



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS MECÂNICAS

João Vitor Alves

Construção de um *electrospinning* de baixo custo para produção de membranas de poli(álcool vinílico)

Joinville
2023

João Vitor Alves

Construção de um *electrospinning* de baixo custo para produção de membranas de poli(álcool vinílico)

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientador: Prof. Diego Alexandre Duarte, Dr.

Coorientadora: Profa. Derce de Oliveira Souza Recouvreux, Dra.

Joinville

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Alves, João Vitor

Construção de um electrospinning para produção de membranas de poli(álcool vinílico) e aplicações em células a combustível / João Vitor Alves ; orientador, Diego Alexandre Duarte, coorientadora, Derce de Oliveira Souza Recouvreux, 2023.

83 p.

2. Eletrofiação. 3. Nanofibras. 4. Célula a combustível. 5. Baixo-Custo. I. Duarte, Diego Alexandre. II. Recouvreux, Derce de Oliveira Souza. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. IV. Título.

João Vitor Alves

Construção de um *electrospinning* de baixo custo para produção de membranas de poli(álcool vinílico)

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Viviane Lilian Soethe Parucker, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Claudimir Antonio Carminatti, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Marcia Adriana Tomaz Duarte, Dra.
DBM Eletrotech

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Coordenação do Programa de
Pós-Graduação

Prof. Diego Alexandre Duarte, Dr.
Orientador

Profa. Derce de Oliveira Souza
Recouvreux, Dra.
Coorientadora

Joinville, 2023.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos ao Dr. Prof. Diego Alexandre Duarte e à Dra. Profa. Derce de Oliveira Souza Recouvreux por sua orientação e suporte fundamentais para a conclusão deste trabalho. Também quero agradecer minha esposa, Bruna Constantino, pelo apoio e inspiração ao longo do desenvolvimento desta pesquisa. Por fim, gostaria de expressar minha gratidão ao Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa e ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) pelas valiosas contribuições na análises por microscopia eletrônica de varredura.

RESUMO

Sistemas electrospinning modernos são uma revolução na produção de nanofibras, desenvolver um equipamento de baixo custo torna a tecnologia mais acessível e viável em aplicações cotidianas. Foram empregadas técnicas de projeto assistido por computador (CAD), impressão 3D e programação em Arduino para construir um dispositivo funcional. A solução polimérica base utilizada para a fabricação das amostras foi de 8% de álcool polivinílico (PVA) em solução aquosa. As amostras foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura e contou com o uso do software ImageJ para análise dos resultados. Por fim o material obtido demonstrou que as fibras produzidas eram compatíveis com a literatura e possuíam a capacidade de serem aplicadas em células a combustível. O custo de fabricação do sistema foi de aproximadamente 600 reais ficando dentro do objetivo previsto. Em suma, o sistema desenvolvido alcançou o objetivo de produzir amostras satisfatórias de forma acessível, e sugestões de melhoria foram identificadas para trabalhos futuros. Este estudo contribui para a democratização do electrospinning, fornecendo uma plataforma de baixo custo para a produção de nanofibras.

Palavras-chave: Eletrofiação. Nanofibras. Célula a combustível. Baixo-Custo.

ABSTRACT

Modern electrospinning systems are a revolution in the production of nanofibers, developing low-cost equipment makes the technology more accessible and viable in everyday applications. Computer-aided design (CAD), 3D printing and Arduino programming techniques were employed to build a functional device. The base polymeric solution used to manufacture the samples was based on 8% polyvinyl alcohol (PVA) in aqueous solution. The samples were analyzed via scanning electron microscopy and the ImageJ software was used to analyze the results. Finally, the material obtained demonstrated that the fibers produced were compatible with the literature and had the ability to be applied in fuel cells. The manufacturing cost of the system was approximately 600 reais, remaining within the expected objective. In short, the developed system achieved the objective of producing satisfactory samples in an accessible way, and suggestions for improvement were identified for future work. This study contributes to the democratization of electrospinning, providing a low-cost platform for the production of nanofibers.

Keywords: Electrospinning. Nanofibers. Fuel cell. Low cost..

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Publicações realizadas entre 1993 e 2020 na base <i>Scopus</i> considerando as palavras-chave “ <i>electrospinning</i> ” e “ <i>electrospun</i> ”.	11
Figura 2 – Elementos do sistema de <i>electrospinning</i>	14
Figura 3 – Cone de Taylor.	16
Figura 4 – Formação do cone de Taylor. (a) Videografia da forma crítica da gota observada para uma gota séssil. (b) Parte da imagem em (a), processada com Imagem Scion. (c) Forma de gota crítica observada para uma gota pendente. (d) A ponta de gota ampliada de (c), processada com Scion Image.	17
Figura 5 – Ilustração esquemática do trajeto dos jatos entre a ponta da seringa e o coletor.	18
Figura 6 – Aplicações de materiais produzidos por <i>electrospinning</i>	18
Figura 7 – Imagem SEM de uma membrana composta de Nafion/PVA. (a) Manta de nanofibras funcionalizadas e reticuladas. (b) Manta de nanofibras após sua primeira impregnação na dispersão de Nafion®. (c) Corte transversal de uma membrana composta Nafion/PVA. (d) A imagem da superfície da membrana composta.	21
Figura 8 – Diagramas esquemáticos de várias configurações de eletrofiação com coletores rotativos. (A) Mandril, (B) coletor de tambor de arame, (C) tambor com arame ao seu redor e (D) disco giratório.	22
Figura 9 – Arranjos experimentais utilizados para deposição de fibras por <i>electrospinning</i> utilizando coletores estáticos com (A) eletrodos paralelos, (B) matriz de eletrodos, (C) eletrodos em linha, (D) coletor de pontas metálicas, (E) rede e (F) campo magnético.	23
Figura 10 – Deposição de fibras por <i>electrospinning</i> com auxílio de diversas seringas.	24
Figura 11 – Ilustração esquemática da configuração de co-eletrofiação. A fieira foi fabricada a partir de dois capilares coaxiais, através de diferentes materiais que foram injetados simultaneamente para formar um jato coaxial contínuo.	25
Figura 12 – Produção de fibras por <i>electrospinning</i> sem agulha. Na parte inferior está o compartimento com a solução polimérica e a espiral de cobre. Na parte superior está o coletor cilíndrico de alumínio.	26
Figura 13 – Diagrama esquemático de um sistema de eletrofiação convencional, bem como os parâmetros do ambiente, os parâmetros da solução e os parâmetros de operação.	27

Figura 14 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para fibras obtidas com a solução polimérica produzida em diferentes concentrações (concentração aumenta da esquerda para direita).	28
Figura 15 – Influência da tensão elétrica no processo de eletrofição e no diâmetro da fibra.	29
Figura 16 – Influência da tensão elétrica, entre a seringa e o coletor, na morfologia e na distribuição do diâmetro de nanofibras de PVA produzidas com 7,4% de PVA diluído em água. As amostras foram produzidas com tensões de (a) 5, (b) 8, (c) 10 e (d) 13 kV.	30
Figura 17 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para nanofibras produzidas com PSF (polissulfona) e eletrofiadas com 20% de PSF (peso em massa) diluído em DMAc (dimetilacetamida) com 10 kV e nas distâncias de (a) 10 e (b) 15 cm.	31
Figura 18 – Projeto <i>open source</i> para uma bomba de seringa.	33
Figura 19 – Sistema para impressão 3D modelo GTMax 3D-A3.	34
Figura 20 – Impressão 3D das partes utilizadas na construção do sistema de controle de vazão da seringa.	34
Figura 21 – Variador de tensão modelo TDGC2-2KVA JNG.	35
Figura 22 – Transformador modelo Trafo Externo Neon Ena 17kV.	35
Figura 23 – Ponte de diodo utilizada para converter o sinal alternado do transformador para contínuo.	36
Figura 24 – Esquema elétrico final do conjunto elétrico.	36
Figura 25 – Coletor rotativo cilíndrico.	37
Figura 26 – Imagem segmentada em preto e branco da amostra produzida a 8 kV e aumento de 10.000 vezes para utilização no DiameterJ.	40
Figura 27 – Diagrama do algoritmo de análise de fibra. O ponto de entrada inicial é a caixa preta denominada “Imagem segmentada”. Caixas cinzas são saídas de DiameterJ.	41
Figura 28 – Fratura do suporte central (trilhos para movimentação do suporte da seringa).	42
Figura 29 – Fratura do suporte da seringa.	42
Figura 30 – Imagens do suporte do motor em CAD, produzidas com o projeto original e (esquerda) e o modificado (direita).	43
Figura 31 – Imagens do suporte da seringa em CAD, produzidas com o projeto original e (esquerda) e o modificado (direita).	43
Figura 32 – Imagens do suporte central em CAD, produzidas com o projeto original e (esquerda) e o modificado (direita).	44
Figura 33 – Imagem da torre em CAD (projeto modificado).	44
Figura 34 – Imagem da base em CAD (projeto modificado).	45

Figura 35 – Solução de PVA e água deionizada produzida com concentração de 8%, agitada a 30 rpm e temperatura de 80 °C.	47
Figura 36 – <i>Electrospinning</i> preparado para deposição das fibras de PVA.	47
Figura 37 – Imagem da ponta da seringa realizando a eletrofiação com tensão de 10kV.	52
Figura 38 – Membrana obtida com a tensão de 10 kV.	52
Figura 39 – Amostras produzidas com as tensões de 5, 8, 10, 12 e 15 kV dispostas, respectivamente, da direita para esquerda.	53
Figura 40 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de (a) 1.000 e (b) 10.000 vezes para a amostra depositada com 5 kV.	54
Figura 41 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de (a) 1.000 e (b) 10.000 vezes para a amostra depositada com 8 kV.	54
Figura 42 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de (a) 1.000 e (b) 10.000 vezes para a amostra depositada com 10 kV.	55
Figura 43 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de (a) 1.000 e (b) 10.000 vezes para a amostra depositada com 12 kV.	56
Figura 44 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de (a) 1.000 e (b) 10.000 vezes para a amostra depositada com 15 kV.	56
Figura 45 – Histograma da distribuição de diâmetro da fibra obtida com a tensão de 8 kV.	57
Figura 46 – Histograma da distribuição de diâmetro da fibra obtida com a tensão de 10 kV.	57
Figura 47 – Histograma da distribuição de diâmetro da fibra obtida com a tensão de 12 kV.	58
Figura 48 – Histograma da distribuição de diâmetro da fibra obtida com a tensão de 15 kV.	58
Figura 49 – Diâmetro médio das fibras em função da tensão elétrica aplicada entre a agulha da seringa e o papel alumínio do coletor cilíndrico.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aplicações de materiais obtidos por <i>electrospinning</i>	19
Tabela 2 – Custo para produção de fonte de alta tensão de Cocroft-Walton. . .	49
Tabela 3 – Custo para produção da bomba de seringa.	50
Tabela 4 – Custo para produção do coletor rotativo.	51
Tabela 5 – Custo total para construção do <i>electrospinning</i>	51

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	OBJETIVOS	11
1.1.1	Objetivo Geral	11
1.1.2	Objetivos Específicos	11
1.1.3	Organização do trabalho	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	SÍNTESE DA EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA ELETROFIAÇÃO	13
2.2	PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO	14
2.2.1	Modelo da carga de fluidos	14
2.2.2	Modelo do cone de Taylor	15
2.2.3	Modelo do jato em voo	16
2.3	POLÍMEROS PARA <i>ELECTROSPINNING</i> E SUAS APLICAÇÕES	17
2.3.1	Aplicação em células a combustível	20
2.4	MÉTODOS PARA PRODUÇÃO DE FIBRAS POR <i>ELECTROSPINNING</i>	21
2.4.1	Coletores	21
2.4.1.1	Coletores rotativos	21
2.4.1.2	Coletores Estáticos	22
2.4.2	Fieiras	22
2.5	VARIÁVEIS PARA DEPOSIÇÃO DE FIBRAS POR <i>ELECTROSPINNING</i>	23
2.5.1	Parâmetros do Ambiente	24
2.5.1.1	Umidade do ambiente	24
2.5.1.2	Temperatura do ambiente	24
2.5.2	Parâmetros da solução	25
2.5.2.1	Concentração	25
2.5.2.2	Condutividade	26
2.5.2.3	Viscosidade	26
2.5.2.4	Peso molecular	27
2.5.2.5	Volatilidade	27
2.5.3	Variáveis de operação do experimento	28
2.5.3.1	Tensão elétrica	28
2.5.3.2	Distância entre a ponta da agulha e o coletor	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	CONSTRUÇÃO DO EQUIPAMENTO	32
3.1.1	Critério de escolha do método ideal	32
3.1.2	Sistema de controle de vazão da solução polimérica	32
3.1.2.1	Impressão 3D	33
3.1.2.2	Seringa e agulha	34

3.1.3	Sistema para produção do campo elétrico	35
3.1.4	Sistema coletor das fibras (porta-amostra)	36
3.2	PRODUÇÃO DAS FIBRAS POR <i>ELECTROSPINNING</i>	37
3.2.1	Materiais utilizados na solução polimérica	37
3.2.2	Condições para produção das fibras	38
3.3	CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA	38
3.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
3.3.1.1	Análise das amostras via ImageJ e DiameterJ	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1	IDENTIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DE OTIMIZAÇÕES	42
4.1.1	Desenvolvimento das peças em CAD	42
4.1.2	Sistema para produção do campo elétrico	45
4.1.3	Bomba de Seringa	45
4.2	MONTAGEM DO SISTEMA E PRODUÇÃO DAS FIBRAS	46
4.3	CUSTOS DE PRODUÇÃO DO <i>ELECTROSPINNING</i>	48
4.3.1	Fonte de alta tensão	48
4.3.2	Bomba de seringa	48
4.3.3	Coletor rotativo	48
4.3.4	Custo total do equipamento	48
4.4	PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS	51
4.4.1	Amostra obtida com a tensão de 5 kV	53
4.4.2	Amostra obtida com a tensão de 8 kV	54
4.4.3	Amostra obtida com a tensão de 10 kV	55
4.4.4	Amostra obtida com a tensão de 12 kV	55
4.4.5	Amostra obtida com a tensão de 15 kV	56
4.4.6	Análise geral das amostras	56
4.4.7	Aplicação em células a combustível	59
5	CONCLUSÃO	61
	APÊNDICE A – CÓDIGO FONTE DA BOMBA DE SERINGA	62

1 INTRODUÇÃO

A nanofabricação é o nome dado para a manipulação de matéria em escala nanométrica. Através deste processo é possível desenvolver uma variedade de materiais e dispositivos superiores, em termos de desempenho, com eficiência e durabilidade, em relação aos produzidos por processos convencionais (DING *et al.*, 2019).

Acredita-se que os nanomateriais estejam na vanguarda dos materiais fundamentais porque fornecem recursos e aptidões adicionais, mantendo as características básicas dos materiais. Entre todos nanomateriais, materiais nanoestruturados unidimensionais (1D) ganharam a devida atenção nas últimas décadas devido às suas características fundamentais, formas únicas e aplicações potenciais em vários campos (KNY *et al.*, 2018).

Dentre os processos de nanofabricação, o *electrospinning*, também chamado de eletrofiação, se destaca como um método simples para produção de nanoestruturas em 1D com interior sólido ou poroso, comprimento contínuo, diâmetro ajustável, direção alinhada, composição diversa e controlável (LI; WANG, 2013).

A eletrofiação é um processo eletro-hidrodinâmico que resulta no movimento de um fluido por meio da aplicação de um campo elétrico. Este movimento de líquidos por força eletrostática foi observado pela primeira vez por William Gilbert, médico pessoal da rainha Elizabeth I da Inglaterra e presidente do *Royal College of Physicians* (KNY *et al.*, 2018). A tecnologia mais similar ao *electrospinning* foi patenteada pela primeira vez por Formhals em 1931. No entanto, o processo de eletrofiação tornou-se popular apenas após a década de 1990, quando vários grupos de pesquisa, especialmente os de Reneker (Universidade de Akron) e Wendorff, deram destaque ao processo, onde foi então estabelecido que vários polímeros orgânicos poderiam ser eletrofiados em nanofibras (DING *et al.*, 2019).

A Figura 1 apresenta a quantidade de publicações entre 1993 e 2020 na base *Scopus*. Para coleta das informações, foram utilizadas as palavras-chave “*electrospinning*” e “*electrospun*”. Os indicadores mostram que a partir dos anos 2000 houve um aumento significativo de publicações, atingindo mais de duas mil publicações por ano a partir de 2019. No total, foram encontradas 20.352 publicações até 06/04/2021.

Apesar do *electrospinning* ser considerado uma técnica simples para se fabricar nanoestruturas em 1D, as máquinas comerciais para produção da fibra são acessíveis somente para poucas instituições com capacidade de tal investimento. Sendo assim, é fundamental que exista uma alternativa que democratize o acesso às instituições menos assistidas, que conseqüentemente expandem o universo de aplicações do método. Na base *Scopus*, não foram encontrado trabalhos que apresentem uma alternativa de baixo custo para as máquinas comerciais, destacando a importância deste trabalho.

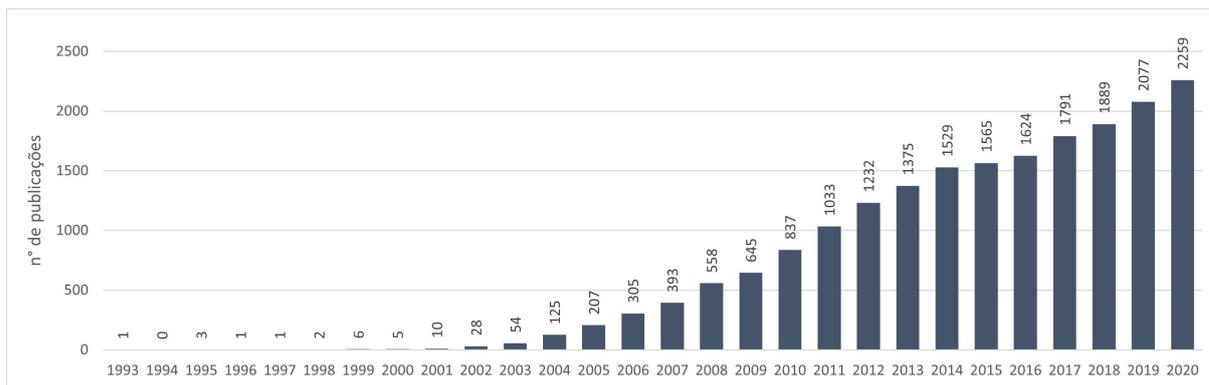


Figura 1 – Publicações realizadas entre 1993 e 2020 na base *Scopus* considerando as palavras-chave “*electrospinning*” e “*electrospun*”.

Fonte: Autor (2021).

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral e os objetivos específicos deste trabalho são descritos a seguir.

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é projetar e desenvolver um *electrospinning* de baixo custo para produção de nanofibras de PVA e sua possível aplicação em células a combustível.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desta dissertação de mestrado são descritos a seguir:

- Projetar um *electrospinning* em CAD;
- Construir partes do dispositivo em impressora 3D utilizando polímero ABS;
- Desenvolver um código em Arduino para controlar a vazão da solução utilizada na deposição das nanofibras;
- Montar o dispositivo com as partes impressas e compradas;
- Produzir nanofibras de PVA utilizando diferentes tensões de operação do sistema elétrico;
- Caracterizar as nanofibras por análise do diâmetro da fibra através de imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura.
- Levantar custos de produção do sistema.

1.1.3 Organização do trabalho

Esta dissertação de mestrado está separada nas seguintes seções: (i) Introdução, onde são apresentados os objetivos deste trabalho; (ii) Revisão Bibliográfica, onde é apresentado o estado da arte do tema de estudo; (iii) Materiais e Métodos, onde são apresentados os materiais e a metodologia utilizada na execução deste trabalho; (iv) Resultados e Discussões, onde são apresentados os resultados obtidos; (v) Conclusões, que descreve uma síntese dos resultados obtidos; e (vi) Referências Bibliográficas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O objetivo deste capítulo é apresentar a revisão dos conceitos envolvidos no tema de estudo, visando auxiliar o desenvolvimento da pesquisa proposta.

2.1 SÍNTESE DA EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA ELETROFIAÇÃO

O primeiro registro reivindicando a atração eletrostática de líquidos é do século XVI, relatado pelo médico, físico e filósofo William Gilbert, presidente do *Royal College of Physicians*. Ele afirmou que se um pedaço de âmbar devidamente carregado e uma gota de água fossem aproximados o suficiente, a última teria a forma de um cone e pequenas gotas seriam ejetadas da ponta deste cone (DING *et al.*, 2019). Devido à separação de carga induzida por fricção, o âmbar é eletrizado.

A fricção de um material com outro para produzir cargas separadas era amplamente conhecida na época, tendo sido já observada pela primeira vez pelo filósofo grego Tales de Mileto. O uso de âmbar (do grego *ēlektron*) deu origem à palavra *electricus* que, posteriormente, levou aos termos “elétrico” e “eletricidade” (KNY *et al.*, 2018). Em 1749, o físico francês Jean-Antoine Nollet observou outro fenômeno eletrohidrodinâmico, onde a água eletrificada gerava a formação de gotículas, sendo um processo que ficou conhecido como “*electrospraying*” (KNY *et al.*, 2018).

Em 1882, Lord Rayleigh calculou a quantidade máxima de carga que faz com que uma gota líquida de tamanho definido estoure superando a tensão superficial da gota. Ele também explicou que a estabilidade do jato de líquido ascendente aumentaria com o aumento da carga elétrica (DING *et al.*, 2019; RAYLEIGH, 1882). Desde então, começaram a surgir diversos experimentos sobre eletrofiação, onde um dos primeiros modelos foi patenteado pelo inventor John F. Cooley em 1900 (COOLEY, 1900; LI; WANG, 2013). O procedimento apresentado envolveu a utilização de eletrodos auxiliares para direcionar a deposição da fibra sobre um substrato em rotação contínua, similar a um tambor giratório utilizado nos processos convencionais de produção de fibra. Posteriormente, o físico americano John Zeleny publicou em 1914 um modelo matemático que permitia descrever o comportamento de líquidos sob ação de campos elétricos externos e o comportamento de gotículas de fluido no final de tubos capilares metálicos (ZELENY, 1914).

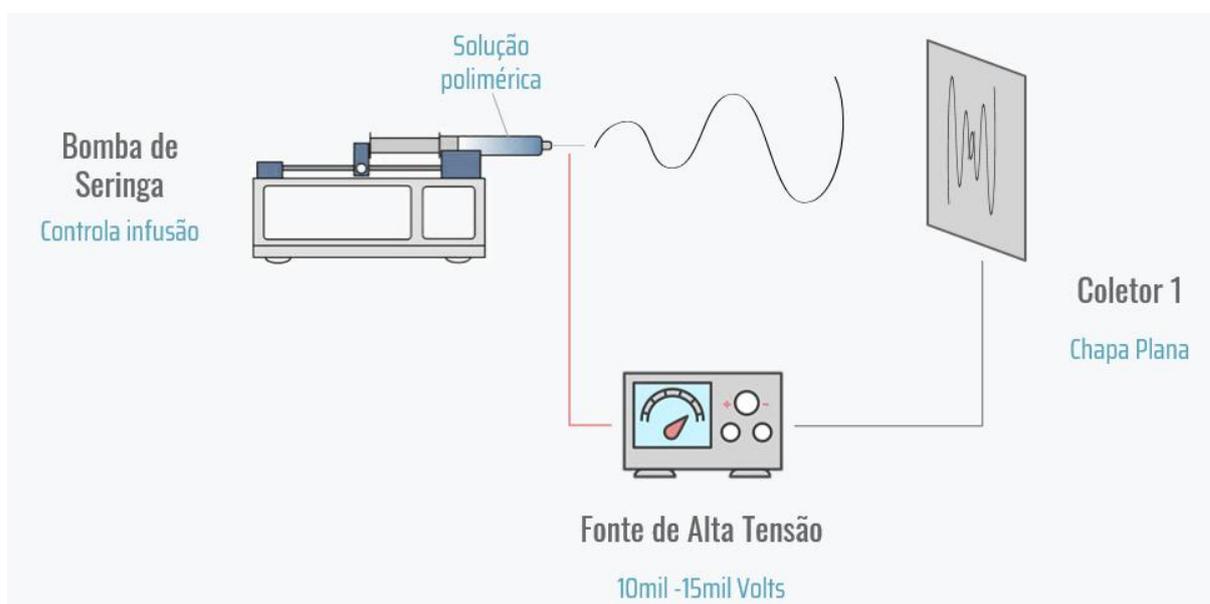
Entre 1931 e 1944, o cientista americano Anton Formhals depositou diversas patentes sobre eletrofiação, trazendo inúmeros avanços tecnológicos para este tema (TUCKER *et al.*, 2012). No mesmo período, os cientistas soviéticos Natalya D. Rosenblum e Igor’ Vasil’evich Petryanov–Sokolov também realizaram diversos avanços com a deposição de fibras por eletrofiação para produção de filtros, que ficaram conhecidos como filtros de Petryanov, sendo laureados o prêmio Stalin (TUCKER *et al.*, 2012). Entretanto, a técnica se tornou popular apenas a partir dos anos 1990, quando inúmer-

ros grupos de pesquisa, especialmente os grupos dos cientistas Darrell H. Reneker, da Universidade de Akron, e Joachim H. Wendorff, da Universidade de Marburgo, direcionaram seus trabalhos para produção de fibras por *electrospinning*. Na época foi observado que diversos polímeros, orgânicos e inorgânicos, poderiam ser eletrofiados com nanofibras (DING *et al.*, 2019).

2.2 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

Existem vários processos disponíveis para produção de nanofibras, que incluem síntese, separação de fases e montagem automática. No entanto, a eletrofiação é o processo mais simples, direto e barato para produção de fibras em escala nano ou micrométrica, em um curto período de tempo (de uma ou duas horas) com baixo investimento financeiro (ASMATULU, 2019). Conforme descrito na Figura 2, o *electrospinning* é formado por três partes: (i) sistema de controle de vazão da solução polimérica utilizada para produção das fibras, também chamado de fieira; (ii) fonte de alta tensão para produção do campo elétrico e (iii) sistema coletor para deposição das fibras.

Figura 2 – Elementos do sistema de *electrospinning*.



Fonte: Autor (2021).

Atualmente, a produção de fibras por *electrospinning* pode ser descrita por três modelos (LI; WANG, 2013): (i) carga de fluidos; (ii) gota de líquido sob alta tensão, também conhecido como modelo do cone de Taylor, e (iii) jato em voo, ou modelo de instabilidade.

2.2.1 Modelo da carga de fluidos

A solução polimérica é mantida por sua tensão superficial na extremidade de um tubo capilar (agulha da seringa), quando cargas são introduzidas no líquido por um campo elétrico. Os íons carregados se movem em resposta ao campo aplicado em direção à tela do coletor com polaridade oposta, transferindo, assim, as forças de tração para a solução de polímero (KHAN *et al.*, 2010).

Os elétrons livres, íons ou pares de íons são gerados como transportadores de carga no fluido e formam uma camada dupla no fluido devido à mobilidade dos íons. Na ausência de fluxo, a espessura da camada dupla é determinada pela mobilidade dos íons dentro do fluido. Na presença de fluxo, os íons podem ser descolados para longe do eletrodo por convecção e a camada dupla é continuamente reabastecida. O carregamento indutivo é geralmente adequado para fluidos com condutividade elétrica da ordem de 10^{-2} S/m (LI; WANG, 2013).

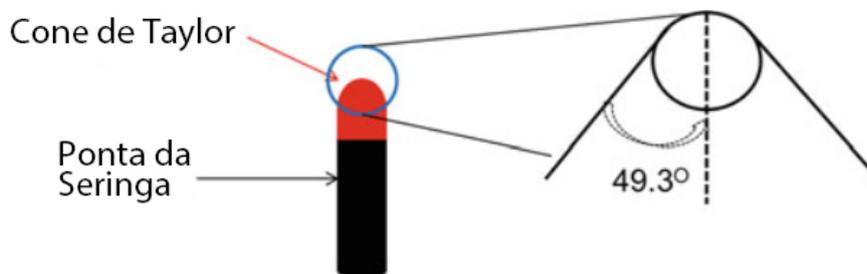
2.2.2 Modelo do cone de Taylor

Na ponta do tubo capilar, a gota pendente assume a forma de uma gota hemisférica, geralmente conhecida como cone de Taylor, na presença de um campo elétrico estático. Quando a intensidade do campo eletrostático supera a tensão superficial da solução de polímero, é formado um jato a partir do cone de Taylor, que se transporta linearmente por alguma distância, que é definido como comprimento do jato (KHAN *et al.*, 2010). Para descrever a deformação de líquido de pequeno volume sob ação do campo elétrico, Taylor estabeleceu dois critérios fundamentais (LI; WANG, 2013):

1. assim que um pequeno volume de líquido eletricamente condutor é exposto a um campo elétrico, uma forma estável pode ser adquirida devido ao equilíbrio das forças elétricas e da tensão superficial nos casos de líquidos newtonianos e viscoelásticos (se o potencial for não muito grande);
2. conforme a tensão é aumentada até o potencial crítico e além, ela irá destruir o equilíbrio, assim o corpo líquido adquire uma forma cônica, com meio ângulo de $49,3^\circ$ (ou um ângulo inteiro de $98,6^\circ$), sendo chamado de cone de Taylor, conforme mostra a Figura 3.

Ambos os critérios descrevem a formação do jato produzido no *electrospinning*, onde o cone de Taylor apresenta superfície equipotencial e é produzido em regime estacionário. A relação entre a tensão elétrica U_C aplicada pelo circuito elétrico, a distância H entre a ponta do emissor do jato (agulha) e o sistema coletor das fibras, as propriedades geométricas da agulha, como o seu comprimento L e o raio R , e a

Figura 3 – Cone de Taylor.



Fonte: Adaptado de (LI; WANG, 2013).

tensão superficial γ da solução é dada pela Equação 1 (LI; WANG, 2013):

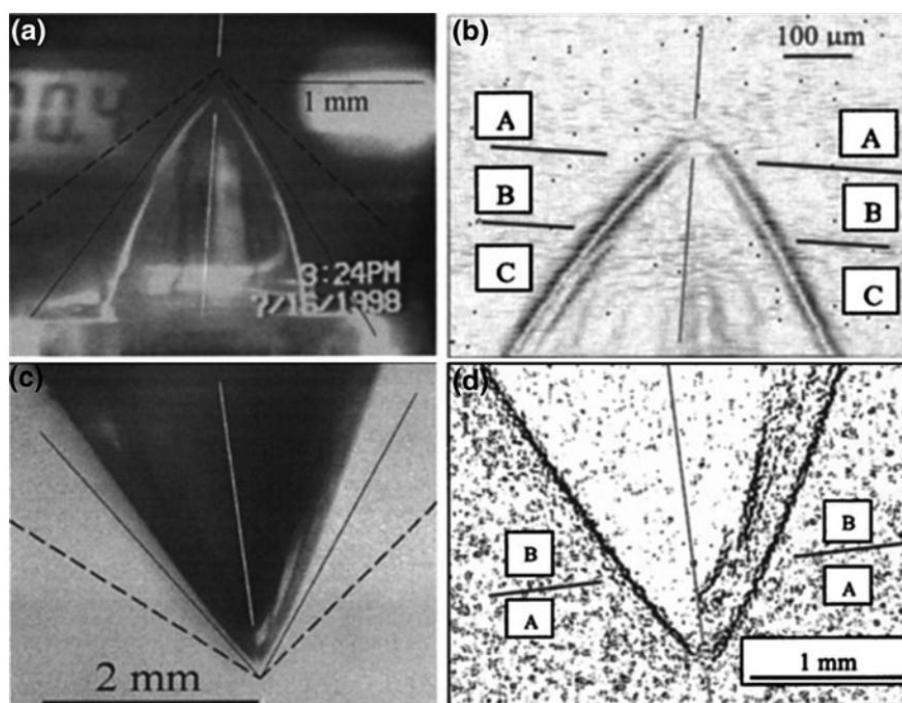
$$U_C^2 = 4 \left(\frac{H}{L} \right)^2 \left[\ln \left(\frac{2L}{R} \right) - \frac{3}{2} \right] (0,117\pi\gamma R) \quad (1)$$

No entanto, o modelo de Taylor apresentou problemas na comparação com medições experimentais. O modelo previa que, à medida que o potencial aumentasse e se aproximasse do valor crítico, a forma estável tornava-se cada vez menos alongada, tendendo para uma esfera. No entanto, no experimento, um aumento no potencial resultou em gotas mais prolatas. Além disso, foi possível mostrar que à medida que a superfície de um líquido desenvolve uma forma crítica, sua configuração se aproxima da forma de um cone com meio ângulo de $33,5^\circ$, em vez do ângulo anterior de $49,3^\circ$, conforme mostra a Figura 4. (RAYLEIGH, 1882)

2.2.3 Modelo do jato em voo

Cientistas no campo de eletrofiação observaram que, conforme os jatos carregados são ejetados do Cone de Taylor, durante o processo de eletrofiação, os jatos geralmente passavam em uma linha reta precedida por uma curva em um caminho complexo, durante o qual as forças elétricas os esticaram e diminuíram em grandes proporções como pode ser visto na Figura 5 (LI; WANG, 2013). Então experimenta um movimento de chicotada ou movimento de espiral, que é comumente referido como instabilidade de flexão do jato eletrificado (KHAN *et al.*, 2010). A instabilidade de flexão torna as fibras muito longas e reduz o diâmetro da fibra da escala de micro para nano. A evaporação do solvente com a ocorrência de instabilidade de flexão resulta na formação de uma fibra de polímero carregada que é coletada como uma teia interconectada no coletor, colocada a alguma distância do tubo capilar. Essa instabilidade de flexão estica o jato da solução polimérica milhares de vezes, experimentando deformação

Figura 4 – Formação do cone de Taylor. (a) Videografia da forma crítica da gota observada para uma gota sésil. (b) Parte da imagem em (a), processada com Imagem Scion. (c) Forma de gota crítica observada para uma gota pendente. (d) A ponta de gota ampliada de (c), processada com Scion Image.



Fonte: Reproduzido de (LI; WANG, 2013).

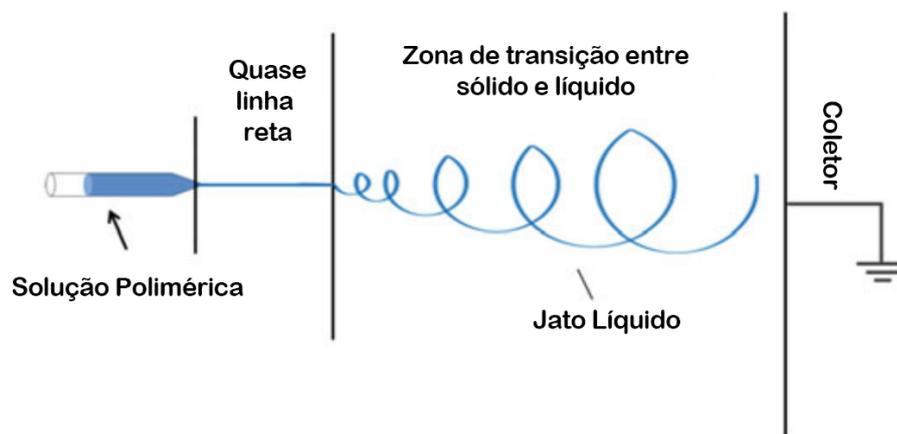
plástica e, portanto, resultando em fibras ultrafinas antes de chegar à tela do coletor (ASMATULU, 2019).

2.3 POLÍMEROS PARA *ELECTROSPINNING* E SUAS APLICAÇÕES

Acredita-se que os nanomateriais estejam na vanguarda dos materiais fundamentais porque fornecem recursos e aptidões adicionais, mantendo as características básicas dos materiais. Entre todos os nanomateriais, materiais nanoestruturados unidimensionais (1D) ganharam a devida atenção nas últimas décadas devido às suas características fundamentais, formas únicas e aplicações potenciais em vários campos (DING *et al.*, 2019). Atualmente, a pesquisa orientada para a ciência dos materiais em *electrospinning* evoluiu além da fabricação de fios têxteis em diversos campos, como mostra a Figura 6.

No campo dos biomateriais, o *electrospinning* é explorado para produção de fármacos, curativos e *scaffolds* para engenharia de tecidos. Polímeros incluindo poli(ácido láctico), poli(ácido láctico-co-glicólico), poli(álcool vinílico), poli(vinilpirrolidona), polica-prolactona, poliuretano e poli(3-hidroxibutirato) são materiais clássicos submetidos à eletrofiação em *scaffolds* para diversas aplicações biomédicas (KNY *et al.*, 2018). A

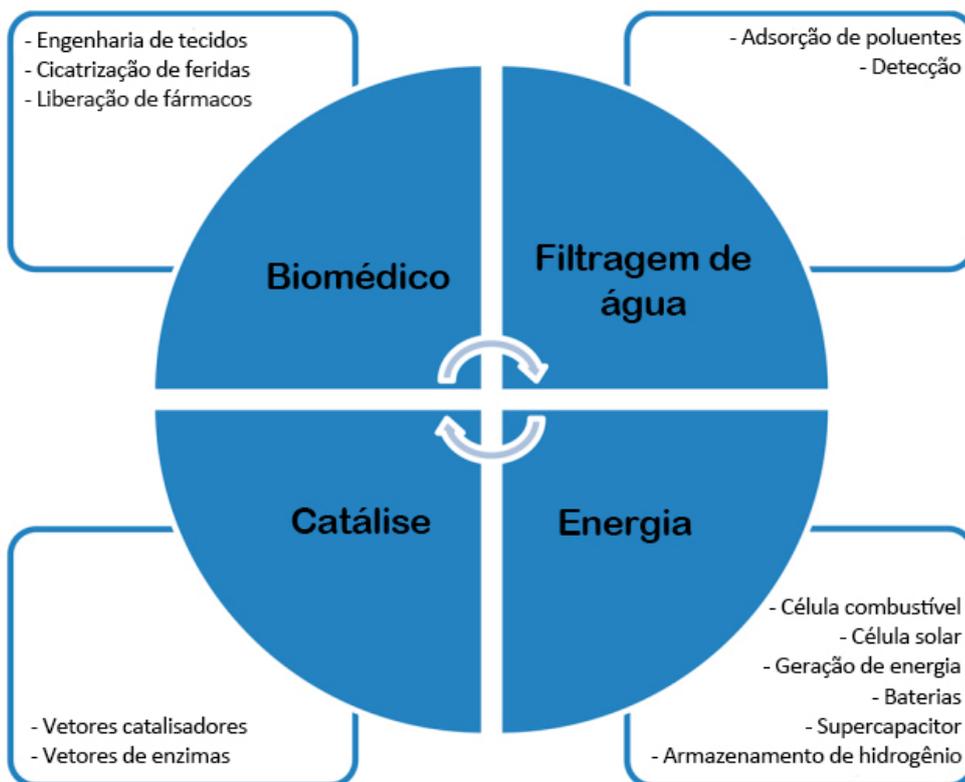
Figura 5 – Ilustração esquemática do trajeto dos jatos entre a ponta da seringa e o coletor.



Fonte: Adaptado de (LI; WANG, 2013).

Tabela 1 apresenta alguns dos principais tipos de materiais produzidos por *electrospinning* e suas aplicações.

Figura 6 – Aplicações de materiais produzidos por *electrospinning*.



Fonte: Adaptado de (KNY *et al.*, 2018).

Tabela 1 – Aplicações de materiais obtidos por *electrospinning*.

Material Eletrofiado	Aplicação	Comentário
Nanofibra de SiO ₂	Catálise	O catalisador de Ni encapsulado promove a reforma de CO ₂ de metano
Nanofibra de Carbono	Catálise	Catalisador de Pd encapsulado promove redução de nitrito
Nanofibra de NiO	Deteção	Nanofibras detectam gases de amônia e hidrogênio
Poli(fluoreto de vinil)/grafeno	Deteção	A propriedade piezoelétrica da nanofibra permite a deteção de pressão
Membrana nanofibrosa de poliacrilonitrila/halloysite	Purificação da água	A membrana nanofibrosa separa 99,5% do óleo e adsorve íons de metais pesados da água
Nanofibra de etilcelulose	Liberação de fármacos	As nanofibras permitem a liberação de ordem zero de cetoprofeno em 20 horas
Nanofibra de quitosana/fosfolipídios	Liberação de fármacos	A nanofibra garante a liberação de vitamina B12, curcumina ou diclofenaco
Nanofibra de policaprolactona/gelatina	Cicatrização de feridas	As nanofibras auxiliam na cicatrização de feridas infectadas por bactérias multirresistentes
Nanofibra de poli(fluoridetrifluoroetileno de vinilideno)	Geração de energia	A dimensão da fibra ajusta a propriedade eletromecânica com fibras menores produzindo maior saída elétrica
Nanofibra de fluoreto de polivinilideno	Geração de energia	A fibra converte energia mecânica em elétrica, suficiente para alimentar o refrigerador Peltier

Fonte: Adaptado de (KNY *et al.*, 2018).

2.3.1 Aplicação em células a combustível

Sobre os materiais focados na aplicação em células a combustível, o poli(arileno éter sulfona) sulfonado (SPAES), um ionômero à base de hidrocarboneto, foi indicado como uma alternativa PEM (Membrana eletrolítica polimérica) ao Nafion devido à sua alta resistência térmica, boa resistência mecânica, baixa permeabilidade ao hidrogênio e processo de produção barato. No entanto, as dimensões do SPAES se expandem em condições totalmente hidratadas, o que diminui a durabilidade das células a combustível (YU *et al.*, 2013). Atualmente sabe-se que a aplicação de membranas Nafion® em células de combustível de metanol direto (DMFC) causa problemas devido ao cruzamento de combustível e, portanto, reduz o desempenho do DMFC. Recentemente, os autores relataram que a incorporação de nanofibras de álcool polivinílico (PVA) em novas membranas nanocompósitas com uma matriz Nafion®, denominada NAF/PVA, é uma abordagem adequada para reduzir o cruzamento de metanol. (MOLLÁ; COMPAÑ, 2011)

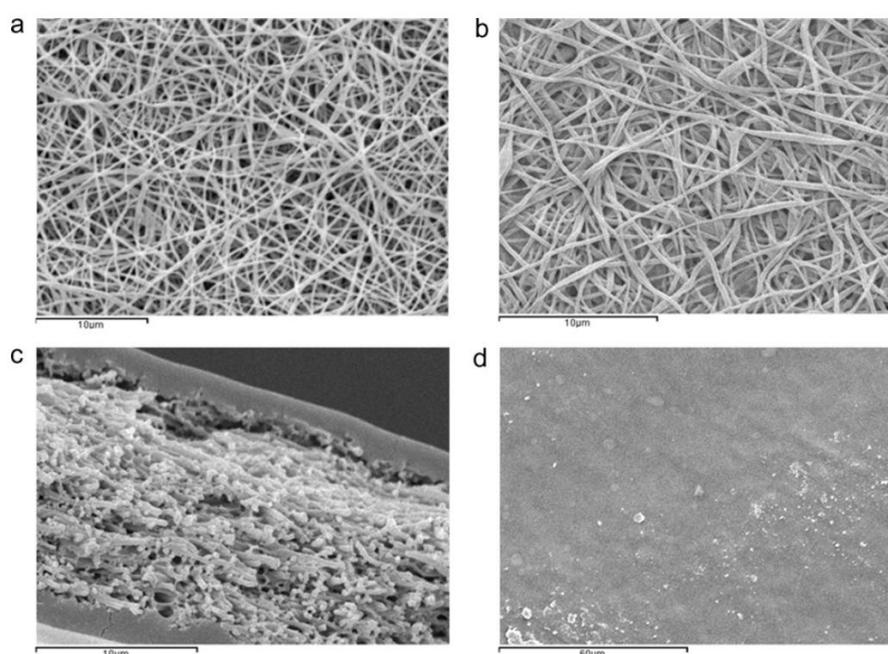
Durante o desenvolvimento de sua pesquisa, Mollá e Compañ (2011) descrevem que as nanofibras foram obtidas por eletrofiação de uma solução aquosa do polímero com um aditivo tensoativo catiônico. A superfície externa dessas nanofibras de PVA foi funcionalizada com grupos sulfônicos a fim de contribuir para manter a alta condutividade de prótons de Nafion®. Membranas compostas preparadas com Nafion® mostraram que a infiltração desse polímero na estrutura porosa da manta de nanofibras é viável por meio de etapas sucessivas de umedecimento e evaporação. As vantagens exibidas pelas nanofibras vêm da obtenção de filmes compósitos reforçados, muito mais finos que o Nafion 117 comercial, e com um potencial atraente como barreiras de metanol para membranas aplicadas a células de combustível de metanol direto (DMFCs).

As mantas de PVA foram montadas em uma armação redonda de aço e depois imersas em um banho com concentração de 0,04 M do sal dissódico do ácido 4-formil-1,3-benzenodissulfônico e 0,1 M de ácido clorídrico como catalisador, dissolvido em uma mistura composta de isopropanol/água (70/30 v/v). A reação foi realizada a 60°C por 2 h. Os íons sódio presentes na superfície das nanofibras de PVA funcionalizadas foram trocados por prótons através da imersão em um banho de isopropanol/água (70/30 v/v) contendo ácido clorídrico na concentração de 0,3 M. A troca iônica foi finalizada pela lavagem da manta com uma solução de isopropanol/água (70/30 v/v) e posterior imersão em isopropanol puro. Por fim, as mantas foram colocadas em estufa a 60°C para secagem (MOLLÁ; COMPAÑ, 2011).

A última etapa foi a reticulação das cadeias de PVA para elevar as propriedades mecânicas e térmicas das nanofibras. Isso foi realizado pela reação com vapor de glutaraldeído em um recipiente fechado durante 24 h à temperatura ambiente. No fundo desse recipiente foi colocada uma solução aquosa de 50% em peso de glutaraldeído

e deixada evaporar lentamente. Após o processo de reticulação, as mantas foram aquecidas a 100°C por 15 min com o objetivo de remover o glutaraldeído adsorvido e a água. As esteiras reticuladas aumentaram fortemente sua resistência química e não foram capazes de se dissolver em água fervente (MOLLÁ; COMPAÑ, 2011). Uma representação dessas membranas pode ser visualizada na Figura 7.

Figura 7 – Imagem SEM de uma membrana composta de Nafion/PVA. (a) Manta de nanofibras funcionalizadas e reticuladas. (b) Manta de nanofibras após sua primeira impregnação na dispersão de Nafion®. (c) Corte transversal de uma membrana composta Nafion/PVA. (d) A imagem da superfície da membrana composta.



Fonte: Reproduzido de (MOLLÁ; COMPAÑ, 2011).

2.4 MÉTODOS PARA PRODUÇÃO DE FIBRAS POR *ELECTROSPINNING*

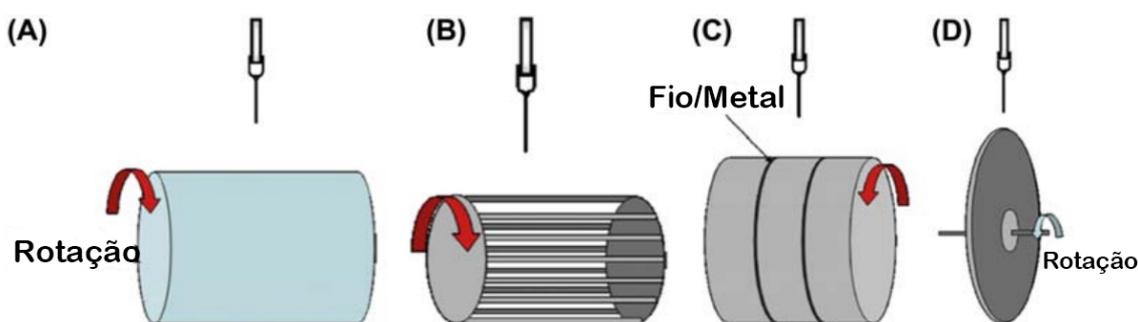
2.4.1 Coletores

2.4.1.1 Coletores rotativos

A eletrofiação depende de forças eletrostáticas, que causam chicoteamento ou movimento caótico do jato eletrificado, uma característica da eletrofiação, resultando em estruturas de fibras orientadas aleatoriamente na forma de mantas ou teias de nanofibras não tecidas. As fibras produzidas por eletrofiação são geralmente na forma não tecida, o que limita seu uso a um pequeno número de aplicações, como curativos para feridas, filtração, monitoramento de saúde, sensores e engenharia de tecidos. Em algumas das aplicações, são necessárias arquiteturas de fibras bem alinhadas

e ordenadas. Quando as fibras são produzidas em uma única forma contínua ou em feixes uniaxiais, seu uso pode se expandir para aplicações ilimitadas. No entanto, esta é uma tarefa difícil, uma vez que o jato eletrificado segue uma trajetória tridimensional devido à instabilidade de flexão, ao invés de uma única linha reta (KHAN *et al.*, 2010). Em trabalhos conduzidos no passado, uma mistura de colágeno foi depositada com o substrato em rotação a 500 rpm. Os resultados indicaram que quando a velocidade de rotação do mandril foi aumentada para 4500 rpm, as fibras de colágeno apresentaram alinhamento significativo ao longo do eixo de rotação (DING *et al.*, 2019), indicando a importância da deposição das fibras em substrato rotativo, conforme ilustrado pela Figura 8 com alguns exemplos de coletores.

Figura 8 – Diagramas esquemáticos de várias configurações de eletrospiação com coletores rotativos. (A) Mandril, (B) coletor de tambor de arame, (C) tambor com arame ao seu redor e (D) disco giratório.



Fonte: Adaptado de (DING *et al.*, 2019).

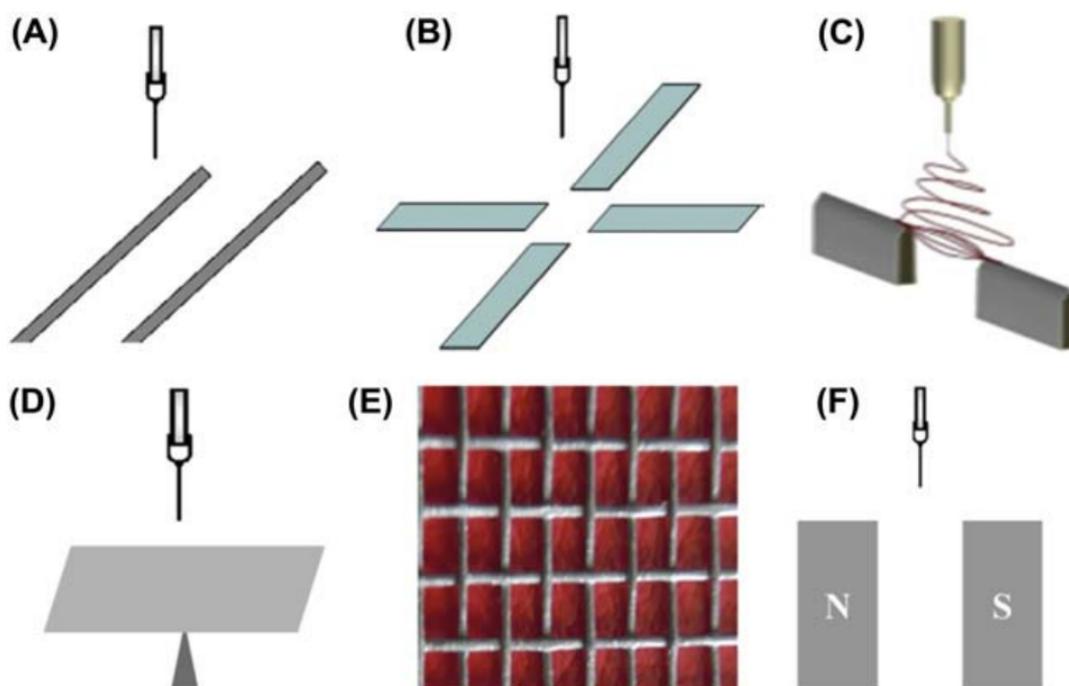
2.4.1.2 Coletores Estáticos

O modelo de coletor estático mais comum é o de chapa plana; no entanto, não são apenas os coletores rotativos que podem produzir fibras orientadas (DING *et al.*, 2019). Os coletores estáticos também podem ser modificados para controlar a estrutura da fibra. Devido à presença de carga elétrica no jato, é possível usar diferentes configurações geométricas do sistema de deposição, incluindo outras formas de campo, para controlar a deposição das fibras, conforme é ilustrado na Figura 9.

2.4.2 Fieiras

Um dos grandes desafios para produção de fibras por *electrospinning* é a produtividade. Por conta disso, foram desenvolvidas outras formas mais eficientes para realização deste processo, onde uma delas consiste em aumentar o número de fiandeiras usadas no processo, conforme mostrado na Figura 10. No entanto, a presença de fiandeiras próximas tem uma influência indesejável nos jatos. A distribuição do diâ-

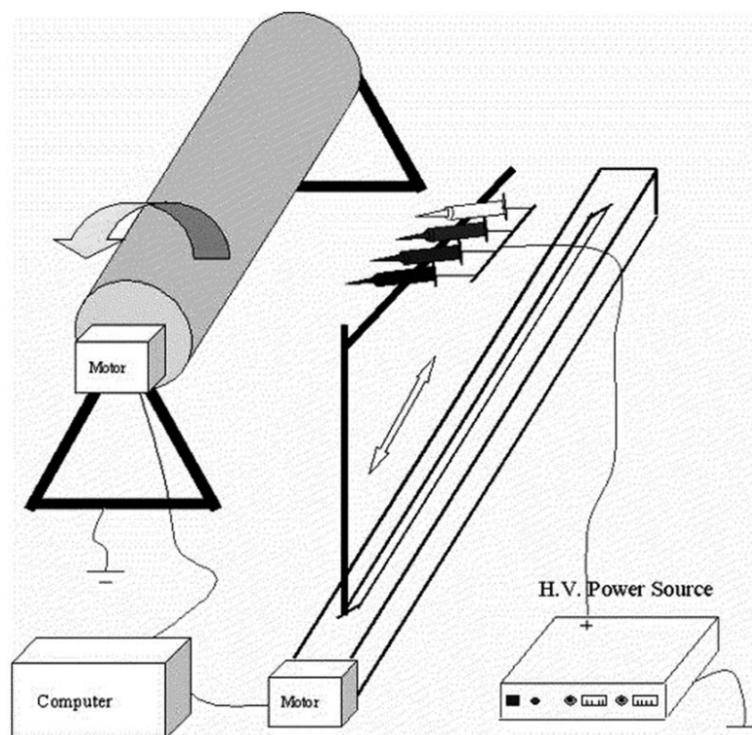
Figura 9 – Arranjos experimentais utilizados para deposição de fibras por *electrospinning* utilizando coletores estáticos com (A) eletrodos paralelos, (B) matriz de eletrodos, (C) eletrodos em linha, (D) coletor de pontas metálicas, (E) rede e (F) campo magnético.



Fonte: Reproduzido de (DING *et al.*, 2019).

metro da fibra pode ser grande como resultado de flutuações no campo elétrico entre as fiandeiras e o coletor. Além do aumento de seringas, também é possível mudar a seringa para liberar dois polímeros ao mesmo tempo, gerando assim uma fibra multi-polímero coaxial. Uma demonstração deste método pode ser visualizada na Figura 11.

O método mais comum para realizar a eletrofiação é através de uma ou mais agulhas; entretanto, é possível também realizar este processo sem agulha. Esta condição envolve a produção de fibras com baixa produtividade e a não-uniformidade. A produção da fibra sem agulha é realizada através da imersão de uma espiral de cobre (eletrodo) na solução polimérica, conforme é ilustrado na Figura 12, que rotaciona com velocidade constante de 40 rpm. Devido à diferença de potencial entre a espiral de cobre e o coletor cilíndrico rotativo de alumínio, a solução é atraída para o coletor, formando a fibra (ASMATULU, 2019).

Figura 10 – Deposição de fibras por *electrospinning* com auxílio de diversas seringas.

Fonte: Reproduzido de (DING *et al.*, 2019).

2.5 VARIÁVEIS PARA DEPOSIÇÃO DE FIBRAS POR *ELECTROSPINNING*

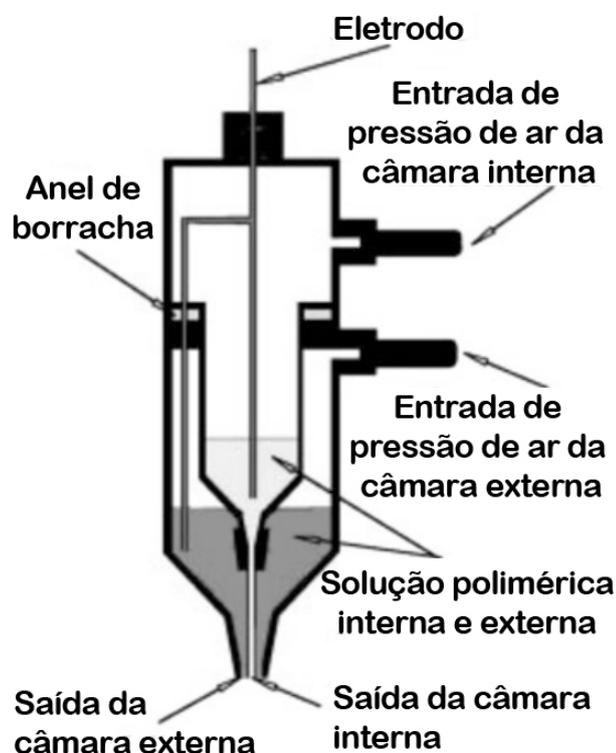
As variáveis que podem ser alteradas para produção de nanofibras por *electrospinning* que podem ser classificadas em três categorias (MITCHELL, 2015): (i) viscosidade e/ou concentração da solução polimérica; (ii) condições de operação do experimento: tensão elétrica, distância agulha-coletor, vazão da solução polimérica através da seringa etc., e (iii) condições ambientais: umidade e temperatura da solução e do meio onde é realizado o processo. Estes fatores podem influenciar a morfologia da fibra individualmente de alguma forma, ou todos podem funcionar em harmonia uns com os outros. Um diagrama com estas propriedades é ilustrado na Figura 13.

2.5.1 Parâmetros do Ambiente

2.5.1.1 Umidade do ambiente

A baixa umidade pode secar totalmente o solvente ou aumentar a velocidade de evaporação do solvente. Já pelo caminho contrário, a alta umidade levará o diâmetro da fibra a espessar, pois as cargas do jato podem ser neutralizadas e as forças de alongamento tornam-se pequenas (LI; WANG, 2013).

Figura 11 – Ilustração esquemática da configuração de co-eletrofiação. A fieira foi fabricada a partir de dois capilares coaxiais, através de diferentes materiais que foram injetados simultaneamente para formar um jato coaxial contínuo.



Fonte: Adaptado de (DING *et al.*, 2019).

2.5.1.2 Temperatura do ambiente

É uma variável importante a ser considerada e o esforço deve ser direcionado para manter a temperatura o mais constante possível entre as execuções a fim de garantir a reprodutibilidade do experimento. O aumento na temperatura em 10 K reduz a viscosidade intrínseca de uma solução de PEG/PVP em até 9,2% (MITCHELL, 2015).

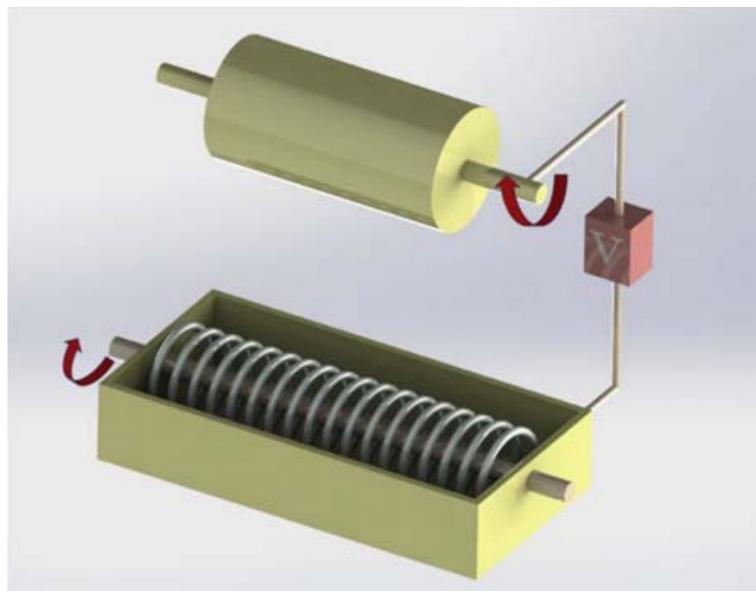
2.5.2 Parâmetros da solução

2.5.2.1 Concentração

A solução polimérica é produzida através da diluição de um polímero (PVA, por exemplo) em algum líquido, como água deionizada com pequenas adições de uma solução alcalina (álcool). Assim, é possível alterar a concentração de acordo com os interesses do trabalho a ser realizado. Entretanto, a concentração da solução desempenha um papel fundamental na formação da fibra (LI; WANG, 2013):

1. Se a concentração polimérica é considerada muito baixa, micro ou nanopartículas poliméricas são obtidas. Nesta condição, a eletrofiação é substituída pelo

Figura 12 – Produção de fibras por *electrospinning* sem agulha. Na parte inferior está o compartimento com a solução polimérica e a espiral de cobre. Na parte superior está o coletor cilíndrico de alumínio.



Fonte: Reproduzido de (DING *et al.*, 2019).

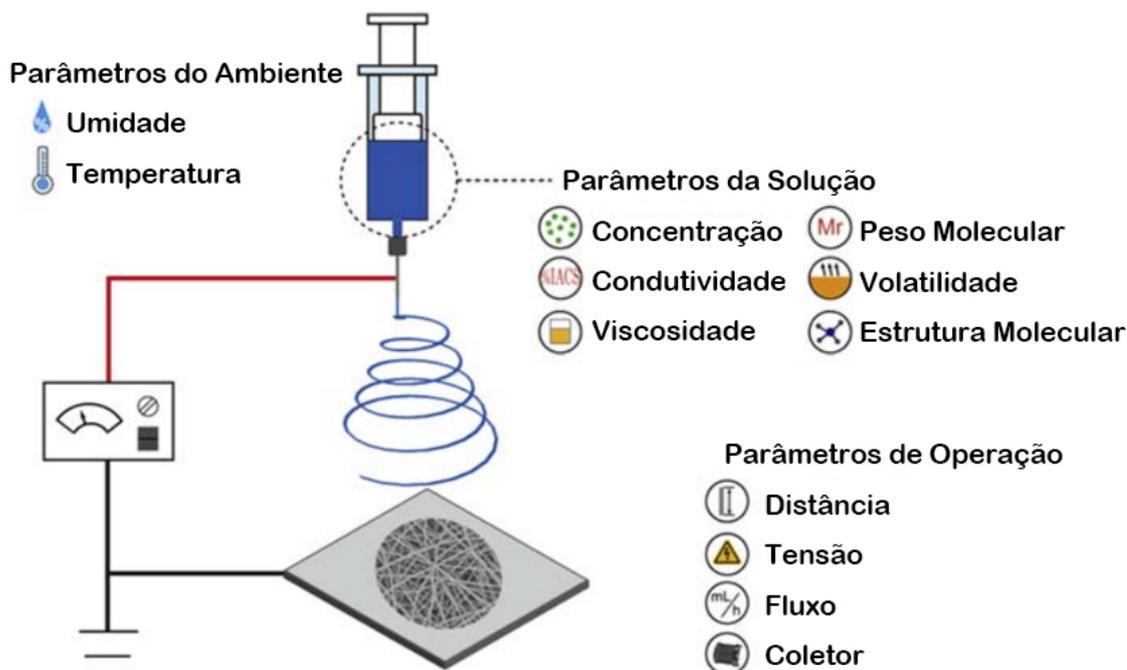
electrospraying devido à baixa viscosidade e alta tensão superficial da solução;

2. Se a concentração é considerada baixa, é obtido um material formado pela mistura de grânulos e fibras;
3. Se a concentração é considerada regular, nanofibras lisas podem ser obtidas;
4. Se a concentração é considerada alta, não serão observadas fibras em nanoescala, mas microfibras em forma de hélice. A Figura 14 apresenta fibras obtidas nestas quatro condições.

2.5.2.2 Condutividade

O aumento da condutividade elétrica da solução demonstrou melhorar a qualidade das fibras, como grânulos reduzidos e diâmetro de fibra mais fino. O aumento da condutividade elétrica da solução aumenta o alongamento do jato, que é um resultado do nível mais alto de cargas transportadas pela solução. Além disso, aumentar a condutividade elétrica da solução aumentará a instabilidade de flexão e alongará o caminho do jato (DING *et al.*, 2019).

Figura 13 – Diagrama esquemático de um sistema de eletrofiação convencional, bem como os parâmetros do ambiente, os parâmetros da solução e os parâmetros de operação.



Fonte: Reproduzido de (DING *et al.*, 2019).

2.5.2.3 Viscosidade

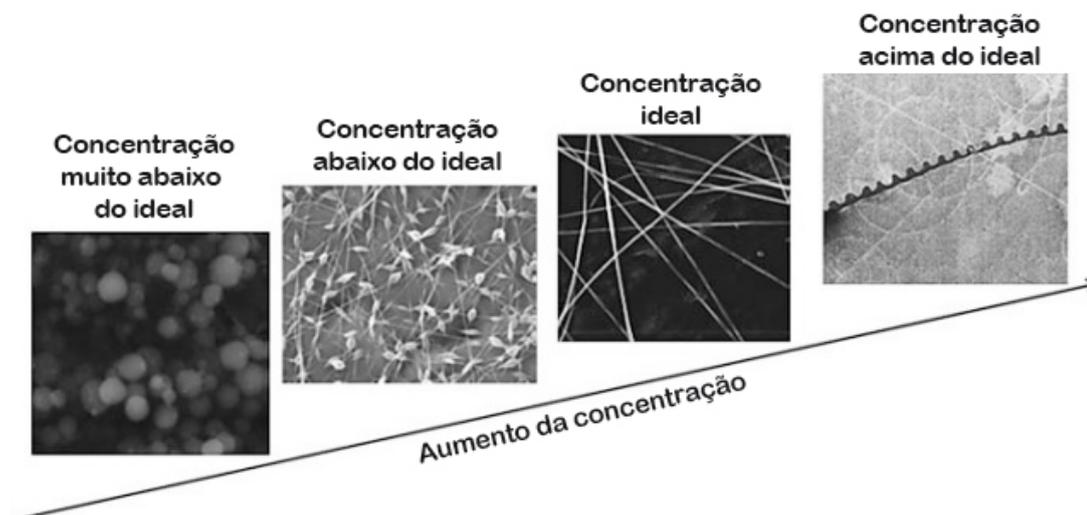
A viscosidade da solução é o ponto chave na determinação da morfologia da fibra. Está provado que fibras contínuas e lisas não podem ser obtidas com viscosidade muito baixa, enquanto a viscosidade muito alta resulta na ejeção dura de jatos da solução, ou seja, há um requisito de viscosidade adequada para a obtenção de fibras por *electrospinning* (LI; WANG, 2013). Além disso, à medida que a concentração aumenta ou diminui, a viscosidade de uma solução também muda e, portanto, deve-se tomar cuidado ao planejar um conjunto de experimentos (MITCHELL, 2015).

2.5.2.4 Peso molecular

Conforme o peso molecular de um polímero aumenta em uma solução, a viscosidade da solução também aumenta, o que tem um efeito pronunciado na eletrofiação. A relação entre a concentração do polímero e a viscosidade da solução polimérica é dada pela Equação 2, conhecida como equação de Mark-Houwink (MITCHELL, 2015):

$$\eta = KM^a \quad (2)$$

Figura 14 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para fibras obtidas com a solução polimérica produzida em diferentes concentrações (concentração aumenta da esquerda para direita).



Fonte: Adaptado de (LI; WANG, 2013).

em que η é a viscosidade intrínseca da solução, M o peso molecular de polímero, K e a são constantes empíricas.

2.5.2.5 Volatilidade

Um solvente mais volátil pode resultar em fitas/fibras planas e fibras com poros na superfície. Assim, a solução preparada a partir de solventes com volatilidade muito baixa pode resultar em fibras molhadas, fibras fundidas ou até mesmo nenhuma coleção de fibras. Em contraste, uma alta volatilidade pode resultar em fiação intermitente devido à solidificação do polímero na ponta da agulha (DING *et al.*, 2019).

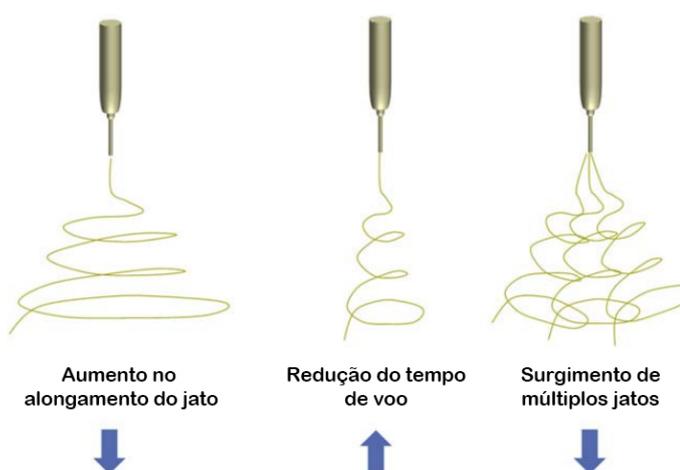
2.5.3 Variáveis de operação do experimento

2.5.3.1 Tensão elétrica

Dentro da eletrofiação, a tensão elétrica aplicada é uma variável fundamental, pois a produção de jatos carregados a partir do cone de Taylor somente podem existir após a tensão elétrica ultrapassar a tensão limite (LI; WANG, 2013). A tensão limite é aquela onde o processo de eletrofiação começa a ocorrer, ou seja, é a tensão mínima para que a solução quebre a tensão superficial e comece a ser atraída para o coletor. Além disso, a diferença de potencial entre a seringa e o coletor possui diversas influências na eletrofiação, pois afeta a quantidade de cargas aplicadas na solução. O aumento da tensão elétrica acelerará o jato de eletrofiação e isso pode resultar

em maior volume de solução retirada da ponta da agulha (DING *et al.*, 2019). Uma representação do efeito da tensão na formação do jato pode ser vista na Figura 15. A Figura 16 apresenta o resultado de trabalhos passados onde foi investigado o efeito da diferença de potencial entre a seringa e o coletor no diâmetro das fibras. Os autores mostram que existe uma relação direta entre o aumento da tensão elétrica e o aumento do diâmetro médio das nanofibras, variando entre 218 e 254 nm, com tensões entre 5 e 13 kV, respectivamente (ZHANG *et al.*, 2004).

Figura 15 – Influência da tensão elétrica no processo de eletrofiação e no diâmetro da fibra.

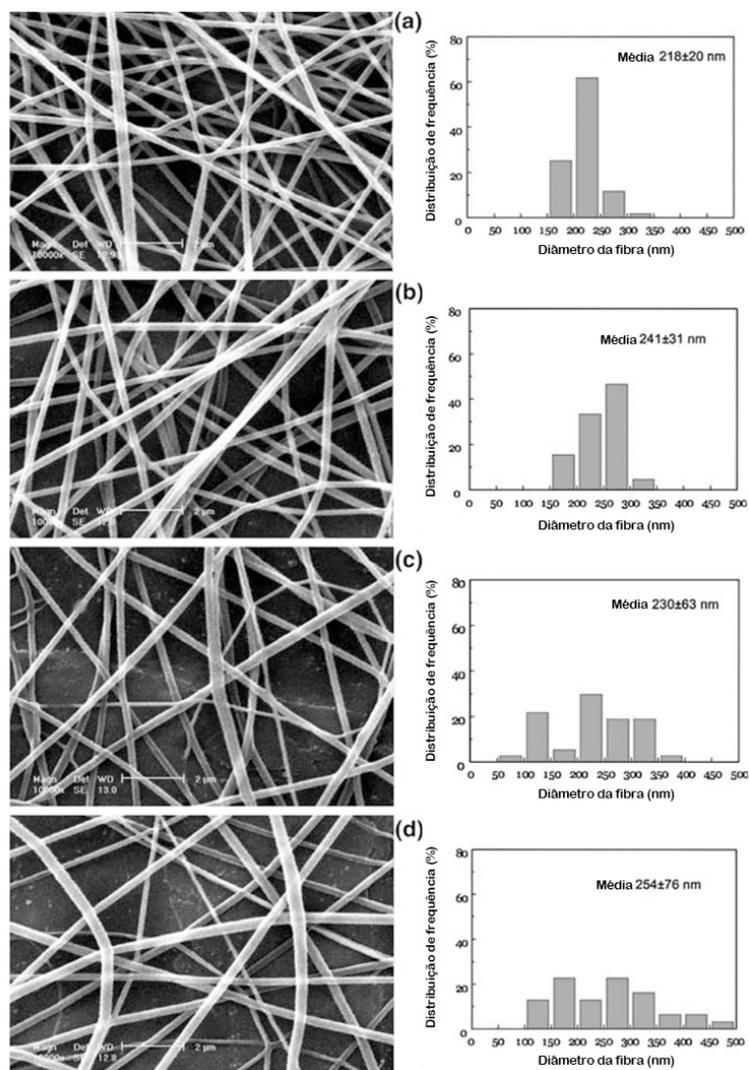


Fonte: Adaptado de (DING *et al.*, 2019).

2.5.3.2 Distância entre a ponta da agulha e o coletor

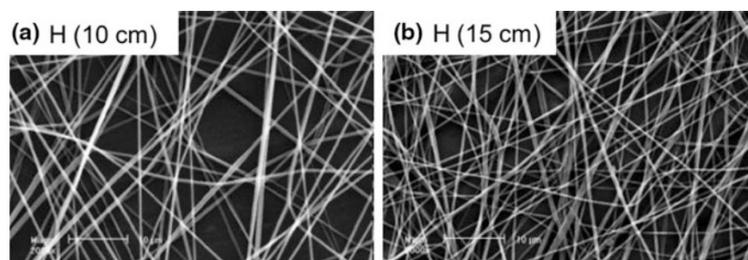
A distância entre a ponta da agulha e o coletor for muito curta, a fibra não terá tempo suficiente para solidificar antes de chegar ao coletor, e se a distância for muito longa, pode-se obter fibra com nódulos. Desta forma, existe uma região intermediária que depende do sistema experimental disponível (LI; WANG, 2013). A Figura 17 apresenta a deposição de fibras com distâncias $H = 10$ e 15 cm. Os dados mostram que as fibras depositadas na distância menor são mais espessas, com diâmetro médio em torno de 438 ± 72 nm, enquanto o diâmetro médio das fibras depositadas em 15 cm é 368 ± 59 nm.

Figura 16 – Influência da tensão elétrica, entre a seringa e o coletor, na morfologia e na distribuição do diâmetro de nanofibras de PVA produzidas com 7,4% de PVA diluído em água. As amostras foram produzidas com tensões de (a) 5, (b) 8, (c) 10 e (d) 13 kV.



Fonte: Reproduzido de (ZHANG *et al.*, 2004).

Figura 17 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para nanofibras produzidas com PSF (polissulfona) e eletrofiadas com 20% de PSF (peso em massa) diluído em DMAc (dimetilacetamida) com 10 kV e nas distâncias de (a) 10 e (b) 15 cm.



Fonte: Reproduzido de (LI; WANG, 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais e as metodologias que foram empregadas neste trabalho. A abordagem metodológica escolhida para este estudo foi o método de experimento controlado, que se propõe a avaliar a viabilidade de produção de fibras por eletrofiação em um sistema de baixo custo.

3.1 CONSTRUÇÃO DO EQUIPAMENTO

3.1.1 Critério de escolha do método ideal

O método de *electrospinning* escolhido foi baseado no nível de facilidade de construção, custo e também pelo volume de literatura científica baseada no modelo. Sendo assim, ficou definido que a construção mais teria os seguintes componentes:

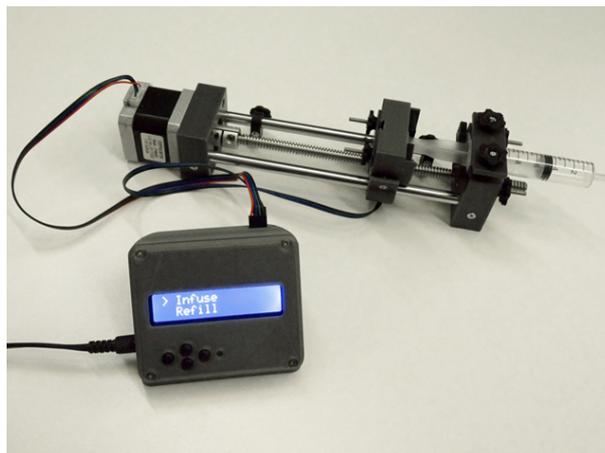
1. Sistema de controle de vazão da solução polimérica: composto por bomba de seringa única com a vazão controlada por microcontrolador Arduino através de um projeto *open source*.
2. Sistema para produção do campo elétrico: composto por um variador de tensão monofásico (Variac) com entrada de 220 VAC e saída de 0-250 VAC, alimentando um transformador com entrada de 0-250 VAC e saída de até 17 kVAC. Para produção de um campo elétrico em tensão contínua, o sistema foi conectado em uma ponte de diodos.
3. Sistema coletor das fibras (porta-amostra): composto por um cilindro rotativo.

3.1.2 Sistema de controle de vazão da solução polimérica

O modelo da bomba de seringa escolhido para construção do *electrospinning* foi baseado na bomba de seringa de código aberto desenvolvida pelo grupo de espectrometria de massa da Universidade de Moscou (SAMOKHIN, 2020). O sistema de controle é ilustrado na Figura 18.

É possível acessar o projeto integralmente na página do grupo de pesquisa e em publicação realizada no periódico (MASSSPEC, 2023; SAMOKHIN, 2020). O projeto é distribuído livremente sob a licença CC BY-SA 4.0. Este tipo de licença possui as seguintes permissões e deveres:

- Compartilhamento: é permitido copiar e redistribuir o material em qualquer meio ou formato;
- Adaptação: é permitido adaptar, transformar e construir o material para qualquer finalidade, mesmo comercialmente.

Figura 18 – Projeto *open source* para uma bomba de seringa.

Fonte: Reproduzido de (MASSSPEC, 2023) e (SAMOKHIN, 2020).

- Atribuição: é necessário creditar o desenvolvedor, fornecendo o link da licença e indicar se alterações foram realizadas no projeto.
- Compartilhamento: ao modificar, transformar ou desenvolver o material, é necessário distribuir as suas contribuições sob a mesma licença do original.

O código fonte utilizado para a programação do microcontrolador pode ser consultado no Apêndice A.

3.1.2.1 Impressão 3D

O sistema de controle de vazão da solução polimérica é formado por uma estrutura onde é posicionada a seringa e uma caixa onde é armazenado o microcontrolador. As partes necessárias foram impressas em impressora 3D modelo GTMax 3D-A3, que possui mesa com aquecimento e gabinete fechado, permitindo a impressão de um volume máximo de 300 mm × 300 mm × 300 mm, conforme ilustrado na Figura 19.

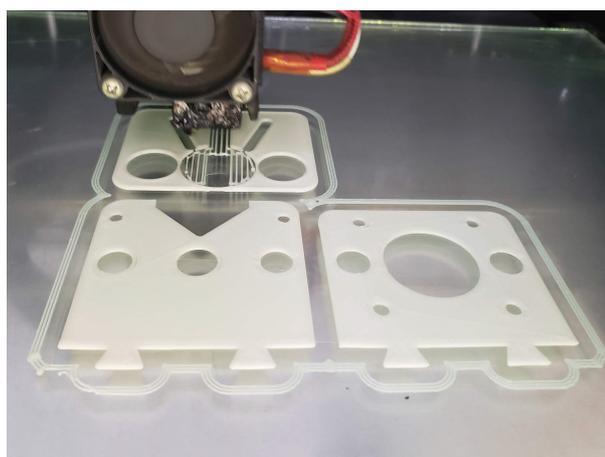
Figura 19 – Sistema para impressão 3D modelo GTMax 3D-A3.



Fonte: Reproduzido de (GTMAX3D, 2023).

Todas as peças foram impressas em ABS (acrilonitrila butadieno estireno - $C_3H_3N)_x(C_4H_6)_y(C_8H_8)_z$), que é um termoplástico sintético amorfo para aplicações gerais na engenharia, com densidade de $1,05 \text{ g/cm}^3$, contração volumétrica entre 0,4 e 0,7%, temperatura de transição vítrea de -73°C (fase elastomérica) e 109°C (matriz de SAN), temperatura de processamento entre 190 e 240°C , e temperatura de uso contínuo de até 80°C . A Figura 20 ilustra a impressão das partes. Todas as peças foram produzidas em ABS, fornecido em rolos de filamentos para impressão 3D, todos provenientes da mesma fabricante, variando somente as cores dos filamentos de ABS utilizados.

Figura 20 – Impressão 3D das partes utilizadas na construção do sistema de controle de vazão da seringa.



Fonte: Autor (2023).

3.1.2.2 Seringa e agulha

A seringa utilizada possui um volume total de 10 ml e diâmetro interno de 15 mm. A agulha hipodérmica utilizada teve sua ponta cortada para que a extremidade da

agulha ficasse perpendicular e reta, ao invés de angulada como vem de fábrica. Este procedimento foi realizado para evitar o direcionamento do jato.

3.1.3 Sistema para produção do campo elétrico

Para o modelo de *electrospinning* escolhido é necessária uma fonte de alta tensão com capacidade de gerar tensões entre 10 e 20 kV em corrente contínua. Para isso, foi utilizado um sistema composto por um transformador com saída de até 17 kV alimentado por um Variac com tensão de saída de até 250 V. Ambos os dispositivos operam em corrente alternada, assim, entre a saída do transformador e os eletrodos do *electrospinning* foi utilizado uma ponte de diodo para converter o sinal de tensão alternada para tensão contínua. O Variac, modelo TDGC2-2KVA JNG e ilustrado na Figura 21, possui tensão de entrada de 250 VAC e tensão de saída entre zero e 250 VAC e corrente de 8 A. O transformador, modelo Trafo Externo Neon Ena 17kV e ilustrado na Figura 22, possui tensão de entrada entre zero e 250 VAC e corrente 1,5 A, tensão de saída de até 17 kV e corrente de 30 mA, e potência máxima de 315 W.

Figura 21 – Variador de tensão modelo TDGC2-2KVA JNG.



Fonte: Autor (2023).

Figura 22 – Transformador modelo Trafo Externo Neon Ena 17kV.



Fonte: Autor (2023).

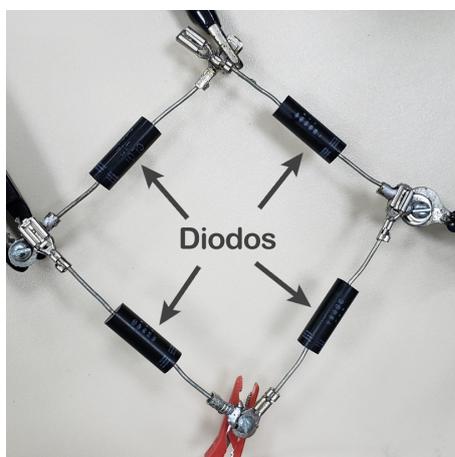
Considerando que a tensão de saída do transformador é alternada e o *electrospinning* deve operar em tensão contínua, foi produzida uma ponte retificadora com

diodos modelo 2CL3512H (20 kV, 350 mA). Uma imagem desta ponte retificadora pode ser vista na Figura 23. O esquema final do conjunto elétrico com todos os componentes pode ser visualizado na Figura 24. A relação entre a tensão aplicada no Variac e a tensão de saída no transformador (valor RMS) é dado pela Equação 3:

$$V_{\text{Transformador}} = (62,4) V_{\text{Variac}} \quad (3)$$

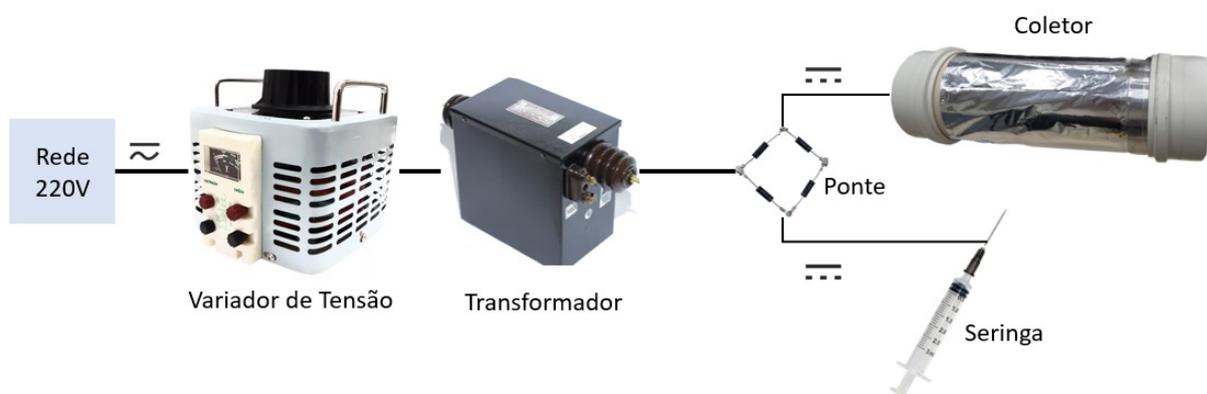
em que $V_{\text{Transformador}}$ é a tensão na saída da ponte retificadora que é conectada no coletor e na agulha, e V_{Variac} é a tensão medida na saída do Variac.

Figura 23 – Ponte de diodo utilizada para converter o sinal alternado do transformador para contínuo.



Fonte: Autor (2023).

Figura 24 – Esquema elétrico final do conjunto elétrico.



Fonte: Autor (2023).

3.1.4 Sistema coletor das fibras (porta-amostra)

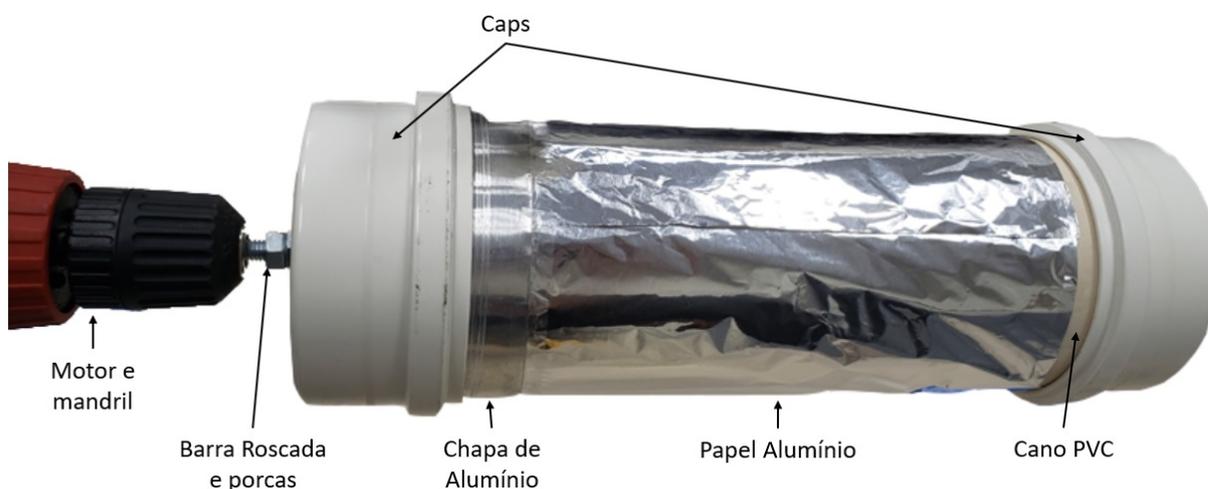
Para o coletor do sistema de eletrofiliação foi escolhido o modelo cilíndrico rotativo. A opção por este modelo, em particular, se deve à produção de amostras mais

homogêneas ao longo do centro do cilindro e também em maior quantidade, fornecendo um material mais propício para a caracterização. Para construção do coletor, foi utilizado um motor elétrico de 9,6 V, modelo F000605217 utilizado em parafusadeiras, uma barra roscada de 1/2 polegada, quatro porcas de 1/2 polegada, um cano de PVC com 100 mm de diâmetro e 400 mm de comprimento, duas luvas (caps) para tubo de PVC com 100 mm de diâmetro, uma chapa de alumínio de 0,5 mm de espessura e fio de cobre de 3 mm de diâmetro.

A construção do coletor foi realizada com a união das luvas com o tubo de PVC, atravessando a barra roscada através das luvas. O conjunto foi fixado com as porcas e acoplado no motor de parafusadeira através da barra roscada, conforme mostra a Figura 25. O contato elétrico do coletor com a fonte de tensão foi realizado através de uma chapa de alumínio com 50 mm de largura e 314 mm de comprimento que foi fixada entre o tubo de PVC e as luvas, formando um trilho metálico. Sobre este trilho foi fixado um fio de cobre para melhorar a condutividade elétrica.

A utilização do PVC para construir o coletor se deve principalmente a sua capacidade isolante, não permitindo que a alta tensão chegue até o eixo ligado ao motor que rotaciona o coletor. Para fazer a coleta da amostra foi utilizado papel alumínio cobrindo quase na totalidade o cano de pvc e também cobrindo metade da chapa de alumínio.

Figura 25 – Coletor rotativo cilíndrico.



Fonte: Autor (2023).

3.2 PRODUÇÃO DAS FIBRAS POR *ELECTROSPINNING*

3.2.1 Materiais utilizados na solução polimérica

O polímero escolhido para produção das fibras foi o PVA (acetato de polivinila) devido às suas características que permitem fácil eletrofiação. Como solvente, foi

utilizado água deionizada ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), que é um dos solventes mais utilizados para este tipo de aplicação.

3.2.2 Condições para produção das fibras

A solução polimérica foi produzida com aproximadamente 8% de PVA diluído em água. A distância entre a ponta da agulha da seringa e o coletor foi fixada em 14 cm. O fluxo da solução polimérica durante a eletrospinação foi de 0,2 ml/h e o tempo de cada deposição foi fixada em duas horas. Estas condições foram estabelecidas se baseando no trabalho de (ZHANG *et al.*, 2004), que detalha: As soluções de PVA foram preparadas a 40–98°C dependendo de seus graus de hidrólise e agitadas suavemente por 2 h. A concentração da solução de polímero foi de 6 a 8% em massa. Zhang *et al.* (2004) ainda explica que usou uma taxa de fluxo de 0,2 ml/h e descreve que, a vazão de 0,3ml/h, alguns grânulos grandes foram observados nas fibras.

Durante a execução dos experimentos, propriedades do meio como umidade relativa e temperatura foram mantidas constantes através de ar-condicionado. Para avaliar o comportamento do sistema em diferentes cenários, decidiu-se que o parâmetro que faria mais sentido ser variado era a tensão da fonte, impactando diretamente no campo elétrico e afetando a produção de fibras. Também por este motivo foi necessário o uso do variador de tensão ao invés do circuito com multiplicador de tensão Cocroft-Walton(CW). As tensões definidas para produção de amostras foram 5, 8, 10, 12 e 15 kV. Estes valores foram definidos usando como base na pesquisa de Zhang *et al.* (2004), onde a tensão aplicada foi ajustada em 5–15 kV, condizente com a capacidade do sistema construído.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Todas as amostras produzidas foram recortadas em quadrados de aproximadamente 3 cm x 3 cm e enviadas para a realização de microscopia eletrônica de varredura em um microscópio da marca TESCAN modelo MIRA3, que possui capacidade de análise de energia dispersiva por raios X, da marca Oxford modelo X-MAX 50, com detector de 50 mm². O processo de microscopia foi realizado pelo Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

3.3.1.1 Análise das amostras via ImageJ e DiameterJ

Para analisar as imagens capturadas pelo microscópio foi utilizado o programa ImageJ na versão 1.51w em combinação com o plugin DiameterJ (HOTALING, Nathan

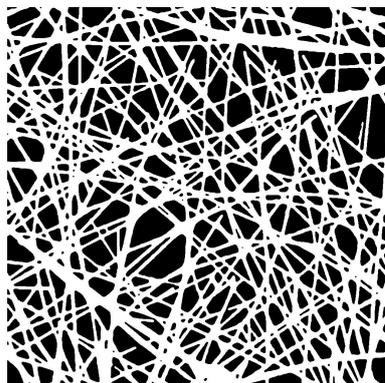
A *et al.*, 2015a). O DiameterJ é um plugin de análise de imagem de código aberto para o ImageJ. O DiameterJ produz dez arquivos para cada imagem que analisa. Esses arquivos incluem as imagens que foram analisadas, os dados para criar histogramas de raio de fibra, tamanho de poro, orientação de fibra e estatísticas resumidas, bem como as imagens para verificar os dados de saída do programa. Este plugin foi validado com 130 imagens sintéticas digitais derivadas *in silico* e 24 imagens de MEV de amostras de fio de aço com uma distribuição de diâmetro conhecida. Uma vez validado, o DiameterJ foi usado para analisar imagens SEM de nanofibras poliméricas eletrofiadas, incluindo uma comparação de diferentes algoritmos de segmentação. Através dos dados obtidos pelo DiameterJ foram feitas análises de distribuição de frequência do diâmetro das fibras.

DiameterJ é um processo de duas etapas de análise de imagem (HOTALING, Nathan A. *et al.*, 2015b):

1. Segmentação de imagem em uma imagem binária (somente pixels preto e branco), um exemplo de imagem segmentada pode ser visualizada na Figura 26.
 - Dezesseis algoritmos de segmentação padrão foram incluídos com o DiameterJ nos plugins “Segment SRM” e “Segment Mixed”. No entanto, esses algoritmos podem não funcionar para todas as imagens SEM;
 - Se o usuário não estiver satisfeito com os resultados dos algoritmos de segmentação (ou seja, as imagens em preto e branco não produzem uma representação precisa da imagem original), o DiameterJ ainda funcionará com qualquer imagem binária que tenha sido segmentada por outros meios.

2. Análise de imagem segmentada
 - Todas as medidas fornecidas por DiameterJ estão em pixels, por padrão DiameterJ foi validado com mais de 130 imagens digitais criadas *in silico* e com imagens de microscópio eletrônico de varredura de fios de referência com diâmetros conhecidos;
 - Fibras menores que 10px ou maiores que 10% da menor dimensão da imagem produzem 10% ou mais de erro;
 - Por enquanto, o DiameterJ analisa apenas arquivos .tif, jpeg, png, .bmp e .gif;
 - As fibras devem ter menos de 512px de diâmetro para serem analisadas;

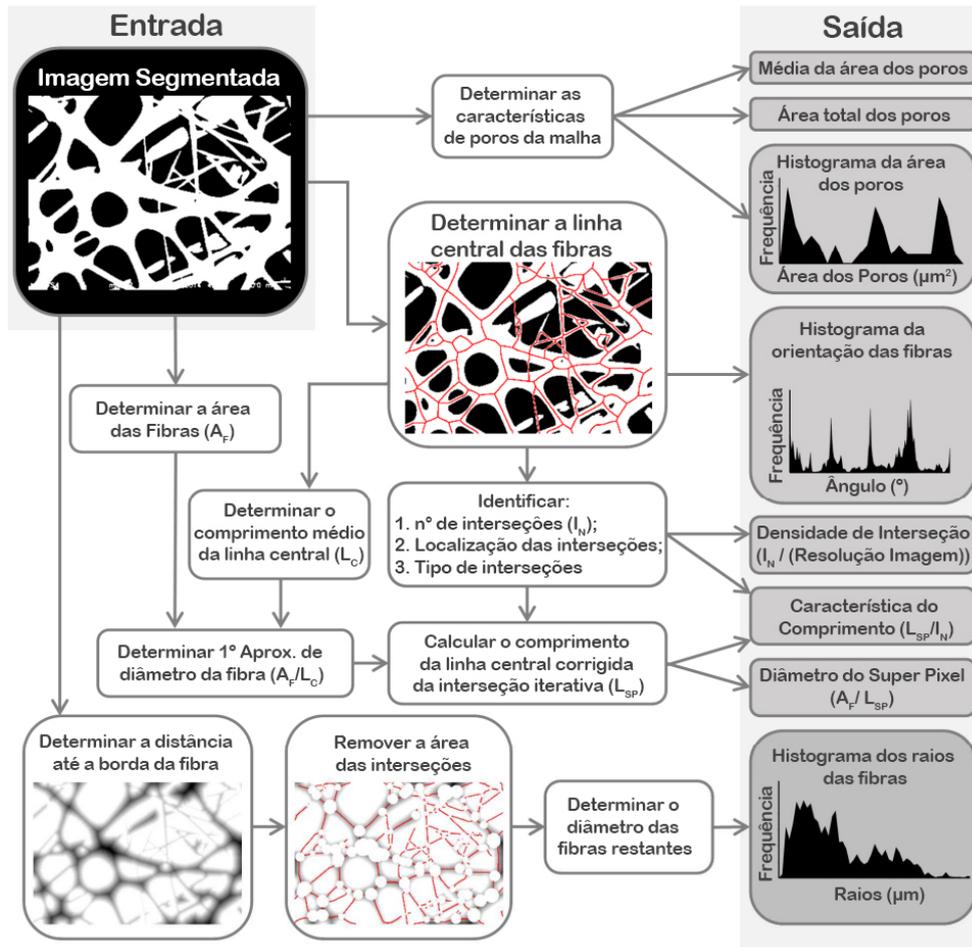
Figura 26 – Imagem segmentada em preto e branco da amostra produzida a 8 kV e aumento de 10.000 vezes para utilização no DiameterJ.



Fonte: Autor (2023).

Uma representação do fluxo de funcionamento do algoritmo utilizado no DiameterJ, bem como de todos os dados de saída que são fornecidos, pode ser visualizado na Figura 27.

Figura 27 – Diagrama do algoritmo de análise de fibra. O ponto de entrada inicial é a caixa preta denominada “Imagem segmentada”. Caixas cinzas são saídas de DiameterJ.



Fonte: Adaptado de (HOTALLING, Nathan A. *et al.*, 2015b)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na realização deste trabalho, como a identificação e aplicação de otimizações, a tabela de custos para construção do equipamento e também a análise da morfologia das fibras produzidas.

4.1 IDENTIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DE OTIMIZAÇÕES

4.1.1 Desenvolvimento das peças em CAD

Durante a impressão das partes, algumas peças, principalmente, com paredes finas, apresentaram falhas estruturais, como fratura e deformação com o esforço do motor de movimentação da seringa. Algumas destas falhas podem ser visualizadas nas Figuras 28 e 29.

Figura 28 – Fratura do suporte central (trilhos para movimentação do suporte da seringa).



Fonte: Autor (2023).

Figura 29 – Fratura do suporte da seringa.

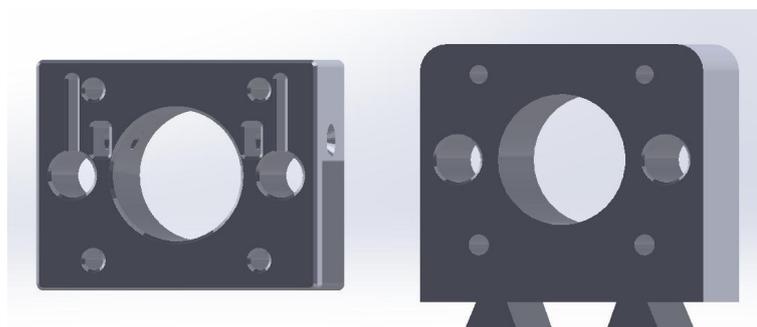


Fonte: Autor (2023).

Desta forma, foi necessário alterar os modelos em CAD para atender as demandas do projeto. Para a correção foi substituída a forma de fixação dos rolamentos e trilhos de aço, onde o travamento deixou de ocorrer através da flexão da estrutura

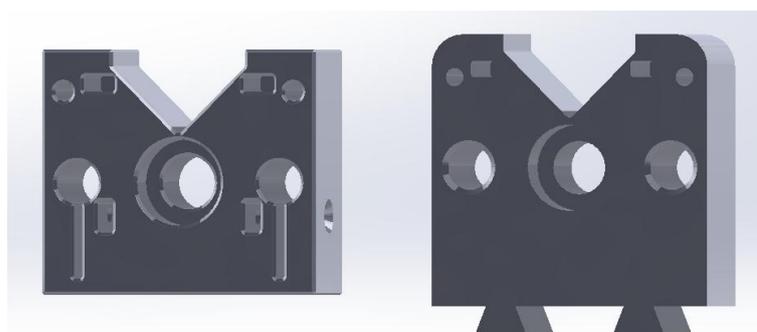
por aperto de porca e parafuso e passou a ser por ajuste, removendo assim diversas regiões, principalmente orifícios, que representavam concentradores de tensão e propagavam trincas. Além das alterações de fixação, algumas regiões receberam adição de material com o objetivo de aumentar a resistência, eliminar folgas e também diminuir a deformação durante a flexão. As Figuras 30, 31 e 32 apresentam, do lado esquerdo, as peças originais desenvolvidas pelo projeto da Universidade de Moscou (SAMOKHIN, 2020) e, do lado direito, as peças modificadas.

Figura 30 – Imagens do suporte do motor em CAD, produzidas com o projeto original e (esquerda) e o modificado (direita).



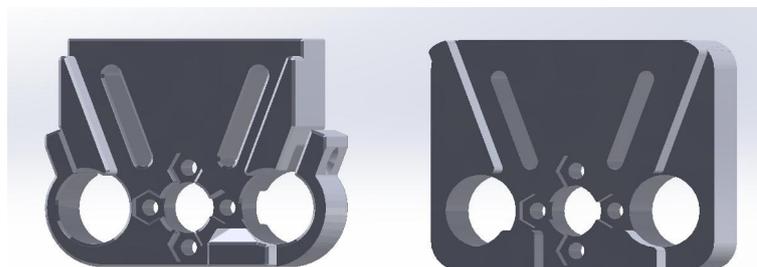
Fonte: Autor (2023).

Figura 31 – Imagens do suporte da seringa em CAD, produzidas com o projeto original e (esquerda) e o modificado (direita).



Fonte: Autor (2023).

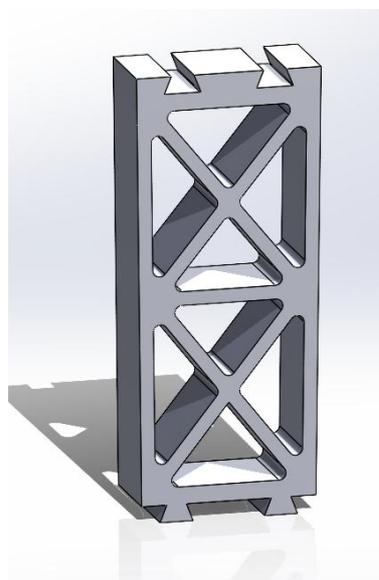
Figura 32 – Imagens do suporte central em CAD, produzidas com o projeto original e (esquerda) e o modificado (direita).



Fonte: Autor (2023).

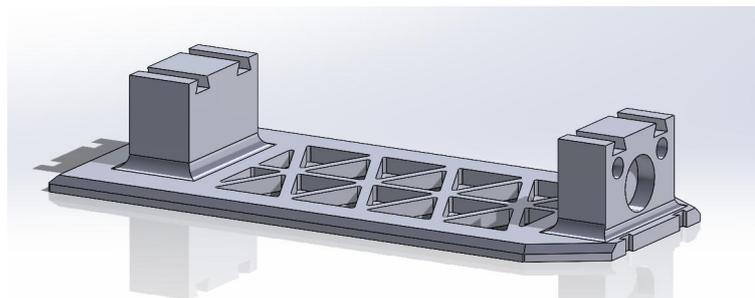
Além das irregularidades encontradas no projeto original, também foi percebida a necessidade de implementar um sistema de ajuste de altura da bomba para permitir que ela ficasse alinhada com o coletor. Para alcançar este objetivo, foi adicionado um elemento de encaixe nos suportes do motor e da seringa, como pode se visto nas Figuras 30 e 32. Este encaixe combina com o entalhe presente na peça de torre que, por sua vez, possui um encaixe para o entalhe presente na peça de base. As duas peças podem ser observadas nas Figuras 33 e 34.

Figura 33 – Imagem da torre em CAD (projeto modificado).



Fonte: Autor (2023).

Figura 34 – Imagem da base em CAD (projeto modificado).



Fonte: Autor (2023).

4.1.2 Sistema para produção do campo elétrico

Considerando um cenário onde o objetivo seja somente a produção da fibra de eletrofiação a baixo custo como produto para desenvolvimento de outra pesquisa, recomenda-se a utilização de um circuito com multiplicador de tensão Cockcroft-Walton (CW) construído com a tensão fixa desejada. O multiplicador de tensão CW é feito de circuitos multiplicadores de tensão em cascata para formar uma rede tipo escada que consiste em diodos e capacitores para gerar corrente contínua de alta tensão. A vantagem desse método é que, ao contrário dos transformadores, ele não requer núcleo pesado e isolamento em massa. Por isso, são mais leves e baratos. Nesse caso, a tensão de pico a pico seria duplicada em cada estágio (SINGH, 2018).

4.1.3 Bomba de Seringa

A bomba de seringa se manteve íntegra estruturalmente durante todo o experimento e dá sinais de que se manterá íntegra para muito mais experimentos. Em relação ao uso do menu de operação do sistema de controle de vazão da seringa, produzido em Arduino, não apresentou problema. O menu é intuitivo, de fácil compreensão; entretanto, sempre que o controlador é reiniciado, é necessário regular novamente a vazão da seringa, pois o valor não fica armazenado na memória do equipamento. Uma alternativa para não precisar configurar a cada nova ligação, é modificar o código fonte do Arduino para fixar o valor desejado, colaborando para uma situação em que todas as seringas utilizadas são sempre iguais. P

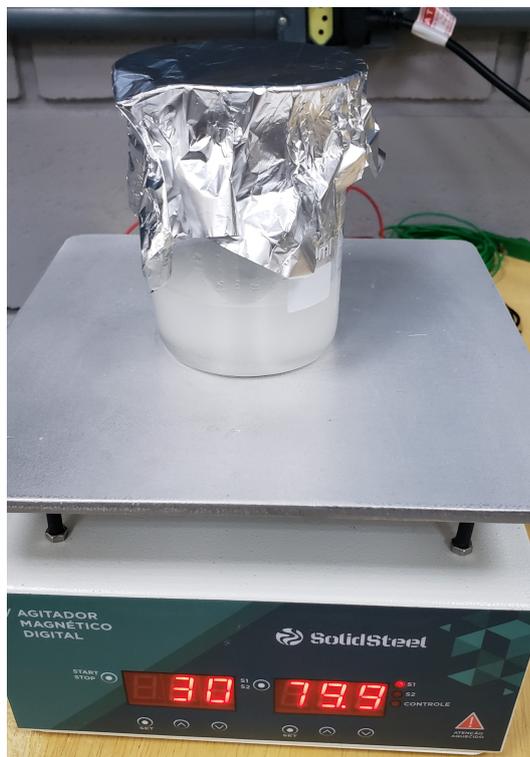
É importante destacar que o respingo de solução foi o maior problema do sistema da bomba de seringa. Atualmente, o sistema utiliza um motor de passo que rotaciona um fuso, comprimindo o embolo da seringa. No entanto, esse motor fica exposto próximo da seringa, assim, o campo elétrico gerado entre o coletor e a ponta da seringa interfere no funcionamento do motor. Desta forma, o sinal enviado para o motor sofre interferência e ele rotaciona em velocidade superior do que aquela definida no menu. Com o aumento da rotação do motor, causada pela interferência elétrica, o fuso girava mais rápido do que o desejado, fazendo com que a seringa infundisse mais

solução do que era possível de ser eletrofiada. Como consequência, o cone de Taylor ficava grande demais, aumentando o diâmetro do cone na ponta da agulha, gerando o gotejamento de solução sobre a bancada e sobre a superfície das amostras, conforme mostram as imagens de MEV. Existem duas maneiras para resolver este problema da interferência: (i) como a força do campo elétrico é inversamente proporcional à distância, o afastamento do motor em relação a seringa deve ajudar a evitar a interferência; (ii) a segunda alternativa é o desenvolvimento de uma gaiola de Faraday protegendo o motor, uma vez que o acoplamento entre o motor e o fuso é feito de material plástico, é possível construir uma estrutura ao redor do motor que anule o campo elétrico dentro desta estrutura. Durante a produção das amostras foi tentado criar uma estrutura semelhante utilizando papel alumínio ao redor do motor. Com isso, foi observada uma melhoria, mas não o suficiente para evitar os gotejamentos, somente ajudou a reduzi-lo. Este pode ser o motivo dos defeitos por gotículas serem menos presentes nas amostras de maior tensão, que foram realizadas mais ao fim do experimento.

4.2 MONTAGEM DO SISTEMA E PRODUÇÃO DAS FIBRAS

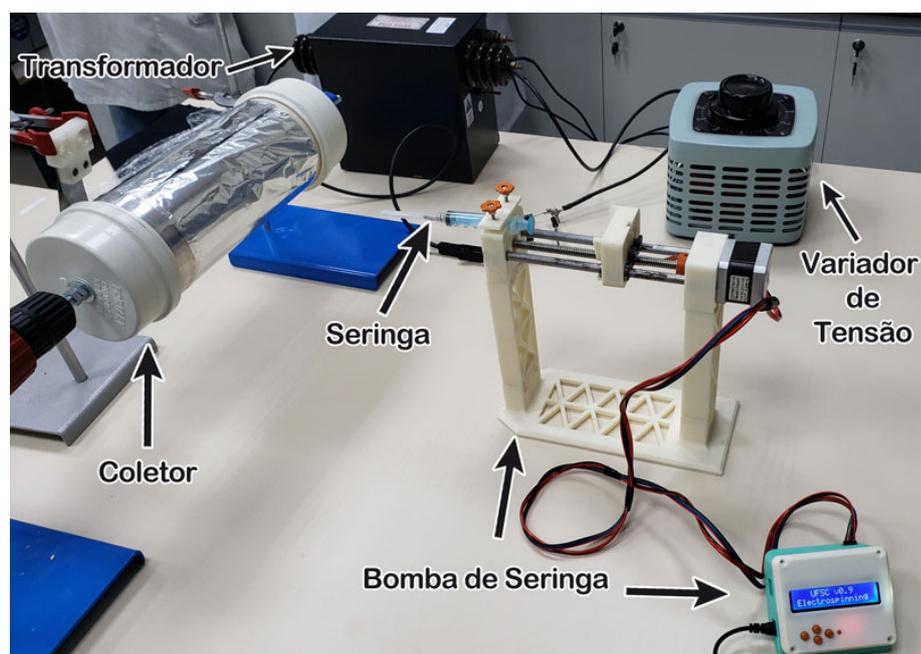
Assim que foram definidos os materiais e parâmetros a serem usados deu-se início a montagem do sistema e a produção das fibras. Para a produção das amostras, foram misturados 6,4 g de PVA com 73,6 g de água deionizada, configurando assim uma concentração de aproximadamente 8% de PVA. Após a pesagem, a mistura foi agitada por agitador magnético por duas horas a 80 °C e 30 rpm de velocidade de rotação do agitador. Em seguida, foi adicionado 16,9 g de álcool etílico para a remoção das bolhas e homogeneização da mistura, que foi agitada por mais uma hora em 100°C. Ao fim da agitação, todo o álcool já havia evaporado e a concentração inicial de PVA e água foi restaurada. Durante todo o processo de produção de amostras, o béquer, com a solução de PVA e água, foi mantido fechado com papel alumínio para reduzir a perda de solvente. O objetivo foi manter a solução mais homogênea e semelhante possível para todas as amostras. Uma imagem desta solução pode ser visualizada na Figura 35. Todas as amostras foram produzidas com a mesma solução. Um arranjo do sistema experimental completo é apresentado na Figura 36.

Figura 35 – Solução de PVA e água deionizada produzida com concentração de 8%, agitada a 30 rpm e temperatura de 80 °C.



Fonte: Autor (2023).

Figura 36 – *Electrospinning* preparado para deposição das fibras de PVA.



Fonte: Autor (2023).

4.3 CUSTOS DE PRODUÇÃO DO *ELECTROSPINNING*

Um dos objetivos deste trabalho é produzir um equipamento de baixo custo para deposição de nanofibras por eletrofição, *i.e.*, sem ultrapassar um limite de R\$ 1.000,00 ou US\$ 200. Sendo assim, o custo de todos os componentes e materiais utilizados desempenha um papel fundamental na execução do projeto e precisa ser levado em conta para se avaliar o sucesso desta proposta.

4.3.1 Fonte de alta tensão

A fonte de alta tensão desempenha um papel fundamental na fabricação das fibras por eletrofição, para esta análise está sendo considerada uma fonte usando o multiplicador de tensão de Crockford-Walton. Os custos deste sistema podem ser vistos na Tabela 2. O custo total para fabricação desta fonte de alta tensão foi de R\$ 65,75, representando aproximadamente 6,57% do orçamento total.

4.3.2 Bomba de seringa

Juntamente com a fonte de alta tensão, a bomba de seringa tem papel fundamental em um sistema de eletrofição. A bomba de seringa é responsável por fixar e controlar a seringa de forma precisa e confiável. Os custos deste sistema podem ser vistos na Tabela 3. O custo total para fabricação da bomba de seringa foi de R\$ 426,60, representando aproximadamente 42,66% do orçamento total.

4.3.3 Coletor rotativo

Para esta deposição das fibras, foi utilizado um coletor rotativo; no entanto, não é necessário o uso de um coletor tão sofisticado. Uma simples chapa metálica é suficiente para realizar o efeito de eletrofição. Os custos deste sistema podem ser vistos na Tabela 4. O custo total para fabricação do coletor rotativo foi de R\$ 110,81, representando aproximadamente 11,08% do orçamento total.

4.3.4 Custo total do equipamento

Após a análise dos três componentes separadamente, é possível avaliar os custos do projeto completo, conforme mostra a Tabela 5. O custo aproximado para fabricação do equipamento foi de R\$ 603,16, representando aproximadamente 60,31% do orçamento total, alcançando assim o objetivo estipulado. Vale ressaltar que os custos podem ser ainda menores quando considerando que alguns dos materiais podem ser obtidos via reciclagem de lixo eletrônico ou materiais de construção.

Tabela 2 – Custo para produção de fonte de alta tensão de Croft-Walton.

Componente	Quantidade	Preço Unitário	Preço Total
Timer 555	1	R\$ 1,00	R\$ 1,00
Transformador 8R:1kOhm	1	R\$ 10,00	R\$ 10,00
Capacitor 220uF	1	R\$ 0,14	R\$ 0,14
Resistor 1k	2	R\$ 0,08	R\$ 0,16
Diodos UF4007 ou BA159	10	R\$ 0,16	R\$ 1,60
Capacitor 1nF 2KV	10	R\$ 0,46	R\$ 4,60
Transistor 2n2222	1	R\$ 0,22	R\$ 0,22
Transistor BD679	1	R\$ 1,66	R\$ 1,66
Dissipador de calor	1	R\$ 2,00	R\$ 2,00
Potenciômetro 4.7kOhm	1	R\$ 10,45	R\$ 10,45
IR LED emissor	1	R\$ 2,50	R\$ 2,50
IR LED receptor	1	R\$ 2,50	R\$ 2,50
Resistor 30 Ohm	1	R\$ 0,10	R\$ 0,10
Porta 2 pilha AA	1	R\$ 2,76	R\$ 2,76
Tubo isolante (5mm de diâmetro)	1	R\$ 1,00	R\$ 1,00
Chave alavanca	2	R\$ 3,00	R\$ 6,00
LED vermelho	1	R\$ 0,28	R\$ 0,28
LED verde	1	R\$ 0,28	R\$ 0,28
Placa de fenolite e cobre	1	R\$ 8,50	R\$ 8,50
Percloroeto de ferro	1	R\$ 8,00	R\$ 8,00
LED verde	1	R\$ 0,28	R\$ 0,28
Placa de fenolite e cobre	1	R\$ 8,50	R\$ 8,50
Custo total			R\$ 65,75

Fonte: Autor (2023).

Tabela 3 – Custo para produção da bomba de seringa.

Componente	Quantidade	Preço Unitário	Preço Total
Suporte da seringa (Impressão 3D)	1	R\$ 3,59	R\$ 3,59
Botão (7, 8 e 9 mm) (Impressão 3D)	8	R\$ 0,14	R\$ 1,12
Topo da seringa (Impressão 3D)	1	R\$ 0,88	R\$ 0,88
Suporte do êmbolo (Impressão 3D)	1	R\$ 0,36	R\$ 0,36
Limitador (Impressão 3D)	2	R\$ 0,28	R\$ 0,56
Trava do êmbolo (Impressão 3D)	1	R\$ 0,27	R\$ 0,27
Meio (Impressão 3D)	1	R\$ 3,90	R\$ 3,90
Suporte fio (Impressão 3D)	1	R\$ 0,30	R\$ 0,30
Slider (Impressão 3D)	1	R\$ 0,16	R\$ 0,16
Aclopador (Impressão 3D)	1	R\$ 0,94	R\$ 0,94
Suport do motor (Impressão 3D)	1	R\$ 4,24	R\$ 4,24
Case (Base) (Impressão 3D)	1	R\$ 7,93	R\$ 7,93
Case(tampa) (Impressão 3D)	1	R\$ 2,32	R\$ 2,32
Botões (Impressão 3D)	1	R\$ 0,21	R\$ 0,21
Torre motor (Impressão 3D)	1	R\$ 9,86	R\$ 9,86
Torre ponta (Impressão 3D)	1	R\$ 9,86	R\$ 9,86
Base (Impressão 3D)	1	R\$ 13,46	R\$ 13,46
Barra guia (D=8 mm)	2	R\$ 19,50	R\$ 39,00
Rolamento 688ZZ	1	R\$ 8,00	R\$ 8,00
Fuso Trapezoidal + flange (T8)	1	R\$ 36,50	R\$ 36,50
Switch de parada	2	R\$ 1,00	R\$ 2,00
Rolamento linear (LM8SUU)	2	R\$ 16,45	R\$ 32,90
Motor de passo (NEMA 17)	1	R\$ 71,00	R\$ 71,00
Arduino UNO	1	R\$ 43,90	R\$ 43,90
Shield LCD com botões	1	R\$ 42,00	R\$ 42,00
Driver + Shield para motor (A4988)	1	R\$ 58,00	R\$ 58,00
Buzzer (D=12 mm)	1	R\$ 0,50	R\$ 0,50
Porca M3	20	R\$ 0,08	R\$ 1,60
Parafuso cônico M3x(12,14,20,16)	16	R\$ 0,26	R\$ 4,16
Parafuso sextavado M3x(20,25,35)	8	R\$ 0,26	R\$ 2,08
Parafuso autoroscante 2x(8, 10)	14	R\$ 0,15	R\$ 2,10
Fonte (12 V, 2 A)	1	R\$ 22,90	R\$ 22,90
Custo total			R\$ 426,60

Fonte: Autor (2023).

Tabela 4 – Custo para produção do coletor rotativo.

Componente	Quantidade	Preço Unitário	Preço Total
Barra roscada 1/2 polegada	1	R\$ 12,20	R\$ 12,20
Porca 1/2 polegada	4	R\$ 4,03	R\$ 16,12
Cap para cano 100mm	2	R\$ 8,80	R\$ 17,60
Cano esgoto 100mm	1	R\$ 17,89	R\$ 17,89
Motor 9,6 V - F000605217	1	R\$ 47,00	R\$ 47,00
Custo total			R\$ 110,81

Fonte: Autor (2023).

Tabela 5 – Custo total para construção do *electrospinning*.

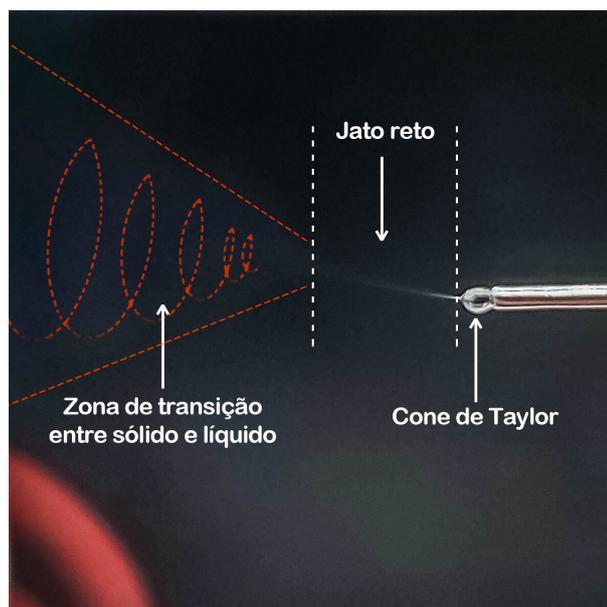
Componente	Quantidade	Preço Unitário	Preço Total
Fonte de Alta Tensão	1	R\$ 65,75	R\$ 65,75
Bomba de Seringa	1	R\$ 426,60	R\$ 426,60
Coletor Rotativo	1	R\$ 110,81	R\$ 110,81
Custo Total			R\$ 603,16

Fonte: Autor (2023).

4.4 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

Na Figura 37 é possível ver a ponta da seringa com a gota da solução polimérica em sua extremidade formando o cone de Taylor e o início do jato que se prolonga e depois se abre em forma cônica e desaparecendo da imagem com o afinamento da fibra.

Figura 37 – Imagem da ponta da seringa realizando a eletrofição com tensão de 10kV.



Fonte: Autor (2023).

Com exceção da amostra obtida com a tensão de 5 kV, todas as demais formaram membranas espessas o suficiente para serem descoladas do substrato de alumínio, conforme mostra a Figura 38.

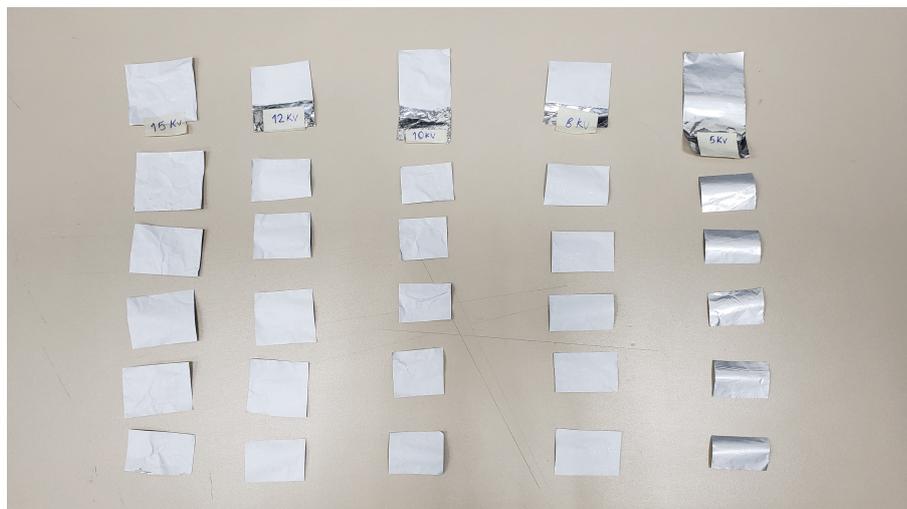
Figura 38 – Membrana obtida com a tensão de 10 kV.



Fonte: Autor (2023).

As amostras enviadas para a microscopia não foram separadas do papel alumínio, pois o mesmo serve de suporte e aumenta a resistência das amostras. Uma imagem com todas as amostras produzidas pode ser visualizada na Figura 39. Destaca-se a diferença entre a amostra obtida com a tensão de 5 kV com as demais, o motivo desta diferença será tratada mais adiante. Nas seções a seguir, as amostras são avaliadas individualmente.

Figura 39 – Amostras produzidas com as tensões de 5, 8, 10, 12 e 15 kV dispostas, respectivamente, da direita para esquerda.



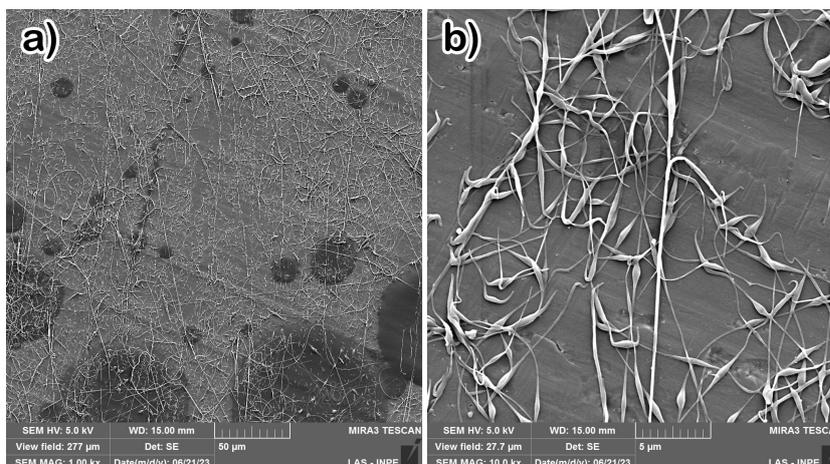
Fonte: Autor (2023).

4.4.1 Amostra obtida com a tensão de 5 kV

Efeito de eletrofiação foi percebido na produção de todas as amostras para todas as tensões pré-definidas. No entanto, mesmo gerando o efeito de eletrofiação, a amostra obtida com 5 kV não gerou fibras como esperado, apresentando principalmente a formação de contas. Imagens obtidas por MEV com 1.000 e 10.000 vezes de aumento são apresentadas na Figura 40.

A formação destas contas ocorre, principalmente, em situações em que a concentração da solução está abaixo do ideal. No entanto, todas as amostras utilizaram a mesma solução, compartilhando também a mesma concentração de PVA diluído em água. A única diferença entre a amostra de 5 kV e as demais é que esta amostra foi produzida no mesmo dia da fabricação da solução, enquanto as demais foram produzidas nos dias seguintes. A hipótese mais plausível é a de que o tempo de agitação da solução não foi suficiente para a total solubilização da mistura e a parte solubilizada em água estava em concentração abaixo da ideal. O tempo que a solução permaneceu em descanso entre a produção da primeira amostra (5 kV) e as demais (8, 10, 12 e 15 kV) permitiu que o PVA fosse melhor solubilizado e, conseqüentemente, fazendo a solução chegar na concentração inicialmente proposta de 8%. Por conta da não geração de fibras consistentes na amostra de 5 kV, não foi possível gerar o histograma do diâmetro das fibras ou uma análise mais detalhada. No entanto, ainda é possível admitir que na tensão de 5 kV é possível produzir fibras por eletrofiação, sendo necessário somente uma correção na concentração ou solubilização do polímero no solvente.

Figura 40 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de (a) 1.000 e (b) 10.000 vezes para a amostra depositada com 5 kV.

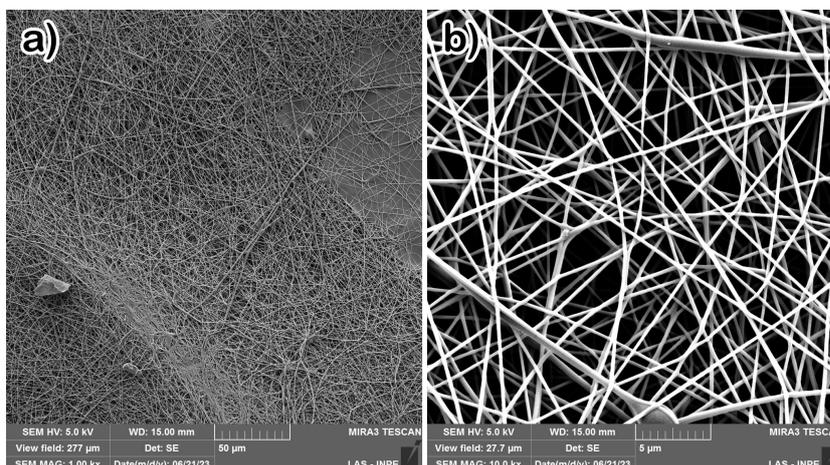


Fonte: Autor (2023).

4.4.2 Amostra obtida com a tensão de 8 kV

Com exceção da amostra obtida com 5 kV, todas as demais produziram fibras próximas do esperado, com apenas algumas particularidades. A amostra produzida com a tensão de 8 kV pode ser visualizada na Figura 41.

Figura 41 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de (a) 1.000 e (b) 10.000 vezes para a amostra depositada com 8 kV.



Fonte: Autor (2023).

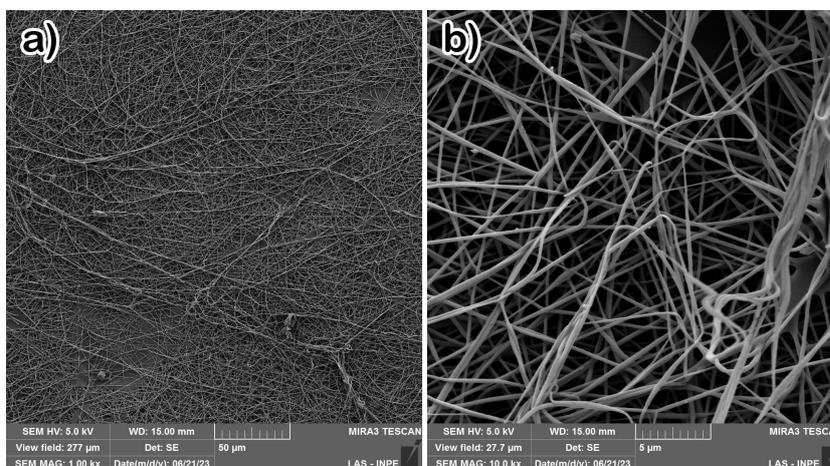
Pode-se observar que no canto superior direito da imagem com aumento de 1.000 vezes, existe uma falha na malha de fibras. Investigando melhor esta região percebe-se que a quantidade de camadas de fibras é muito menor do que em outras regiões, isso se deve principalmente ao respingo de gotículas da solução que aderiram na superfície e ao solidificar criaram uma região homogênea de polímero. O respingo

de gotículas ocorreu por conta de um problema relacionado à bomba de seringa e este será abordado na sequência.

4.4.3 Amostra obtida com a tensão de 10 kV

A amostra obtida com a tensão de 10 kV apresentou o mesmo problema das gotículas encontradas na amostra depositada com 8 kV; no entanto, em menor frequência, como pode ser visualizada na Figura 42(a).

Figura 42 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de (a) 1.000 e (b) 10.000 vezes para a amostra depositada com 10 kV.

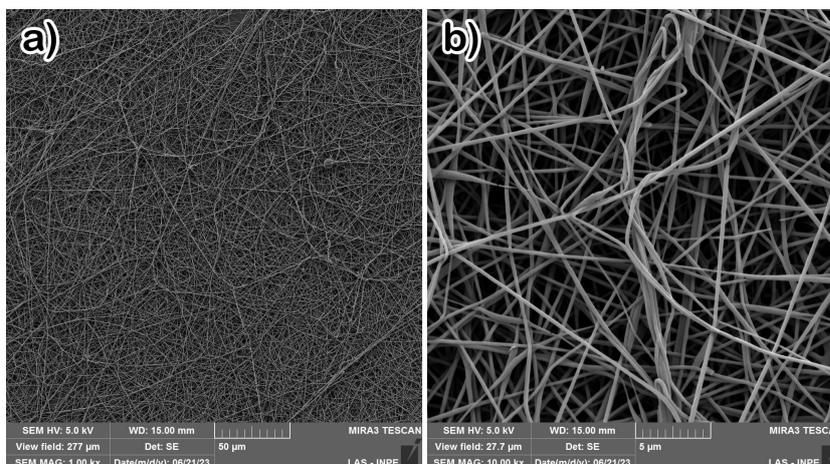


Fonte: Autor (2023).

4.4.4 Amostra obtida com a tensão de 12 kV

A amostra produzida com a tensão de 12 kV apresentou um resultado similar ao de 10 kV e trouxe menos defeitos por respingos e também trouxe uma boa distribuição de fibras por toda a amostra. A amostra produzida nesta condição pode ser visualizada na Figura 43.

Figura 43 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de (a) 1.000 e (b) 10.000 vezes para a amostra depositada com 12 kV.

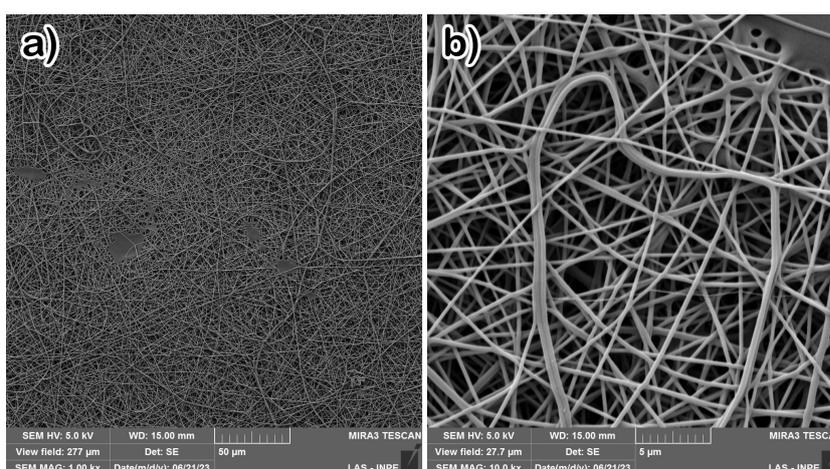


Fonte: Autor (2023).

4.4.5 Amostra obtida com a tensão de 15 kV

A amostra produzida com a tensão de 15 kV apresentou um resultado satisfatório e trouxe alguns defeitos por respingos. As imagens obtidas por MEV são apresentadas na Figura 44. No aumento de 10.000 vezes, é possível observar no canto superior direito, o início de um destes respingos com destaque para a forma que essa mancha se mescla com a fibra já existente, se tratando assim do mesmo material da fibra e fortalecendo a hipótese de que as manchas são gotículas.

Figura 44 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de (a) 1.000 e (b) 10.000 vezes para a amostra depositada com 15 kV.



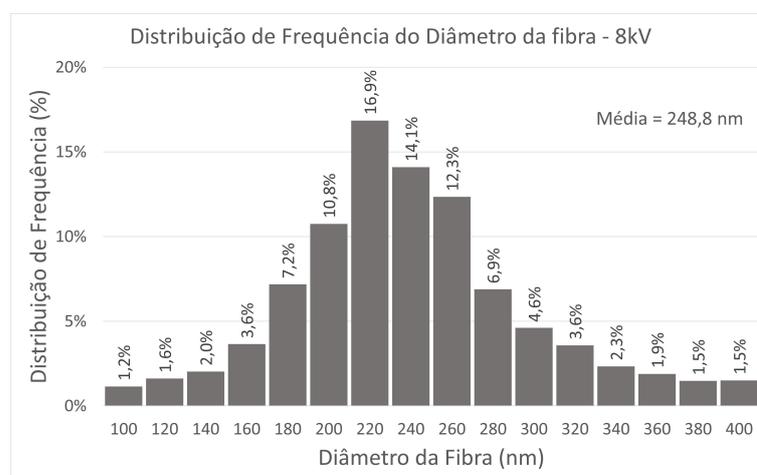
Fonte: Autor (2023).

4.4.6 Análise geral das amostras

Uma das principais formas de se avaliar a morfologia da fibra produzida por eletrofiação é através de distribuição de frequência do diâmetro das fibras de uma amostra.

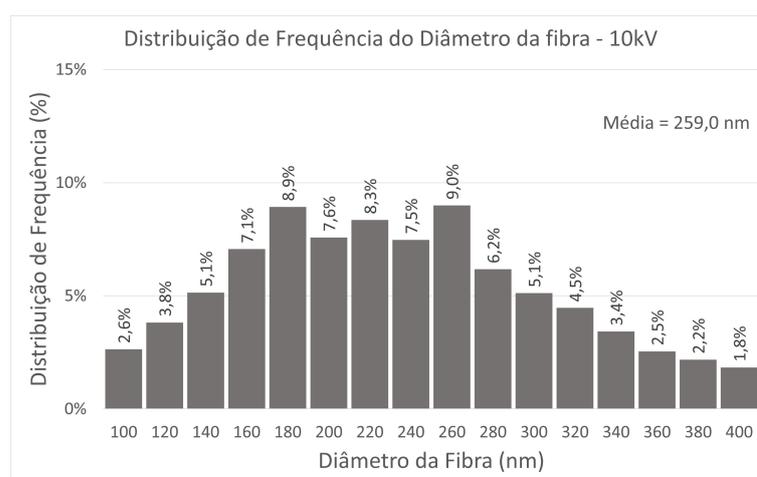
Desta forma, utilizando o programa ImageJ em conjunto com o plugin DiameterJ, foi possível avaliar as fibras das amostras com mais eficiência e padronização. Para cada amostra, o sistema fez entre 40.000 a 50.000 medições de diâmetro, números inviáveis para serem realizados manualmente. Com as medições dos diâmetros foi possível montar as distribuições de frequência das fibras das amostras. Os resultados obtidos para as amostras produzidas em 8, 10, 12 e 15 kV são apresentados, respectivamente, nas Figuras 45, 46, 47 e 48.

Figura 45 – Histograma da distribuição de diâmetro da fibra obtida com a tensão de 8 kV.



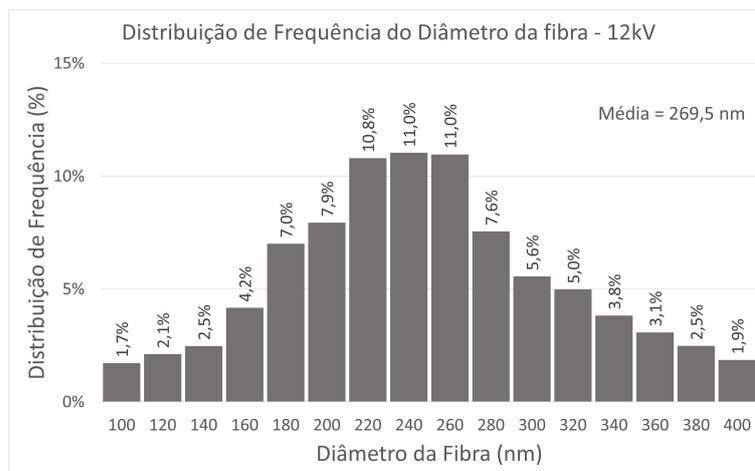
Fonte: Autor (2023).

Figura 46 – Histograma da distribuição de diâmetro da fibra obtida com a tensão de 10 kV.



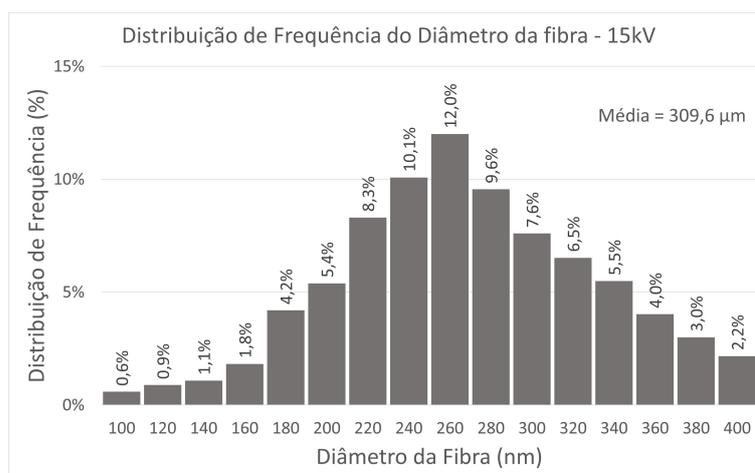
Fonte: Autor (2023).

Figura 47 – Histograma da distribuição de diâmetro da fibra obtida com a tensão de 12 kV.



Fonte: Autor (2023).

Figura 48 – Histograma da distribuição de diâmetro da fibra obtida com a tensão de 15 kV.



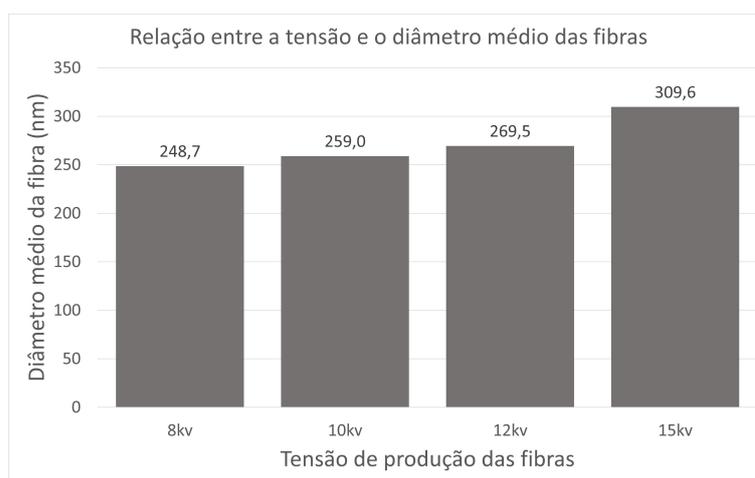
Fonte: Autor (2023).

É importante destacar alguns efeitos que ocorrem com a variação da tensão de produção. Primeiramente, é perceptível que a forma geral da distribuição se mantém muito semelhante para todas as amostras.

Também é válido notar que com o aumento de tensão, o pico de diâmetro tende a se deslocar para diâmetros maiores, aumentando a participação de fibras mais espessas. Esse mesmo efeito foi verificado por Zhang *et al.* (2004), que descreve que, houve um leve aumento no diâmetro médio da fibra com o aumento do campo elétrico aplicado. O diâmetro de 300 nm é um bom exemplo deste efeito. Para a amostra obtida com 8 kV, a frequência do diâmetro 300 nm foi de 4,6%, depois, na amostra de 10 kV a frequência foi para 5,1%, para 12 kV aumentou para 5,6% e por fim, na tensão de 15 kV chegou a 7,6%.

Para facilitar a observação deste efeito de aumento da média de diâmetro das fibras com o aumento da tensão, foi desenvolvido um gráfico comparando as médias de diâmetro das fibras das amostras, em função da tensão elétrica, pode ser visualizada na Figura 49.

Figura 49 – Diâmetro médio das fibras em função da tensão elétrica aplicada entre a agulha da seringa e o papel alumínio do coletor cilíndrico.



Fonte: Autor (2023).

Outro efeito importante é notar os diâmetros mais baixos, entre 100 e 140 nm, se mantém semelhantes ficando entre 1% a 2%, com exceção da amostra de 10 kV. Esse efeito causa um achatamento na curva de distribuição, gerando uma maior variedade de fibras de diferentes diâmetros, esse efeito é conhecido na literatura e foi percebido no estudo de Zhang *et al.* (2004) ao trabalhar também com amostras de PVA e água, segundo aos autores, ao aumentar a tensão aplicada, ou seja, aumentar a intensidade do campo elétrico aumentará a força repulsiva eletrostática no jato de fluido, o que favorece a formação de fibras mais finas. Por outro lado, a solução será removida da ponta do capilar mais rapidamente à medida que o jato for ejetado do cone de Taylor. Resultando no aumento do diâmetro da fibra.

Com esses resultados, é reforçado o sucesso do sistema na produção das fibras, mesmo que ainda com alguns defeitos percebidos de forma macro.

4.4.7 Aplicação em células a combustível

A pesquisa de Mollá e Compañ (2011) também se baseou no uso de membranas PVA para uso em células a combustível. Mollá e Compañ (2011) descrevem que as mantas porosas de PVA foram produzidas por um sistema de eletrofiliação padrão (Yflow S.L., Málaga, Espanha) através da alimentação de uma solução à base de água de PVA (0,04:1:10% em peso CTAB(brometo de cetiltrimetilamônio):PVA:água). CTAB

foi usado como surfactante para reduzir a tensão superficial da água e melhorar a capacidade de eletrofição.

A distância entre a agulha e o coletor plano foi fixada em 25 cm, a vazão da solução em 0,5 ml/h, a voltagem da agulha em +11 kV e a voltagem do coletor em -5 kV. Mantas eletrofiadas durante 8 h apresentaram uma espessura em torno de 120 ± 10 m, enquanto os obtidos após 4 h foram de aproximadamente 60 ± 5 m. As esteiras coletadas foram aquecidas durante 3 h a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma atmosfera de vácuo (250 mbar de pressão) com a finalidade de remover a água e aumentar a manipulação. (MOLLÁ; COMPAÑ, 2011)

Como resultado, Mollá e Compañ (2011) explica que, a tecnologia de eletrofição permitiu a obtenção de mantas compostas por nanofibras de PVA com diâmetros variando entre 200 e 300 nm. Foi possível atingir esses diâmetros por meio da otimização de diferentes parâmetros do equipamento de eletrofição como a concentração da solução de PVA (1:8 p/p PVA:água), a distância agulha-coletor (25 cm) e o potencial aplicado ($V_+ = 11$ kV, $V_- = 5$ kV).

As fibras obtidas com o sistema electrospinning de baixo custo variaram o diâmetro entre 248,8 nm e 309,6 nm na média,

Baseado na pesquisa de Mollá e Compañ (2011) que utilizou mantas onde os diâmetros das fibras variaram entre 200 e 300 nm, pode-se afirmar que a melhor amostra produzida pelo sistema de baixo custo, foi aquele produzido à tensão de 15 kV, onde mais de 50% das fibras obtidas manteve-se neste intervalo de 200 a 300nm.

Uma vez que a tensão utilizada por Mollá e Compañ (2011) foi de +11 kV na agulha e -5 kV no coletor, totalizando assim 16 kV, faz sentido que a amostra produzida no sistema electrospinning de baixo custo com resultado mais semelhante ao de Mollá e Compañ (2011) seja aquele produzido na tensão de 15 kV. Sendo assim, para a transformação da membrana PVA para uso em células a combustível é necessário o tratamento correto, assim como o realizado por (MOLLÁ; COMPAÑ, 2011).

5 CONCLUSÃO

Em conclusão, este estudo teve como objetivo desenvolver um sistema de eletrofição de baixo custo, visando a democratização dessa tecnologia. Através da combinação de técnicas de projeto assistido por computador (CAD), impressão 3D e programação em Arduino, foi possível construir um dispositivo funcional para a produção de nanofibras através de eletrofição.

A etapa de projeto em CAD e impressão 3D das partes do dispositivo resultou em componentes estruturalmente satisfatórios após as melhorias de projeto. A programação do código em Arduino foi realizada com sucesso, exigindo apenas a personalização e tradução dos menus para o português.

A montagem do dispositivo foi realizada sem grandes barreiras, uma vez que todas as peças necessárias puderam ser encontradas no território nacional ou impressas em 3D.

Durante a produção das amostras, enfrentou-se alguns desafios, sendo o principal, relacionado à solubilização do polímero PVA em água, o que resultou na formação de contos devido à baixa concentração da solução utilizada na amostra produzida a 5 kV. Esse problema foi superado em um segundo momento, com uma melhor solubilização, e as amostras produzidas apresentaram os resultados esperados.

No que diz respeito à caracterização das nanofibras por meio de microscopia eletrônica de varredura, destaca-se o uso do plugin DiameterJ, combinado ao software ImageJ, que possibilitou uma avaliação precisa e eficiente dos diâmetros das fibras. Os resultados obtidos pelas imagens de microscopia e pela análise de software demonstraram que as fibras produzidas estão alinhadas com a literatura e são adequadas para uma possível aplicação em células combustíveis quando funcionalizadas com grupos sulfônicos.

Além disso, foi identificado um problema de interferência do campo elétrico da fonte de alta tensão na rotação do motor. Como sugestão de melhoria, recomenda-se a utilização de uma gaiola de Faraday como proteção ou o aumento da distância entre o motor e o campo elétrico.

Em resumo, pode-se concluir que o sistema desenvolvido foi capaz de produzir amostras satisfatórias, respeitando o objetivo principal de criar um sistema barato e acessível com custo próximo de 600 reais. Destaca-se que foram identificados pontos de melhoria que podem ser abordados em trabalhos futuros. O estudo poderá contribuir para a democratização da tecnologia de eletrofição, proporcionando uma plataforma de baixo custo que pode ser amplamente utilizada para a produção de nanofibras em diversas aplicações científicas e industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASMATULU, Ramazan. **Synthesis and applications of electrospun nanofibers**. Oxford, United Kingdom: Elsevier, 2019. ISBN 978-0-12-813914-1.

COOLEY, Jonh F. Improved methods of and apparatus for electrically separating the relatively volatile liquid component from the component of relatively fixed substances of composite fluids. **Patent number GB 06385**, 1900.

DING, Bin; WANG, Xianfeng; YU, Jianyong. **Electrospinning: Nanofabrication and Applications**. Amsterdã: Elsevier, 2019. ISBN 9780323512701.

GTMAX3D. **IMpressora GTMax 3D-A3**. [S.l.: s.n.], 2023. Disponível em: www.gtmax3d.com.br.

HOTALING, Nathan A; BHARTI, Kapil; KRIEL, Haydn; SIMON JR, Carl G. Dataset for the validation and use of DiameterJ an open source nanofiber diameter measurement tool. en. **Data Brief**, Elsevier BV, v. 5, p. 13–22, dez. 2015a.

HOTALING, Nathan A.; BHARTI, Kapil; KRIEL, Haydn; SIMON, Carl G. DiameterJ: A validated open source nanofiber diameter measurement tool. **Biomaterials**, Elsevier BV, v. 61, p. 327–338, ago. 2015b. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2015.05.015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.05.015>.

KHAN, W. S.; ASMATULU, R.; ELTABEY, M. M. Dielectric Properties of Electrospun PVP and PAN Nanocomposite Fibers at Various Temperatures. **Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine**, ASME International, v. 1, n. 4, nov. 2010.

KNY, Erich; GHOSAL, Kajal; THOMAS, Sabu. **Electrospinning: From Basic Research to Commercialization**. Londres: Royal Society of Chemistry, 2018. ISBN 9781788012942.

LI, Zhenyu; WANG, Ce. **One-Dimensional Nanostructures: Electrospinning Technique and Unique Nanofibers**. Changchun: Springer, 2013. ISBN 9783642364266.

MASSSPEC. **Open-Source Syringe Pump**. [S.l.]: Chemistry Department of Moscow State University, 2023. Disponível em:

http://www.mass-spec.ru/projects/diy/syringe_pump/eng/.

MITCHELL, Geoffrey. **Electrospinning: Principles, practice and possibilities**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. ISBN 978-1-84973-556-8.

MOLLÁ, Sergio; COMPAÑ, Vicente. Polyvinyl alcohol nanofiber reinforced Nafion membranes for fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**, Elsevier BV, v. 372, n. 1-2, p. 191–200, abr. 2011. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.02.001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.02.001>.

RAYLEIGH, Lord. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. **Philosophical Magazine**, v. 14, p. 184–186, 1882.

SAMOKHIN, Andrey S. Syringe Pump Created using 3D Printing Technology and Arduino Platform. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 75, p. 416–421, 2020.

SINGH, Rajesh. **Intelligent communication, control and devices : proceedings of ICICCD 2017**. Singapore: Springer, 2018. ISBN 978-981-10-5903-2.

TUCKER, Nick; STANGER, Jonathan J.; STAIGER, Mark P.; RAZZAQ, Hussam; HOFMAN, Kathleen. The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, SAGE Publications, v. 7, 2_suppl, p. 63–73, jun. 2012. DOI: 10.1177/155892501200702s10. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/155892501200702s10>.

YU, Duk Man; YOON, Sangjun; KIM, Tae-Ho; LEE, Jang Yong; LEE, Jaerock; HONG, Young Taik. Properties of sulfonated poly(arylene ether sulfone)/electrospun nonwoven polyacrylonitrile composite membrane for proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Membrane Science**, Elsevier BV, v. 446, p. 212–219, nov. 2013. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.06.028. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.028>.

ZELENY, John. The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces. **Physical Review**, v. 3, p. 69–91, 1914.

ZHANG, Chunxue; YUAN, Xiaoyan; WU, Lili; HAN, Yue; SHENG, Jing. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. **European Polymer Journal**, Elsevier, v. 1, n. 41, p. 423–432, dez. 2004.

APÊNDICE A – CÓDIGO FONTE DA BOMBA DE SERINGA

```

#include <LiquidCrystal.h>
#include <EEPROM.h>

/*****
    BASIC SETTINGS
*****/

// Stepper motor
#define NOFMICROSTEPS 16    // The number of microsteps per step
#define NOFSTEPSPER360 200 // The number of steps per revolution
#define MAXRPM 240         // Maximum RPM (rotations per minute)
#define INVERTDIRECTION true // If the carriage moves in the opposite direction ,
                             // change to 'false'

// Leadscrew
#define MMPER360 2         // Leadscrew pitch , mm per revolution

// Arduino pins
#define STEP_PIN 2         // STEP pin (A4988)
#define DIRECTION_PIN 3   // DIR pin (A4988)
#define ENABLE_PIN 12     // EN pin (A4988)
#define ENDSTOP_PIN1 A1   // Endstop pin (forward movement)
#define ENDSTOP_PIN2 A2   // Endstop pin (backward movement)
#define BUZZER_PIN 11     // Buzzer pin
#define BUTTONS_PIN A0    // Button pin (Icd keypad shield)

/*****

#define DEBOUNCEDELAY 50
#define LONGPRESSDELAY 450
#define AUTOCHANGINGDELAY 300

#define NITEMS 43

#define LINK2S 12
#define LINK2E 13
#define LINK2V 20
#define LINK2T 21
#define LINK2F 22
#define LINK2DIA 41
#define LINK2LPV 42

LiquidCrystal lcd(8, 9, 4, 5, 6, 7);

struct MenuItem
{
    uint8_t button[4];
    uint8_t type;
    char *text;
    uint8_t address;
    uint32_t value;
};

enum listOfButtons {RIGHT, UP, DOWN, LEFT, SELECT, NA};
enum listOfButtonStates {RELEASE, SHORTPRESS, MEDIUMPRESS, LONGPRESS};
enum listOfPrograms {CHANGEVALUE = 200, SELECTFROMLIST, INFUSEVOLUME, INFUSETIME,

```

```

REFILLVOLUME, REFILLFULL, CYCLEMODE, FIRMWAREINFO};
enum listOfItemTypes {TEXT, LIST, VOLUME, TIME, FLOWRATE, LENGTHPERVOLUME, DIAMETER};

const char firmwareInfo[] = "0.9a";
const uint16_t volumeDivider[2] = {1000, 1};
const uint16_t timeDivider[3] = {1, 60, 3600};
const uint16_t flowrateDivider[4] = {60000, 1000, 60, 1};
const float stepsPERmm = NOFSTEPSPER360 / MMPER360;

MenuItem items[NITEMS];
uint8_t lastButton = NA;
uint8_t buttonState = RELEASE;
uint32_t buttonPresTime = 0;
uint8_t currentItem = 1;
float coef;
uint8_t endStopPin;
volatile uint32_t ustepCounter;
uint32_t ustepCounterLimit;

uint32_t getValue(uint8_t itemNo);
void changeValue();
void setValue(uint8_t itemNo, uint8_t digits[8]);
void selectFromList();
void calculateActualValue(uint8_t itemNo);
void recalculateSyringe(uint8_t itemNo);
void printScreen();
void printUnits();
void printFirmwareInfo();
void printTimeAndVolume(uint16_t pumpingTime, uint32_t pumpingVolume);
void showScreensaver();
void readFromEEPROM(uint8_t itemNo);
void writeToEEPROM(uint8_t itemNo);
void getButtonState();
uint16_t valueDivider (uint8_t n);
uint8_t getElementNo(uint8_t linkToList);
void waitingForButton(uint8_t buttonCode, uint8_t itemNo);
void beep (uint16_t delayOn = 15, uint16_t delayOff = 100);
bool checkEndstop(int8_t pumpingDirection);
void infuseVolume();
void infuseTime();
void refillVolume();
void refillFull();
void pumpSingly(int8_t pumpingDirection, uint32_t flowrate, uint32_t volume);
void pumpContinuously();
uint8_t pump(uint32_t flowrate, uint32_t volume);

/*****
  setup
*****/
void setup()
{
  lcd.begin(16, 2);

  pinMode(STEP_PIN, OUTPUT);
  pinMode(DIRECTION_PIN, OUTPUT);
  pinMode(ENABLE_PIN, OUTPUT);
  pinMode(ENDSTOP_PIN1, INPUT_PULLUP);
  pinMode(ENDSTOP_PIN2, INPUT_PULLUP);
  pinMode(BUZZER_PIN, OUTPUT);

```

```

digitalWrite(ENABLE_PIN, HIGH);

items[1] = {5, 0, 2, 0, TEXT, "Infundir"};
items[2] = {7, 1, 3, 0, TEXT, "Abastecer"};
items[3] = {9, 2, 4, 0, TEXT, "Modo Ciclo"};
items[4] = {10, 3, 0, 0, TEXT, "Configuracoes"};
items[5] = {15, 0, 6, 1, TEXT, "Volume Determ."};
items[6] = {16, 5, 0, 1, TEXT, "Tempo Determ."};
items[7] = {17, 0, 8, 2, TEXT, "Completo"};
items[8] = {18, 7, 0, 2, TEXT, "Volume Determ."};
items[9] = {19, 0, CHANGEVALUE, 3, FLOWRATE, "Fluxo infusao:", 1, 12000000};
items[10] = {20, 0, 11, 4, TEXT, "Unidades"};
items[11] = {23, 10, 12, 4, TEXT, "Seringa"};
items[12] = {25, 11, 13, 4, LIST, "Som", 2};
items[13] = {27, 12, 14, 4, LIST, "EEPROM", 3};
items[14] = {FIRMWAREINFO, 13, 0, 4, TEXT, "Firmware"};
items[15] = {29, 0, CHANGEVALUE, 5, VOLUME, "Volume:", 4, 1000000};
items[16] = {30, 0, CHANGEVALUE, 6, TIME, "Tempo:", 5, 60000};
items[17] = {REFILLFULL, 0, CHANGEVALUE, 7, FLOWRATE, "Vazao:", 6, 2000000};
items[18] = {31, 0, CHANGEVALUE, 8, VOLUME, "volume:", 7, 1000000};
items[19] = {CYCLEMODE, 0, CHANGEVALUE, 9, FLOWRATE, "Fluxo Abastec.:", 8, 2000000};
items[20] = {32, 0, 21, 10, LIST, "Volume", 9};
items[21] = {34, 20, 22, 10, LIST, "Tempo", 10};
items[22] = {37, 21, 0, 10, LIST, "Vazao", 11};
items[23] = {41, 0, 24, 11, TEXT, "Diametro"};
items[24] = {42, 23, 0, 11, TEXT, "Compr./Volume"};
items[25] = {SELECTFROMLIST, 0, 26, 12, TEXT, "on"};
items[26] = {SELECTFROMLIST, 25, 0, 12, TEXT, "off"};
items[27] = {SELECTFROMLIST, 0, 28, 13, TEXT, "on"};
items[28] = {SELECTFROMLIST, 27, 0, 13, TEXT, "off"};
items[29] = {INFUSEVOLUME, 0, CHANGEVALUE, 15, FLOWRATE, "Vazao:", 12, 2000000};
items[30] = {INFUSETIME, 0, CHANGEVALUE, 16, FLOWRATE, "Vazao:", 13, 2000000};
items[31] = {REFILLVOLUME, 0, CHANGEVALUE, 18, FLOWRATE, "Vazao:", 14, 2000000};
items[32] = {SELECTFROMLIST, 0, 33, 20, TEXT, "mL"};
items[33] = {SELECTFROMLIST, 32, 0, 20, TEXT, "uL"};
items[34] = {SELECTFROMLIST, 0, 35, 21, TEXT, "s"};
items[35] = {SELECTFROMLIST, 34, 36, 21, TEXT, "min"};
items[36] = {SELECTFROMLIST, 35, 0, 21, TEXT, "h"};
items[37] = {SELECTFROMLIST, 0, 38, 22, TEXT, "mL/s"};
items[38] = {SELECTFROMLIST, 37, 39, 22, TEXT, "mL/min"};
items[39] = {SELECTFROMLIST, 38, 40, 22, TEXT, "uL/s"};
items[40] = {SELECTFROMLIST, 39, 0, 22, TEXT, "uL/min"};
items[41] = {0, 0, CHANGEVALUE, 23, DIAMETER, "Diametro:", 15, 11284};
items[42] = {0, 0, CHANGEVALUE, 24, LENGTHPERVOLUME, "Compr./volume:", 16, 10000};

for (uint8_t i = 1; i < NITEMS; i++)
{
    if (items[i].type != TEXT) readFromEEPROM(i);
}

recalculateSyringe(LINK2DIA);
beep();
showScreensaver();
}

/*****
loop
*****/
void loop()
{

```

```

uint8_t nextItem;
getButtonState();
if (buttonState == SHORTPRESS && lastButton != SELECT)
{
    buttonState = MEDIUMPRESS;

    nextItem = items[currentItem].button[lastButton];
    if (nextItem != 0 && nextItem < 200)
    {
        currentItem = nextItem;
        printScreen();
    }
    else if (nextItem == CHANGEVALUE) changeValue();
    else if (nextItem == SELECTFROMLIST) selectFromList();
    else if (nextItem == INFUSEVOLUME) infuseVolume();
    else if (nextItem == INFUSETIME) infuseTime();
    else if (nextItem == REFILLVOLUME) refillVolume();
    else if (nextItem == REFILLFULL) refillFull();
    else if (nextItem == CYCLEMODE) pumpContinuously();
    else if (nextItem == FIRMWAREINFO) printFirmwareInfo();
}
}

/*****
  getValue
  *****/
uint32_t getValue(uint8_t itemNo)
{
    uint16_t divider = valueDivider(items[itemNo].type);
    uint8_t lastDigitIncrement = 0;
    if ( uint16_t(items[itemNo].value % divider) > divider / 2) lastDigitIncrement = 1;

    if (items[itemNo].value / divider > 99999999)
    {
        items[itemNo].value = divider * 99999999;
        return 99999999;
    }
    else return (items[itemNo].value / divider) + lastDigitIncrement;
}

/*****
  changeValue
  *****/
void changeValue()
{
    uint8_t digits[8];
    uint32_t value = getValue(currentItem);
    for (int8_t i = 7; i >= 0; i--)
    {
        digits[i] = uint8_t(value % 10);
        value /= 10;
    }

    lcd.setCursor(0, 1);
    for (int8_t i = 0; i < 4; i++) lcd.print(digits[i]);

    lcd.setCursor(0, 1);
    lcd.cursor();
    int8_t i = 0;
    while (i >= 0 && i < 8)

```

```

{
  getButtonState();
  if (buttonState == SHORTPRESS || buttonState == LONGPRESS)
  {
    if (lastButton == UP) digits[i] = (digits[i] + 1) % 10;
    else if (lastButton == DOWN) digits[i] = (digits[i] + 9) % 10;
    lcd.print(digits[i]);

    if (lastButton == RIGHT) i++;
    else if (lastButton == LEFT) i--;

    if (i == -1 && buttonState != SHORTPRESS) i++;
    if (i == 8 && buttonState != SHORTPRESS) i--;

    if (i < 5) lcd.setCursor(i, 1);
    else lcd.setCursor(i + 1, 1);

    if (buttonState == SHORTPRESS) buttonState = MEDIUMPRESS;
    else if (buttonState == LONGPRESS)
    {
      uint32_t nextMillis = millis() + AUTOCHANGINGDELAY;
      while (nextMillis > millis() && buttonState == LONGPRESS) getButtonState();
    }
  }
}

if (i == 8)
{
  bool isSame = true;
  value = getValue(currentItem);
  for (int8_t j = 7; j >= 0 && isSame == true; j--)
  {
    if (digits[j] != uint8_t(value % 10)) isSame = false;
    value /= 10;
  }

  bool isZero = true;
  for (int8_t j = 7; j >= 0 && isZero == true; j--)
  {
    if (digits[j] != 0) isZero = false;
  }

  if (isSame == false && isZero == false)
  {
    setValue(currentItem, digits);
    beep();
  }
}

lcd.noCursor();
lcd.setCursor(0, 1);
printScreen();
}

/*****
  setValue
*****/
void setValue(uint8_t itemNo, uint8_t digits[8])
{
  uint32_t value = 0;

```

```

for (int8_t i = 0; i < 8; i++) value = value * 10 + digits[i];

uint16_t divider = valueDivider(items[itemNo].type);
if (4294000000 / divider < value) items[itemNo].value = 4294000000;
else items[itemNo].value = value * divider;

if (itemNo == LINK2LPV || itemNo == LINK2DIA)
{
    recalculateSyringe(itemNo);
    writeToEEPROM(LINK2LPV);
    writeToEEPROM(LINK2DIA);
}
else writeToEEPROM(itemNo);
}

/*****
selectFromList
*****/
void selectFromList()
{
    uint8_t parentItem = items[currentItem].button[LEFT];
    items[parentItem].button[RIGHT] = currentItem;
    writeToEEPROM(parentItem);
    beep();
    currentItem = parentItem;
    printScreen();
}

/*****
calculateActualValue
*****/
void calculateActualValue(uint8_t itemNo)
{
    if (items[itemNo].type == FLOWRATE)
    {
        float maxFlowrate = 1e9 * MAXRPM * MM360 / (float)items[LINK2LPV].value;
        if ((float)(items[itemNo].value) > maxFlowrate) items[itemNo].value = (uint32_t)maxFlowrate;

        float ustepsPERmin = coef * NOFMICROSTEPS * (float)items[itemNo].value;
        if (ustepsPERmin < 14.4) ustepsPERmin = 14.4;
        float multiplier;
        if (ustepsPERmin >= 229) multiplier = 15000000;
        else multiplier = 937500;
        float tempFloat = multiplier / ustepsPERmin;
        uint16_t countsPERustepActual = (uint16_t)(tempFloat + 0.5);
        tempFloat = multiplier / (float)countsPERustepActual;
        tempFloat /= (float)(coef * NOFMICROSTEPS);
        items[itemNo].value = (uint32_t)tempFloat;
    }

    else if (items[itemNo].type == VOLUME)
    {
        uint32_t nSteps = (uint32_t)(coef * (float)items[itemNo].value + 0.5);
        float tempFloat = (float)nSteps / coef;
        items[itemNo].value = (uint32_t)tempFloat;
    }

    else if (items[itemNo].type == TIME)
    {
        if (items[itemNo].value > 59994000) items[itemNo].value = 59994000;
    }
}

```

```

    items[itemNo].value -= (items[itemNo].value % 1000);
}
}

/*****
recalculateSyringe
*****/
void recalculateSyringe(uint8_t itemNo)
{
    if (itemNo == LINK2LPV)
    {
        float temp = 1128379 / sqrt((float)items[LINK2LPV].value);
        items[LINK2DIA].value = uint32_t(temp + 0.5);
    }
    else if (itemNo == LINK2DIA)
    {
        float temp = 1128379 / (float)items[LINK2DIA].value;
        temp *= temp;
        items[LINK2LPV].value = uint32_t(temp + 0.5);
    }

    coef = ((float)items[LINK2LPV].value * stepsPERmm) * 1e-9;
}

/*****
printScreen
*****/
void printScreen()
{
    lcd.clear();
    lcd.setCursor(0, 0);

    if (items[currentItem].type == TEXT || items[currentItem].type == LIST)
    {
        lcd.print(F("> "));
        lcd.print(items[currentItem].text);

        if (items[currentItem].button[DOWN] != 0 && items[currentItem].button[DOWN] < 200)
        {
            lcd.setCursor(0, 1);
            lcd.print(F(" "));
            lcd.print(items[items[currentItem].button[DOWN]].text);
        }
    }
    else
    {
        calculateActualValue(currentItem);
        uint32_t value = getValue(currentItem);
        char outputLine[10] = " 0.000";
        for (int8_t i = 8; i >= 0 && value > 0; i--)
        {
            if (i != 5)
            {
                outputLine[i] = char((value % 10) + '0');
                value /= 10;
            }
        }

        lcd.print(items[currentItem].text);
    }
}

```

```

    lcd.setCursor(0, 1);
    lcd.print(outputLine);
    printUnits();
}
}

/*****
    printUnits
*****/
void printUnits()
{
    lcd.print(F(" "));
    if (items[currentItem].type == VOLUME)
        lcd.print(items[items[LINK2V].button[RIGHT]].text);
    else if (items[currentItem].type == TIME)
        lcd.print(items[items[LINK2T].button[RIGHT]].text);
    else if (items[currentItem].type == FLOWRATE)
        lcd.print(items[items[LINK2F].button[RIGHT]].text);
    else if (items[currentItem].type == LENGTHPERVOLUME)
    {
        lcd.print(F("mm/"));
        lcd.print(items[items[LINK2V].button[RIGHT]].text);
    }
    else if (items[currentItem].type == DIAMETER) lcd.print(F("mm"));
}

/*****
    printFirmwareInfo
*****/
void printFirmwareInfo()
{
    lcd.clear();
    lcd.setCursor(0, 0);
    lcd.print(F("versao:"));
    lcd.setCursor(0, 1);
    lcd.print(F(" "));
    lcd.print(firmwareInfo);

    waitingForButton(LEFT, currentItem);
}

/*****
    printTimeAndVolume
*****/
void printTimeAndVolume(uint16_t pumpingTime, uint32_t pumpingVolume)
{
    char outputLine[17] = " 0:00 0000xL";
    outputLine[14] = items[items[LINK2V].button[RIGHT]].text[0];

    uint8_t pointLocation;
    if (pumpingVolume < 100000)pointLocation = 3;
    else if (pumpingVolume < 1000000)
    {
        pointLocation = 4;
        pumpingVolume /= 10;
    }
    else
    {
        pointLocation = 6;
        pumpingVolume /= 100;
    }
}

```

```

}
if (pointLocation < 6)outputLine[pointLocation + 8] = '.';
uint16_t timeDivider;
for (int8_t i = 5; i >= 0; i--)
{
  if (pumpingTime > 0 && i != 3)
  {
    if (i == 4) timeDivider = 6;
    else timeDivider = 10;
    outputLine[i] = uint8_t(pumpingTime % timeDivider) + '0';
    pumpingTime /= timeDivider;
  }

  if (pumpingVolume > 0 && i != pointLocation)
  {
    outputLine[i + 8] = uint8_t(pumpingVolume % 10) + '0';
    pumpingVolume /= 10;
  }
}

lcd.setCursor(0, 1);
lcd.print(outputLine);
}

/*****
  showScreensaver
*****/
void showScreensaver()
{
  lcd.clear();
  lcd.setCursor(0, 0);
  lcd.print(F("  UFSC v0.9  "));
  lcd.setCursor(0, 1);
  lcd.print(F("Electrospinning"));
  currentItem = 1;
  waitingForButton(NA, currentItem);
}

/*****
  getButtonState
*****/
void getButtonState()
{
  uint8_t button;

  uint8_t x = analogRead(BUTTONS_PIN) / 4;
  if (x < 13) button = RIGHT;
  else if (x < 46) button = UP;
  else if (x < 84) button = DOWN;
  else if (x < 131) button = LEFT;
  else if (x < 207) button = SELECT;
  else button = NA;

  if (button == NA)
  {
    lastButton = NA;
    buttonState = RELEASE;
  }
  else if (button != lastButton)
  {

```

```

    lastButton = button;
    buttonState = RELEASE;
    buttonPressTime = millis ();
}
else if (millis () - buttonPressTime > LONGPRESSDELAY) buttonState = LONGPRESS;
else if (millis () - buttonPressTime > DEBOUNCEDELAY && buttonState == RELEASE)
    buttonState = SHORTPRESS;
}

/*****
    valueDivider
*****/
uint16_t valueDivider (uint8_t itemType)
{
    if (itemType == VOLUME) return volumeDivider[getElementNo(LINK2V)];
    else if (itemType == TIME) return timeDivider[getElementNo(LINK2T)];
    else if (itemType == FLOWRATE) return flowrateDivider[getElementNo(LINK2F)];
    else if (itemType == LENGTHPERVOLUME) return 1000 / volumeDivider[getElementNo(LINK2V)];
    else if (itemType == DIAMETER) return 1;
}

/*****
    getElementNo
*****/
uint8_t getElementNo(uint8_t linkToList)
{
    uint8_t uppermostItem = items[linkToList].button[RIGHT];
    uint8_t elementNo = 0;
    while (items[uppermostItem].button[UP] != 0)
    {
        uppermostItem = items[uppermostItem].button[UP];
        elementNo++;
    }
    return elementNo;
}

/*****
    waitingForButton
*****/
void waitingForButton(uint8_t button, uint8_t itemNo)
{
    if (button == NA) while (buttonState != SHORTPRESS) getButtonState();
    else while (buttonState != SHORTPRESS || lastButton != button) getButtonState();
    buttonState = MEDIUMPRESS;
    currentItem = itemNo;
    printScreen();
}

/*****
    beep
*****/
void beep (uint16_t delayOn, uint16_t delayOff)
{
    uint8_t daughterItem = items[LINK2S].button[RIGHT];
    if (items[daughterItem].text == "on")
    {

```

```

    digitalWrite(BUZZER_PIN, HIGH);
    delay(delayOn);
    digitalWrite(BUZZER_PIN, LOW);
    delay(delayOff);
}
}

/*****
    checkEndstop
*****/
bool checkEndstop(int8_t pumpingDirection)
{
    bool canMove = true;
    if (digitalRead(ENDSTOP_PIN1) == LOW && pumpingDirection > 0) canMove = false;
    else if (digitalRead(ENDSTOP_PIN2) == LOW && pumpingDirection < 0) canMove = false;

    if (canMove == false)
    {
        lcd.clear();
        lcd.setCursor(0, 0);
        if (pumpingDirection > 0) lcd.print(F("A seringa est vazia"));
        else if (pumpingDirection < 0) lcd.print(F("A seringa esta cheia"));
        beep(300);
        waitingForButton(LEFT, 1);
        return false;
    }
    else return true;
}

/*****
    readFromEEPROM
*****/
void readFromEEPROM(uint8_t itemNo)
{
    if (items[itemNo].type == LIST)
    {
        uint8_t temp;
        EEPROM.get(4 * items[itemNo].address, temp);
        if (temp != 0 && temp + 1 != 0)
        {
            if (items[temp].button[LEFT] == itemNo) items[itemNo].button[RIGHT] = temp;
        }
    }
    else
    {
        uint32_t temp;
        EEPROM.get(4 * items[itemNo].address, temp);
        if (temp != 0 && temp + 1 != 0) items[itemNo].value = temp;
    }
}

/*****
    writeToEEPROM
*****/

```

```

void writeToEEPROM(uint8_t itemNo)
{
  uint8_t daughterItem = items[LINK2E].button[RIGHT];
  if (items[daughterItem].text == "on" || itemNo == LINK2E)
  {
    if (items[itemNo].type == LIST) EEPROM.put(4 * items[itemNo].address,
      items[itemNo].button[RIGHT]);
    else EEPROM.put(4 * items[itemNo].address, items[itemNo].value);
  }
}

/*****
  infuseVolume
*****/
void infuseVolume()
{
  int8_t pumpingDirection = 1;
  uint32_t flowrate = items[currentItem].value;
  uint32_t volume = items[items[currentItem].button[LEFT]].value;

  pumpSingly(pumpingDirection, flowrate, volume);
}

/*****
  infuseTime
*****/
void infuseTime()
{
  int8_t pumpingDirection = 1;
  uint32_t pumpTime = items[items[currentItem].button[LEFT]].value;
  uint32_t flowrate = items[currentItem].value;
  float tempFloat = (float)flowrate * (float)pumpTime;
  tempFloat /= 60000;
  uint32_t volume;
  if (tempFloat > 4294000000) volume = 4294000000;
  else volume = (uint32_t)tempFloat;

  pumpSingly(pumpingDirection, flowrate, volume);
}

/*****
  refillVolume
*****/
void refillVolume()
{
  int8_t pumpingDirection = -1;
  uint32_t flowrate = items[currentItem].value;
  uint32_t volume = items[items[currentItem].button[LEFT]].value;

  pumpSingly(pumpingDirection, flowrate, volume);
}

```

```

/*****
  refillFull
*****/
void refillFull ()
{
  int8_t pumpingDirection = -1;
  uint32_t flowrate = items[currentItem].value;
  uint32_t volume = 4294000000;

  pumpSingly(pumpingDirection, flowrate, volume);
}

/*****
  pumpSingly
*****/
void pumpSingly(int8_t pumpingDirection, uint32_t flowrate, uint32_t volume)
{
  if (checkEndstop(pumpingDirection) == true)
  {
    pump(pumpingDirection, flowrate, volume);
    beep(300);
    waitingForButton(LEFT, 1);
  }
}

/*****
  pumpContinuously
*****/
void pumpContinuously ()
{
  int8_t pumpingDirection[2] = {1, -1};
  uint32_t flowrate[2] = {items[items[currentItem].button[LEFT]].value,
  items[currentItem].value};
  uint32_t volume = 4294000000;
  uint8_t i = 0;

  while (pump(pumpingDirection[i], flowrate[i], volume) != 2)
  {
    i = 1 - i;
    beep();
    delay(1000);
  }

  beep(300);
  waitingForButton(LEFT, 1);
}

/*****
  pump
*****/
uint8_t pump(int8_t pumpingDirection, uint32_t flowrate, uint32_t volume)
{
  float tempFloat;

```

```

ustepCounterLimit = (uint32_t)(coef * volume + 0.5);
ustepCounterLimit *= NOFMICROSTEPS;

float ustepsPERmin = coef * NOFMICROSTEPS * (float)flowrate;
if (ustepsPERmin < 14.4) ustepsPERmin = 14.4;
float multiplier;
if (ustepsPERmin >= 229) multiplier = 15000000;
else multiplier = 937500;
tempFloat = multiplier / ustepsPERmin;
uint16_t countsPERustepActual = (uint16_t)(tempFloat + 0.5);
float ustepsPERsActual = multiplier / (float)countsPERustepActual;
ustepsPERsActual /= 60;

lcd.clear();
lcd.setCursor(0, 0);
if (pumpingDirection > 0)
{
    endStopPin = ENDSTOP_PIN1;
    if (INVERTDIRECTION == true) digitalWrite(DIRECTION_PIN, LOW);
    else digitalWrite(DIRECTION_PIN, HIGH);
    lcd.print(F(">> INFUNDINDO >>"));
}
else
{
    endStopPin = ENDSTOP_PIN2;
    if (INVERTDIRECTION == true) digitalWrite(DIRECTION_PIN, HIGH);
    else digitalWrite(DIRECTION_PIN, LOW);
    lcd.print(F("<< CARREGANDO <<"));
}
lcd.setCursor(0, 1);
printTimeAndVolume(0, 0);

TCNT1 = 0;
TCCR1A = 0;
TCCR1B |= (1 << WGM12);
if (ustepsPERmin >= 229)
{
    TCCR1B &= ~(1 << CS12);
    TCCR1B |= (1 << CS11);
    TCCR1B |= (1 << CS10);
}
else
{
    TCCR1B |= (1 << CS12);
    TCCR1B &= ~(1 << CS11);
    TCCR1B |= (1 << CS10);
}

digitalWrite(ENABLE_PIN, LOW);
digitalWrite(STEP_PIN, LOW);

ustepCounter = 1;
uint32_t ustepCounterActual;
float coef2 = ((float)items[LINK2LPV].value * stepsPERmm * 1e-9) *
(float)valueDivider(VOLUME) * NOFMICROSTEPS * 10;
bool isManualStop = false;
uint32_t pumpingVolume;
uint16_t pumpingTime = 1;
uint32_t nextMillis = millis() + 1000;
OCR1A = (countsPERustepActual - 1);

```

```

TIMSK1 |= (1 << OCIE1A);
while ( (TIMSK1 & (1 << OCIE1A)) )
{
  getButtonState ();
  if (buttonState == SHORTPRESS && lastButton == LEFT)
  {
    buttonState = MEDIUMPRESS;
    lcd.setCursor(0, 0);
    lcd.print(F("PARAR OPERACAO?"));
    lcd.setCursor(0, 1);
    lcd.print(F("(SIM)      (NAO)"));
    while ( (TIMSK1 & (1 << OCIE1A)) )
    {
      getButtonState ();
      if (buttonState == SHORTPRESS)
      {
        buttonState = MEDIUMPRESS;
        if (lastButton == LEFT)
        {
          TIMSK1 &= ~(1 << OCIE1A);
          isManualStop = true;
        }
        else if (lastButton == RIGHT)
        {
          lcd.setCursor(0, 0);
          if (pumpingDirection > 0) lcd.print(F(">> INFUNDINDO >>"));
          else lcd.print(F("<< CARREGANDO <<"));
          break;
        }
      }
    }
  }
}

if (nextMillis <= millis ())
{
  cli ();
  ustepCounterActual = ustepCounter;
  sei ();

  pumpingVolume = (uint32_t)(((float)ustepCounterActual / coef2) + 0.5);
  printTimeAndVolume(pumpingTime, pumpingVolume);
  pumpingTime++;
  nextMillis += 1000;
}

digitalWrite (ENABLE_PIN, HIGH);

lcd.setCursor(0, 1);
pumpingVolume = (uint32_t)(((float)ustepCounter / coef2) + 0.5);
printTimeAndVolume(pumpingTime, pumpingVolume);

lcd.setCursor(0, 0);
if (isManualStop)
{
  lcd.print(F(" PARADA MANUAL "));
  return 2;
}
if (ustepCounterLimit == ustepCounter - 1)

```

```
{
  lcd.print(F("  FINALIZADO  "));
  return 0;
}
else
{
  lcd.print(F(" Parada Inesp.  "));
  return 1;
}
}

/*****
ISR(TIMER1_COMPA_vect)
*****/
ISR(TIMER1_COMPA_vect)
{
  digitalWrite(STEP_PIN, HIGH);
  if (ustepCounter == ustepCounterLimit) TIMSK1 &= ~( 1 << OCIE1A);
  if ( digitalRead(endStopPin) == LOW) TIMSK1 &= ~( 1 << OCIE1A);
  delayMicroseconds(10);
  digitalWrite(STEP_PIN, LOW);
  ustepCounter++;
}
```