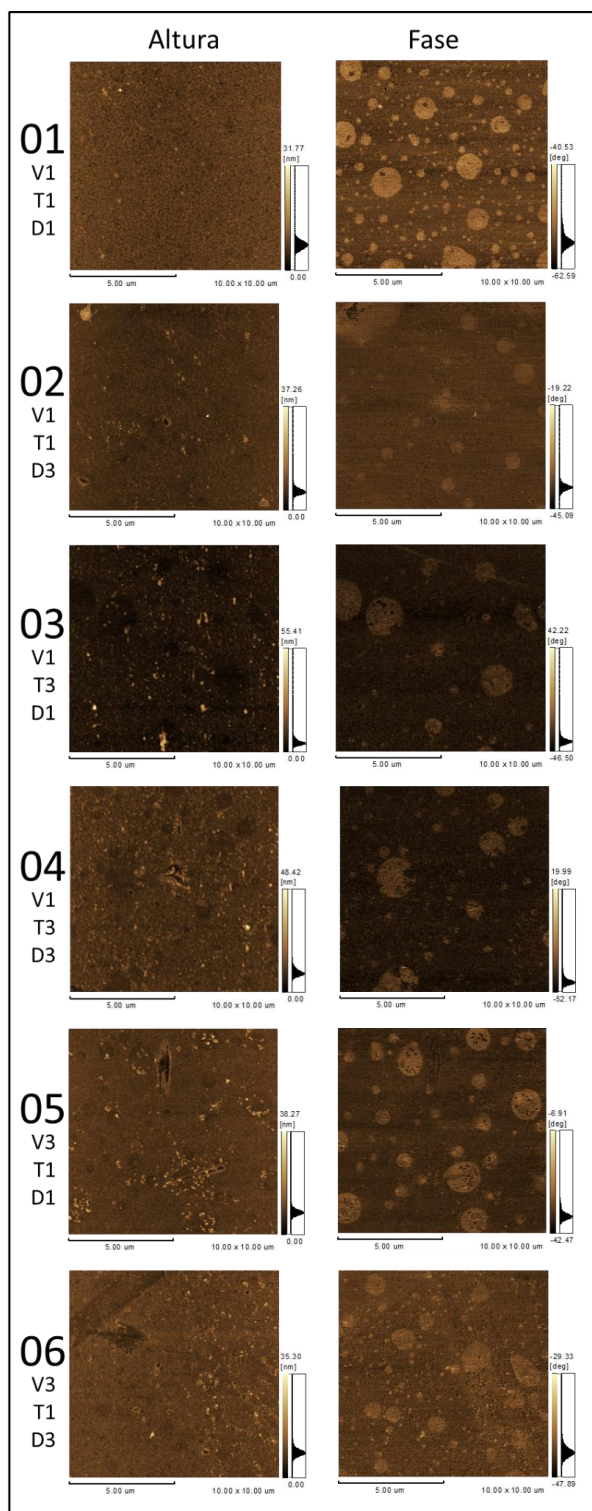


Figura 52(a) - Imagens representativas de aquisições por MFA das imagens topográficas (altura) e de viscoelasticidade (fase) das amostras de alginato de cálcio (1 a 6) realizadas com as configurações do delineamento experimental, sendo os valores de V referentes às velocidades V1 = 1500 rpm, V2 = 2300 rpm e V3 = 3000 rpm; os valores de T referentes ao tempo, com T1 = 20s, T2 = 100s e T3 = 180s e os valores D referentes ao tempo de deposição, com D1 = 30s, D2 = 45s e D3 = 60s.

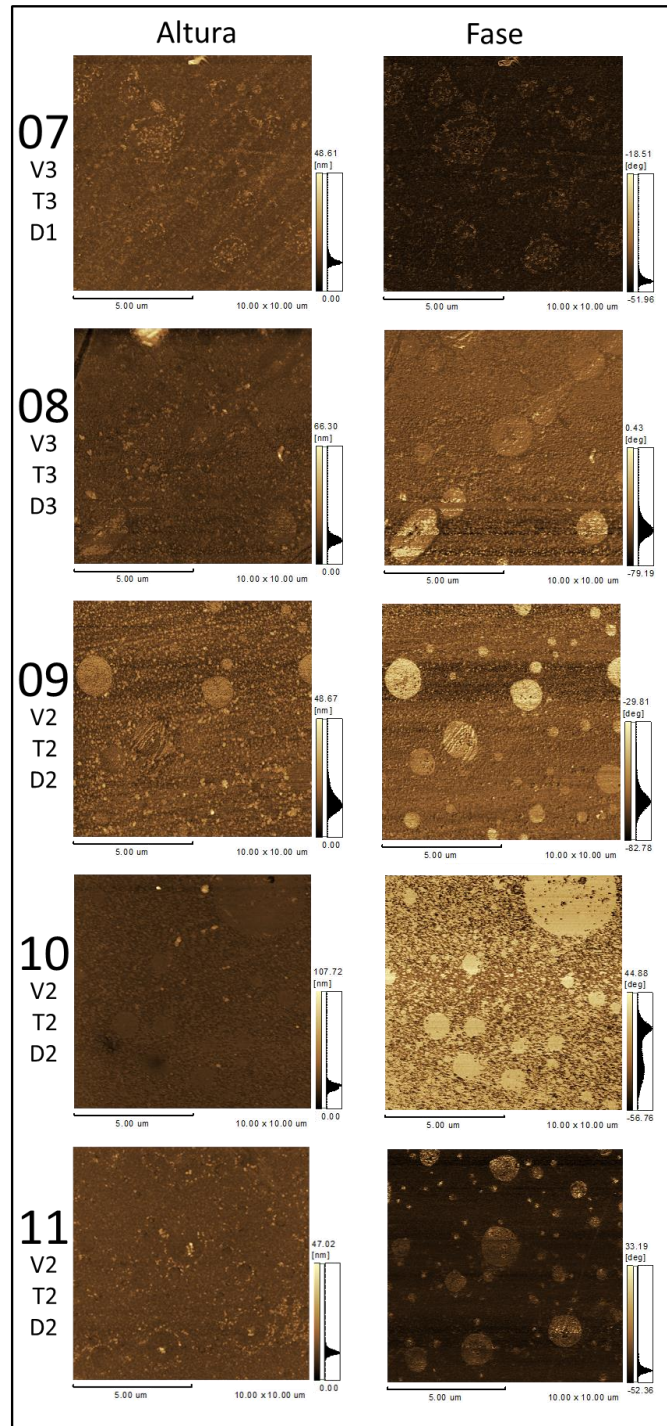


Figura 52(b) - Imagens representativas de aquisições por MFA das imagens topográficas (altura) e de viscoelasticidade (fase) das amostras de alginato de cálcio (7 a 11) obtidas com as configurações do delineamento experimental, sendo os valores de V referentes às velocidades V1 = 1500 rpm, V2 = 2300 rpm e V3 = 3000 rpm; os valores de T referentes ao tempo, com T1 = 20s, T2 = 100s e T3 = 180s e os valores D referentes ao tempo de deposição, com D1 = 30s, D2 = 45s e D3 = 60s.

4.3.3 Análises entre grupos distintos

Nessa seção 4.3.3 são realizadas avaliações inter-amostrais, para uma melhor visualização e discussão de resultados em um escopo macro, observando as variações observadas entre grupos levando em consideração as variações intra-amostrais avaliadas na seção anterior. As análises foram realizadas com agrupamentos macro por experimento, possibilitando uma observação mais geral dos resultados. Os valores mostrados nos diagramas de caixas para essas análises mostram as variações dos valores das médias das rugosidades médias das áreas de cada triplicata, em contraste com as análises intra-amostrais onde foram utilizados os valores brutos de Ra.

4.3.3.1 Superfície de vidro e filmes

Para uma melhor comparação visual da diferença de rugosidade média entre as amostras de lamínulas de vidro sem a formação de filmes e as amostras com formação de filmes de alginato, foi confeccionado o gráfico da Figura 53. Uma análise estatística realizada com auxílio do software PAST3 mostrou que, apesar dos filmes terem apresentado diferentes valores médios de rugosidade média, eles não são estatisticamente diferentes entre si, e nem do vidro após procedimento de limpeza, as quais se mantiveram estatisticamente semelhantes entre si, quando comparados com as amostras de vidro pré-limpeza, que foram estatisticamente diferentes de todas as demais amostras ($P < 0,05$).

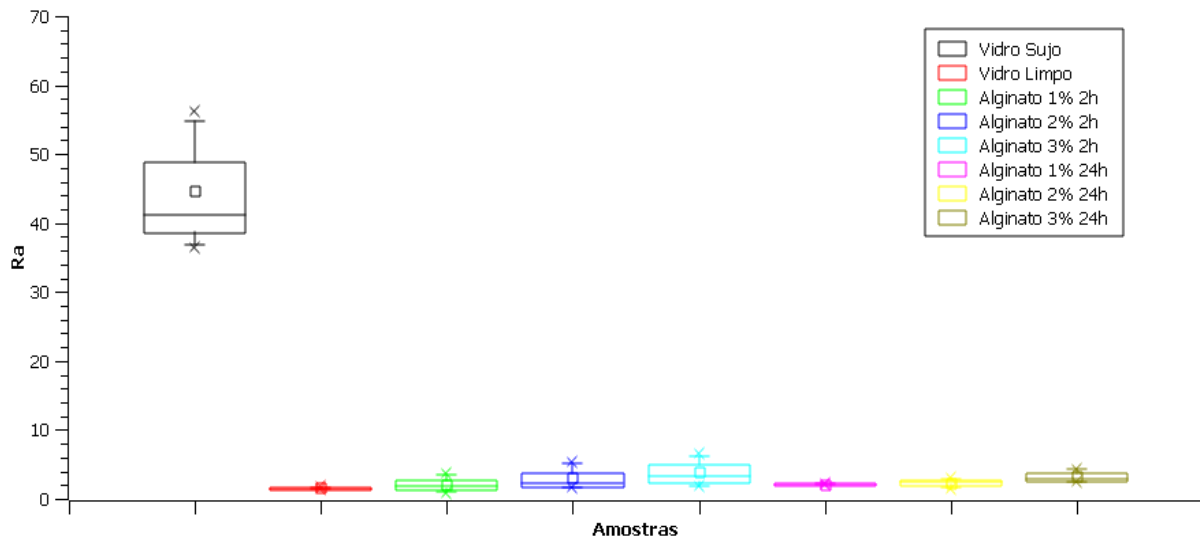


Figura 53 - Gráfico de caixas apresentando a comparação das rugosidades médias (Ra), em nanômetros, das médias entre as amostras (A, B e C) de vidro pré-limpeza, as amostras de vidro limpo e das amostras de filmes de alginato em diferentes concentrações e tempo de secagem. Pode-se perceber a discrepância das médias obtidas da lâmina de vidro antes da limpeza em relação a todos os demais.

Ao se comparar estatisticamente as amostras entre si, como mostrado na Figura 54, incluindo ainda os dados das lamínulas de vidro limpas, foi obtido que algumas amostras eram estatisticamente diferentes, além das de vidro limpo. Essa comparação é mostrada na Figura 55. Por outro lado, na Figura 56 é apresentada a comparação entre os filmes de alginato sem a presença do grupo de lamínulas de vidro após procedimento de limpeza para comparação. Nessa análise estatística, é possível perceber um maior número de amostras distintas nos filmes com 2 h de secagem e principalmente para concentrações mais altas quando comparadas a amostras com 24 h de secagem, mostrando mais uma vez uma grande variação dos valores de rugosidade média obtidos nessas amostras.

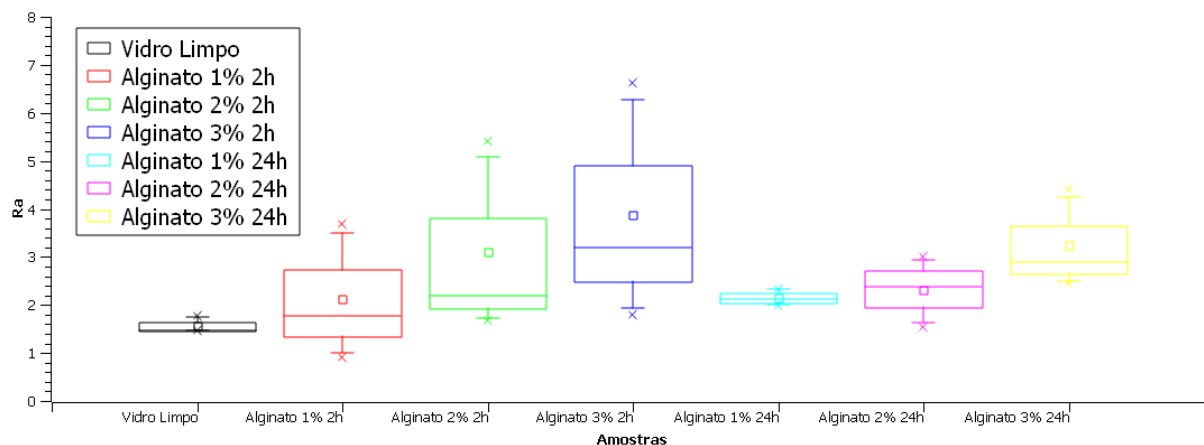


Figura 54 - Gráfico de caixas apresentando a comparação das rugosidades médias (Ra) das amostras de lamínulas de vidro limpas e das amostras de alginato em diferentes concentrações e tempo de secagem.



Figura 55 - Análise estatística realizada utilizando as comparações pareadas por análise de variância One-Way ANOVA ($P < 0,05$) aplicando o teste de Tukey. Os quadrados demarcados em vermelho representam as combinações estatisticamente distintas do método empregado.

Outra observação relevante nas comparações estatísticas pode ser verificada na Figura 56 é o fato de que algumas amostras de alginato com tempo de secagem de 2 h apresentaram diferença estatística entre amostras de um mesmo grupo. Essa ocorrência pode ser explicada pela alta presença de contaminações de ponteira durante a aquisição dos dados desses grupos, o que resulta em variações nas rugosidades adquiridas.

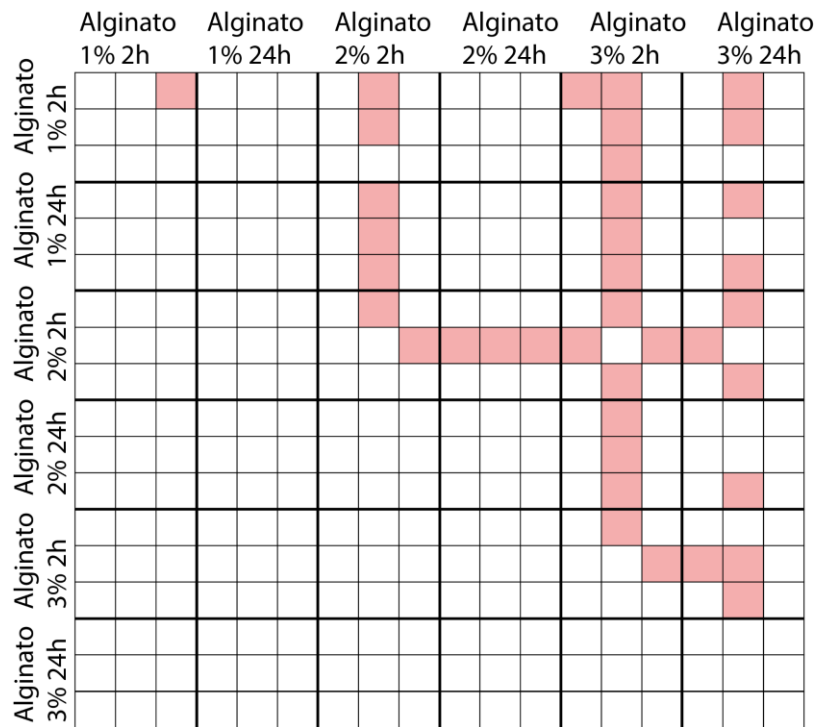


Figura 56 - Análise estatística entre os filmes de alginato, realizada utilizando as comparações pareadas por One-Way ANOVA ($P < 0,05$). Os quadrados demarcados em vermelho representam as combinações estatisticamente distintas do método empregado.

4.3.4.2 Delineamento experimental

Na análise dos dados do delineamento experimental, foram realizados, para uma melhor observação e comparação dos resultados das análises estatísticas, os diagramas de caixas gerais dos experimentos mostrando todos os parâmetros de rugosidade medidos sendo eles Ra, Rz, Rzjs, Rq, Rp e Rv, nas Figuras 58, 59 60, 61, 62 e 63, respectivamente. De maneira geral, os valores médios dos parâmetros de rugosidade apresentaram variações equivalentes em relação aos parâmetros de *spin-coating*, não apresentando destaque em relação aos demais.

Na análise estatística, três amostras apresentaram alguma diferença estatística em relação às demais sendo que duas delas, as amostras de filmes de alginato 8 e 9, apresentaram diferenças quando comparadas com um número expressivo de amostras, como pode ser observado na Figura 57, podendo significar uma certa contaminação de ponteira durante sua aquisição, como no caso da amostra 9, ou que a média dos valores obtidos realmente se distanciaram dos demais, no caso da amostra 8. Para o caso da amostra 11, ainda é observado que foi apresentada diferença estatística em comparação com a amostra 9, o que não era

esperado visto que ambas foram obtidas a partir de filmes de alginato formados com os mesmos parâmetros de *spin-coating*.

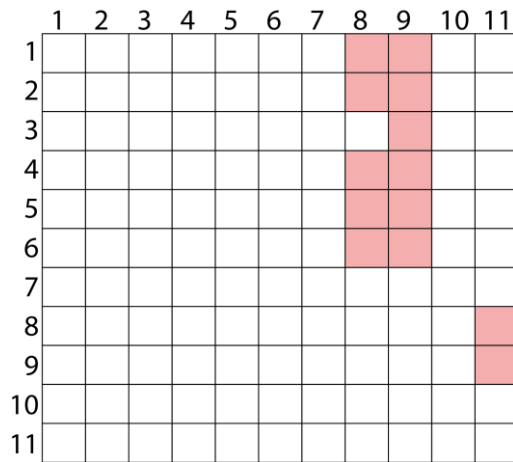


Figura 57 - Análise estatística entre os filmes de alginato, realizada utilizando as comparações pareadas por One-Way ANOVA ($P < 0,05$). Os quadrados demarcados em vermelho representam as combinações estatisticamente distintas do método empregado.

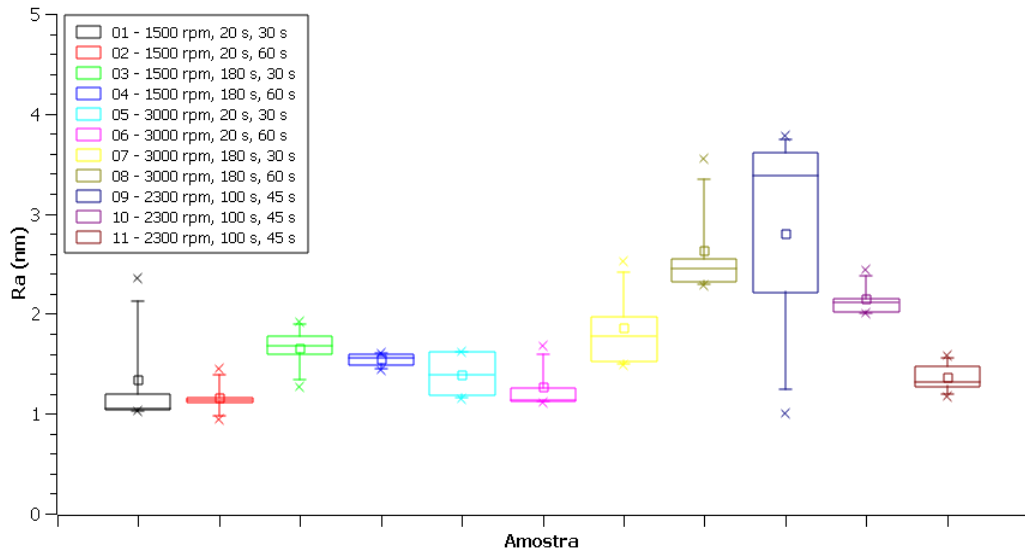


Figura 58 - Gráfico de caixas para visualização dos resultados de Ra do delineamento experimental mostrando as combinações realizadas com as velocidades, os valores de tempo e os valores de tempo de deposição.

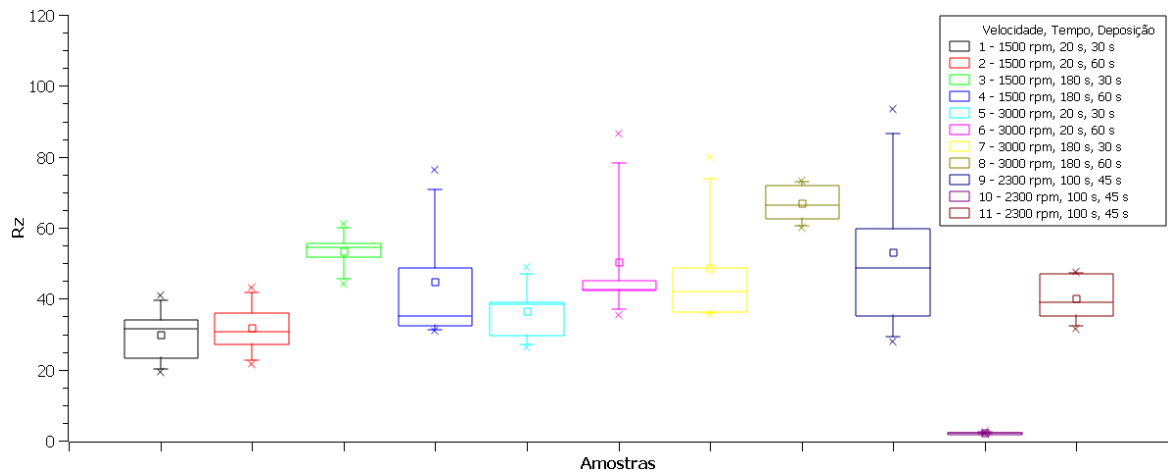


Figura 59 - Gráfico de caixas para visualização dos resultados de Rz do delineamento experimental mostrando as combinações realizadas com os valores de velocidade, tempo e de deposição respectivamente.

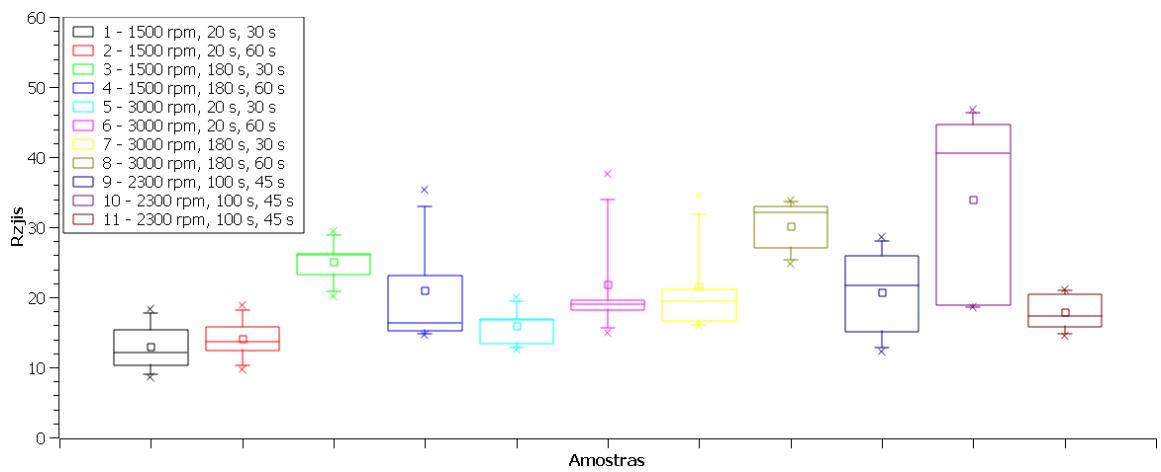


Figura 60 - Gráfico de caixas para visualização dos resultados de Rzjis do delineamento experimental mostrando as combinações realizadas com os valores de velocidade, tempo e de deposição respectivamente.

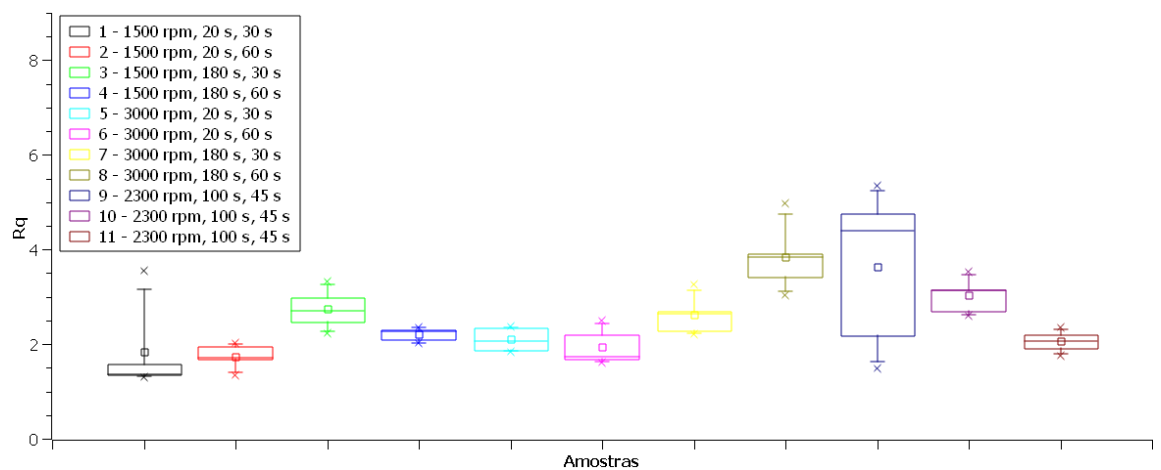


Figura 61 - Gráfico para visualização dos resultados de Rq do delineamento experimental mostrando as combinações realizadas com os valores de velocidade, tempo e de deposição respectivamente.

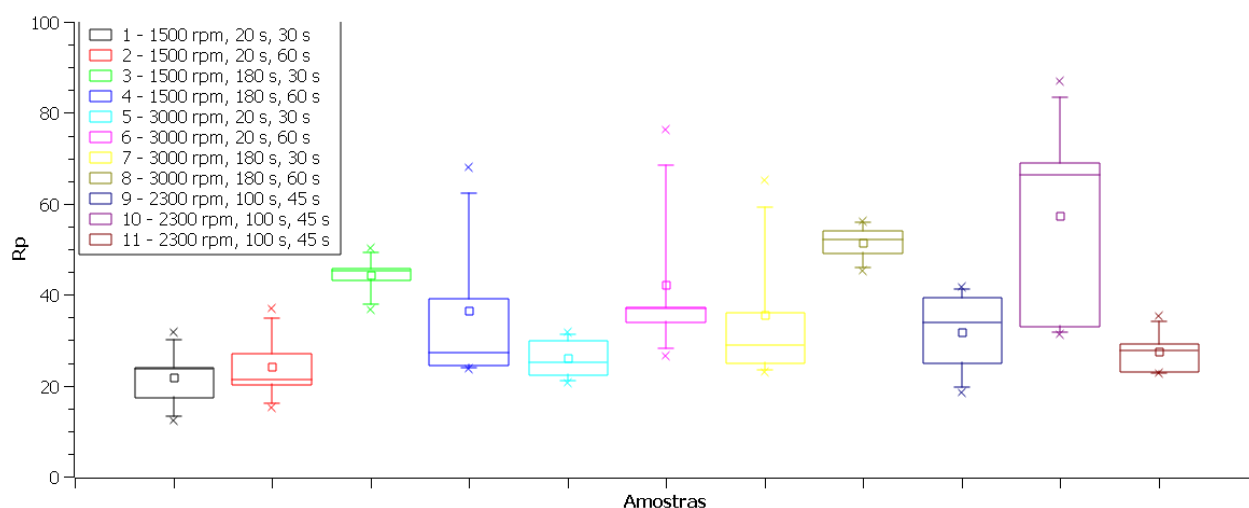


Figura 62 - Gráfico para visualização dos resultados de R_p do delineamento experimental mostrando as combinações realizadas com os valores de velocidade, tempo e de deposição respectivamente.

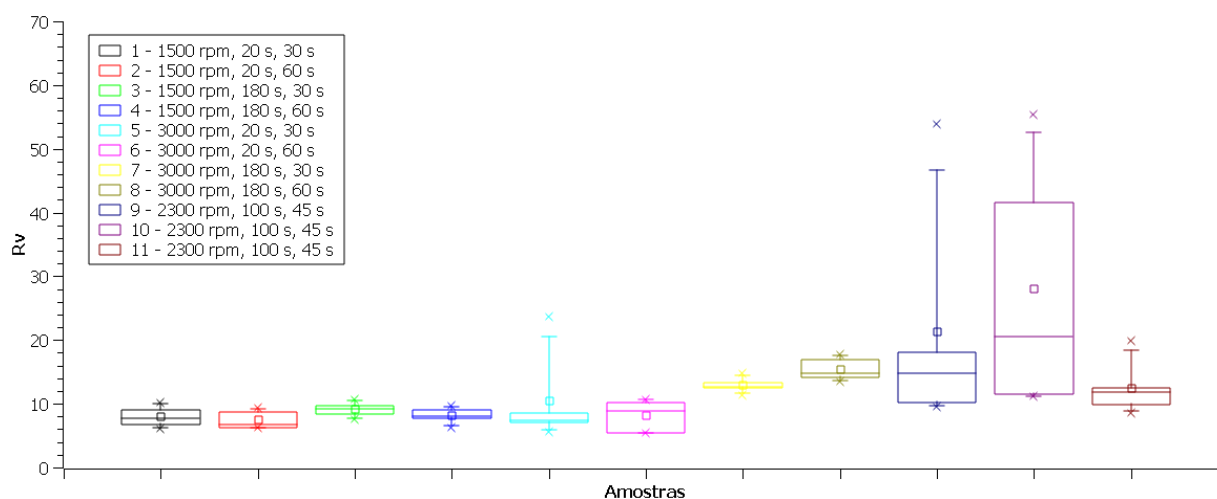


Figura 63 - Gráfico para visualização dos resultados de R_v do delineamento experimental mostrando as combinações realizadas com os valores de velocidade, tempo e de deposição respectivamente.

5. Discussão

Spin-coating é uma técnica de grande relevância nas áreas da nanotecnologia, nanobiotecnologia e nanomateriais devido à sua capacidade de depositar filmes finos com alta precisão e uniformidade em escala nanométrica (ZHU *et al.*, 2022). Isso é essencial para o desenvolvimento e a pesquisa de dispositivos nanoeletrônicos, sensores, células solares, biomateriais e muitas outras aplicações (ZULKEFLE *et al.*, 2016; SADEGH-CHERI, 2019; TEIXEIRA *et al.*, 2020). A precisão e a versatilidade do Spin-coater o tornam uma ferramenta

indispensável para a produção e a manipulação de materiais em escala nanométrica, impulsionando avanços significativos nessas áreas. (SADEGH-CHERI, 2019; ZHU *et al.*, 2022). Nesta seção são revistos e discutidos os conceitos e resultados apresentados tanto para a performance da máquina desenvolvida quanto para os filmes com ela produzidos. Em 5.1 são apresentadas discussões relacionadas a análises comparativas entre o protótipo da máquina desenvolvida na presente Dissertação e as desenvolvidas em outros estudos similares. Na seção 5.2 são discutidas análises dos efeitos dos parâmetros de *spin-coating* nos filmes resultantes comparando os achados do presente trabalho com os de outros disponíveis na literatura.

Inicialmente, foi planejado utilizar a agarose como o polímero principal para fins de testes de validação do protótipo de *spin-coater* desenvolvido devido à sua capacidade de formação de filmes (GHEBREMEDHIN *et al.*, 2021; HERNÁNDEZ *et al.*, 2022), como mostrado no início do fluxograma da Figura 32. Porém a realização do processo de *spin-coating* com agarose se tornou laboriosa e até inviável já que, por polimerizar à temperatura ambiente, a agarose formava o filme antes mesmo da finalização da rotação da máquina, não espalhando uniformemente sobre o substrato e deixando o processo incompleto. Foram então pesquisadas alternativas de polímeros para a aplicação e, por fim, foi optado por utilizar filmes de alginato de sódio reticulados com cloreto de cálcio devido à sua disponibilidade e fácil manuseio à temperatura ambiente (VAKILI *et al.*, 2020; TAN *et al.*, 2023).

Vale lembrar que, como os filmes de alginato de cálcio foram produzidos em uma máquina de *spin-coating* não-comercial, os resultados estão sujeitos a possíveis maiores flutuações derivadas de variações experimentais, como posição da micropipeta, força e continuidade de força aplicadas na deposição, entre outras possíveis ocorrências (SANFELICE *et al.*, 2022; GÓMEZ *et al.*, 2011). Outro fator relevante para a discussão é a presença de contaminantes durante a aquisição de dados por MFA. Como o microscópio de força atômica se trata de uma máquina extremamente precisa, e as medidas de rugosidade obtidas apresentam dimensões nanométricas, quaisquer mínimas influências tendem a impactar os resultados obtidos (GIESSIBL *et al.*, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2012; OERTEL *et al.*, 2023), o que resultou em grandes diferenças estatísticas, como as analisadas previamente nas Figuras 55, 56 e 57. Tais diferenças estatísticas podem ainda ser apresentadas lado a lado com os dados das comparações intra-amostrais. Neste caso, pode-se perceber que as amostras com nanorugosidades mais discrepantes apresentadas na Figura 39 da seção 4.3.1.2, onde são comparadas as amostras de alginato com 2 h de secagem, são justamente as que apresentaram diferença estatística entre amostras de um mesmo grupo conforme mostrado nas Figuras 55 e 56. A mesma ocorrência é observada para as amostras 8 e 9 do delineamento experimental que

apresentaram médias mais altas do que as demais, mostrado na Figura 58 e uma diferença estatística com grande parte das demais amostras.

Uma ocorrência notada durante a caracterização dos filmes foi a presença de formações circulares, visíveis nas imagens de topografia e viscoelasticidade. Tais formações aparecem como vales nas imagens de vidro limpo e se destacam de certa forma nas imagens com filmes. JOSHI *et al.* (2022) afirma a importância da obtenção simultânea das imagens de topografia e fase durante uma varredura de MFA, destacando ser fundamental para uma caracterização completa e precisa da amostra, ajudando a identificar artefatos, diferenciar materiais e propriedades, e melhorar a visibilidade de detalhes finos, além de auxiliar na identificação de artefatos contaminantes, como pode ser visualizado na Figura 41. Observando as imagens dos vidros pré-limpeza na Figura 33 em comparação com as de vidro limpo pode-se supor que uma possível explicação de tal fenômeno seria que os objetos contaminantes deixaram vestígios nas lamínulas após a limpeza, resultando em vales. Após a formação dos filmes, tais vales foram preenchidos, se destacando nas imagens, como mostrado na Figura 64. Outra possível explicação sobre a ocorrência destes objetos redondos é a formação de nanoporos nos filmes, observada nos trabalhos de SCHMID *et al.* (2008) e SIMPLICIANO *et al.*, 2013, onde são analisadas formações porosas nos filmes finos de alginato formados por *spin-coating*.

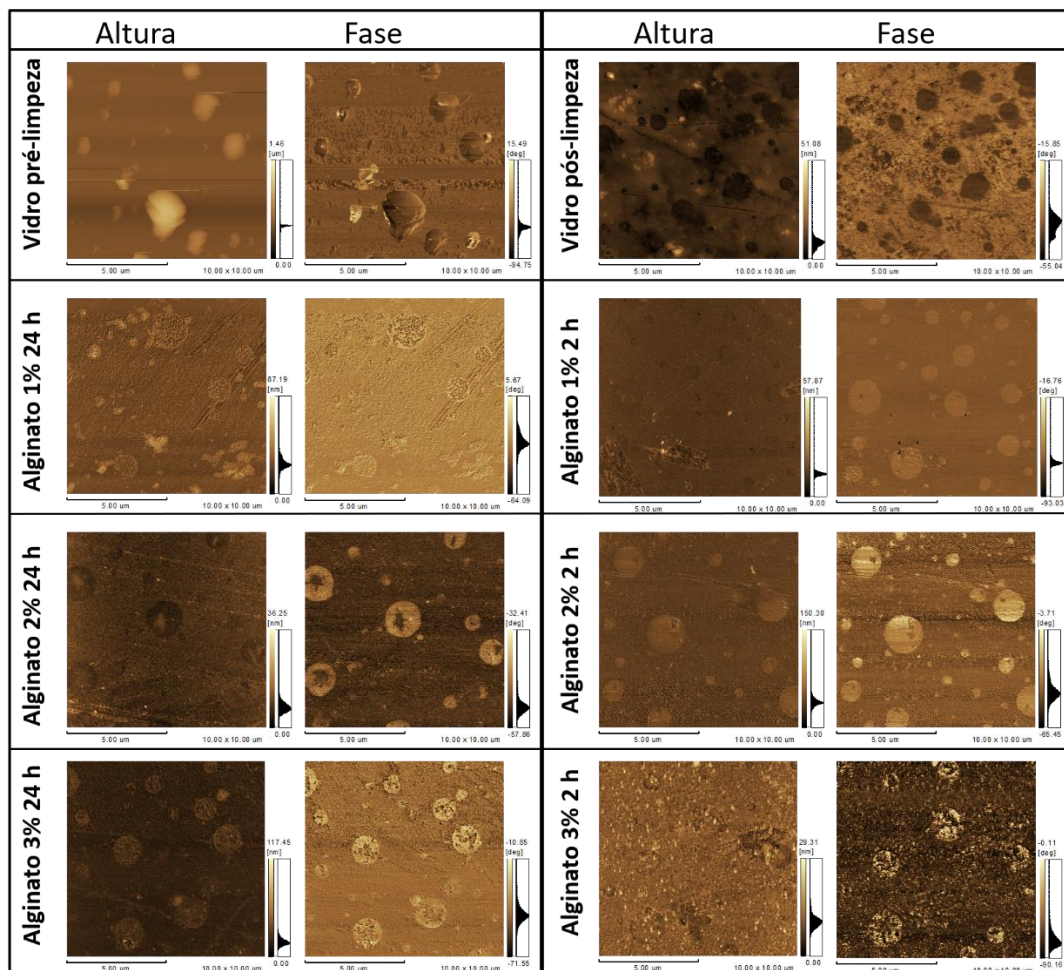


Figura 64 - Algumas imagens de topografia e viscoelasticidade, representativas de filmes com diferentes concentrações de alginato e das lâminas de vidro antes e depois da limpeza, adquiridas por MFA, apresentando as formações arredondadas nas imagens de altura, nas imagens de fase ou em ambas.

5.1 Desenvolvimento de *spin-coater* de custo baixo

O custo total do protótipo foi em torno de 500 reais, tornando-o consideravelmente acessível em comparação com os preços dos modelos comerciais mais baratos. Quanto à construção e análise das funções do protótipo da máquina desenvolvida, foram encontrados na literatura outros artigos descrevendo o desenvolvimento caseiro (do inglês *home-made* ou *lab-made* ou *do-it-yourself*) de máquinas de *spin-coating*. Para efeito de comparação, foram então selecionados alguns artigos e realizada uma seleção de parâmetros para comparação das máquinas desenvolvidas em cada um, em recorte do estado da arte desde 2006 até 2023. Os parâmetros são separados na Tabela 13, onde é apresentada uma relação entre os parâmetros, os controles, as velocidades, o tipo de suporte de substrato, o filme testado e as características testadas dos filmes. Na atual seção também são apresentadas discussões mais aprofundadas sobre os dados da tabela.

Tabela 13 - Comparações de protótipos de *spin-coaters* não-comerciais e de baixo custo desenvolvidos encontrados na literatura.

Opções	velocidade	velocidade	velocidade, tempo	velocidade	velocidade, tempo	velocidade, tempo	velocidade, tempo, aceleração	velocidade, tempo, aceleração	
Controle	botão giratório, controle manual	botão giratório, controle manual	Arduíno - interface de seleção	Arduíno UNO - botão giratório, controle manual	Computador - Interface de seleção	Arduíno mega - Interface de seleção	Arduíno Nano - Interface de seleção	Arduíno UNO - controle manual	Arduíno NANO - interface de seleção
Feedback de velocidade	sim - <i>back-EMF</i>	não mencionado	sim - tacômetro digital	sim - sensor IR	sim - sensor IR	sim - medidas feitas com tacômetro comercial e	sim - sensor IR	sim - sensor IR	sim - sensor de efeito Hall
Velocidade (rpm)	0 - 10.000	até 3000	500 - 10.000	1000 - 9.000	0 - 5100	500 - 6500	não mencionado - (testado com 3000 rpm)	0 - 12.000	2000 - 8000
Filme testado	poli (o-metoxianilina)	ZnO	-	polímero polidimetilsiloxano	TiO ₂ (substrato de FTO)	polímero (3,4-etileno-dioxitiofeno) - poli (estireno)	TiO ₂ (substrato de FTO)	Platina	TiO ₂
Caracterização dos filmes	espessura	visual	-	espessura e análise visual	Absorbância, distribuição de grãos, rugosidade,	transmitância, análise de cor, rugosidade	espessura, transmitância, análise visual	transmitância	transmitância
Suporte do substrato	vácuo	fita dupla-face	fita dupla-face	encaixe e fita dupla-face	encaixe	encaixe	fita dupla-face	vácuo	vácuo
Referência	(BIANCHI <i>et al.</i> , 2006)	(FERDAUS <i>et al.</i> , 2014)	(LOZA <i>et al.</i> , 2014)	(SADEGH-CHERI, 2019)	(TEIXEIRA <i>et al.</i> , 2020)	(ZAFER <i>et al.</i> , 2021)	(BLASKIE VICZ <i>et al.</i> , 2021)	(HAMEED <i>et al.</i> , 2022)	(CHEPLUK I; <i>et al.</i> , 2023)

Como o controle da velocidade é uma das funcionalidades mais básicas de um equipamento de *spin-coating*, todos os protótipos desenvolvidos nos artigos analisados apresentavam alguma opção de controle de velocidade e muitos tinham opção programável de velocidade e tempo. Em comparação com as demais informações compiladas na Tabela 13, o protótipo da máquina desenvolvida tem uma maior variedade de opções na tela disponíveis para os comandos do usuário.

Dos artigos analisados, apenas HAMEED *et al.*, (2022) mencionou implementação de opção programável de aceleração da plataforma de rotação, além das opções de velocidade e tempo. Porém, diferentes estratégias de controle foram implementadas em outros trabalhos. BIANCHI *et al.* (2006), FERDAUS *et al.*, (2014), ALI (2020) e TEIXEIRA *et al.* (2020) implementaram o controle do tempo de forma mais manual. Quanto aos controladores utilizados, BIANCHI *et al.* (2006), FERDAUS *et al.*, (2014) e ALI (2020) implementaram um controle manual, onde a velocidade é determinada pelo ajuste em um botão giratório diretamente no qual é feita a regulação da voltagem fornecida ao motor. A vantagem desse tipo de funcionamento é que, sem uma contagem regressiva do tempo e com o controle manual da velocidade, é possível controlar o processo de deposição e a aceleração manualmente, ajustando a velocidade como desejado. Esse processo, apesar de sujeito a ainda mais variáveis externas e variações de funcionamento, expande as opções de personalização dos filmes e experimentos ainda mantendo a simplicidade do sistema. Por outro lado, LOZA *et al.* (2014), SADEGH-CHERI (2019), ZAFER *et al.* (2021), BLASKIEVICZ *et al.* (2021), HAMEED *et al.* (2022) e CHEPLUKI; *et al.* (2023) optaram por utilizar um controlador Arduino com uma tela LCD para visualização dos parâmetros de tempo e velocidade, como também foi escolhido na presente Dissertação, e TEIXEIRA *et al.* (2020) optou por utilizar um computador conectado ao sistema para controle. Com um controlador e uma tela, é possível ter um melhor controle sobre os parâmetros aplicados no *spin-coater*, tornando as condições experimentais mais confiáveis e fáceis de serem reproduzidas.

Para muitos tipos de sistema, um *feedback* da velocidade real do motor é essencial, já que muitos tipos de motores acabam perdendo velocidade com a adição de peso sobre o seu eixo. Outro fator que também pode ocorrer é que a energia fornecida ao sistema pode variar, mesmo que pouco, mas o suficiente para alterar a velocidade final de rotação do suporte do substrato. Dos artigos analisados, apenas ALI (2020) e FERDAUS *et al.* (2014) não mencionaram o uso de um sistema de *feedback* para medição ou controle de velocidade, enquanto a máquina de ZAFER *et al.* (2021) apesar de medir as velocidades atingidas para

comparação entre um tacômetro comercial e um desenvolvido, não tem sistema de auto-ajuste de velocidade por *feedback*. Por ser um sistema mais conhecido e de relativamente simples implementação, muitos utilizaram um sistema de *feedback* com sensores externos medindo a rotação do motor provendo o controlador com o número de passagens dentro de um período de tempo. Com esse *feedback*, é possível obter informações da velocidade real do motor e realizar ajustes caso necessário. Outra aplicação para esse *feedback* é a implementação de um auto ajuste, por sistema de controle, da velocidade do sistema, como implementado por CHEPLUKI et al. (2023) e no presente trabalho, onde é realizada uma comparação, dentro do controlador, entre a velocidade real e a pretendida e com isso são fornecidos os ajustes necessários para manter a velocidade mais próxima da pretendida, garantindo a estabilidade do sistema e a reprodutibilidade dos experimentos, principalmente para casos onde a energia do sistema pode eventualmente variar.

Quanto à velocidade implementada, apesar do *spin-coater* desenvolvido neste trabalho ter uma velocidade máxima de 3000 rpm, relativamente baixa em comparação com os demais, dependendo da aplicação e do filme utilizado essa velocidade é suficiente, pois está incluída na faixa de velocidades aplicadas em experimentos realizados em grande parte dos artigos pesquisados, como mostrado na Tabela 14, principalmente em FERDAUS et al. (2014), ALI (2020), ZAFER et al. (2021), BLASKIEVICZ *et al.*, 2021, HAMEED et al. (2022), ZULKEFLE et al. (2016), KOZUKA et al. (2000) e DEWI *et al.*, (2007), sendo considerada bem mais baixa apenas em comparação com os experimentos conduzidos por BIANCHI et al. (2006), LOZA et al. (2014), SADEGH-CHERI (2019) e CHEPLUKI; *et al.*, 2023 que utilizaram velocidades mais próximas de 10.000 rpm, enquanto TEIXEIRA et al. (2020), SHIVARAJ et al. (2013), HOSSEINI *et al.*, 2014 e KASHYOUT et al. (2010), aplicaram velocidades máximas entre 5000 e 6000 rpm. Vale ressaltar que no caso de ZULKEFLE et al. (2016), apesar de seu trabalho ter utilizado uma faixa de 1000 a 4000 rpm, foi em 3000 rpm com 75 segundos de rotação que foi obtida uma maior sensibilidade de pH para a membrana de TiO₂ desenvolvida.

Tabela 14 - Comparações das velocidades de *spin-coaters* aplicadas em diferentes trabalhos e no trabalho atual.

Velocidade alcançada	Velocidade utilizada	Referência
900 a 3.000 rpm	900 a 3.000 rpm	Trabalho atual
Até 3.000 rpm	1.500 a 3.000 rpm	FERDAUS et al. (2014)
350 a 10.000 rpm	1.000 a 2.000 rpm	ALI (2020)
500 a 6.500 rpm	1.000 a 3.000 rpm	ZAFER et al. (2021)
-	3.000 rpm	BLASKIEVICZ et al. (2021)
0 a 12.000 rpm	600 a 3.600 rpm	HAMEED et al. (2022)
- (comercial)	1.000 a 4.000 rpm	ZULKEFLE et al. (2016)
- (comercial)	3.400 rpm	KOZUKA et al. (2000)
- (comercial)	3.000 a 4.000 rpm	DEWI et al. (2007)
0 a 5.100 rpm	1.000 a 5.000 rpm	TEIXEIRA et al. (2020)
100 a 10.000 rpm (comercial)	3.000 a 5.000 rpm	SHIVARAJ et al. (2013)
- (comercial)	2.000 a 5.000 rpm	HOSSEINI <i>et al.</i> , (2014)
- (comercial)	100 a 6.000 rpm	KASHYOUT et 84 al. (2010)
0 a 10.000 rpm	0 a 9.300 rpm	BIANCHI et al. (2006)
500 a 10.000 rpm	500 a 10.000 rpm	LOZA et al. (2014)
1.000 a 9.000 rpm	1.000 a 9.000 rpm	SADEGH-CHERI (2019)
2.000 a 8.000 rpm	2.000 a 8.000 rpm	CHEPLUKI et al. (2023)

Quanto aos filmes testados, não foi encontrado artigo com o desenvolvimento de *spin-coater* que fizesse validação especificamente com filme de alginato. Com isso, os efeitos dos parâmetros de *spin-coating* aplicados em filmes e a avaliação de filmes de alginato produzidos por outros métodos são discutidos mais profundamente na seção 5.2.

Quanto ao suporte do substrato, foi percebido que, ao se tratar de uma máquina de *spin-coating* caseira, trabalhos como FERDAUS et al. (2014), LOZA et al. (2014), SADEGH-CHERI, (2019) e BLASKIEVICZ et al. (2021) utilizaram fita dupla-face para fixação do substrato no suporte ou diretamente no disco giratório do equipamento. Esse método, apesar de não apresentar muita confiabilidade na produção de filmes uniformes (ZAFER *et al.*, 2021), é uma forma fácil e acessível de se firmar o substrato na plataforma giratória garantindo a segurança da lâmina e lamínula. Suportes a vácuo tendem a ser mais confiáveis e evitam a ocorrência de defeitos de borda além de proporcionarem a utilização de substratos de diversos tamanhos e formatos, se limitando apenas pelo tamanho e força do encaixe da bomba a vácuo

(BIANCHI *et al.*, 2006; HAMEED *et al.*, 2022 ; CHEPLUKI *et al.*, 2023). Um defeito, porém, desse tipo de suporte é que, dependendo do substrato utilizado, ele pode se curvar devido à pressão à vácuo, gerando não-uniformidades no filme formado (ZAFER *et al.*, 2021). Por outro lado, suportes com encaixes, como o de ALI (2020), TEIXEIRA *et al.* (2020) e ZAFER *et al.* (2021) superaram esses obstáculos, porém acabam limitando os tamanhos e formatos de substratos a serem utilizados no equipamento. Foi com o objetivo de minimizar essa limitação que o suporte no atual trabalho foi desenvolvido por modelagem CAD seguida de impressão 3D para ser adaptável, possibilitando a utilização de três diferentes tipos e tamanhos comuns de substrato (lâmina e lamínulas de vidro) em um mesmo suporte.

5.2 Parâmetros de *spin coating* e formação de filmes biopoliméricos

Como não foram encontrados no estado da arte da literatura existentes análises de nanorrugosidade obtida a partir de imagens topográficas adquiridas por MFA para filmes especificamente de alginato de cálcio produzidos por *spin-coating* em condições semelhantes, serão discutidas comparações com os valores de rugosidade de filmes de alginato produzidos por outros métodos e comparações dos efeitos de *spin-coating* e dos materiais nas características finais dos filmes. A presente Dissertação foi realizada também focando em filmes nanoestruturados ou com aplicações em nanociência e nanobiotecnologia, visto que a fabricação facilitada de filmes finos é um diferencial vantajoso da técnica de *spin-coating* para a pesquisa de nanomateriais. Além disso, as medidas de rugosidade resultantes se encontravam em escala nanométrica, apresentando superfícies consideravelmente lisas que tem uma ampla gama de potenciais aplicações.

Além de *spin-coating*, uma técnica também muito utilizada na produção de filmes é o *drop-casting* ou apenas *casting*, onde o filme é gotejado sobre uma superfície e deixado para secar. LI *et al.*, (2015) produziu filmes de alginato 2%, reticulados com cloreto de cálcio 1,5% por este método, obtendo, valores de Ra de 8,77 nm a 20,4 nm e Rq variando de 10,55 nm a 26,2 nm para diferentes proporções de etanol nas soluções de reticulante. Levando em consideração que a técnica *drop-casting* tende a ter uma menor regularidade na produção dos filmes quando comparado com o *spin-coating* (SHARMA *et al.*, 2022), no atual trabalho confeccionou-se filmes de alginato 2% entre aproximadamente 1,541 nm e 5,409 nm e um Rq de aproximadamente 2,215 nm a 7,979 nm, considerando os tempos de secagem de 2 h e 24 h (PAVINATTO *et al.*, 2022). Em comparação, outros trabalhos com o método de *casting* obtiveram rugosidades superiores, como SABIRIN *et al.* (2023) que obteve Ra de 17,410 nm e

Rq de 23,997 nm para concentrações de 1% de alginato de sódio e 0,5% de cloreto de cálcio e como LI et al. (2016), que obteve Ra de 25,2 nm e Rq de 33,9 nm para filmes de alginato de sódio 2% e cloreto de cálcio 1,5%. Para comparação com o método de *spin-coating*, SCHMID et al. (2008) produziu filmes com alginato de sódio 2% e 500 µL de cloreto de cálcio 0.2 M (velocidade de rotação não mencionada) obtendo por MFA imagens topográficas de escala entre 0 e 9 nm.

Em outro trabalho com *spin-coating* em filmes de alginato, MAVER et al., (2019) realizou a deposição de filmes de alginato e carboximetilcelulose em camadas por *spin-coating*, com velocidade de 4000 rpm obtendo, em alguns filmes, rugosidades (Rq) menor do que a espessura do filme, muito provavelmente, segundo o autor, devido à característica de auto-organização e empacotamento das moléculas de polímeros estruturadas como blendas dentro dos filmes.

Para efeitos de comparação dos parâmetros do *spin-coater* nos filmes resultantes deste trabalho com outros estudos, TEIXEIRA et al., 2020 desenvolveu um *spin-coater*, e avaliou as características de filmes de dióxido de titânio (TiO₂) formados. Em sua análise por MFA, foi concluído que o aumento da velocidade (1000, 3000 e 5000 rpm) resultava na diminuição da rugosidade das amostras, tendo obtido rugosidades médias em três amostras: de 196,212 nm para 1000 rpm, 177,832 nm para 3000 rpm e 125,576 nm para 5000 rpm. Em seus resultados também foi observada uma relação entre a velocidade e a espessura do filme depositado, de modo que quanto mais rápida é a rotação, menos espesso o filme se torna. Estes resultados também foram observados em outros estudos, como ZULKEFLE et al., (2016) e KOZUKA et al., (2000) os quais relataram também que o aumento na velocidade de *spin-coating* tende a diminuir a rugosidade da superfície do filme. Outros trabalhos porém, obtiveram resultados distintos, como DEWI et al., (2007), que relatou um aumento na rugosidade da superfície de filmes de Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ com o aumento da velocidade utilizada para a aplicação do filme, tendo obtido valores de Rq de 7,85 nm para 3000 rpm, 15,21 nm para 3500 rpm e 23,65 nm para 4000 rpm. ZAFER et al., (2021) também desenvolveu um *spin-coater* caseiro, e obteve valores de Rq de aproximadamente 12 nm para 1000 rpm, 15 nm para 2000 rpm e 21 nm para 3000 rpm, mostrando que em seu sistema o aumento da velocidade aumentava a rugosidade do filme. Por outro lado, HOSSEINI et al., 2014, que utilizou *spin-coating* para a fabricação de seus filmes de TiO₂, cujas soluções foram produzidas por método sol-gel, obteve uma rugosidade média de 1,61 nm para o substrato de vidro, valor condizente com o encontrado no presente estudo, e valores entre 17,1 e 20,8 nm para diferentes substratos e rotações variando

entre 2000 e 5000 rpm, mostrando que não havia dependência óbvia entre a velocidade de rotação e a rugosidade obtida nos filmes. Estes achados, representados superficialmente na Tabela 15, foram condizentes com os encontrados no presente trabalho já que, tendo a velocidade obtido uma significância muito próxima do limite no gráfico de pareto, como mostrado nas Figuras 45 e 46, ela não apresenta uma relação óbvia com a rugosidade de superfície do filme resultante do processo de *spin-coating*.

Tabela 15 - Relações entre velocidade de rotação e rugosidade de superfície dos filmes.

Filme	Velocidade	Rugosidade	Referência
TiO ₂	aumento	diminuição	TEIXEIRA <i>et al.</i> , 2020
TiO ₂	aumento	diminuição	ZULKEFLE <i>et al.</i> , (2016)
sílica	aumento	diminuição	KOZUKA <i>et al.</i> , (2000)
Ba _{0,6} Sr _{0,4} TiO ₃	aumento	aumento	DEWI <i>et al.</i> , (2007)
Poli(3,4- etilenodioxítiofeno)- poli(estireno sulfonato)	aumento	aumento	ZAFER <i>et al.</i> , (2021)
TiO ₂	não encontrado	não encontrado	HOSSEINI <i>et al.</i> , (2014)
Alginato de cálcio	não encontrado	não encontrado	Trabalho atual

SHIVARAJ *et al.* (2013) atestou que o tempo de duração da rotação também influencia na rugosidade do filme formado, de modo que quanto maior esse tempo, maior a rugosidade medida, o que também foi observado no presente estudo, como mostrado nas Figuras 47 e 48, onde são separados os dados do delineamento experimental para velocidades iguais aplicadas, possibilitando ver um aumento de Ra com o uso de 180 segundos em comparação com os experimentos de 20 segundos. Por outro lado, ZULKEFLE *et al.* (2016) relatou uma relação oposta, onde o aumento de tempo de rotação resultou em uma diminuição da rugosidade de superfície, tendo obtido rugosidade de 4,976 nm para 45 segundos, 1,956 nm para 60 segundos, e 1,563 nm para 75 segundos de rotação todos em uma velocidade fixa de 3000 rpm para filmes de TiO₂. NA *et al.*, (2015) também relatou uma diminuição na rugosidade de superfície com o aumento do tempo de rotação do processo de *spin-coating*, como mostrado na Tabela 16, porém esse relato sendo significativo apenas até um determinado tempo, até o material tiver se dispersado e evaporado o suficiente.

Tabela 16 - Relações entre tempo de rotação e rugosidade de superfície dos filmes.

Filme	Tempo	Rugosidade	Referência
ZnO	aumento	aumento	SHIVARAJ et al. (2013)
TiO ₂	aumento	diminuição	ZULKEFLE et al. (2016)
poli(3-hexiltiofeno) (P3HT)	aumento	diminuição	NA et al. (2015)
Alginato de cálcio	aumento	aumento	Trabalho atual

SHIVARAJ et al. (2013) e KASHYOUT et al. (2010), fizeram comparações com filmes de ZnO formados por *spin-coating* chegando à conclusão de que a rugosidade de superfície dos filmes aumentava com a concentração da solução utilizada, o que também foi observado no presente estudo, como destacado anteriormente na Figura 54.

MOREIRA *et al.*, (2021), em sua revisão, adicionou que os fatores que mais tendem a influenciar na espessura e na rugosidade dos filmes são a força centrífuga e a taxa de evaporação, influenciados diretamente pelo tempo e velocidade de rotação do *spin-coater* e na relação entre espessura e rugosidade, de modo que a rugosidade tende a aumentar com a espessura. Determinadas características de materiais, como a quantidade de solvente, carga e viscosidade também são fatores que influenciam fortemente nas características dos filmes. Como afirma SANFELICE *et al.* (2022), como não há relatos de uma regra simples e aplicável para as relações entre viscosidade, velocidade de rotação e tempo, principalmente levando em consideração os parâmetros de funcionamento de cada máquina de *spin-coating* e variáveis externas de aplicação, essas relações tendem a ser estabelecidas experimentalmente para cada sistema.

6. Considerações finais e perspectivas futuras

Apesar de não terem sido encontradas relações claras entre os parâmetros de *spin-coating* e as rugosidades de superfície dos filmes produzidos, a máquina desenvolvida teve um funcionamento satisfatório, sendo capaz de produzir filmes de alginato lisos de maneira prática e rápida. Para futuras implementações em nanociência e nanobiotecnologia, testes e validações de outras opções e combinações dos modos disponíveis no protótipo de *spin-coater* desenvolvido poderão ser realizados futuramente. Além disso, outras técnicas, como a de deposição em camadas, poderiam ser aplicadas para verificação de organizações

supramoleculares pela deposição em camadas, assim como a fabricação de filmes de outros materiais, incluindo nanopartículas e nanofibras também poderiam ser implementadas com diferentes aplicações e propósitos, e testadas futuramente com a máquina desenvolvida.

7. Conclusões

Com os resultados de filmes obtidos do delineamento experimental e a literatura revista, foi concluído que apenas o aumento de velocidade de rotação do processo de *spin-coating* não necessariamente terá implicações observáveis nas características finais de rugosidade de superfície para o tipo de filme testado (alginato), podendo depender mais de outros fatores, como o tempo de rotação e características do próprio material. Mais testes precisam ser realizados em estudos futuros para verificar essa possível correlação. Porém, a concentração da solução de alginato aplicada traz alterações e impactos mais aparentes na rugosidade em nanoescala final, visto que soluções mais concentradas tendem a aumentar a rugosidade da superfície dos filmes para diferentes materiais como resultado da distribuição do material sobre o substrato durante o processo de rotação.

Quanto ao protótipo da máquina desenvolvida, apesar de apresentar uma velocidade máxima relativamente baixa em comparação com as demais máquinas disponíveis, o *spin-coater* de custo baixo tem uma boa quantidade de opções programáveis de aplicação. Além disso, a possibilidade de encaixe de três tamanhos e formatos distintos de lâminas e lamínulas no suporte do substrato acaba tornando-o um instrumento versátil, além de acessível para o uso em laboratórios de pesquisa. Ademais, o *spin-coater* desenvolvido apresentou uma boa performance para a fabricação de filmes poliméricos, provando ser suficiente e acessível para a produção de filmes lisos de alginato, o que abre portas tanto para possíveis implementações de melhorias de componentes, a replicação de seu desenvolvimento para usos em outros laboratórios, quanto para a continuidade de sua implementação em futuros experimentos. A possibilidade de produção de filmes lisos de forma rápida e acessível possibilita também uma expansão de pesquisas de nanomateriais cada vez mais complexos e inteligentes, com aplicações mais precisas e mais opções de funcionalização.

8. Referências

- AGUILAR, Ramón Gómez; ORTIZ-LOPEZ, Jaime. Low cost instrumentation for *spin-coating* deposition of thin films in an undergraduate laboratory. **Latin-American Journal of Physics Education**, v. 5, n. 2, 2011.
- ALI, F H. Building a spin coater device for thin-film preparation. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 757, n. 1, p. 012050, 2020.
- ANTONY, Jiju; ST, Cahyono. **Design of Experiments for Engineers and Scientists SECOND EDITION**. Elsevier Ltd, 2022. ISBN: 978-0-08-099417-8.
- BARBOSA, Eduardo Fernandes. Prospecção e análises de superfícies para imobilização de biomoléculas.
- BIANCHI, R.F.; PANSSIERA, M.F.; LIMA, J.P.H.; *et al.* Spin coater based on brushless dc motor of hard disk drivers. **Progress in Organic Coatings**, v. 57, n. 1, p. 33–36, 2006.
- BLASKIEVICZ, Sirlon; SOARES, Leandro; MASCARO, Lucia. Um Spin Coater Artesanal Baseado Em Lixo Eletrônico: Uma Alternativa Versátil E de Baixo Custo. **Química Nova**, 2021.
- BLUM, Jeremy. **Exploring Arduino: Tools and Techniques for Engineering Wizardry**. John Wiley & Sons, 2013. ISBN: 9781119405320.
- BOURTOOM, T. Edible films and coatings: Characteristics and properties. **International Food Research Journal**, v. 15, n. 3, p. 237–248, 2008.
- BRAGA, Pier Carlo; RICCI, Davide. **Atomic Force Microscopy: Biomedical Methods and Applications**. Springer Science & Business Media, 2008. ISBN: 978-1-59259-647-8
- CAMERON, Neil. **Electronics Projects with the ESP8266 and ESP32: Building Web Pages, Applications, and WiFi Enabled Devices**. Apress Berkeley, CA. 2021. ISBN: 978-1-4842-6336-5
- CHAUDHARI, Mandakini N. Thin film Deposition Methods: A Critical Review. **International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology**, v. 9, p. 5215–5232, 2021.
- CHEPLUKI, Antonio; FRIZON, Tiago; CARVALHO, de. Desenvolvimento de Um Equipamento de Spin Coating Com Sistema de Fixação de Substrato a Vácuo Empregando Materiais Reutilizados. **Química Nova**, 2023.
- CHOU, Kan-Sen; HUANG, Kuo-Cheng; LEE, Hsien-Hsuen. Fabrication and sintering effect on the morphologies and conductivity of nano-Ag particle films by the spin coating method. **Nanotechnology**, v. 16, n. 6, p. 779–784, 2005.
- DEWI, Rosmalia Sari; IBRAHIM, Noor; TALIB, I.A. The effect of spin coating rate on the microstructure, grain size, surface roughness and thickness of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin film prepared by the sol-gel process. **Materials Science- Poland**, v. 25, p. 658–662, 2007.
- EMSLIE, Alfred G.; BONNER, Francis T.; PECK, Leslie G. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. **Journal of Applied Physics**, v. 29, n. 5, p. 858–862, 1958.

FALGUERA, Víctor; QUINTERO, Juan Pablo; JIMÉNEZ, Alberto; *et al.* Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 6, p. 292–303, 2011.

FERDAUS, Meftahul; RASHID, Muhammad Mahbubur; RAHMAN, Mohammed Aatur. Design and Fabrication of a Simple Cost Effective Spin Coater for Deposition of Thin Film. **Advances in Environmental Biology**, v. 8, n. 3, p. 729–733, 2014.

FREIRE, Francisco Nivaldo Aguiar. Fotoeletrodo híbrido formado por TiO₂/lignina depositados por spin coating com aplicação em células solares sensibilizadas por corante (CSSC). Disponível em: <<http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/71003>>.

FUJIE, T.; OKAMURA, Y.; TAKEOKA, S. Ubiquitous Transference of a FreeStanding Polysaccharide Nanosheet with the Development of a NanoAdhesive Plaster. **Advanced Materials**, v. 19, n. 21, p. 3549–3553, 2007.

GHEBREMEDHIN, Marta; SEIFFERT, Sebastian; VILGIS, Thomas A. Physics of agarose fluid gels: Rheological properties and microstructure. **Current Research in Food Science**, v. 4, p. 436–448, 2021.

GHERASIM, Oana; PUIU, Rebecca Alexandra; A, Cătălina Bîrcă; *et al.* An Updated Review on Silver Nanoparticles in Biomedicine. **Nanomaterials**, v. 10, n. 11, p. 2318, 2020.

GIESSIBL, Franz J. Advances in atomic force microscopy. **Reviews of Modern Physics**, v. 75, n. 3, p. 949–983, 2003.

HAMEED, Ammar S.; MADLOOL, Rajaa A.; RIDHA, Noor J.; *et al.* Fabrication of Spin Coater Device using Hematocrit Centrifuge with Vacuum Substrate Holder for Thin Film Deposition. **Materials Research**, v. 25, 2022.

HANAOR, D.A.H.; TRIANI, G.; SORRELL, C.C. Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 12, p. 3658–3664, 2011.

HERNÁNDEZ, Valentina; IBARRA, Davor; TRIANA, Johan F.; *et al.* Agar Biopolymer Films for Biodegradable Packaging: A Reference Dataset for Exploring the Limits of Mechanical Performance. **Materials**, v. 15, n. 11, p. 3954, 2022.

HONG, Seok-In; CHO, Youngjin; RHIM, Jong-Whan. Effect of Agar/AgNP Composite Film Packaging on Refrigerated Beef Loin Quality. **Membranes**, v. 11, n. 10, p. 750, 2021.

HOSSEINI, A.; IÇLI, K.Ç.; ÖZENBAŞ, M.; *et al.* Fabrication and Characterization of Spin-coated TiO₂ Films. **Energy Procedia**, v. 60, p. 191–198, 2014.

HUGHES, Austin; DRURY, Bill. **Electric Motors and Drives: Fundamentals, Types and Applications**. Newnes, 2019.

IVATURI, Aruna; VARGHESE, Oomman K. Introduction to ‘‘Shaping the future using thin films and nanotechnology’’. **Materials advances**, v. 4, n. 12, p. 2522–2523, 2023.

JOSHI, Jnanada; HOMBURG, Sarah Vanessa; EHRMANN, Andrea. Atomic Force Microscopy (AFM) on Biopolymers and Hydrogels for Biotechnological Applications - Possibilities and Limits. **Polymers**, v. 14, n. 6, p. 1267, 2022.

- KASHYOUT, Abdelhady; SOLIMAN, Hesham; HASSAN, H.; *et al.* Fabrication of ZnO and ZnO:Sb Nanoparticles for Gas Sensor Applications. **Journal of Nanomaterials**, v. 2010, p. 1–8, 2010.
- KHAN, Ibrahim; SAEED, Khalid; KHAN, Idrees. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908–931, 2019.
- KHAN, Yasmin; NASAR, Muhammad; NUMAN, Muhammad; *et al.* Biomimetic Synthesis of Silver Nanoparticles for Breast Cancer Therapeutics and Its Mechanism. **International Journal of Nanotechnology and Nanomedicine**, v. 3, 2018.
- KOZUKA, Hiromitsu; HIRANO, Masumi. Radiative Striations and Surface Roughness of Alkoxide-Derived Spin Coating Films. **Journal of Sol-gel Science and Technology - J SOL-GEL SCI TECHNOL**, v. 19, p. 501–504, 2000.
- LI, Jiwei; HE, Jinmei; HUANG, Yudong; *et al.* Improving surface and mechanical properties of alginate films by using ethanol as a co-solvent during external gelation. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 208–216, 2015.
- LI, Jiwei; WU, Yadong; HE, Jinmei; *et al.* A new insight to the effect of calcium concentration on gelation process and physical properties of alginate films. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 12, p. 5791–5801, 2016.
- LOZA, David; GUERRERO, Victor; DABIRIAN, Reza. Construction of low cost spin and dip coaters for thin film deposition using open source technology. **Momento - Revista de Fisica**, v. 49, p. 13–25, 2014.
- MAVER, Tina; MOHAN, Tamilselvan; GRADIŠNIK, Lidija; *et al.* Polysaccharide Thin Solid Films for Analgesic Drug Delivery and Growth of Human Skin Cells. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, 2019.
- MCCORMACK, A.S.; GODFREY, K.R. Rule-based autotuning based on frequency domain identification. **IEEE Transactions on Control Systems Technology**, v. 6, n. 1, p. 43–61, 1998.
- MOREIRA, Joana; VALE, A. Catarina; ALVES, Natália M. Spin-coated freestanding films for biomedical applications. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 9, n. 18, p. 3778–3799, 2021.
- NA, Jin Yeong; KANG, Boseok; SIN, Dong Hun; *et al.* Understanding Solidification of Polythiophene Thin Films during Spin-Coating: Effects of Spin-Coating Time and Processing Additives. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, 2015.
- NUNES, Cleiton A.; FREITAS, Matheus P.; PINHEIRO, Ana Carla M.; *et al.* Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 11, p. 2003–2010, 2012.
- OERTEL, Erik; MANSKE, Eberhard. Influence of the reference surface and AFM tip on the radius and roundness measurement of micro spheres. **Measurement Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 025010, 2023.
- OLIVEIRA, R.R.L. De; ALBUQUERQUE, D.A.C.; CRUZ, T.G.S.; *et al.* Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications. *In: Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale*: InTech, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/37583>>

PAVINATTO, Adriana; SOARES, Andrey Coatrini; TORRES, Bruno Bassi Millan. **Filmes Drop-Casting e Dip-Coating**. [s.l.: s.n.], 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.5151/9786555502527-09>>.

PAVLATH, Attila E.; ORTS, William. Edible Films and Coatings: Why, What, and How? *In: Edible Films and Coatings for Food Applications*. New York, NY: Springer New York, 2009, p. 1–23. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-92824-1_1>.

RAJAN, Thanka; SUBRAMANIAN, B.; AROCKIARAJAN, A. A comprehensive review on biocompatible thin films for biomedical application. **Ceramics International**, v. 48, n. 4, p. 4377–4400, 2022.

RIHAN, Hail; KAREEM, Fakhriya; EL-MAHROUK, Mohammed; *et al.* Artificial Seeds (Principle, Aspects and Applications). **Agronomy**, v. 7, n. 4, p. 71, 2017.

SADEGH-CHERI, Mohammad. Design, Fabrication, and Optical Characterization of a Low-Cost and Open-Source Spin Coater. **Journal of Chemical Education**, v. 96, n. 6, p. 1268–1272, 2019.

SAHU, Niranjana; PARIJA, B.; PANIGRAHI, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. **Indian Journal of Physics**, v. 83, n. 4, p. 493–502, 2009.

SANFELICE, Rafaela Cristina (org.); BALOGH, Débora Terezia. Filmes por Centrifugação (Spin-Coating), p. 327 -344. In: **Nanotecnologia Aplicada a Polímeros**. São Paulo: Blucher, 2022. ISBN: 9786555502527, DOI 10.5151/9786555502527-10.

SASWAT, Omkar; MAHESHWARI, Priyanka H. Development of biodegradable calcium alginate films for packaging applications. **Emergent Materials**, v. 6, n. 1, p. 197–209, 2022.

SCHMID, Thomas; BURKHARD, Johannes; YEO, Boon-Siang; ZHANG, Weihua; ZENOBI, Renato. Towards chemical analysis of nanostructures in biofilms I: imaging of biological nanostructures. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, vol. 391, no. 5, p. 1899–1905, 22 Apr. 2008. DOI 10.1007/s00216-008-2100-2. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2100-2>.

SHARMA, Rajul; ULLAS, A. V.; JI, Gopal; *et al.* Creation of leather black dye film on copper through spin coating and drop casting, and comparative investigation of their corrosion behavior in sodium chloride solutions. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 26, n. 12, p. 2883–2892, 2022.

SHIVARAJ, B.; MURTHY, H. N. Narasimha; KRISHNA, M.; *et al.* Investigation of Influence of Spin Coating Parameters on the Morphology of ZnO Thin Films by Taguchi Method. **International Journal of Thin Films Science and Technology**, v. 2, n. 2, p. 143–154, 2013.

SIMPLICIANO, Cheryl; CLARK, Larissa; ASI, Behrokh; CHU, Nathan; MERCADO, Maria; DIAZ, Steven; GOEDERT, Michel; MOBED-MIREMADI, Maryam. Cross-Linked alginate film pore size determination using atomic force microscopy and validation using diffusivity determinations. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, vol. 03, no. 04, p. 1–12, 1 Jan. 2013b. DOI 10.4236/jsemat.2013.34a1001.

TAN, Junyan; LUO, Yuning; GUO, Yuqiong; *et al.* Development of alginate-based hydrogels: Crosslinking strategies and biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 239, p. 124275, 2023.

TEIXEIRA, Edwalder; CAVALCANTI, Raphael; NUNES, Vanja; *et al.* Building and Testing a Spin Coater for the Deposition of Thin Films on DSSCs. **Materials Research**, 2020.

THINGIVERSE.COM. **Arduino Bumper by Chu**. Thingiverse. Disponível em: <<https://www.thingiverse.com/thing:26237>>. Acesso em: 11 May 2024.

TYONA, M.D. A comprehensive study of spin coating as a thin film deposition technique and spin coating equipment. **Advances in materials Research**, v. 2, n. 4, p. 181–193, 2013.

VAKILI, Nasim; ASEFNEJAD, Azadeh. Titanium coating: introducing an antibacterial and bioactive chitosan-alginate film on titanium by spin coating. **Biomedical Engineering / Biomedizinische Technik**, v. 0, n. 0, 2020.

VALERINI, Daniele. Antibacterial Surfaces, Thin Films, and Nanostructured Coatings. **Coatings**, v. 11, n. 5, p. 556, 2021.

VASILIEF, Ion; GADIOU, Roger; FRANKE, Knut. The SciDAVis Handbook. Disponível em: <<https://scidavis.sourceforge.net/manual/>>.

WANG, Liuping. Basics of PID Control. *In: PID Control System Design and Automatic Tuning using MATLAB/Simulink*. Wiley-IEEE Press, 2020, p. 1-30 SV. ISBN: 9781119469414.

WILCOX, Rand R. 3 - SUMMARIZING DATA. *In: WILCOX, Rand R. (Org.). Applying Contemporary Statistical Techniques*. Burlington: Academic Press, 2003, p. 55–91.

ZAFER, Gültekin; ALPER, Mursel; CENGIZ, Akay; *et al.* Design and Construction of Home-Made Spin Coater for OLED Production. **International Journal of Electronics and Device Physics**, v. 5, n. 1, 2021.

ZHU, Qiang; CHUA, Ming Hui; ONG, Pin Jin; *et al.* Recent advances in nanotechnology-based functional coatings for the built environment. **Materials Today Advances**, v. 15, p. 100270, 2022.

ZIEGLER, J. G.; NICHOLS, N. B. Optimum Settings for Automatic Controllers. **Journal of Fluids Engineering**, v. 64, n. 8, p. 759–765, 1942.

ZULKEFLE, Muhammad AlHadi; RAHMAN, Abdul; YUSOF, Khairul Aimi; *et al.* Spin Speed and Duration Dependence of TiO₂Thin Films pH Sensing Behavior. **Journal of Sensors**, v. 2016, p. 1–8, 2016.