

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA BIOMÉDICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA BIOMÉDICA

**OSSAMU LIMA TASHIRO**

**DESENVOLVIMENTO DE ATUADOR UTILIZANDO COMPÓSITO DE POLÍMERO  
IÔNICO E METAL**

Recife

2017

**OSSAMU LIMA TASHIRO**

**DESENVOLVIMENTO DE ATUADOR UTILIZANDO COMPÓSITO DE  
POLÍMERO IÔNICO E METAL**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica, da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Biomédica.

Área de Concentração: Bioengenharia.

Linha de Pesquisa: Produção de Produtos e Processos Biotecnológicos.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Yara.

Coorientador: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Cláudia Sampaio de Andrade Lima.

Recife

2017

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

T197d Tashiro, Ossamu Lima.  
Desenvolvimento de atuador utilizando compósito de polímero iônico e metal / Ossamu Lima Tashiro. – 2017.  
111 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Yara.  
Coorientadora: Profa. Dra. Cláudia Sampaio de Andrade Lima.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica, 2017.  
Inclui Referências e Anexo.

1. Engenharia Biomédica. 2. Polímeros iônicos. 3. Compósitos. 4. Atuadores. 5. EAP. I. Yara, Ricardo. (Orientador). II. Lima, Cláudia Sampaio de Andrade. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

610.28 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-37

**OSSAMU LIMA TASHIRO**

**DESENVOLVIMENTO DE ATUADOR UTILIZANDO COMPÓSITO DE  
POLÍMERO IÔNICO E METAL**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Biomédica e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Ricardo Yara, Doutor pela USP (Universidade de São Paulo – São Paulo, Brasil)

Coorientador: \_\_\_\_\_

Prof<sup>a</sup>. Dra. Cláudia Sampaio de Andrade Lima, Doutora pela UFPB (Universidade Federal da Paraíba – Paraíba, Brasil).

Banca Examinadora

Prof. Dr. Ricardo Yara, do Departamento de Engenharia Biomédica da Universidade Federal de Pernambuco.

Prof<sup>a</sup>. Dra. Beate Saegesser Santos, do Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal de Pernambuco.

Prof. Dr. Wellington Pinheiro dos Santos, do Departamento de Engenharia Biomédica da Universidade Federal de Pernambuco.

Recife, Abril de 2017.

À minha família, amigos de longa data e àqueles que fiz ao longo desse percurso, por sua importância em me ajudar a me tornar quem sou, dedico.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado às ferramentas necessárias para chegar até aqui. Pois sem elas, nada seria possível. Aos professores **Ricardo Yara** e **Cláudia Lima**, por serem mais que Orientador e Co-Orientadora na minha vida, por terem fornecido todo o suporte possível ao longo dessa jornada, comprado a minha ideia, pelas noites em branco e pela compreensão com as minhas diversas limitações. Ao professor **Meuse Nogueira** pela paciência e empenho para realizar os ensaios cruciais à finalização deste trabalho. Todos me mostraram que para se fazer ciência não existe dia, hora ou lugar.

À **Sérgio** do DF, pelo suporte técnico e acadêmico, e pelo ser humano ímpar que é. À **Jessyka, Rodrigo e Rogério** do DQF, que me receberam no Laboratório de Eletroquímica e atenderam às minhas demandas e dúvidas sem pestanejar.

Ao meu pai **Tetsuo Tashiro** que, com sua humildade, me faz lembrar que as coisas que realmente importam geralmente são as mais simples, servindo de inspiração não só na vida pessoal como também na acadêmica.

Aos amigos do LBQ, em especial a turma do ITCBio, por proporcionar momentos de distração, diversão e tretas sem fim. À **Yago**, por ser o aluno de IC com nível de doutorado mais desenrolado e disposto que já se viu na terra. À **Paola** e **Niedja**, pelas cobranças e conversas. À **Juan, Renan, João Paulo** e a toda a turma da BIOMOL, pela jogatina nos intervalos entre experimentos.

À minha esposa, **Vivi**, pela compreensão, carinho e todo o suporte que me foi dado ao longo dessa caminhada, e meu filho, **Bernardo**, porque sem eles, nada nessa vida faz sentido.

Aos **Fratello's** por entender os motivos da minha ausência e ao pessoal da **S.O.S.** por não aceitá-la. Ambos foram extremamente importantes nesse período e só Deus sabe a falta que eu senti das brincadeiras e dos momentos de descontração.

Aos amigos da SDS, GGPOC, IML e AGA, em especial às minhas “chefas” **Kaynara Almendra** e **Sandra Santos**, por todo o apoio que eu tive e tenho nos desafios diários que são tão corriqueiros na Polícia Científica e que tornam cada dia um aprendizado.

Aos meus amigos da turma de 2015.1 do PPGEB que me fizeram lembrar como pode ser bom voltar a pôr a mochila nas costas para assistir uma aula, mesmo que sem ânimo algum. Não vou esquecer dos cafés que preparamos nos intervalos, das besteiras que fizemos (e rimos depois), nem dos apertos que passamos ao longo desses dois anos.

À família do Arte de Viver por ter me proporcionado uma vivência singular no meio

da turbulência que é a nossa vida, e a **Antônio Carlos**, por ter me apresentado ao trabalho realizado por esse grupo.

Ao grupo Vitallity, em especial a **Bruno Rufino** e **Emerson Arruda**, pelo esforço e dedicação que têm com seus alunos, ajudando cada um a alcançar seus objetivos e metas.

À minha família, inclusive os que já citei acima, o meu muito obrigado.

## RESUMO

Os polímeros inteligentes são uma classe de materiais com capacidade de realizar atividades programadas mediante estímulos químicos e/ou físicos definidos. Os polímeros eletroativos apresentam, entre outras especificidades, mecanismo de movimentação baseado em migração iônica dentro da malha polimérica. Alguns materiais ainda possuem a capacidade de produzir uma diferença de potencial elétrico ao ser aquecido em uma de suas faces/extremidades. De modo que, além de atuador, o material também funciona como gerador de tensões elétricas. Este trabalho teve como objetivo produzir um dispositivo a partir de uma nova combinação de polímeros, através da formação de redes poliméricas semi-interpenetrantes (semi-IPN), utilizando o poli (4-estirenosulfonato de sódio) como polímero iônico e a poliacrilamida como polímero base. Após a reação de poliadição, o material resultante é associado a eletrodos metálicos. O dispositivo foi montado de modo a gerar movimento no sentido horizontal, evitando interferência de fatores externos. O comportamento elétrico do filme produzido foi registrado durante aquecimento gradual, demonstrando seu potencial como gerador termoelétrico, através do efeito Seebeck, sendo registrado um pico de 1.675 mV ao atingir a temperatura de 69° C. Eletrodos de alumínio, além de oxidarem rapidamente após aplicação de uma corrente elétrica, apresentam uma adesão mais fraca ao filme produzido. A utilização do ouro, minimiza a oxidação do eletrodo e oferece uma melhor adesão do metal ao polímero permitindo, pela junção destes fatores, a reversão do movimento do dispositivo. O material foi caracterizado quimicamente, através de análise do espectro de infravermelho com transformada de Fourier com acessório para Reflectância Total Atenuada e de análise por espectroscopia por dispersão de energia, morfologicamente através de teste de intumescimento e microscopia eletrônica de varredura e eletroquimicamente através de espectroscopia de impedância eletroquímica. As propriedades físicas da blenda polimérica foram definidas termicamente através de análise termogravimétrica e de calorimetria diferencial de varredura, e do teste de tração.

**Palavras-chave:** Polímeros iônicos. Compósitos. Atuadores. EAP.

## ABSTRACT

Smart polymers are a class of materials capable of carrying out programmed activities by defined chemical and/or physical stimuli. The electroactive polymers present, among other specificities, a mechanism of movement based on ionic migration within the polymer network. Some materials still have the ability to produce an electrical potential difference when heated at one of their faces/ends. Thus, in addition to actuator, the material also works as an electric voltage generator. This work aimed to produce a device from a new polymer combination by forming semi-interpenetrating polymer networks (semi-IPN) using sodium poly (4-styrenesulfonate) as an ionic polymer and polyacrylamide as base polymer. After the polyaddition reaction, the resulting material is associated with metal electrodes. The device was mounted so as to generate movement in the horizontal direction, avoiding interference of external factors. The electrical behavior of the produced film was recorded during gradual heating, demonstrating its potential as a thermoelectric generator, through the Seebeck effect, with a peak of 1,675 mV being recorded when reaching the temperature of 69 ° C. Aluminum electrodes, besides rapidly oxidizing after application of an electric current, have a weaker adhesion to the film produced. The use of gold, minimizes the oxidation of the electrode and offers a better adhesion of the metal to the polymer allowing, by the combination of these factors, the reversal of the movement of the device. The material was chemically characterized by Fourier transform infrared spectrum analysis using Attenuated Total Reflection and energy dispersion spectroscopy, morphologically through swelling test and scanning electron microscopy and electrochemically by electrochemical impedance spectroscopy. The physical properties of the polymer blends were defined thermally by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, and by the tensile test.

**Keywords:** Ionic polymers. Composites. Actuators. EAP.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação de cadeias poliméricas: a) Polímero de cadeia linear; b) polímeros de cadeia reticulada. ....	21
Figura 2 – Garras baseadas em atuador pneumático .....	23
Figura 3 – Modelo de coração artificial baseado em polímero poroelástico. ....	24
Figura 4 – Representação da reação de polimerização da poliacrilamida .....	25
Figura 5 – Funcionamento de um atuador baseado em poliacrilamida .....	26
Figura 6 – Estrutura do poli (4-estireno sulfonato de sódio) (PSS). ....	27
Figura 7 – Esboço de uma rede polimérica semi-interpenetrante (Semi-IPN) .....	27
Figura 8 – Modelo de atuador baseado em Semi-IPN .....	28
Figura 9 – Análise por Espectroscopia de Infravermelho (IV); A) Esquema de funcionamento de equipamento de espectrometria FTIR; B) Funcionamento de equipamento de espectrometria FTIR, com Acessório de ATR. ....	29
Figura 10 – Representação de uma célula eletroquímica de um potenciostato .....	30
Figura 11 – a) Diagrama de Nyquist; b) circuito elétrico equivalente da impedância de Warburg .....	31
Figura 12 – Simulação do espalhamento dos elétrons no ferro usando diferentes energias no feixe de elétron primário .....	33
Figura 13 - Espectro por energia dispersiva mostrando a ordem dos números atômicos para os picos da série K. ....	34
Figura 14 – Representação de calorímetro .....	35
Figura 15 – Máquina universal de ensaios .....	36
Figura 16 – Eletrodo de ouro utilizado em um compósito .....	37
Figura 17 – Esquema de associações de materiais para a formação de compósitos .....	38
Figura 18 – Representação do circuito elétrico equivalente do IPMC onde: $R_c$ = Resistência do Condutor; $R_f$ = Resistência do Filme; $Z_f$ = Impedância do Filme; $C_f$ = Capacitância do Filme .....	38
Figura 19 – Movimentação de íons no IPMC. Onde: A) Tensão Aplicada; B) Repouso; C) Tensão Aplicada Invertida .....	39
Figura 20 – Descrição de migração de íons em membrana de um polieletrólito .....	40
Figura 21 – Estrutura do polímero sulfonado Nafion® .....	42
Figura 22 – Blenda polimérica utilizando PVDF, PVP e PSSA, dopado com fulerenol .....	43
Figura 23 – IPMC erguendo aproximadamente 100 g a uma distância de aproximadamente 14	

mm. ....	43
Figura 24 – Modelo de cateter direcionável baseado em IPMC, a) em repouso e b) com uma tensão elétrica aplicada .....	44
Figura 25 - Esquema elétrico do circuito de subtração de tensões e seguidor de tensão (Hirano, 2009).....	45
Figura 26 – Diagrama esquemático do experimento de movimentação .....	46
Figura 27 – Exemplificação de uma possível reorganização iônica dentro de um polímero baseada no efeito flexogelétrico .....	47
Figura 28 – Modelo de migração de elétrons através do efeito Seebeck .....	48
Figura 29 – Fluxograma descrevendo as etapas dos ensaios realizados.....	50
Figura 30 – Montagem do dispositivo para caracterização eletroquímica .....	55
Figura 31 – Disposição das amostras no suporte do MEV A) Folha de Ouro; B) Dispositivo; C) Filme 2. ....	56
Figura 32 – Montagem do material na máquina universal de ensaios. Corpo de Prova (seta).57	
Figura 33 – Circuito elétrico para teste de movimentação do dispositivo .....	58
Figura 34 – Esboço da montagem do sistema de movimentação final .....	59
Figura 35 – Esboço utilizado na montagem do teste de aquecimento .....	59
Figura 36 – Esquema do sistema de monitoramento de temperatura e tensão A) placa aquecedora; B) filme polimérico sobre placa de Petri; C) multímetro; D) eletrodos; E) termômetro de infra-vermelho; F) Câmera.....	60
Figura 37 – Associação de Filme de PSS com Alumínio .....	61
Figura 38 – Associação de Filme de Poliacrilamida com PSS e NaCl, com folhas de Alumínio .....	63
Figura 39 – Dispositivo de PAAm, PSS e NaCl, com Ouro.....	64
Figura 40 – Espectro do FTIR/ATR da solução precursora do Filme 2. A) 1690 nm; B) 1580 nm; C) 1430 nm; D) 970 nm. ....	65
Figura 41 – Espectro do FTIR/ATR da solução precursora do Filme 3. A) 1690 nm; B) 1580 nm; C) 1430 nm; D) 970 nm. ....	66
Figura 42– Espectro do FTIR/ATR do Filme 2. A) 1690 nm; B) 1580 nm; C) 1430 nm; D) 970 nm. ....	66
Figura 43 – Espectro do FTIR/ATR do Filme 3. A) 1690 nm; B) 1580 nm; C) 1430 nm; D) 970 nm. ....	67
Figura 44 – Espectro do FTIR/ATR do PSS. A) 1580 nm; B) 1430 nm; C) 970 nm.....	67
Figura 45 – Gráfico de Bode em tensões positivas (0 V a 3 V) da amostra 1 .....	68

Figura 46 – Gráfico de Bode em tensões negativas (0 V a -3 V) da amostra 1 .....	69
Figura 47 – Gráfico de Nyquist em tensões positivas (0 V a 3 V) da amostra 1 .....	70
Figura 48 – Detalhe do gráfico de Nyquist em tensões positivas (0 V a 3 V) da amostra 1 ....	70
Figura 49 – Gráfico de Nyquist em tensões negativas (0 V a -3 V) da amostra 1 .....	71
Figura 50 – Detalhe do gráfico de Nyquist em tensões negativas (0 V a -3 V) da amostra 1 ..	71
Figura 51 – Gráfico de Nyquist em tensões positivas (0 V a 3 V) da amostra 2 .....	71
Figura 52 – Detalhe do Gráfico de Nyquist em tensões positivas (0 V a 3 V) da amostra 2 ...	72
Figura 53 – Gráfico de Nyquist em tensões negativas (0 V a -3 V) da amostra 2 .....	73
Figura 54 – Detalhe do gráfico de Nyquist em tensões negativas (0 V a -3 V) da amostra 2 ..	73
Figura 55 – Observação em Microscopia Eletrônica de Varredura da secção transversal do Filme 2. ....	75
Figura 56 – Observação em Microscopia Eletrônica de Varredura da secção transversal do dispositivo. A) Camada de ouro 1; B) semi-IPN; C) Camada de ouro 2. ....	76
Figura 57 – Observação em Microscopia Eletrônica de Varredura da secção transversal do filme de ouro. ....	77
Figura 58 – Medida do dispositivo .....	78
Figura 59 – Medida da dupla camada de ouro do dispositivo .....	79
Figura 60 – Análise por EDS de área do Filme 2. ....	80
Figura 61 – Análise por EDS de área do Filme 2, separada por elemento onde: a) Carbono; b) Oxigênio; c) Sódio; d) Silício; e) Enxofre. ....	81
Figura 62 – Resultado quantitativo da análise por EDS de área do Filme 2. ....	82
Figura 63 – Definição de pontos para análise por EDS .....	82
Figura 64 – Resultado quantitativo da análise por EDS do espectro 1 do Filme 2. ....	83
Figura 65 – Resultado quantitativo da análise por EDS do espectro 2 do Filme 2. ....	83
Figura 66 – Área definida para análise por EDS do ouro utilizado como eletrodo. ....	84
Figura 67 – Resultado semi-quantitativo da análise por EDS do ouro utilizado como eletrodo. .....	85
Figura 68– DSC comparativo entre as amostras utilizadas .....	86
Figura 69 – TGA comparativo das amostras analisadas .....	87
Figura 70 – Teste inicial de movimentação do dispositivo baseado em PSS e Alumínio (seta branca): a) V = 0 V; b) V = 8,4 V. ....	89
Figura 71 – Movimentação do dispositivo baseado em PAAm e PSS: a) V=0 V; b) V=8,4 V	90
Figura 72 – Movimentação do dispositivo com reversibilidade de tensão elétrica: a) V=0 V; b) V=+8,4 V; c) V=-8,4 V. ....	91

Figura 73 – Movimentação do dispositivo a 3,3 V, onde: a) 0 s; b) 20 s; c) 40 s; d) 70 s. ....	92
Figura 74 – Movimentação horizontal do dispositivo a 4,8 V, onde: a) 0 s; b) 10 s; c) 20 s; d) 30 s. ....	93
Figura 75 – Movimentação inclinada do dispositivo a 3,8 V, onde: a) 0 s; b) 10 s; c) 20 s; d) 30 s. ....	94
Figura 76 – Movimentação inclinada do dispositivo a 4,8 V, onde: a) 0 s; b) 10 s; c) 20 s; d) 30 s. ....	94
Figura 77 – Gráfico da tensão elétrica registrada em função da temperatura. ....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Graus de cristalinidade representativos de alguns polímeros (em %)	22
Tabela 2 – Teste de quantidades dos reagentes para os filmes de PAAm.	62
Tabela 3 – Monitoramento do grau de intumescimento	64
Tabela 4 - Temperatura de Transição Vítrea ( $T_g$ ) e da Temperatura de Fusão ( $T_f$ ) dos materiais analisados	86
Tabela 5 – Resultados do ensaio de tração do Filme 2	88
Tabela 6 – Ensaio com diferentes umidades e detecção de movimentação do dispositivo.	92

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAm	Acrilamida
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
ATR	Reflexão Total Atenuada
BIS-Acrilamida	N,N' – metileno-bis-(acrilamida)
BSE	Elétrons Retroespalhados
DDP	Diferença de Potencial
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EAP	Polímeros Eletroativos
EAPap	Papel Eletroativo
EDS	Espectômetro de raios-X por Dispersão de Energia
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
IPMC	Ionic Polymer Metal Composite (Compósito de Polímero Iônico e Metal)
IPN	Redes Poliméricas Interpenetrantes
IV	Infravermelho
LBQ	Laboratório de Biofísica-Química
LED	Light Emitting Diode (diodo emissor de luz)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNT	Nanotubos de Carbono de Múltiplas Paredes
PA	Persulfato de Amônio
PAAm	Poliacrilamida
PEDOT	Poli (3,4-etilenodioxitiofeno)
PNa	Persulfato de Sódio
PS	Poliestireno
PSS	Poli (4-estirenosulfonato de sódio)
PSSA	Poli (estireno-ácido sulfônico)
PVDF	Polivinilideno Difluoreto
PVP	Polivinil Pirrolidona
SE	Elétron Secundário
semi-IPN	Redes Poliméricas Semi-Interpenetrantes
SPE	Polieletrólito Sólido
TEMED	Tetrametilenodiamina

$T_f$	Temperatura de Fusão
TGA	Análise Termogravimétrica
$T_g$	Temperatura de Transição Vítrea
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco

## LISTA DE SÍMBOLOS

®	Marca registrada
Da	Daltons
%	Porcentagem
pH	Potencial Hidrogeniônico
NaCl	Cloreto de sódio
KV	Quilo Volt
W	Grau de Instumescimento
$m_i$	Massa do polímero intumescido
$m_s$	Massa do polímero seco
$\text{cm}^{-1}$	Centímetro elevado a menos um
$\omega_{\phi_{\max}}$	Ângulo de fase máximo do sistema
$Z'$	Impedância Real
$Z''$	Impedância Imaginária
$R_{\Omega}$	Resistência ôhmica do material
$R_t$	Resistência de Transferência de Carga
$C_{dl}$	Capacitância de Dupla Camada
$Z_d$	Impedância do Material
Hz	Hertz
KHz	Quilo Hertz
°	Grau
nm	Nanômetro
KeV	Quilo Elétron Volt
$\mu\text{g}$	Micro Grama
mg	Mili Grama
mW	Mili Watts
°C	Grau Celsius
wt%	Porcentagem de Massa
Pa	Pascais
$\text{N/m}^2$	Newton por Metro Quadrado
E	Módulo de Elasticidade (Módulo de Young)
$\sigma$	Tensão aplicada
$\varepsilon$	Deformação elástica do corpo de prova

Rc	Resistência do Condutor
Rf	Resistência do Filme
Zf	Impedância do Filme
Cf	Capacitância do Filme
V	Volt (tensão elétrica)
mm	Milímetro
kPa	Quilo Pascal
g	Gramas
s	Segundos
Vcc	Tensão Elétrica em Corrente Contínua
$\mu$ L	Microlitros
S	Coefficiente de Seebeck do Material
$\Delta$ T	Varição de Temperatura
M	Moles
mL	Mililitros
cm	Centímetro
mA	Mili Ampère
DQF	Departamento de Química Fundamental
KN	Quilo Newton
DC	Corrente Contínua
AC	Corrente Alternada
USB	Entrada Serial Universal
MP	Mega Pixel
$\mu$ m	Micrômetro
mV	Mili Volts

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>2 REVISÃO</b> .....	<b>21</b>
2.1 POLÍMEROS .....	21
<b>2.1.1 Polímeros Inteligentes</b> .....	<b>22</b>
<b>2.1.2 Poliacrilamida - PAAm</b> .....	<b>24</b>
<b>2.1.3 Poli (4-estireno sulfonato de sódio) – PSS</b> .....	<b>26</b>
<b>2.1.4 Redes Poliméricas Semi-Interpenetrantes - Semi-IPN</b> .....	<b>27</b>
<b>2.1.5 Caracterização de hidrogéis e semi-IPN</b> .....	<b>28</b>
2.2 UTILIZAÇÃO DO OURO EM NOVAS TECNOLOGIAS .....	36
2.3 COMPÓSITOS .....	37
2.4 COMPÓSITOS DE METAIS E POLÍMEROS IÔNICOS – IPMC .....	38
<b>2.4.1 Caracterização elétrica dos IPMC</b> .....	<b>44</b>
<b>2.4.2 Caracterização mecânica dos IPMC</b> .....	<b>45</b>
2.5 EFEITO FLEXOGELELÉTRICO .....	46
2.6 EFEITO TERMOELÉTRICO EM POLÍMEROS .....	47
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>49</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	49
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	49
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>50</b>
4.1 PREPARAÇÃO DE DISPOSITIVO BASEADO EM PSS E ALUMÍNIO .....	51
<b>4.1.1 Preparação do Filme de PSS</b> .....	<b>51</b>
<b>4.1.2 Associação do Filme de PSS a folhas de alumínio</b> .....	<b>51</b>
4.2 PREPARAÇÃO DE DISPOSITIVO BASEADO EM POLIACRILAMIDA (PAAM), PSS E NaCl ASSOCIADO A METAL .....	51
<b>4.2.1 Desenvolvimento do hidrogel de poliacrilamida</b> .....	<b>51</b>
<b>4.2.2 Produção do semi-IPN PAAm / PSS</b> .....	<b>52</b>
<b>4.2.3 Montagem do dispositivo utilizando folhas metálicas</b> .....	<b>52</b>
4.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS .....	53
<b>4.3.1 Umidade dos filmes e Grau de intumescimento</b> .....	<b>53</b>
<b>4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) com Acessório de Reflexão Total Atenuada (ATR)</b> .....	<b>54</b>
<b>4.3.3 Caracterização eletroquímica</b> .....	<b>54</b>
<b>4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura e Espectrometria de raios-X por</b>	

<b>Dispersão de Energia</b> .....	<b>55</b>
<b>4.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura e Análise termogravimétrica</b> .....	<b>56</b>
<b>4.3.6 Ensaio de tração</b> .....	<b>57</b>
<b>4.4 TESTE INICIAL DE MOVIMENTAÇÃO DO DISPOSITIVO</b> .....	<b>57</b>
<b>4.5 TESTE FINAL DE MOVIMENTAÇÃO DO DISPOSITIVO</b> .....	<b>58</b>
<b>4.6 EFEITO TERMOELÉTRICO ENSAIO PRELIMINAR</b> .....	<b>59</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>61</b>
<b>5.1 PREPARAÇÃO DE DISPOSITIVO BASEADO EM PSS E ALUMÍNIO</b> .....	<b>61</b>
<b>5.1.1 Preparação do Filme de PSS</b> .....	<b>61</b>
<b>5.1.2 Associação do Filme de PSS a folhas de alumínio</b> .....	<b>61</b>
<b>5.2 PREPARAÇÃO DE DISPOSITIVO BASEADO EM PAAM, PSS E NACL ASSOCIADO A METAL</b> .....	<b>62</b>
<b>5.2.1 Desenvolvimento de Hidrogel de Poliacrilamida e associação ao PSS</b> .....	<b>62</b>
<b>5.2.2 Montagem dos dispositivos utilizando folhas metálicas</b> .....	<b>63</b>
<b>5.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS</b> .....	<b>64</b>
<b>5.3.1 Grau de umidade e intumescimento</b> .....	<b>64</b>
<b>5.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada</b> .....	<b>65</b>
<b>5.3.3 Caracterização eletroquímica</b> .....	<b>68</b>
<b>5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura e Espectrometria de raios-X por Dispersão de Energia</b> .....	<b>74</b>
<b>5.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura e Análise termogravimétrica</b> .....	<b>85</b>
<b>5.3.6 Ensaio de tração</b> .....	<b>88</b>
<b>5.4 TESTE INICIAL DE MOVIMENTAÇÃO DO DISPOSITIVO</b> .....	<b>89</b>
<b>5.4.1 Dispositivo à base de PSS</b> .....	<b>89</b>
<b>5.4.2 Dispositivo à base de PAAM + PSS</b> .....	<b>89</b>
<b>5.5 TESTE FINAL DE MOVIMENTAÇÃO DO DISPOSITIVO</b> .....	<b>93</b>
<b>5.6 EFEITO TERMOELÉTRICO</b> .....	<b>95</b>
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>96</b>
<b>7 PERSPECTIVA</b> .....	<b>97</b>
<b>8 CONTRIBUIÇÕES</b> .....	<b>98</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>99</b>
<b>ANEXO I</b> .....	<b>109</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O biomimetismo é um campo crescente da engenharia, onde o principal objetivo é compreender e reproduzir os diversos mecanismos fisiológicos desenvolvidos pelos seres vivos através do processo evolutivo ao longo das eras. Um desses objetivos é copiar a capacidade dos animais de gerar movimentos através de um estímulo nervoso sobre os músculos e uma consequente resposta fisiológica e mecânica. Nessa área, existem diversos campos de pesquisa compreendendo os chamados músculos artificiais, dentre os quais se destacam uma categoria conhecida como IPMC (Compósitos de Polímeros Iônicos e Metais).

Os IPMC são uma categoria de compósitos de metais e polímeros iônicos. Esta associação pode apresentar capacidade eletromecânica, ou seja, consegue converter potencial elétrico em energia mecânica e vice-versa, sendo utilizado como atuador, gerador ou sensor de movimentos. Apresentam grande deformação na presença de uma baixa tensão elétrica e baixa impedância. Eletricamente, possuem o comportamento de um circuito Capacitivo-Resistivo.

Tradicionalmente a confecção de IPMC utiliza Nafion® (DuPont), um fluoropolímero-copolímero, baseado em tetrafluoroetileno sulfonado, material com a capacidade de formar uma membrana semipermeável à passagem de íons, comumente utilizado como componente de células de combustível, associado a Ouro e Paládio.

Uma alternativa ao uso do Nafion® está na confecção de IPMC a partir de polímeros usualmente utilizados em outras atividades, como a poliacrilamida. Este polímero é bastante utilizado em reações de eletroforese, nas atividades ligadas à biologia molecular. E do poli (4-estirenosulfonato de sódio), polímero iônico utilizado para produção de membrana polietrolítica e, por vezes, associado a outros polímeros para utilização como condutor elétrico.

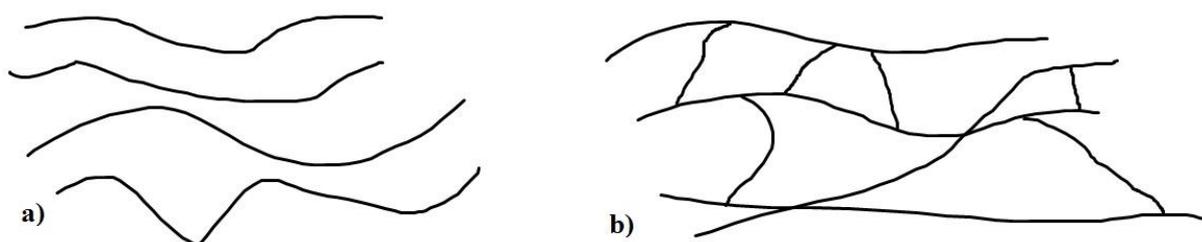
Este estudo visa à elaboração de um compósito para ser utilizado como atuador, que apresente um baixo consumo de energia e um alto ângulo de flexão, representando um avanço na utilização dos IPMC no campo dos materiais com utilização biomédica.

## 2 REVISÃO

### 2.1 POLÍMEROS

Os Polímeros são macromoléculas formadas através de associações de monômeros, ou meros, unidades químicas funcionais diversas, geralmente orgânicas, as quais ligam-se repetidamente ao mesmo mero formando longas cadeias através de ligações covalentes (AAA...), através de reações de poliadição ou policondensação. São chamados de polímeros termoplásticos os de cadeia linear (Figura 1a) ou ramificada. Quando, através de ligações iônicas ou covalentes, formam-se ligações cruzadas com cadeias adjacentes, são denominados polímeros termofixos e tem como característica a cadeia reticulada (Figura 1b).

**Figura 1** – Representação de cadeias poliméricas: a) Polímero de cadeia linear; b) polímeros de cadeia reticulada



Fonte: Autor (2017).

Os polímeros geralmente possuem peso molecular maior que 5.000 Da (cinco mil Daltons). Quando há na mesma cadeia mais de um mero, chamamos a estrutura de copolímero, que pode ser alternante (ABABAB...), aleatória (ABBBAABBAABA...), grafitizados (com uma cadeia linear secundária ramificada de uma cadeia linear principal) ou em blocos (AAABBBAAA...).

Blendas poliméricas são misturas de polímeros que inicialmente não possuem ligações químicas fortes entre as cadeias dos diferentes polímeros. Tanto nos copolímeros como nas blendas poliméricas, deve existir uma integração adequada entre os materiais, de modo a criar novas características, somar ou sobrepor as propriedades individuais dos polímeros que originaram a mistura. (LANGER, PEPPAS, 1983; KAHOVEC, FOX, HATADA, 1999; ORÉFICE, DE MAGALHÃES PEREIRA, MANSUR, 2006; RUDIN, CHOI, 2012).

Diversos polímeros possuem aplicações biomédicas já conhecidas e comercializadas, sendo popularmente utilizados em próteses, órteses, seringas para aplicação de fármacos

(acesso venoso), aplicações odontológicas diversas, moldagens, substitutos temporários de pele, curativos, fios de sutura biodegradáveis, entre outros (MANO, 2012).

Os polímeros possuem características físico-químicas distintas entre si, que variam de acordo com o mero e com os grupos laterais, podendo dar ao polímero características como plasticidade, elasticidade, viscosidade, dureza, resistência a altas temperaturas, etc. de acordo com a capacidade de mobilidade atômica de cada grupo funcional, da capacidade da cadeia em formar ligações cruzadas e dos grupamentos químicos das cadeias principal e/ou lateral (VELLOSO, 2016). Em relação à organização, os polímeros podem se organizar na forma cristalina, semicristalina e/ou amorfas podendo, portanto apresentar diferentes graus de cristalinidade (Tabela 1). Estas variáveis podem contribuir para que o mesmo apresente aparência sólida (termoplásticos comerciais), gelatinoso (hidrogéis) ou líquido (exemplo: óleo de silicone). A cristalinidade pode ser definida a partir do arranjo ordenado da matéria, com repetição regular de grupos atômicos, sendo calculada como porcentagem (MANO, 2001).

**Tabela 1** – Graus de cristalinidade representativos de alguns polímeros (em %)

Polímero	Grau de cristalinidade (%)
Polietileno de baixa densidade	45 a 74
Polietileno de alta densidade	65 a 95
Fibra de polipropileno	55 a 60
Fibra de poli(tereftalato de etileno)	20 a 60
Celulose	60 a 80

Fonte: Adaptado de Rudin & Choi (2012).

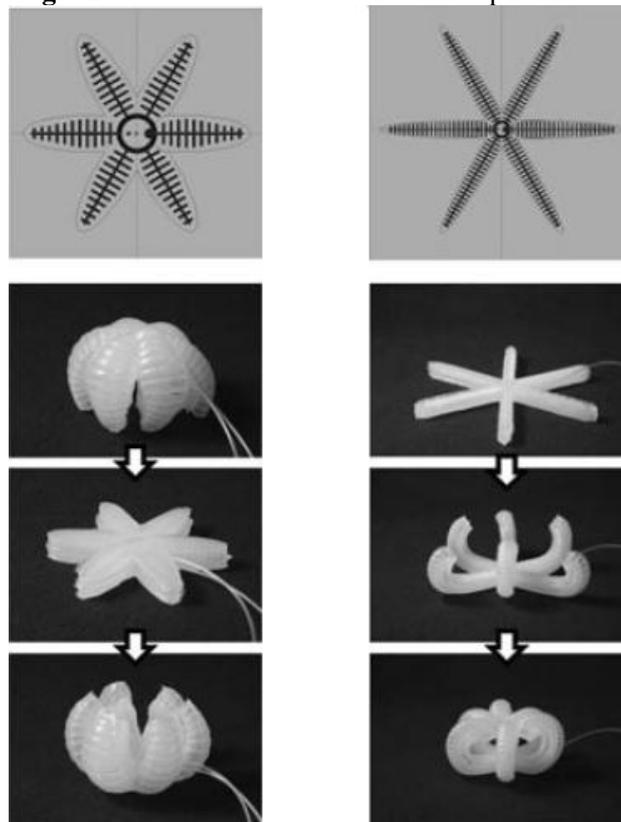
### 2.1.1 Polímeros Inteligentes

Os Polímeros Inteligentes enquadram-se nos chamados “smart materials” (materiais inteligentes), que são aqueles, capazes de realizar uma atividade pré-programada mediante um estímulo definido, como alteração de pH, mudança de luminosidade, estímulo elétrico, estímulo mecânico, exposição à radiação, entre outras, sendo também chamados de polímeros responsivos (DUŠEK, 1993). Uma das grandes vantagens dos polímeros inteligentes é a possibilidade de obter materiais transparentes, leves e moles, em comparação com os metais e cerâmicas, de modo a alcançar diversas aplicações mecânicas, ópticas, elétricas, químicas, biomédicas, entre outras. Recentemente tem sido estudada a sua utilização em substitutos temporários de pele com liberação controlada de fármacos (MONDAL, GRIFFITH,

VENKATRAMAN, 2016), circuitos eletrônicos flexíveis (SHAHRJERDI, BEDELL, 2012), capacitores flexíveis (AOUADA, et al 2006), entre outros.

Tais materiais podem ser utilizados para a produção de músculos artificiais, quando associados à nanotubos de carbono (GUO, et al 2010), grafeno (YANG, et al 2012), líquidos iônicos (MUST et al, 2015), ou quando utilizados como sistema para deformação pré-definida, através de estímulo pneumático (ILIEVSKI, et al 2011) (Figura 2) ou hidráulico (MORIN, et al 2012), utilizando sistema de microtúbulos para produzir o movimento desejado. Podendo também ser usado como base para circuitos eletrônicos complexos capazes de comportar telas de LED e circuitos integrados flexíveis (PARK, et al 2009), materiais auto-cicatrizantes (CAO, et al 2017), células solares flexíveis e esticáveis (LI, ZHU, YANG, 2012); lentes sólidas reguláveis mediante alteração de temperatura (LEE, et al 2006); baterias flexíveis (MENG, et al 2010); geradores de energia elétrica, quando submetidos a uma força mecânica externa (CHIBA et al, 2008); entre diversas outras utilizações em potencial.

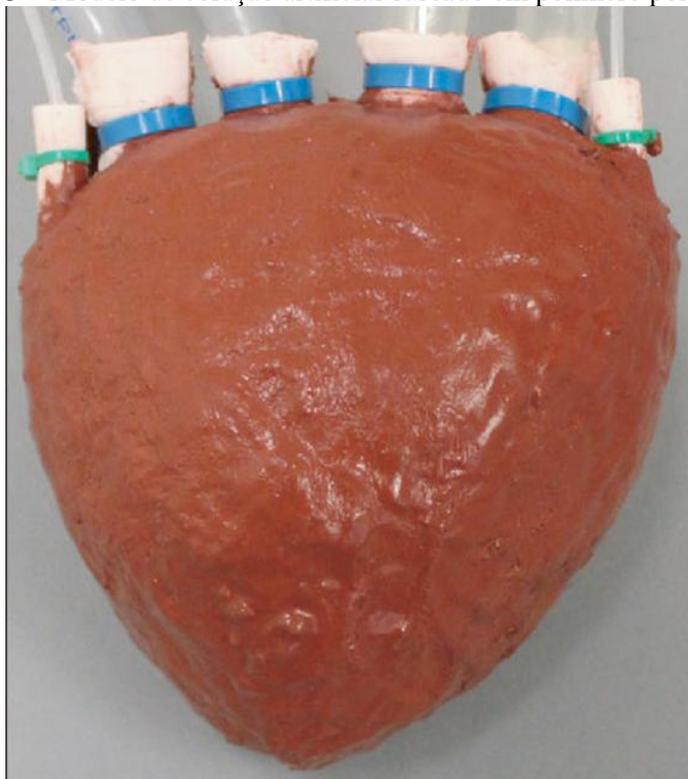
**Figura 2** – Garras baseadas em atuador pneumático



Fonte: Adaptado de Ilievski (2011).

Recentemente foi criado um modelo de coração artificial (Figura 3) utilizando um polímero poroelástico com memória de forma. Esse material possui a capacidade de se expandir e retomar a sua forma inicial utilizando a pressão do líquido bombeado até ele. Após a contração, são utilizadas válvulas eletronicamente controladas para que o líquido seja enviado para a via correta (MAC MURRAY, et al 2015). O material ainda não possui capacidade de bombear o fluido autonomamente, porém é promissor por sua capacidade de memória elástica.

**Figura 3** – Modelo de coração artificial baseado em polímero poroelástico



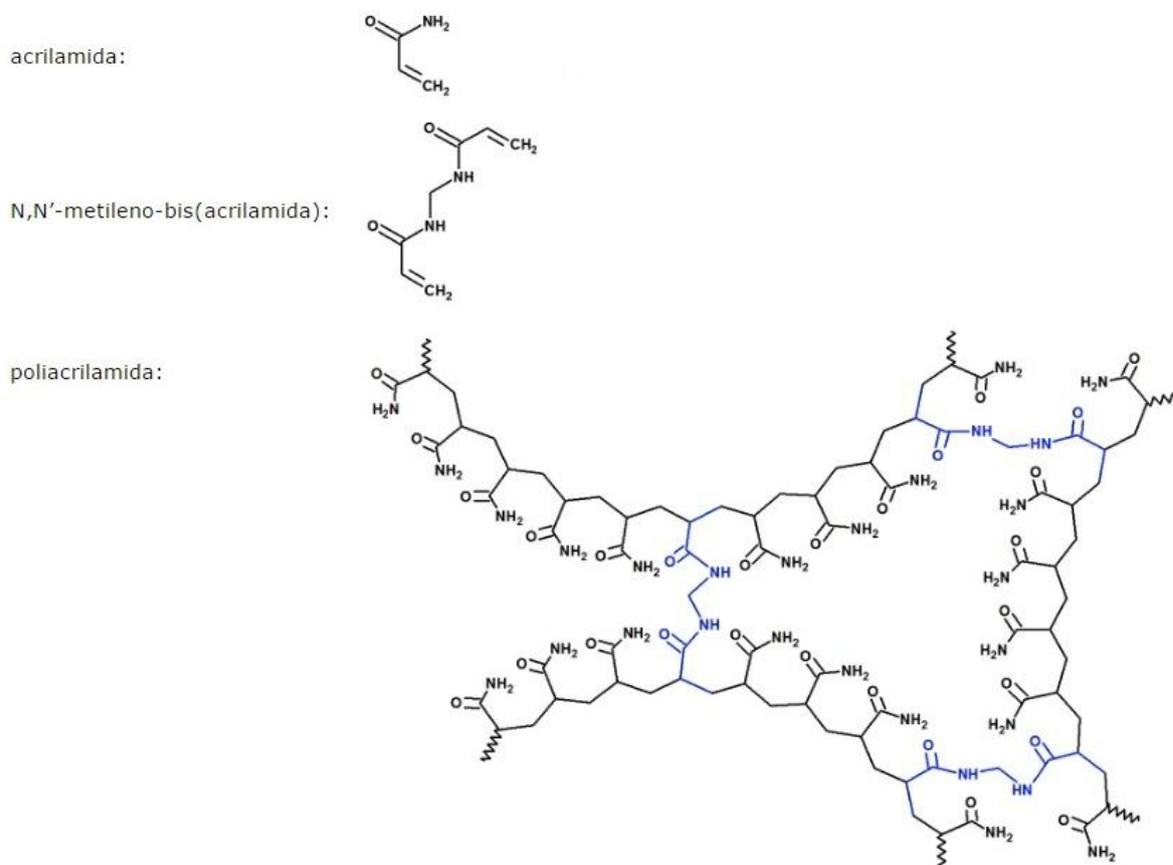
Fonte: Adaptado de Mac Murray et al (2015).

### **2.1.2 Poliacrilamida - PAAm**

Poliacrilamida é um polímero formado pela adição de meros acrilamida, induzida pela presença de radicais livres na reação de polimerização, formando um polímero linear. Durante a reação se for adicionado N,N' – metileno-bis-(acrilamida), há o surgimento de ligações cruzadas (crosslinks) com incidência diretamente proporcional ao aumento na concentração do reagente, responsável pela formação de pontes de metileno ligando as cadeias principais umas às outras (Figura 4) (RAYMOND, WANG, 1960). É um polímero hidrofílico, sendo capaz de absorver grandes quantidades de água, sendo assim considerado

como um hidrogel (GULREZ, PHILLIPS, AL-ASSAF, 2011).

**Figura 4** – Representação da reação de polimerização da poliacrilamida



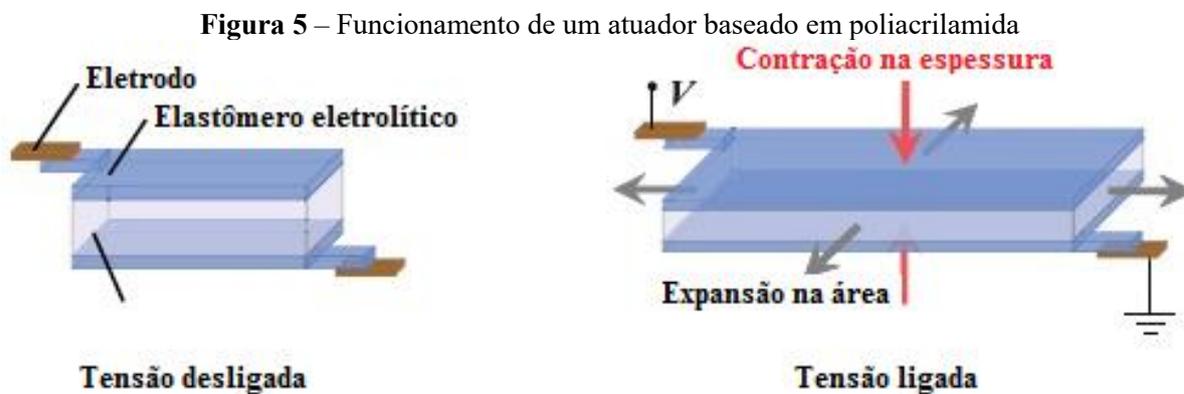
Fonte: Herráez (2017).

A poliacrilamida é largamente utilizada na separação de biomoléculas através da técnica de eletroforese, onde são comparados materiais com pesos moleculares similares, de modo a permitir a obtenção de perfis intraespecíficos e interespecíficos, a depender do material estudado (ALFENAS, 1998).

Em sua elaboração, além do monômero (acrilamida) e do formador de ligações cruzadas (BIS-acrilamida), são necessários um solvente (geralmente água) e um agente oxidante (Persulfato de Amônio), que têm como objetivo, possibilitar a reação de poliadição dos meros, além da utilização de um agente catalisador (TEMED), que acelera a reação de polimerização (CHRAMBACH, RODBARD, 1971).

A poliacrilamida já é utilizada na produção de um polímero elástico, conhecido como elastômero, com comportamento eletrolítico sendo utilizado como atuador iônico transparente (KEPLINGER, et al, 2013). Tal dispositivo consiste em uma montagem contendo duas

camadas de poliacrilamida iônica separadas por um segundo elastômero comercialmente conhecido como VHB 4910® (3M) (figura 5).



Fonte: Adaptado de Keplinger et al (2013).

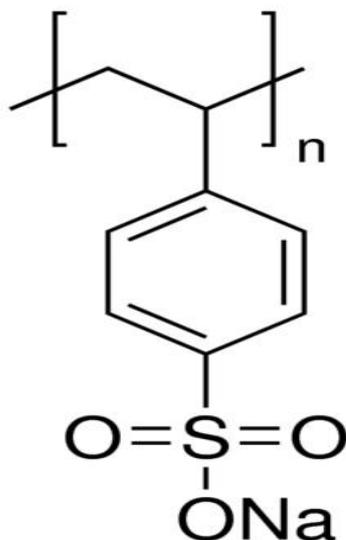
O VHB 4910® é utilizado como um adesivo de dupla-face, transparente, elástico e um bom isolante elétrico. No experimento realizado por Keplinger, et al (2013) foram sobrepostas 3 (três) camadas de VHB 4910® esticadas até alcançar 3 (três) vezes seu raio original, que separaram os dois elastômeros eletrolíticos de poliacrilamida iônicos, permitindo sua expansão e contração de modo a converter energia elétrica em energia mecânica através da vibração do sistema montado.

A tensão de funcionamento do atuador baseado em poliacrilamida associada a um líquido iônico contendo NaCl e um elastômero dielétrico se dá a partir de 6 (seis) kV, tornando-se um risco, à primeira vista, quando considerado para utilização biomédica.

### 2.1.3 Poli (4-estireno sulfonato de sódio) – PSS

O poli (4-estireno sulfonato de sódio) (Figura 6) é um polieletrólito para troca de cátions, tal característica o coloca como um recurso cada vez mais utilizado no desenvolvimento de dispositivos eletro-eletrônicos com base polimérica. Por vezes é utilizado em associação ao poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) como polímero condutor de eletricidade (SAGHAEI, FALLAHZADEH, YOUSEFI, 2015), como sensor de pH (KREFT, et al 2007), polieletrólito (BRUENING, ADUSUMILLI, 2011) ou como gerador termoelétrico (YOO, et al 2015).

**Figura 6** – Estrutura do poli (4-estirenosulfonato de sódio) (PSS)

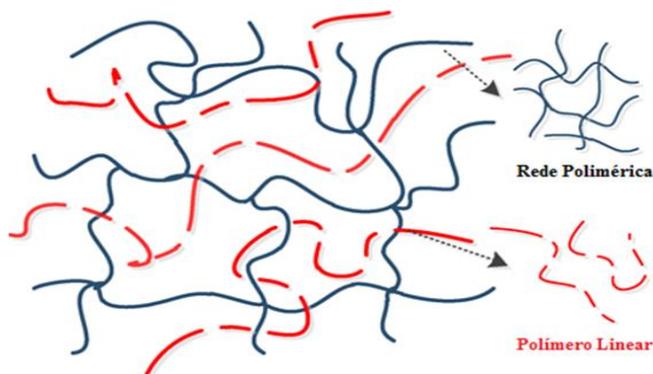


Fonte: Portal da Sigma-Aldrich® (2017).

#### 2.1.4 Redes Poliméricas Semi-Interpenetrantes - Semi-IPN

Redes Poliméricas Interpenetrantes (IPN) são um tipo de blenda polimérica onde dois ou mais polímeros são associados de modo a permitir que ao menos um deles (polímero I) seja polimerizado, com a formação de ligações cruzadas, prendendo o(s) outro(s) polímero(s) em sua rede polimérica. Esta estrutura se mantém intimamente relacionada, porém sem apresentar ligações químicas entre os polímeros componentes do IPN, sendo necessário quebrar as ligações químicas do polímero I para permitir a separação dos componentes da mistura. Um semi-IPN (Figura 7) pode ser definido como um material formado por dois polímeros, onde um possui cadeia reticulada e o outro possui cadeia linear (SPERLING, 1977).

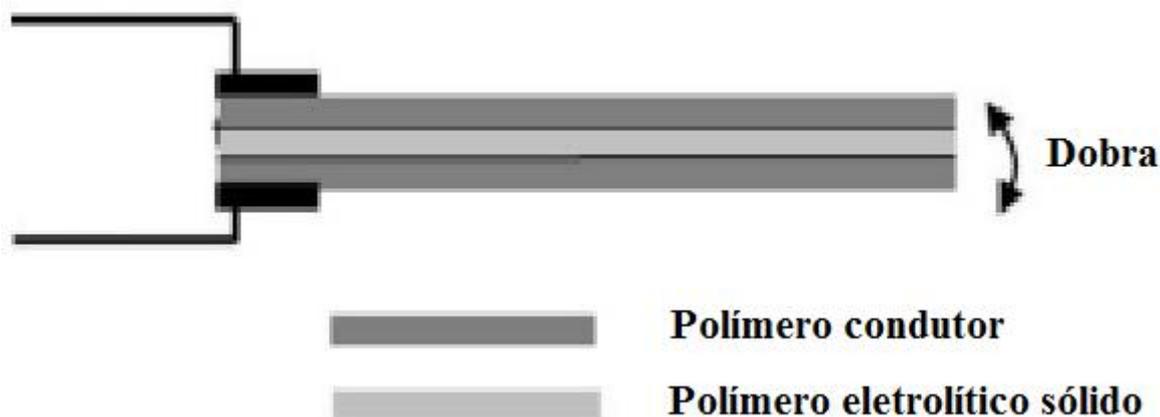
**Figura 7** – Esboço de uma rede polimérica semi-interpenetrante (Semi-IPN)



Fonte: Adaptado de Ye, Rick & Hwang (2012).

Esta classe de materiais já foi utilizada para produzir um atuador, conforme modelo que utiliza um semi-IPN condutor como eletrodo, em conjunto com um polímero eletrólito sólido (SPE) (VIDAL et al 2004) (Figura 8).

**Figura 8** – Modelo de atuador baseado em Semi-IPN



FONTE: Adaptado de Vidal et al (2004).

### 2.1.5 Caracterização de hidrogéis e semi-IPN

Estes materiais são caracterizados por técnicas diversas, sendo as principais utilizadas:

**Grau de Intumescimento:** Técnica onde os polímeros hidrofílicos secos são pesados e, em seguida, imersos em água até o peso constante a temperatura ambiente (AOUADA et al 2008 a). O cálculo se dá pela massa final do polímero intumescido, dividida pela massa do polímero seco (Equação 1).

$$W = \frac{m_i}{m_s} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

W = Grau de Instumescimento

$m_i$  = Massa do polímero intumescido

$m_s$  = Massa do polímero seco

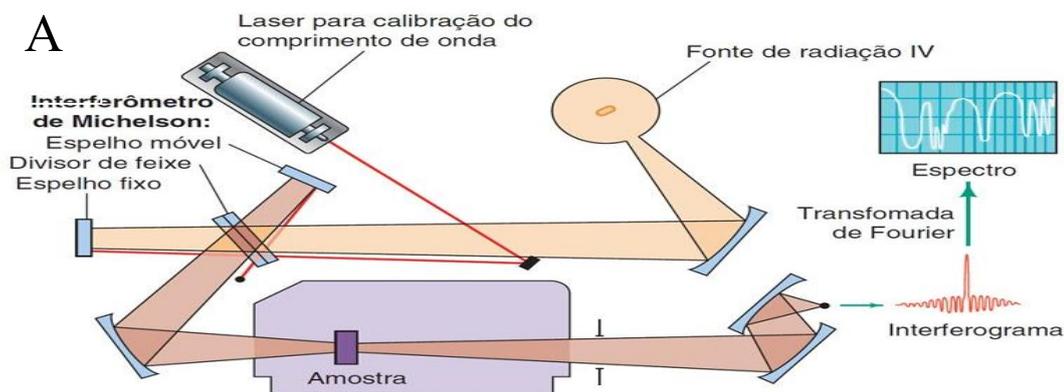
O volume de líquido que o hidrogel é capaz de absorver é inversamente proporcional

à quantidade de ligações cruzadas encontradas no polímero (AOUADA et al, 2008 b).

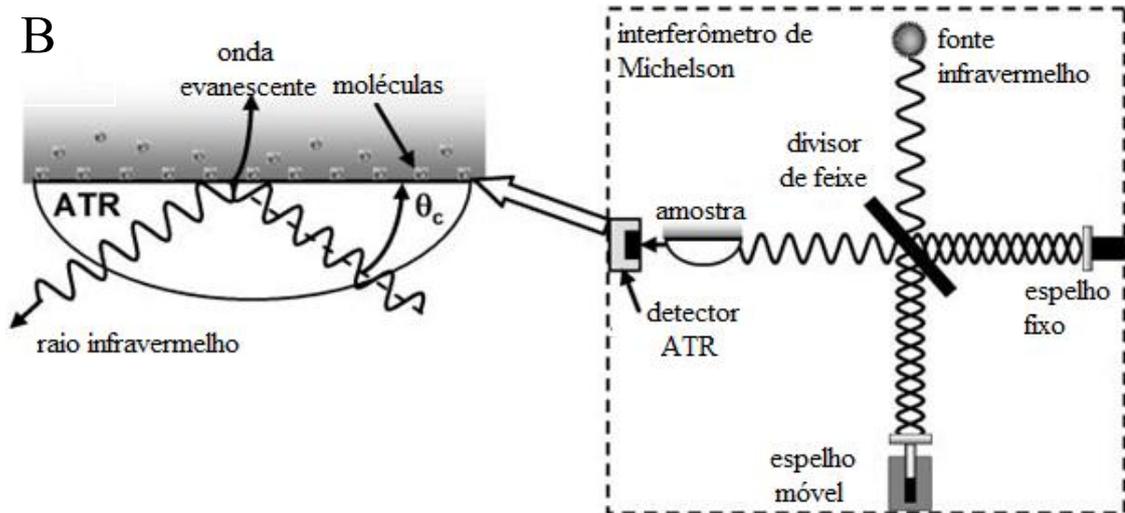
**Espectroscopia de Infravermelho (IV):** Técnica de análise qualitativa de materiais orgânicos baseada na capacidade de absorção de energia na região infravermelha do espectro eletromagnético (LOPES, FASCIO, 2004). Nesta técnica o material estudado é irradiado por uma quantidade definida de energia e, por consequência, absorve uma parte dessa energia passando a responder ao estímulo com uma vibração. Esta vibração é registrada e comparada com os padrões já obtidos, permitindo identificar os grupos funcionais do material. Nos polímeros, são utilizados filmes ou pequenas quantidades do material pulverizado, permitindo uma melhor leitura (DUTRA, TAKAHASHI, DINIZ, 1995).

O Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise rápida que permite a aquisição das bandas de absorção na Região do Infravermelho, utilizando uma transformada integral que possibilita a obtenção das médias dos dados obtidos, atenuando as possíveis discrepâncias obtidas na análise inicial (Figura 9a). Como resultado final, obtém-se um gráfico do material da transmitância (%) *versus* números de onda ( $4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ), cujos picos e vales se relacionam com a concentração dos grupos funcionais encontrados em diversas faixas do espectro Infravermelho (TOZETTO, DEMIATE, NAGATA, 2007). Frequentemente para superfícies de polímeros utiliza-se espectrofotômetro contendo acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) (Figuras 9b).

**Figura 9** – Análise por Espectroscopia de Infravermelho (IV); A) Esquema de funcionamento de equipamento de espectrometria FTIR; B) Funcionamento de equipamento de espectrometria FTIR, com Acessório de ATR.



Fonte: Florenzato (2017).

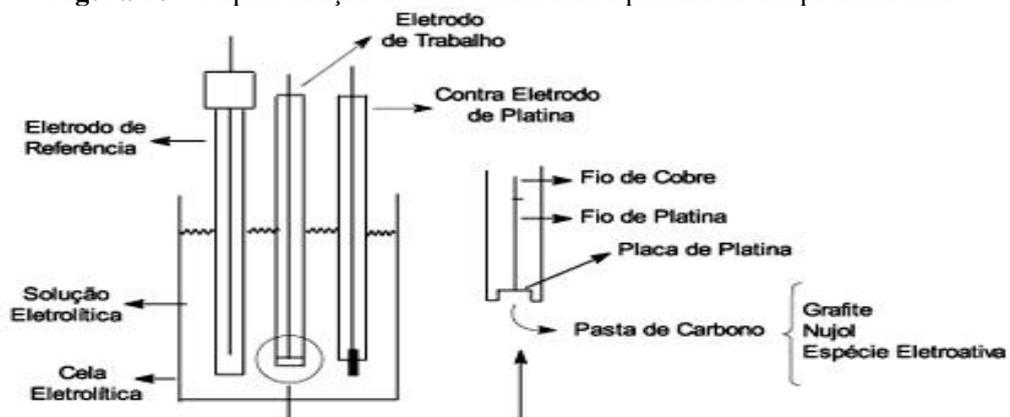


Fonte: Adaptado de. Rossman (2013).

**Caracterização eletroquímica:** As técnicas de caracterização eletroquímica podem ser fundamentadas em processos baseados na aplicação de corrente direta (D.C.) ou alternada (A.C.). Uma dessas técnicas pode ser definida através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), utilizando um potenciostato, equipamento eletrônico capaz de controlar a diferença de potencial (DDP) e a corrente elétrica em seus eletrodos, enquanto armazena os dados obtidos no ensaio, em tempo real.

As medições experimentais são realizadas a partir de dois ou três eletrodos (Figura 10): (1) eletrodo de trabalho (WE), onde ocorrem os processos eletroquímicos de interesse; (2) eletrodo de referência (RE), que permite aplicar um potencial conhecido em relação ao eletrodo de trabalho e (3) eletrodo auxiliar ou contra eletrodo (CE), utilizado para fluir a corrente do sistema, (PEREZ, 2000).

**Figura 10** – Representação de uma célula eletroquímica de um potenciostato

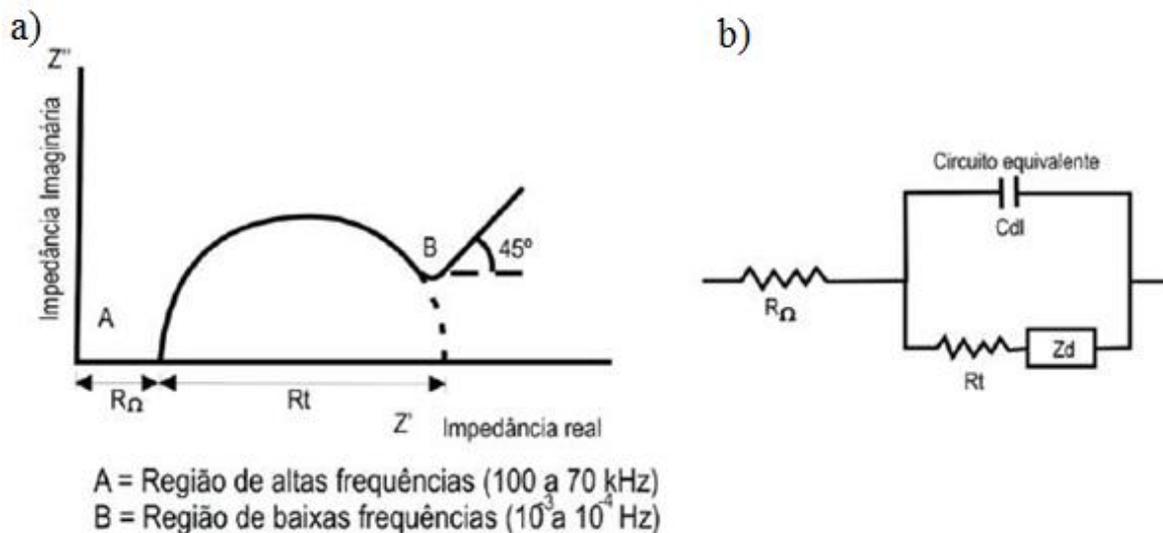


Fonte: Adaptado de Borgo et al (2003).

Entre estes eletrodos é inserido um material ou solução, e são observadas as alterações eletroquímicas correspondentes à variação do sinal elétrico ao qual ele é exposto, tensão e corrente elétrica (AUGUSTO, 2009).

Existem algumas formas de representação dos dados de impedância. O diagrama de Nyquist, no qual é possível obter valores da impedância real ( $Z'$ ) e imaginária ( $-Z''$ ), sendo este um gráfico paramétrico baseado num sistema dinâmico onde as impedâncias são comparadas. O diagrama de Nyquist (Figura 11a) possui um segmento inicial em semicírculo cujo diâmetro é dado pelos valores de  $R_{\Omega}$  (Resistência ôhmica do material) e  $R_t$  (Resistência de transferência de carga), observado em altas frequências, que correspondem aos processos de transferência de elétrons, e uma porção reta que representa os processos de transferência de elétrons limitados pela difusão, que é decorrente de baixas frequências (Figura 11b) (RIBEIRO, 2016).

**Figura 11** – a) Diagrama de Nyquist; b) circuito elétrico equivalente da impedância de Warburg



Legenda:  $Z'$  = Impedância Real;  $Z''$  = Impedância Imaginária;  $R_{\Omega}$  = Resistência ôhmica do material;  $R_t$  = Resistência de Transferência de Carga;  $C_{dl}$  = Capacitância de Dupla Camada;  $Z_d$  = Impedância do Material. Fonte: Adaptado de Ribeiro, Souza & Abrantes (2015).

Outra representação da impedância pode ser realizada, através do gráfico de Bode, onde os valores de amplitude e ângulo de fase são adquiridos em relação aos valores de frequência (RIBEIRO, SOUZA, ABRANTES, 2015). Nesse caso, o ângulo de fase para os componentes resistivos se aproxima de  $0^\circ$ , os capacitivos de  $90^\circ$  e para a impedância de

Warburg (ZW) de 45° (K'OWINO, SADIK, 2005), sendo possível calcular essas grandezas utilizando a Equação 2 (FREIRE, 2005).

$$\omega_{\phi \max} = \frac{1}{C_{dl} R_t \left(1 + \frac{R_t}{R_{\Omega}}\right)^{1/2}} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

$\omega_{\phi \max}$  = ângulo de fase máximo do sistema

$C_{dl}$  = Capacitância de dupla camada do sistema

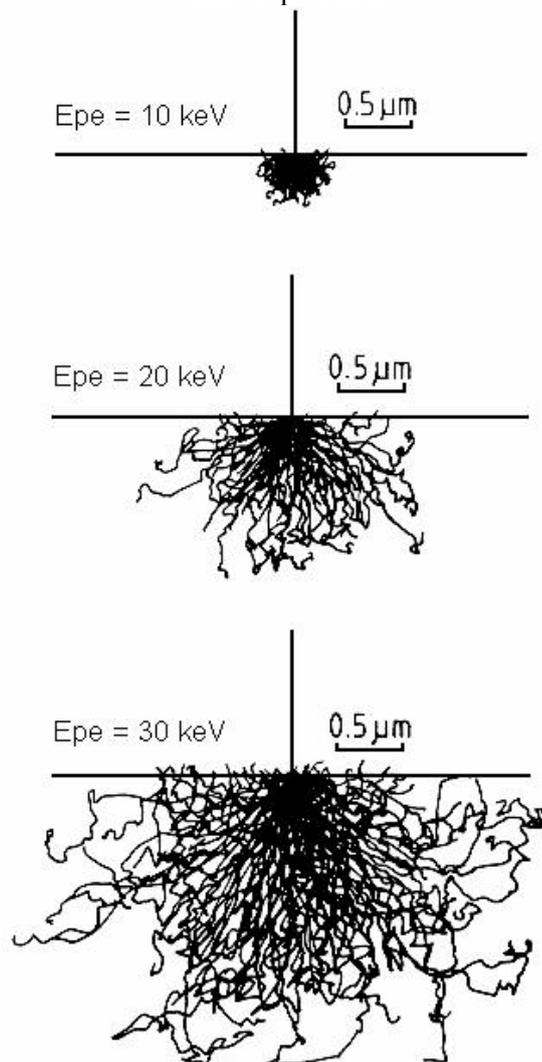
$R_t$  = Resistência de transferência de carga

$R_{\Omega}$  = Resistência ôhmica

O ensaio para identificação do comportamento eletroquímico do material é realizado partindo da frequência de 100 KHz até 0,1 Hz, mantendo uma tensão constante, pré-definida pelo usuário, permitindo verificar o quão capacitivo e/ou resistivo o material é.

**Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):** Conjunto de técnicas que permite a visualização de estruturas com 10 nm de precisão utilizando a emissão de elétrons extraídos de um metal e acelerados a um potencial de até 100 keV (KESTENBACH, et al 1997). Estes elétrons são disparados contra a amostra a ser visualizada em seguida os elétrons secundários (SE) são coletados e traduzidos, formando uma imagem da superfície da amostra (DUARTE, et al 2003). A quantidade de energia utilizada pelo MEV afeta diretamente a profundidade de penetração dos elétrons disparados contra a amostra (Figura 12) oferecendo um aumento proporcional da definição da imagem, podendo ocorrer aberrações chamadas de difração de abertura, variando conforme alterações na quantidade de energia, ocasionando numa perda de resolução da imagem (PANDOLFO, 2014).

**Figura 12** – Simulação do espalhamento dos elétrons no ferro usando diferentes energias no feixe de elétron primário



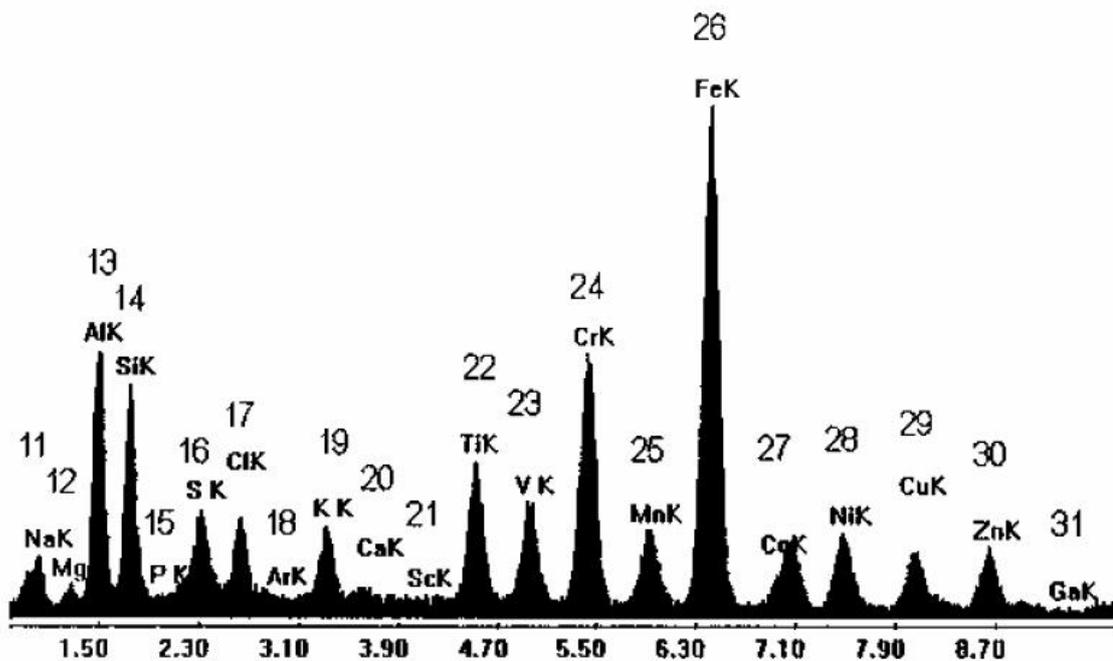
Fonte: Adaptado de Goldstein et al (2012).

As amostras devem ser secas e recobertas por uma camada de um material condutor fina o suficiente para alterar a resolução da imagem, geralmente ouro, ouro/paládio ou carbono, permitindo que a amostra torne-se boa condutora elétrica e térmica, evitando sua destruição no momento da emissão de elétrons (DE CASTRO, 2002). Normalmente utiliza-se o método de *sputtering*, que consiste na ionização do ouro para que este possa ser direcionado à amostra com carga elétrica oposta, permitindo sua completa cobertura (METWALLI et al, 2008).

A análise do Espectômetro de raios-X por Dispersão de Energia (EDS) é bastante utilizada para a caracterização de metais e materiais semicondutores permitindo uma identificação qualitativa do material, em pontos específicos da imagem fornecida pelo MEV, e

quantitativa, identificados através do respectivo peso atômico e representados como porcentagem da concentração de cada elemento na amostra analisada. Seu resultado pode ser apresentado tanto na forma de imagens formadas pelos elétrons retroespalhados (BSE), como através de gráficos da análise de identificação dos materiais (DEDAVID, GOMES, MACHADO, 2007). A interação inelástica dos elétrons disparados contra a amostra, produzem raios-X com quantidade de energia específica, variando de acordo com a interação com as camadas eletrônicas do material analisado. Tais variações de energia permitem identificar os elementos que compõem a amostra (Figura 13) (MALISKA, 2004).

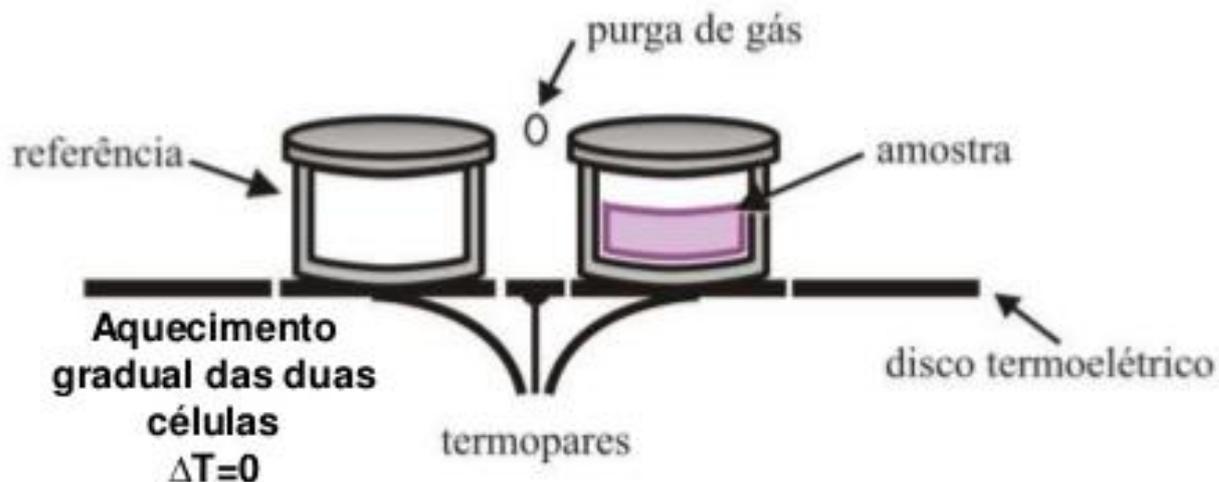
**Figura 13** - Espectro por energia dispersiva mostrando a ordem dos números atômicos para os picos da série K.



Fonte: Maliska (2004).

**Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC):** Técnica destrutiva baseada no monitoramento das propriedades físicas do polímero envolvendo troca de calor, podendo ser processos endotérmicos ou exotérmicos, em função do tempo (LEITE et al, 2010). Nesta técnica é observada a variação das propriedades físicas da amostra, com relação a referência. A amostra e a referência são submetidas a uma mudança de temperatura sob taxa constante sendo utilizadas quantidades pequenas do material a ser analisado (entre 0,1 µg e 10 mg) (Figura 14).

**Figura 14** –Representação de calorímetro



Fonte: Sousa (2013).

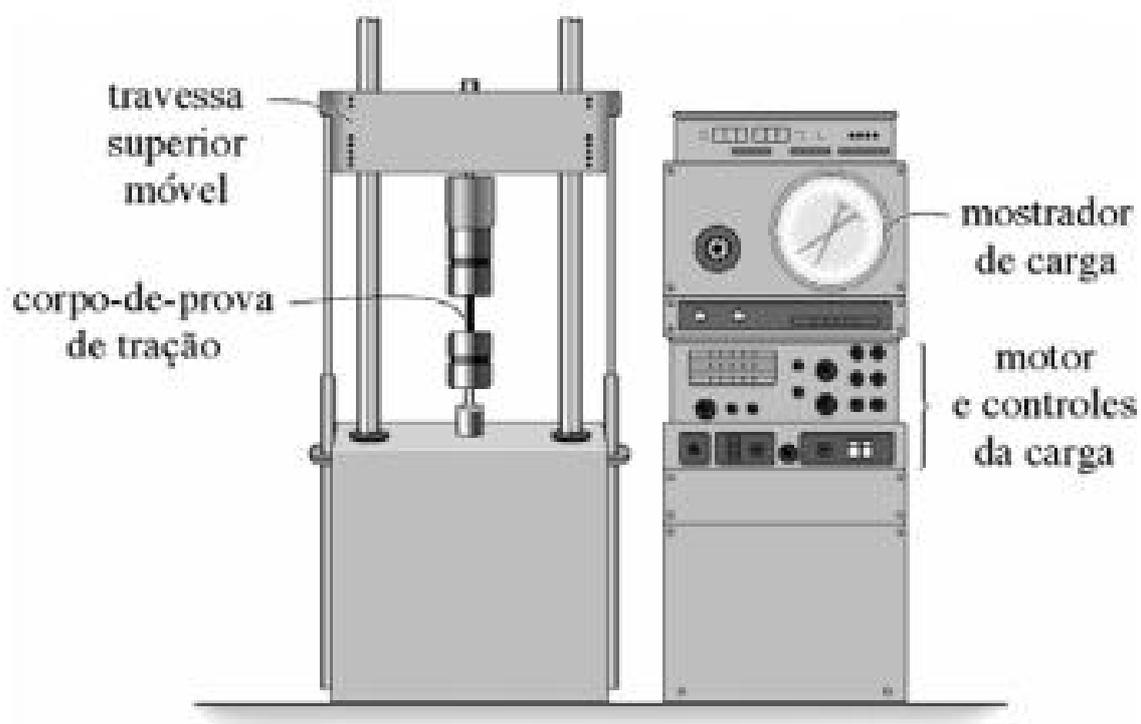
Como resultado desta análise, podemos identificar a presença de blendas e copolímeros, a capacidade calorífica, a condutividade térmica, a pureza do material, a temperatura de transição vítrea, entre outros. Este resultado é geralmente apresentado na forma de um gráfico de fluxo de calor (mW) *versus* a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) (VARGAS et al, 2008).

**Análise Termogravimétrica (TGA):** Técnica destrutiva que consiste na pesagem de uma amostra de um material, em tempo real, durante um aumento gradual de temperatura. É utilizada para analisar a degradação térmica de substâncias poliméricas, desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos, decomposição térmica, identificação de polímeros, taxas de evaporação e sublimação, entre outros (WENDHAUSEN, RODRIGUES, MARCHETTO, 2002).

Seu resultado é apresentado na forma de um gráfico de porcentagem de massa (wt%) *versus* a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). Comumente, se apresenta como uma curva descendente, onde há uma perda de massa de acordo com o aumento da temperatura (BONELLI et al, 2005).

**Ensaio de Tração:** Técnica destrutiva que consiste na avaliação das propriedades mecânicas do material submetendo-o a deformações (compressão e tensão). É utilizada uma máquina universal de ensaios (Figura 15), que consiste em um equipamento que analisa as propriedades elásticas e plásticas, até que seja atingido o ponto de ruptura do material estudado (SOUZA, BUFFONI, 2008).

**Figura 15** – Máquina universal de ensaios



FONTE: Souza & Buffoni (2008).

Para a aquisição dos dados, é levado em conta o módulo de elasticidade, também conhecido como módulo de Young (Equação 3), mensurada em Pascais (P) ou Newton por metro quadrado (N/m<sup>2</sup>), sendo uma variação da Lei de Hooke, que define a deformação elástica (COSSOLINO, PEREIRA, 2010).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{(Equação 3)}$$

Onde:

E = Módulo de Elasticidade (Módulo de Young)

$\sigma$  = Tensão aplicada

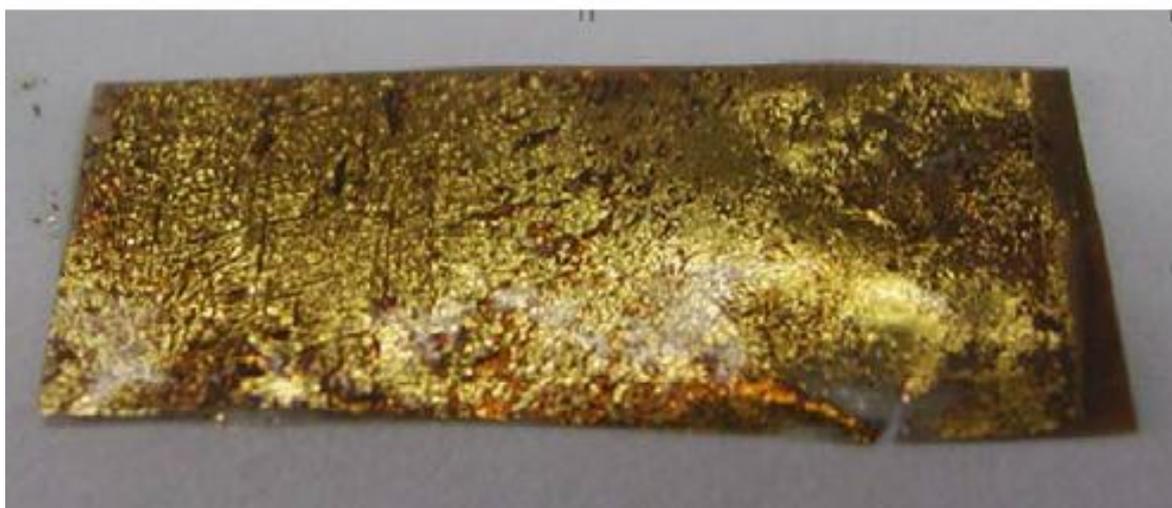
$\varepsilon$  = Deformação elástica do corpo de prova

## 2.2 UTILIZAÇÃO DO OURO EM NOVAS TECNOLOGIAS

Por ser um metal nobre e, conseqüentemente, um excelente condutor elétrico e

térmico, resistente à corrosão por diversos agentes químicos, o ouro é utilizado em sua forma metálica, principalmente em componentes eletro-eletrônicos. Devido à sua resistência à oxidação e corrosão a diversos reagentes químicos, é bastante utilizado na produção de joias (ROJAS, MARTINS, 2010), na produção de contatos elétricos (CYGANOWSKI et al, 2017), na técnica de preparação de amostras para observação em MEV conhecida como *sputtering* (LUO et al, 2016), em próteses dentárias (RICHARDSON et al, 2015), na forma de nanopartículas como biosensores (FANG et al, 2016) e eletrodos de compósitos (CHUNG et al, 2006) (Figura 16), entre outros.

Figura 16 – Eletrodo de ouro utilizado em um compósito



Fonte: Chung et al (2006).

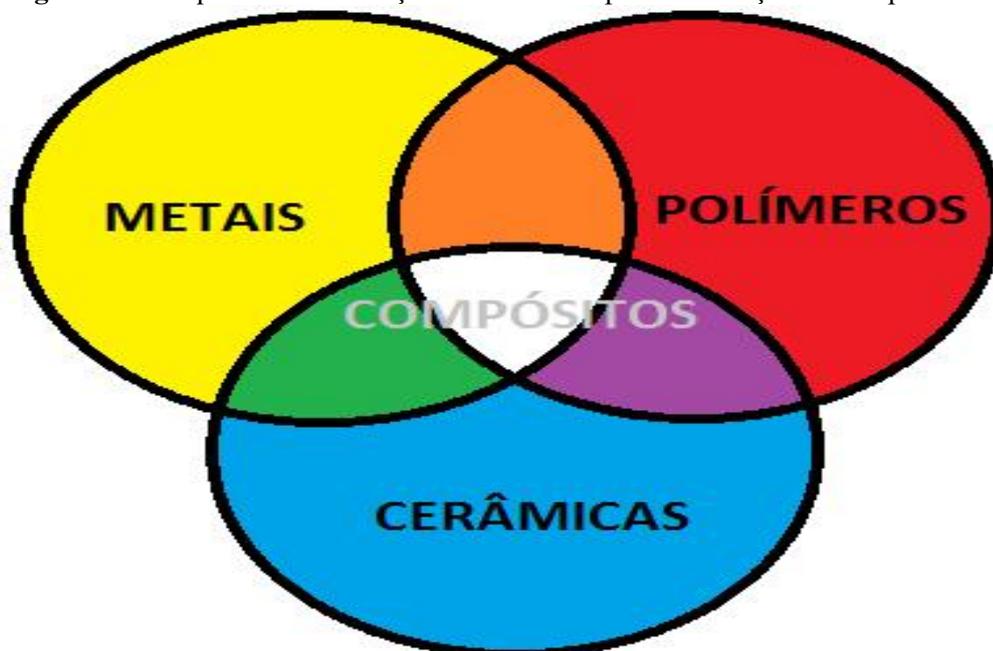
Devido às suas propriedades, especialmente sua ductibilidade e maleabilidade, o ouro puro é geralmente associado a outros materiais de modo a formar ligas metálicas e permitir seu manuseio, reduzindo perdas no material (DUGDALE, 2016).

### 2.3 COMPÓSITOS

Compósitos são associações de materiais (polímeros, metais e/ou cerâmicas) em proporções diversas (Figura 17). Estas combinações são separadas por uma interface, podendo ser a nível microscópico ou macroscópico (NETO, PARDINI, 2006). Esses materiais costumam apresentar a soma ou sobreposição das propriedades dos materiais previamente associados, sendo capazes de suportar um grande *stress*, tração ou compressão, alterar suas propriedades elétricas, novas propriedades ainda não descritas na literatura, etc. Alguns exemplos de compósitos comercialmente utilizados são a fibra de carbono (poliacrilonitrila x

grafita), concreto armado (aço x concreto), entre outros (CALLISTER, 2006).

**Figura 17** – Esquema de associações de materiais para a formação de compósitos

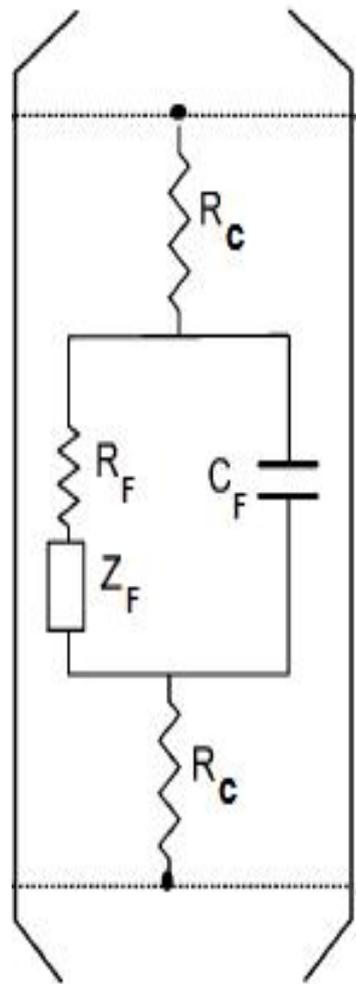


Fonte: Autor (2017).

#### 2.4 COMPÓSITOS DE METAIS E POLÍMEROS IÔNICOS – IPMC

Os IPMC são uma categoria de compósitos de metais e polímeros iônicos, associação que é capaz de formar um novo material com capacidade eletromecânica, ou seja, capaz de converter potencial elétrico em energia mecânica, e capacidade flexogelelétrica, podendo ser utilizado como atuador e gerador, este último também utilizado como sensor de movimentos (BONOMO et al, 2004), encontrando-se assim na classe de materiais inteligentes conhecida como Polímeros Eletroativos (EAP) (BILLAH, KHAN, SHAFIE, 2016). Apresentam grande deformação na presença de uma baixa tensão elétrica e possuem baixa impedância. Eletricamente, possui o comportamento de um circuito Capacitivo-Resistivo com uma Impedância (Figura 18), apresentando um comportamento semelhante ao dos músculos biológicos, com um grande potencial de utilização como músculos artificiais com aplicações biomecânicas e biomiméticas (SHAHINPOOR et al, 1998). Estes materiais podem apresentar uma variação na impedância de acordo com a natureza do material utilizado, de acordo com a tensão aplicada ou o grau de movimentação apresentado pelo IPMC (DOI et al, 2013).

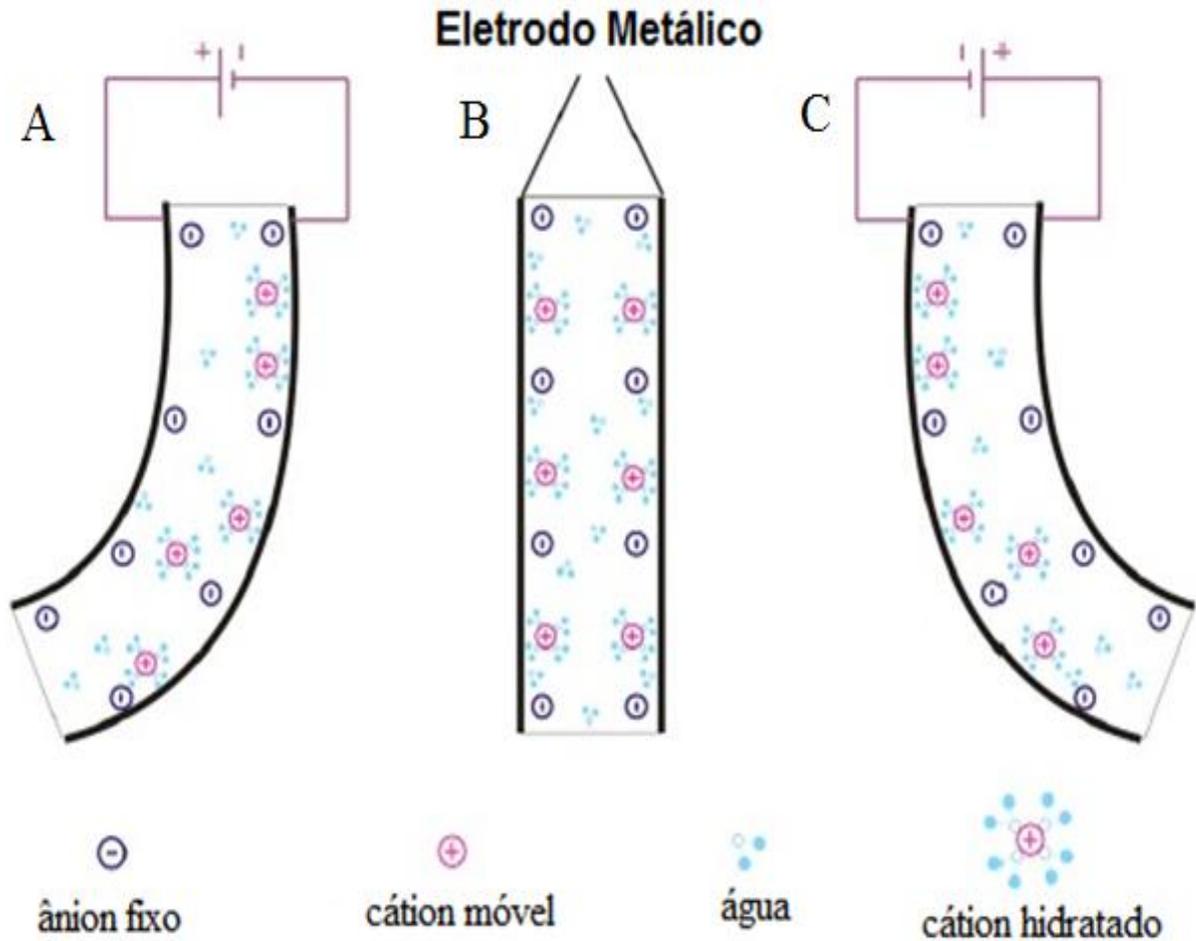
**Figura 18** – Representação do circuito elétrico equivalente do IPMC onde:  $R_c$  = Resistência do Condutor;  $R_f$  = Resistência do Filme;  $Z_f$  = Impedância do Filme;  $C_f$  = Capacitância do Filme



Fonte: Adaptado de Shahinpoor et al (1998).

Seu princípio de funcionamento baseia-se no efeito capacitivo apresentado pelo polímero iônico (eletrólito), inserido entre duas camadas metálicas (eletrodos) (Figura 19). Ao ser aplicada uma tensão elétrica sobre os eletrodos, os íons com carga elétrica positiva (cátions) presentes no polímero são obrigados a migrar do ânodo (carga positiva) ao cátodo (carga negativa), arrastando mecanicamente água solvatada no processo, gerando, assim um aumento de densidade de água e íons no cátodo e conseqüentemente uma redução da mesma densidade no ânodo, fazendo com que o material realize um movimento de dobra (ASAKA et al, 1995).

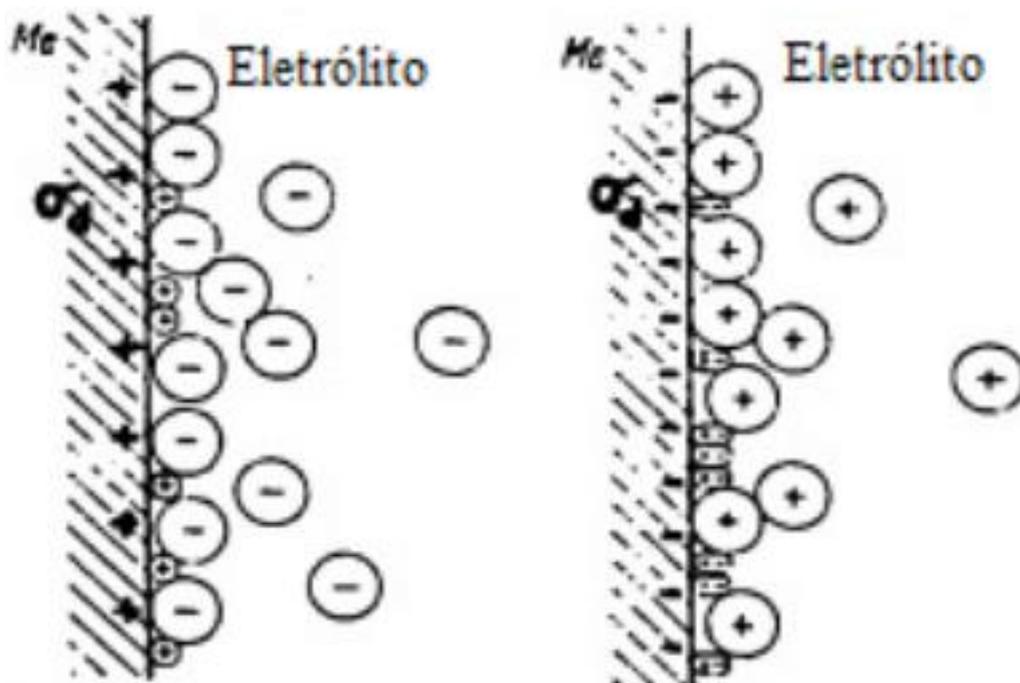
**Figura 19** – Movimentação de íons no IPMC. Onde: A) Tensão Aplicada; B) Repouso; C) Tensão Aplicada Invertida



Fonte: Adaptado de Yu et al (2012).

A primeira descrição do mecanismo de migração iônica foi por Grodzinsky, (1974), onde ele descreve a capacidade eletroquímica de migração de elétrons no interior da membrana de um polieletrólito (Figura 20), conhecido como Fenômeno Eletrocinético, associado, entre outros exemplos, à migração da eletroforese, onde um corpo com carga é transportado através de um material por meio da indução de uma corrente elétrica conhecida, desde então se utilizaram principalmente hidrogéis para a obtenção do movimento desejado nos IPMC.

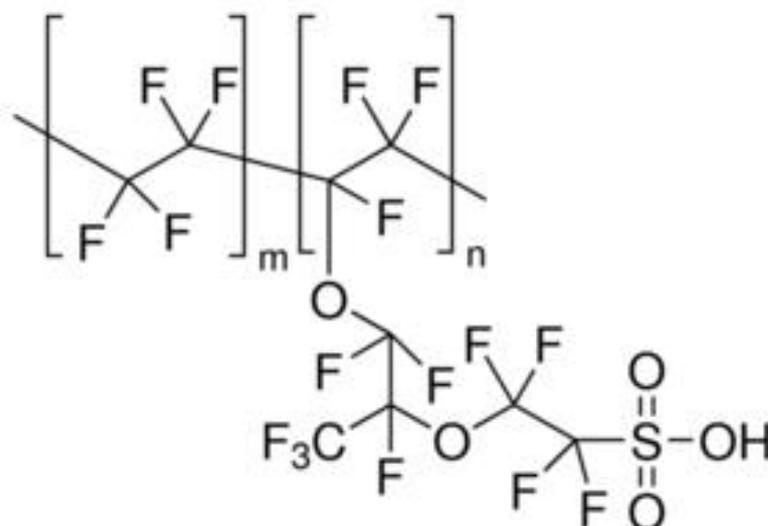
**Figura 20** – Descrição de migração de íons em membrana de um polieletrólito



Fonte: Adaptado de Grodzinsky (1974).

Os trabalhos que se seguiram utilizaram, principalmente, o Nafion® (DuPont), um fluoropolímero-copolímero, baseado em tetrafluoroetileno sulfonado (Figura 21), material com a capacidade de formar uma membrana semipermeável à passagem de íons, comumente utilizado como componente de células de combustível, associado a Ouro e Paládio. O ouro por ser um excelente condutor elétrico, foi escolhido para ser o eletrodo, o Paládio possui uma condutividade um pouco inferior ao Ouro, mas possui uma melhor capacidade de penetrar e se fixar no Nafion®, gerando uma camada de adesão mais eficiente entre o Ouro e o polímero iônico, evitando que o eletrólito se separe dos eletrodos (SHAHINPOOR et al, 1998). Este modelo é bastante eficiente, sendo utilizado até hoje como o padrão ouro nos testes de tração e mobilidade dos IPMC, porém por utilizar metais nobres e um polímero caro no processo de composição não é comercialmente viável, limitando-se, a princípio, aos testes de laboratório. Nos experimentos descritos é utilizada uma tensão elétrica de, em média, 2,5 V para obter uma deflexão de aproximadamente 10 mm.

**Figura 21** – Estrutura do polímero sulfonado Nafion®



Fonte: Portal da Sigma-Aldrich® (2017).

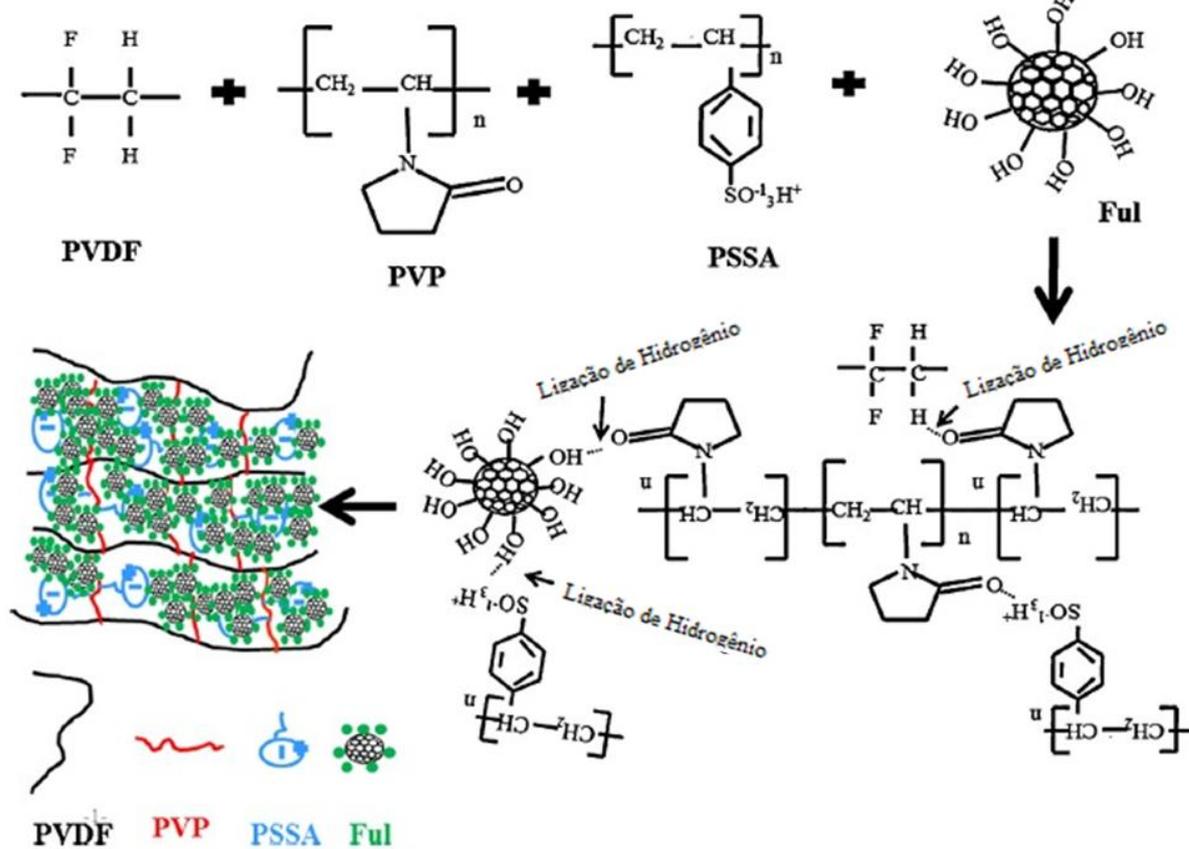
Em seguida, foi elaborado um papel eletroativo (electroactive paper – EAPap) utilizando papel de prata associado a folhas de alumínio como eletrodos, com o objetivo de produzir um atuador acústico de baixo custo, em comparação com os que utilizam polímeros iônicos e metais, como platina e ouro (KIM, KIM, CHOE, 2000).

Após esses experimentos foram utilizados nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) para uniformizar a condutividade elétrica na membrana polimérica e melhorar o deslocamento dos íons presentes, de modo a fazer com que estes não carregassem apenas a água do meio, mas também os próprios nanotubos de carbono alcançando uma força de mais de 20 kPa em um segundo, sob uma tensão de 2,5 V (LEE et al, 2005).

Há estudos voltados para a utilização dos IPMC como materiais com funcionalidade biomimética, de modo a reproduzir características encontradas na natureza, sejam como sensores de movimento (SHAHINPOOR et al, 1998) ou como atuadores baseados em pés de lagartos (YU et al, 2012).

Posteriormente foi utilizada uma blenda polimérica baseada em Polivinilideno Difluorido (PVDF), poli [estireno-ácido sulfônico] (PSSA) e Polivinil Pirrolidona (PVP) dopado com fulerenol (Figura 22) e eletrodos de Platina, que utilizou o mesmo princípio eletromecânico descrito no caso anterior. Apresentando movimentação de 0,15 mm sob uma tensão de 1,5 V (PANWAR et al, 2013).

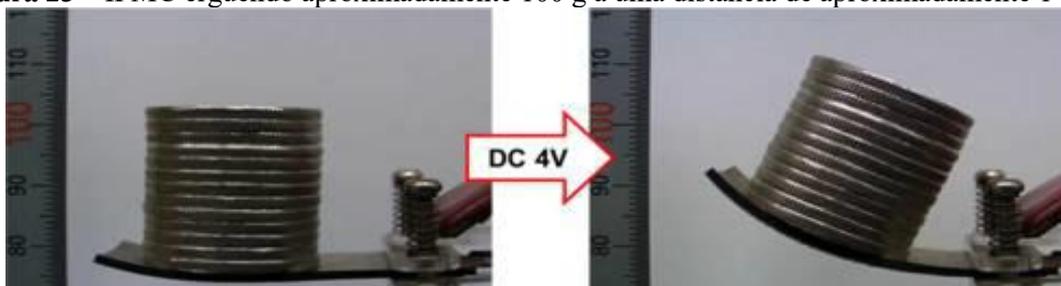
**Figura 22** – Blenda polimérica utilizando PVDF, PVP e PSSA, dopado com fulerenol



Fonte: Adaptado de Panwar et al (2013).

O estado da arte dos IPMC, no quesito rendimento, é o trabalho realizado aumentando a espessura do filme polimérico de Nafion® através de um método utilizando pressão mecânica e calor sobre 12 camadas do filme, fazendo com que ele forme uma única membrana com maior densidade e utilizando eletrodos formados por deposição química da Platina. Desse modo alcançaram resultados excelentes, do ponto de vista de aproveitamento energético, onde ao aplicar uma tensão de 4 V é possível erguer uma carga de aproximadamente 100 g, a uma distância de 14 mm (PARK et al, 2015) (Figura 23).

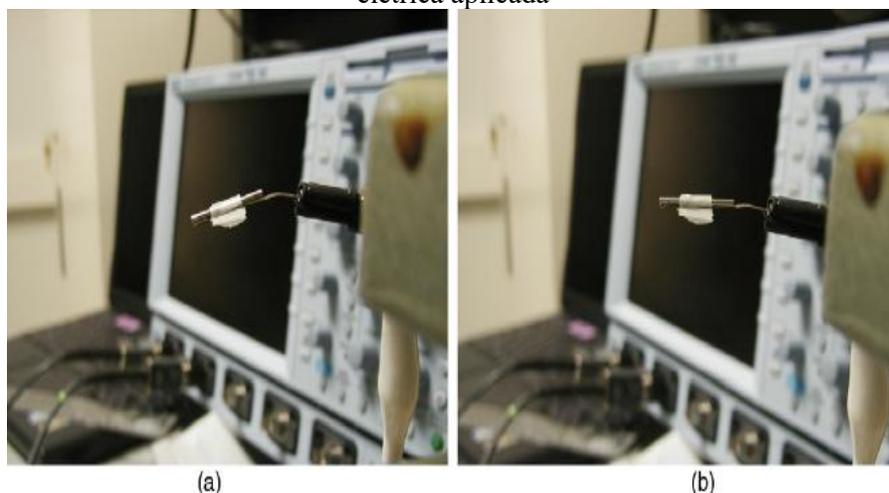
**Figura 23** – IPMC erguendo aproximadamente 100 g a uma distância de aproximadamente 14 mm.



Fonte: Park et al (2015).

O estudo desses materiais multifuncionais ainda se encontra em estágio inicial. Estão em andamento no momento, diversas linhas de pesquisa com aplicações biomédicas utilizando IPMC diversos, desde aplicações diretas como músculo artificial (TOLBAH et al, 2014), órteses para ventrículo (HOSSEINIPOUR, ELAHINIA, 2013), cateter direcionável (Figura 24) (YOON, REINHALL, SEIBEL, 2007), entre diversas outras utilizações empregando compósitos variados e blendas associadas a materiais nanoestruturados (PANWAR et al, 2015).

**Figura 24** – Modelo de cateter direcionável baseado em IPMC, a) em repouso e b) com uma tensão elétrica aplicada



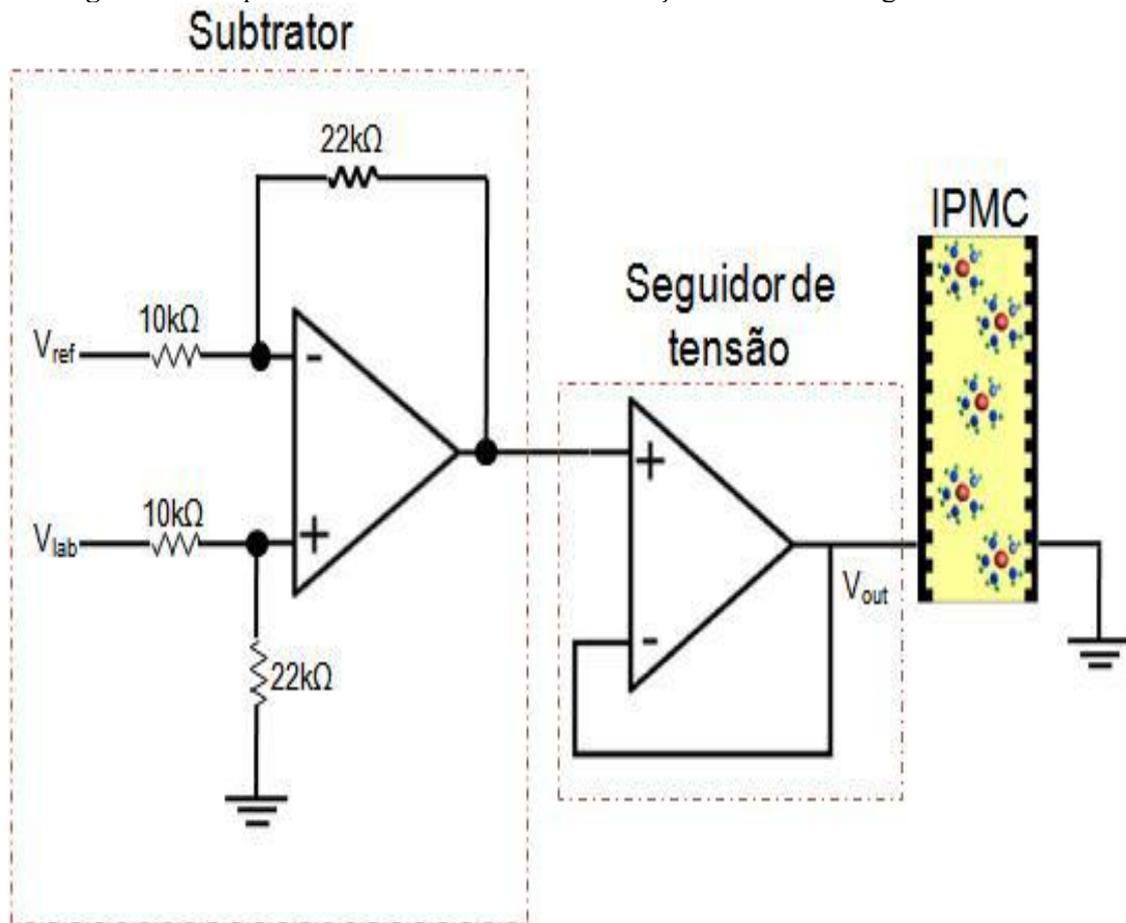
Fonte: Yoon, Reinhall & Seibel (2007).

Estes compósitos têm suas propriedades eletromecânicas mensuradas através de testes distintos, conforme descrito abaixo:

#### 2.4.1 Caracterização elétrica dos IPMC

Esta caracterização tem como objetivo monitorar a deformação do filme ao longo do tempo, utilizando um osciloscópio e um voltímetro, equipamentos que permitem registrar a forma de onda da tensão aplicada e a DDP elétrica de entrada e saída de um circuito elétrico, respectivamente. O filme, por possuir baixa resistência elétrica, deve ser precedido de um *buffer* de tensão, de modo a obter uma boa sincronia das impedâncias, que por sua vez é precedido de um subtrator de tensão (Figura 25) (HIRANO, 2009).

**Figura 25** - Esquema elétrico do circuito de subtração de tensões e seguidor de tensão



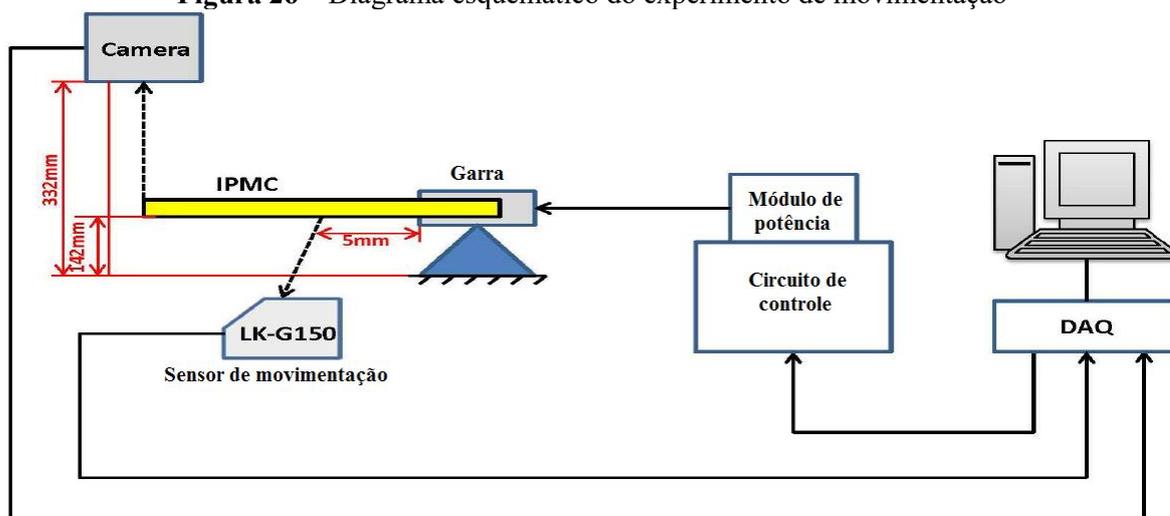
Fonte: Hirano (2009).

Como resultado obtemos um gráfico de movimentação (cm) *versus* o tempo (s) paralelamente ao registro da forma, frequência e amplitude da onda inserida no circuito. Independentemente, são realizados testes com Tensão em Corrente Contínua ( $V_{cc}$ ), oferecendo resultados similares, dispensando a utilização do osciloscópio.

#### 2.4.2 Caracterização mecânica dos IPMC

Consiste em mensurar a movimentação produzida pelo movimento do IPMC (ASANUMA et al, 2015). Sendo utilizada uma régua ou sensor de deslocamento, quantificando o movimento gerado como resposta a um estímulo elétrico já conhecido (Figura 26), obtendo um gráfico de movimentação *versus* o tempo (ZHAO et al, 2016).

Figura 26 – Diagrama esquemático do experimento de movimentação



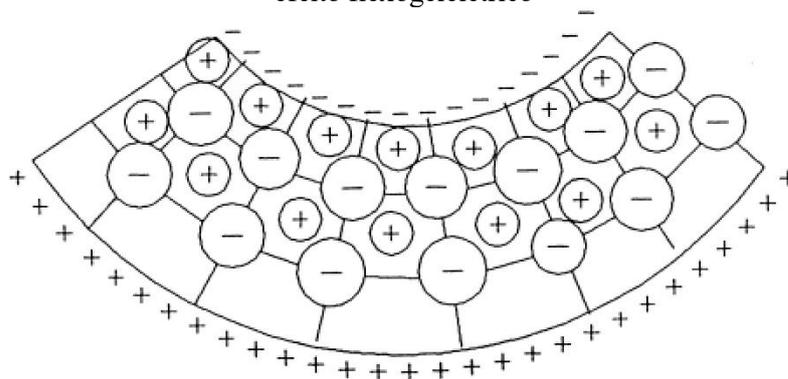
FONTE: Adaptado de Zhao et al (2016)

## 2.5 EFEITO FLEXOGELELÉTRICO

Partindo do princípio de migração iônica constatado no interior de um polímero na forma de hidrogel ao ser submetido a uma tensão elétrica, observou-se que o material possui a capacidade de inverter esse princípio ao ser submetido a uma força mecânica. Assim, percebe-se o potencial do polímero iônico como um gerador de tensões elétricas, pois ao ser aplicada uma força mecânica sobre ele, os íons em seu interior migram junto à água solvatada fazendo com que os eletrodos apresentem uma diferença de potencial elétrico (figura 27), produzindo o chamado Efeito Flexogelétrico (SHAHINPOOR, 1995).

Este efeito é similar ao efeito piezoelétrico, onde alguns cristais apresentam uma tensão elétrica mediante estímulo mecânico, geralmente tal conversão de energia dá-se pela aplicação de uma pressão ou tensão mecânica, alongamento, vibração, etc. que resulta em alteração da diferença de potencial encontrada nas extremidades do material, localizadas nos pontos onde a força mecânica foi aplicada (ALAM, MANDAL, 2016). A principal diferença entre os efeitos em questão resume-se ao tipo de força aplicada sobre o material, no piezoelétrico há duas forças com vetores paralelos e sentidos opostos, no flexogelétrico, a força aplicada gera um movimento de dobra do material (HU, LI, TZOU, 2014).

**Figura 27** – Exemplificação de uma possível reorganização iônica dentro de um polímero baseada no efeito flexogelétrico



Fonte: Shahinpoor (1995).

Este efeito já vem sendo utilizado em pesquisas visando sua utilização como sensor de movimentos e como gerador elétrico, ambos baseados em migração iônica dentro da malha polimérica, conforme previamente citado.

## 2.6 EFEITO TERMOELÉTRICO EM POLÍMEROS

Em meados do século XIX, Thomas Seebeck percebeu que alguns condutores geram uma tensão elétrica ao serem aquecidos. Este fenômeno ficou conhecido como Efeito Seebeck (Equação 4). É considerado o inverso do Efeito Peltier, onde há a conversão de eletricidade em calor entre dois condutores ou semicondutores, de modo a gerar um gradiente de temperatura entre os materiais que permite baixar a temperatura em uma das extremidades da célula, também conhecida como pastilha de Peltier (PANDEY et al, 2017). Esses efeitos formam o chamado Efeito Peltier-Seebeck ou efeito termoelétrico. Há ainda um terceiro fenômeno chamado Efeito Thomson, que permite a construção de uma célula capaz de realizar ambas as funções de gerador de tensão elétrica ou resfriador (PENG et al, 2017).

$$V = S \Delta T \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

V = Tensão Termoelétrica

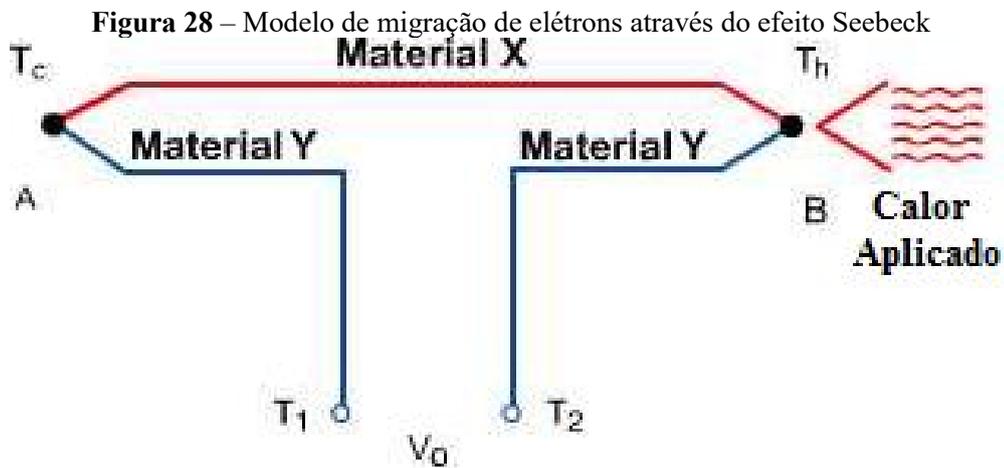
S = Coeficiente de Seebeck do Material

$\Delta T$  = Variação de Temperatura

Sendo possível determinar o Coeficiente de Seebeck do material através da leitura da tensão elétrica obtida, dividida pela variação da temperatura (Equação 5).

$$S = \frac{V}{\Delta T} \quad (\text{Equação 5})$$

Seu princípio de atuação deve-se ao aumento da agitação dos elétrons em uma das extremidades de um material, provocada pelo seu aquecimento. Deste modo os elétrons, ou íons, tendem a migrar da porção aquecida para a mais fria (Figura 28), gerando assim uma diferença de potencial elétrico (DE SOUZA, 2013).



Fonte: Adaptado do Portal FerroTec (2017).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Este projeto tem como objetivo o desenvolvimento de um dispositivo a partir de uma blenda polimérica que associada a eletrodos metálicos, produza um atuador que permita a reversibilidade do movimento obtido, possua boa capacidade de tração e tempo de resposta.

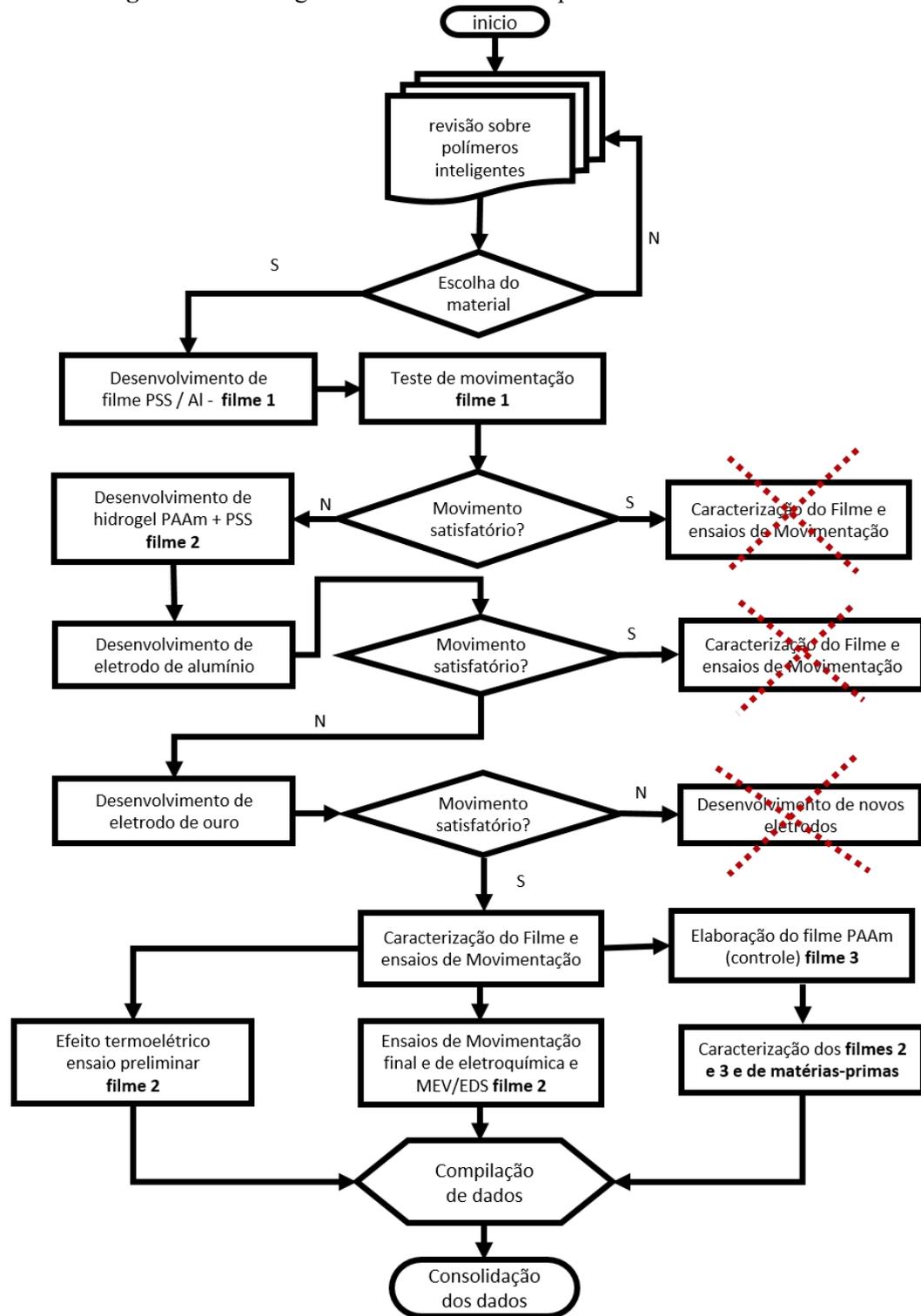
#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma blenda polimérica semi-IPN na forma de filme à base de PAAm associado a PSS;
- Desenvolver um método capaz de manter os eletrodos metálicos aderidos, de modo a não interferir no comportamento elétrico dos componentes;
- Caracterizar química, física, físico-química e espectroscopicamente o compósito produzido;
- Caracterizar o compósito, quanto a sua capacidade eletro-mecânica (função de atuador);
- Desenvolver um método de aquisição de dados mecânicos do dispositivo;
- Constatar se o semi-IPN possui potencial como gerador termo-elétrico.

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados seguindo as etapas descritas no fluxograma apresentado na Figura 29.

**Figura 29** – Fluxograma descrevendo as etapas dos ensaios realizados.



Fonte: Autor (2017).

## 4.1 PREPARAÇÃO DE DISPOSITIVO BASEADO EM PSS E ALUMÍNIO

### 4.1.1 Preparação do Filme de PSS

Foi utilizado o polímero aniônico poliestireno sulfonato de sódio, PSS (Sigma-Aldrich) visando a produção de filmes poliméricos com potencial de migração iônica, para tanto foram realizadas diluições de 1,44 g de PSS em glicerol (Alphatec) nas quantidades de 0,5, 0,75, 1,0 e 1,5 como agente plastificante.

### 4.1.2 Associação do Filme de PSS a folhas de alumínio

Após ensaio preliminar, foi preparada uma solução de NaCl (Química Nova) a  $2,74 \text{ mol.L}^{-1}$  em água tipo I que foi acrescida de 1,0 g de glicerol e 1,44 g de PSS, o material obtido foi produzido diretamente dispostos sobre as folhas de alumínio metálico (Rochedo) e deixado secar parcialmente em temperatura ambiente por 24 horas. Após a secagem do material, o filme polimérico e a folha de alumínio foram dobrados ao meio e tiveram suas extremidades cortadas para produzir um dispositivo que consiste num filme polimérico entre dois eletrodos de alumínio, este dispositivo foi denominado de **Filme 1**.

## 4.2 PREPARAÇÃO DE DISPOSITIVO BASEADO EM POLIACRILAMIDA (PAAM), PSS E NaCl ASSOCIADO A METAL

### 4.2.1 Desenvolvimento do hidrogel de poliacrilamida

Foram realizados ensaios de concentração de reagentes para a obtenção poliacrilamida (PAAm) baseados no eletrodo de polímero iônico de Keplinger, et al (2013) através de ensaios preliminares em que foram testadas soluções com volumes finais de 2 mL

Inicialmente foram fixadas as concentrações de acrilamida em  $2,2 \text{ mol.L}^{-1}$  e NaCl em  $2,74 \text{ mol.L}^{-1}$  e foram variadas as concentrações de bis-acrilamida, tendo como base a concentração descrita por Keplinger, et al (2013) de 0,054% da concentração de acrilamida.

Posteriormente foi realizado um experimento fatorial qualitativo (5x5) utilizando tetrametilenodiamina (TEMED) e persulfato de amônio (PA), nas quantidades de 0,5, 1,0, 2,0, 10,30 e 20,6  $\mu\text{L}$  e 5,2, 6,5, 7,8, 9,1 e 10,4  $\mu\text{L}$  respectivamente.

#### 4.2.2 Produção do semi-IPN PAAm / PSS

Para a produção do semi-IPN foi confeccionado um filme composto por PAAm como polímero base e PSS como fração termoplástica baseado a partir daquele descrito por Naficy et al. (2012), sendo utilizadas as concentrações de reagentes descritas a seguir:

- 3,55 g de acrilamida (monômero) (Himedia);
- 0,1927 g de N,N'-Metilenobisacrilamida - bis-acrilamida (formador de ligações cruzadas) (Amresco);
- 1.000  $\mu\text{L}$  de solução a 10% de PSS (polímero iônico) (Sigma-Aldrich);
- 250  $\mu\text{L}$  de solução a 2,74 mol.L<sup>-1</sup> de Cloreto de Sódio (sal) (Química Nova);
- 10,422 mL de água tipo I (solvente) (Milli-Q);
- 1.328  $\mu\text{L}$  de solução a 10% de PNa (agente oxidante) (Vetec);
- 10  $\mu\text{L}$  de Tetrametilenodiamina - TEMED (agente catalisador da reação de adição) (Ludwig).

Todos os reagentes sólidos foram pesados em balança analítica (Shimadzu) enquanto os reagentes líquidos e as soluções com água tipo I foram dosadas utilizando pipetadores (ThermoScientific) com ponteiros descartáveis. A solução foi acondicionada em um Becker de vidro até o aditamento do TEMED, momento em que o conteúdo foi depositado em placas de vidro de eletroforese com espaçador de 1,0 mm, o hidrogel foi produzido em aparato para desenvolvimento de gel de eletroforese, seguindo orientações do fabricante (OmniPhor). A solução final ficou em repouso por 15 minutos até o fim da reação de poliadição que permitiu a formação da malha polimérica de PAAm, acrescido de NaCl e PSS. Este dispositivo foi denominado **Filme 2**. Alternativamente foi também confeccionado filmes sem a adição de PSS, estes foram designado **Filme 3**, estes filmes foram utilizados como controle nos ensaios de espectroscopia.

#### 4.2.3 Montagem do dispositivo utilizando folhas metálicas

Após a elaboração do Filme 2, o material obtido foi associado a folhas de alumínio metálico. Esta associação deu-se utilizando a tensão superficial da água presente no filme, de modo a gerar uma adesão fraca do alumínio ao filme polimérico.

Visando melhorar o desempenho do dispositivo como atuador, as folhas de alumínio foram substituídas por duas folhas de ouro por face.

Após a polimerização do hidrogel, o filme 2 foi disposto sobre a folha de ouro, de modo a não alterar sua conformação inicial, permitindo uma ampla cobertura da camada metálica sobre o polímero. O processo foi repetido no lado oposto e, em seguida, foi novamente repetido em ambos os lados, formando uma dupla camada metálica uniformemente distribuída sobre o filme polimérico.

### 4.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

#### 4.3.1 Umidade dos filmes e Grau de intumescimento

Para a determinação da umidade os Filmes 2 e 3 foram produzidos, cortados em medidas idênticas e pesados, em seguida foram secos a temperatura de 105° C até atingirem peso constante. Após sua secagem, todos os filmes foram imersos em solução 2,74 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl, com água Tipo I, sendo pesados a cada 12 horas, e secos com papel absorvente até atingir massa constante novamente, permitindo assim determinar o grau de umidade.

A determinação da umidade foi realizada segundo a Equação 6:

$$U \% = \frac{M_i - M_f}{M_i} 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

U% = porcentagem de umidade

M<sub>i</sub> = Massa inicial

M<sub>f</sub> = Massa final

Após o processo de secagem, estes foram imersos em soluções aquosas separadas a 2,74 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl, de modo a evitar alterações na concentração de íons do filme por osmose.

A cada 12 horas, o filme foi retirado da solução e disposto sobre papel absorvente para retirar o excesso de solução, sendo pesado em seguida. Após quarenta e oito horas de monitoramento o filme apresentou massa constante, sendo registrado e, em seguida, efetuados

os cálculos do grau de intumescimento, conforme definido na Equação 1 (item 2.1.4.1).

#### **4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) com Acessório de Reflexão Total Atenuada (ATR).**

Foram realizadas análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) com Acessório de Reflexão Total Atenuada (ATR), na Região entre 4.000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , em amostras das soluções precursoras dos Filmes 2 e 3, sem a presença do TEMED, de modo a permitir a determinação dos grupos funcionais antes da polimerização. Em seguida foram analisadas amostras dos Filmes 2 e 3 já polimerizados, permitindo a comparação dos espectros obtidos antes e após a reação esperada e possíveis interações entre os reagentes. Adicionalmente, foi realizada análise do PSS seco.

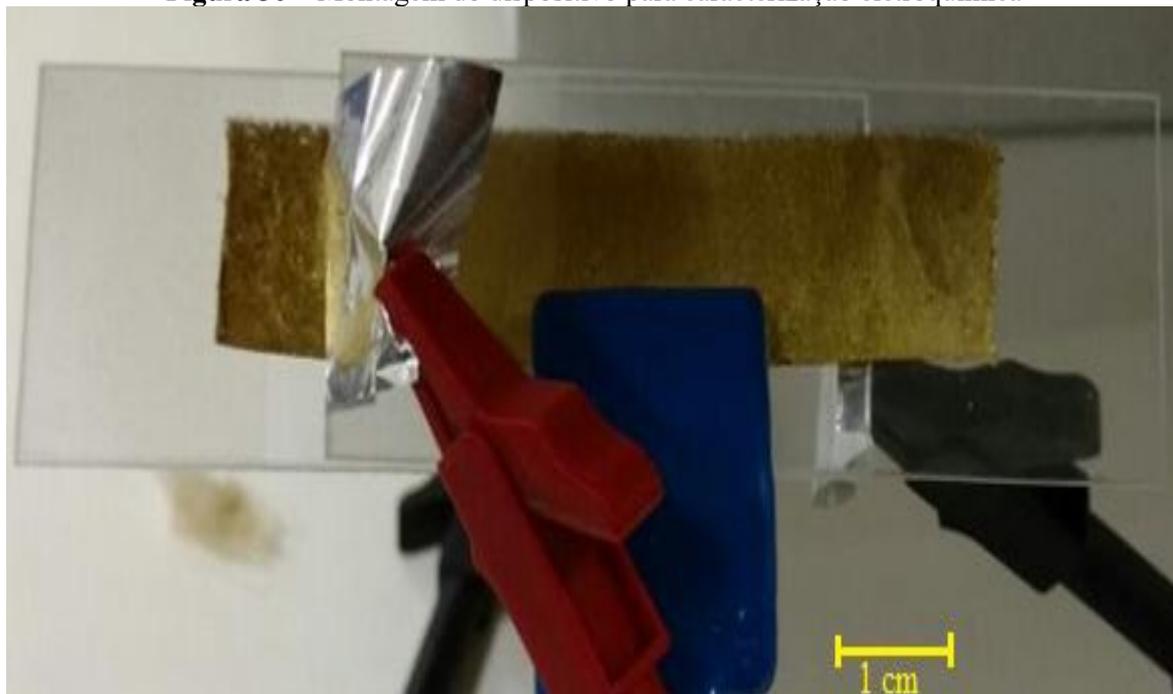
Toda a análise foi executada utilizando um equipamento de FTIR com módulo ATR, modelo Cary 630 (Agilent), capaz de realizar leituras do material estudado em tempo real, no Laboratório de Biofísica-Química (LBQ) do Departamento de Biofísica da UFPE, com leitura e comparação dos resultados através do software MicroLAB.

#### **4.3.3 Caracterização eletroquímica**

As medidas eletroquímicas da blenda polimérica foram realizadas na faixa de -3,0 V a +3,0 V, em testes escalonados com a corrente elétrica limitada a 200 mA, utilizando um potenciostato PGSTAT128N (Metroh-Autolab e software NOVA 1.11.2), no Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Química Fundamental (DQF). Os testes foram realizados em duplicata com o dispositivo úmido, com tensões elétricas de -3 V a +3 V, de modo a apresentar características eletroquímicas similares às verificadas durante os ensaios de movimentação.

O dispositivo foi mantido entre duas placas de vidro isolante sendo cada um dos eletrodos de ouro ligado a uma folha de alumínio e por ela conectados ao eletrodo de trabalho e ao contra eletrodo de leitura da máquina, não sendo utilizado o eletrodo referencial. Toda a montagem permaneceu fixa em meio seco por uma garra metálica com isolamento elétrico, de modo a não interferir nas leituras realizadas (Figura 30). Neste ensaio foram utilizadas duas amostras do dispositivo baseado no filme 2.

**Figura 30** – Montagem do dispositivo para caracterização eletroquímica

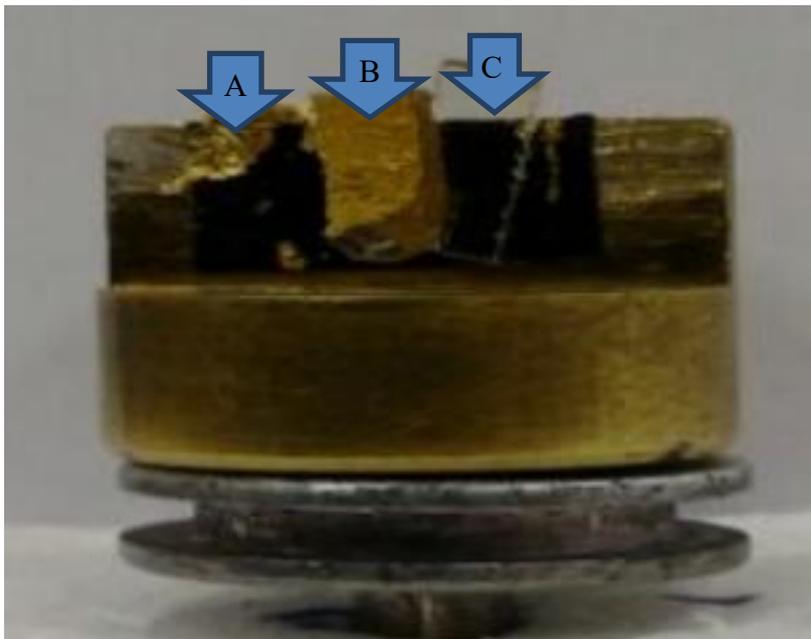


Fonte: Autor (2017).

#### **4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura e Espectrometria de raios-X por Dispersão de Energia**

Foram utilizados fragmentos do Filme 2, do dispositivo (Filme 2 + ouro) e da folha de ouro como amostras para observação no MEV e caracterização por EDS. As amostras da blenda e do dispositivo foram secas até peso constante e, em seguida, dispostas junto à folha de ouro em suporte vertical e fixadas com fita condutora de carbono, para observação da secção transversal dos mesmos (Figura 31).

**Figura 31** – Disposição das amostras no suporte do MEV A) Folha de Ouro; B) Dispositivo; C) Filme 2.



Fonte: Autor (2017).

A face observada da blenda polimérica e do dispositivo corresponde à extremidade previamente cortada com lâmina de bisturi, com o filme úmido. Ambos foram cortados após secagem para visualização no MEV. A técnica de visualização dos elétrons secundários foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Mira3 LM (TESCAN) do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Física da UFPE, com os resultados adquiridos através do software de controle e obtenção de imagens MiraTC (TESCAN).

Foram obtidas informações qualitativas e quantitativas dos materiais que compõem o dispositivo, através do EDS, cujo equipamento utilizado para obtenção foi o X-Max<sup>n</sup> (Oxford Instruments) sendo utilizado o software de análise de composição AZtec A-Z technology for nanoanalysis (Oxford Instruments).

#### **4.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura e Análise termogravimétrica**

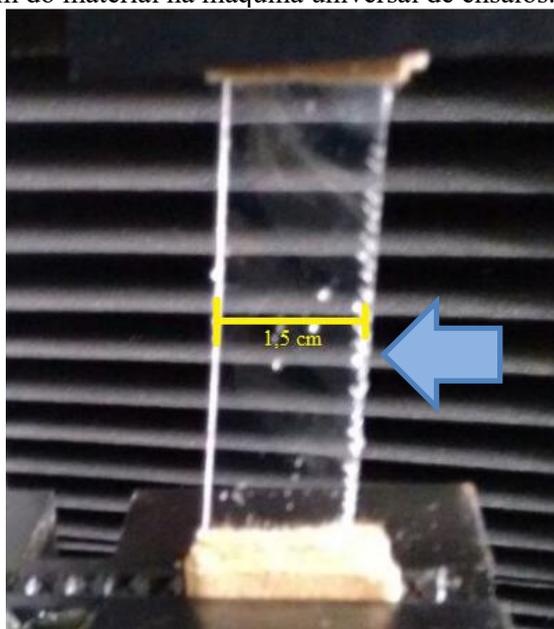
Foram preparadas amostras dos filmes 2, 3, de PSS e do dispositivo, todas secas até peso constante, com aproximadamente 30 mg cada. As medidas de fluxo de calor e a análise termogravimétrica foram realizados em uma atmosfera de Nitrogênio, com uma elevação de temperatura de 10° C/minuto até 800° C. O equipamento utilizado foi o analisador térmico

simultâneo, modelo STA 6000 (PerkinElmer), da Central Analítica do DQF da UFPE, com a capacidade de realizar ambos os ensaios simultaneamente.

#### 4.3.6 Ensaio de tração

Foram preparadas amostras do Filme 2 úmidas, em triplicata. Para a realização dos testes de tração foi utilizada a máquina universal de ensaios, modelo WDW 300E (United Test), do Laboratório de Engenharia Biomédica da UFPE (Figura 32), sendo utilizado o software WinWdW para aquisição de dados do ensaio. O teste foi realizado de acordo com a norma ASTM D288-12, utilizando uma força de carga 0,4 KN, sob velocidade de 20 mm/min, conforme protocolo descrito por Onofre (2014).

**Figura 32** – Montagem do material na máquina universal de ensaios. Corpo de Prova (seta).

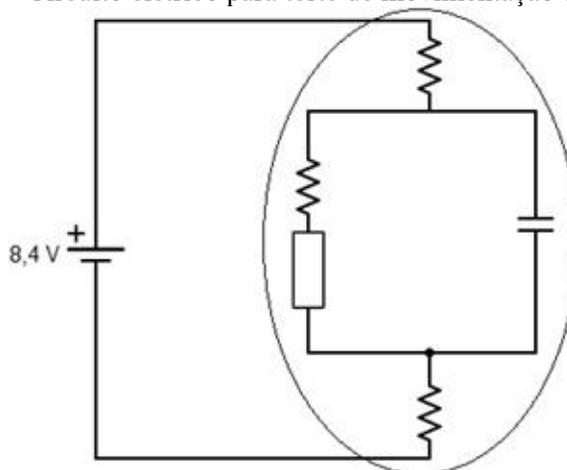


Fonte: Autor (2017).

#### 4.4 TESTE INICIAL DE MOVIMENTAÇÃO DO DISPOSITIVO

Após a elaboração do dispositivo, este foi inserido no circuito elétrico (Figura 33), para teste de movimentação eletromecânica utilizando uma fonte de tensão regulável (Loud). O Filme 2 ficou suspenso em suporte isolado eletricamente e em posição que possibilitou movimentação horizontal do mesmo. A captura das imagens ocorreu através de aparelho de celular suspenso, em posição fixa, utilizando a iluminação ambiente.

**Figura 33** – Circuito elétrico para teste de movimentação do dispositivo



Fonte: Autor (2017).

Após os testes iniciais de movimentação, foram separadas 6 amostras do dispositivo que foram pesadas e colocadas para secar a temperatura ambiente a cada hora foi retirado uma amostra em que era aferida a umidade e a capacidade de gerar movimento, com a finalidade de testar filmes com menores teor de umidade a partir da segunda hora os dispositivos restantes foram secos em estufa e retirados em intervalos de 15 minutos a 105° C. Ao final desse processo foram testados as seguintes concentrações 100%, 95%, 94% (intervalos regulares de 1h) e 85%, 75% e 65% (intervalos de 15 min a 105° C).

#### 4.5 TESTE FINAL DE MOVIMENTAÇÃO DO DISPOSITIVO

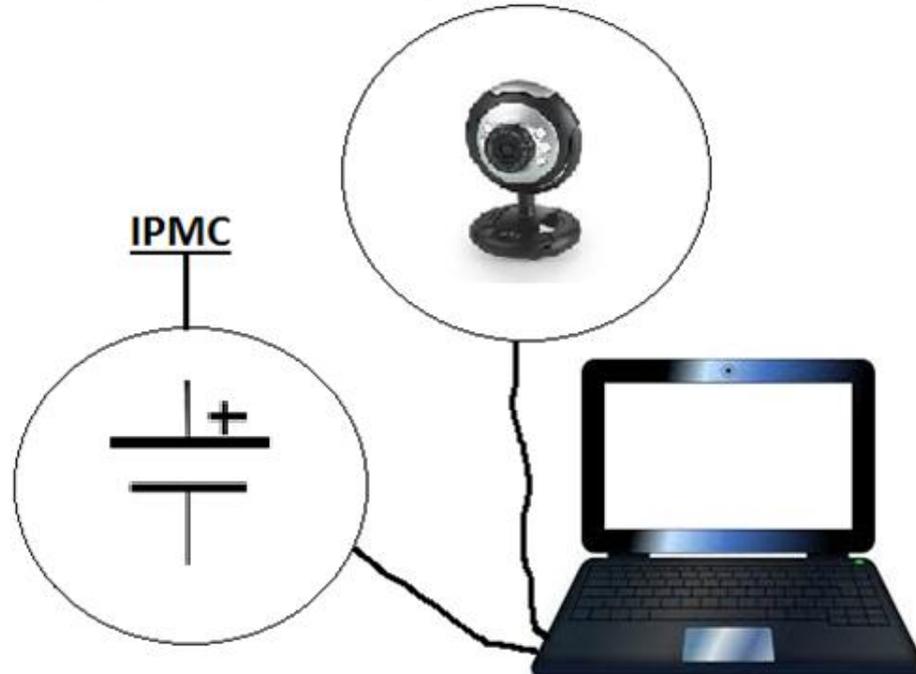
Foi utilizada uma placa geradora de sinal controlada por software específico, ambos produzidos pelo Departamento de Eletrônica do IFPE, para a geração dos sinais DC de modo a aplicar os níveis de tensão e corrente elétricas com a precisão necessária para a realização dos ensaios, sendo o limite de tensão gerado pela fonte de até 10 V, após o buffer, e de corrente elétrica de até 300 mA.

A placa foi ligada à entrada USB de um notebook possibilitando seu controle e, paralelamente, foi ligada uma câmera com definição de 1,3 MP (Bright) ao mesmo notebook através de entrada USB e utilizado um programa desenvolvido para a aquisição das imagens mediante alteração do impulso elétrico produzido pela placa (fonte de tensão) ao longo do tempo (Figura 34). Ou seja, a cada alteração do sinal elétrico gerado, é produzida uma série de imagens do movimento gerado pelo dispositivo.

O dispositivo foi ligado à fonte de tensão através de eletrodos confeccionados com a

finalidade de dar o suporte necessário à fixação do material sem danificar seus eletrodos de ouro ou exercer pressão excessiva de modo a danificar a malha polimérica.

**Figura 34** – Esboço da montagem do sistema de movimentação final



Fonte: Autor (2017)

#### 4.6 EFEITO TERMOELÉTRICO ENSAIO PRELIMINAR

Foi elaborado um dispositivo para realizar a detecção do efeito termoelétrico, para tanto foi realizado um teste de aquecimento do filme 2 obtido, após secagem a 45° C durante 24 horas, uma fonte de aquecimento regulável (Ika) foi utilizada como fonte de calor, o monitoramento de alterações de temperatura foi realizado através de termômetro infravermelho (Minipa), com precisão de  $\pm 2^{\circ}$  C até a temperatura de 100° C, e detecção das alterações na tensão elétrica foi utilizado um multímetro (Figura 35).

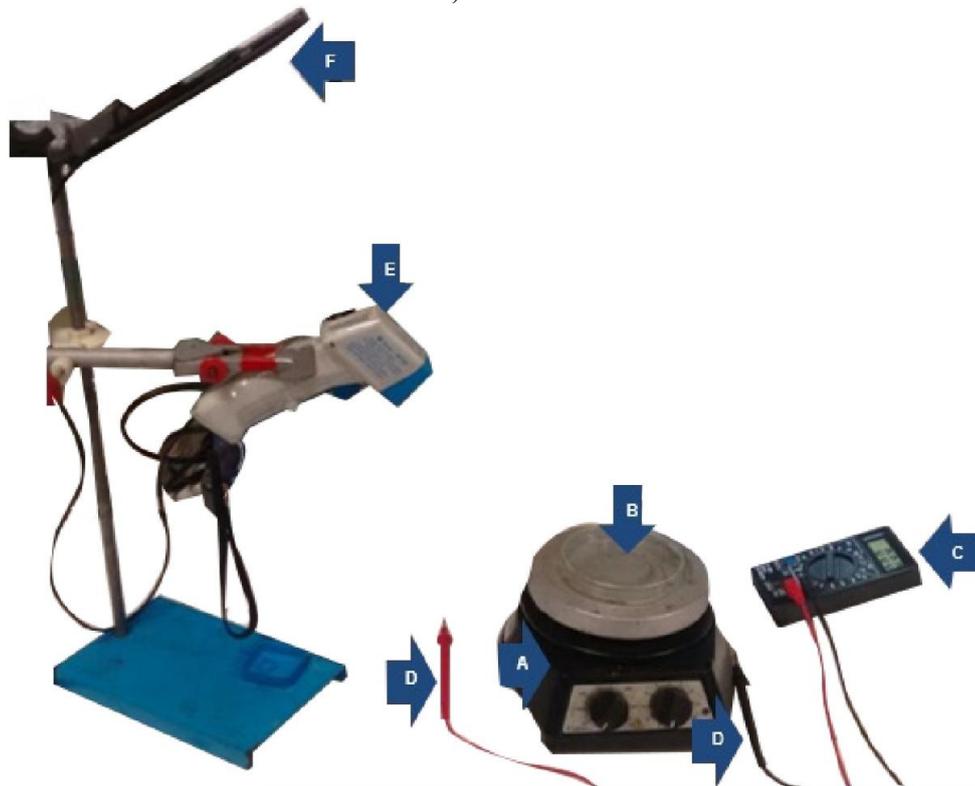
**Figura 35** – Esboço utilizado na montagem do teste de aquecimento



Fonte: Autor (2017).

Visando registrar o aumento gradativo de temperatura e a geração de corrente foi utilizado termômetro infravermelho permitindo o monitoramento do aquecimento da chapa aquecedora enquanto cada face do polímero estava ligada a um eletrodo do multímetro e a esse conjunto foi acoplado uma câmera para a filmagem e registro das eventuais mudanças de tensão (Figura 36).

**Figura 36** – Esquema do sistema de monitoramento de temperatura e tensão A) placa aquecedora; B) filme polimérico sobre placa de Petri; C) multímetro; D) eletrodos; E) termômetro de infra-vermelho; F) Câmera



Fonte: Autor (2017)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PREPARAÇÃO DE DISPOSITIVO BASEADO EM PSS E ALUMÍNIO

#### 5.1.1 Preparação do Filme de PSS

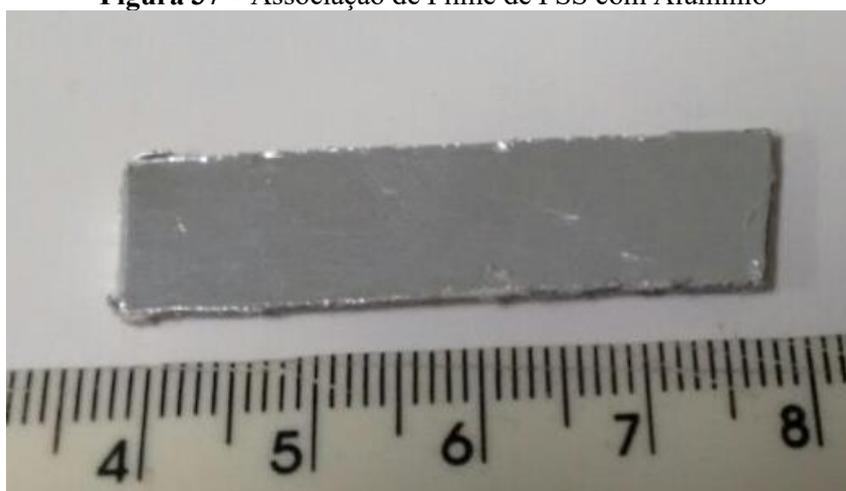
Os filmes de PSS com água elaborados, apresentaram-se quebradiços e fortemente aderidos ao suporte, impossibilitando sua retirada. Para tanto, passou-se a utilizar o glicerol como agente plastificante, visando reduzir a fragilidade do filme obtido. Os ensaios indicaram a quantidade de 1,0 g de glicerol para 1,44 g de PSS como a mais indicada para tais ensaios.

Contudo, não foi possível reduzir a aderência do filme ao suporte, sendo necessário utilizar os próprios eletrodos de alumínio como suporte para a elaboração do filme.

#### 5.1.2 Associação do Filme de PSS a folhas de alumínio

O filme de PSS foi elaborado sobre a folha de alumínio de modo a aderir diretamente sobre esta (Figura 37), pois o material obtido dissolvia-se quase que completamente ao ser reidratado. Assim, o filme com glicerol secou em temperatura ambiente, mantendo uma quantidade não definida de água, capaz de garantir sua capacidade de adesão a outros materiais. Observou-se a ocorrência de deformações irreversíveis ao alumínio quando exposto a fontes de calor como, no caso concreto, ao secar em estufa a 45° C.

**Figura 37** – Associação de Filme de PSS com Alumínio



Fonte: Autor (2017).

## 5.2 PREPARAÇÃO DE DISPOSITIVO BASEADO EM PAAM, PSS E NACL ASSOCIADO A METAL

### 5.2.1 Desenvolvimento de Hidrogel de Poliacrilamida e associação ao PSS

Os ensaios iniciais não se obtiveram resultados significativos para a formação de filmes, mesmo variando as concentrações de bis-acrilamida. Optou-se então por realizar um ensaio fatorial 5x5 e qualitativo utilizando concentrações crescentes de TEMED e PA (Tabela 2).

Em algumas concentrações não houveram reação de polimerização, em outros casos os filmes formados eram duros e quebradiços, alguns apresentavam filmes satisfatórios, porém a reação foi imediata, optou-se então por uma concentração onde houve a produção de filmes e este não foram excessivamente duros e quebradiços além de apresentarem um tempo razoável de polimerização (Tabela 2).

**Tabela 2** – Teste de quantidades dos reagentes para os filmes de PAAm

Quantidade de TEMED (µl)	Quantidade de PA (µl)				
	5,2	6,5	7,8	9,1	10,4
1,030	NP	PP	P	P/Q	P
0,515	NP	PP	PP	PP	PP
2,060	P/Q	PP	NP	NP	NP
10,300	P/Q	PP	P+	P+	P+
20,600	PP	PP	P+	P+	P+

Legenda: NP = Não Polimerizou; P/Q = Polimerizou, porém ficou quebradiço; PP = Polimerizou parcialmente; P+ = Polimerizou muito rápido; P = Polimerizou. Fonte: Autor (2017).

Tendo sido escolhida a quantidade de 1,030 µl de TEMED e 7,8 µl de PA, para a polimerização de filmes PAAm com solução final de 2 mL.

À semelhança do trabalho de Rodrigues (2006) obteve-se um semi-IPN (semi-Interpenetrating Network) baseado no processo de polimerização de hidrogéis na presença de um polímero hidrofílico. Neste trabalho foi considerado o potencial do PSS como polímero iônico e sua utilização para o desenvolvimento de polímeros condutores (DAI et al, 2010), além das suas diversas aplicações biomédicas (CRISPIN et al, 2006) para se obter uma blenda

polimérica com um polímero termofixo (PAAm) visando alcançar um material com características que permitisse movimento ao ser exposta a uma tensão elétrica, sem se degradar no processo.

Aouada et al (2006) de modo similar obteve um semi-IPN utilizando um arcabouço de PAAm e PEDOT Poli (3,4-etilenodioxítiofeno)/PSS visando o desenvolvimento de um polímero condutor.

### 5.2.2 Montagem dos dispositivos utilizando folhas metálicas

A associação das folhas de alumínio se deu após a polimerização da PAAm, formando uma adesão fraca com o filme 2, através da tensão superficial da água presente no hidrogel (Figura 38).

**Figura 38** – Associação de Filme de Poliacrilamida com PSS e NaCl, com folhas de Alumínio

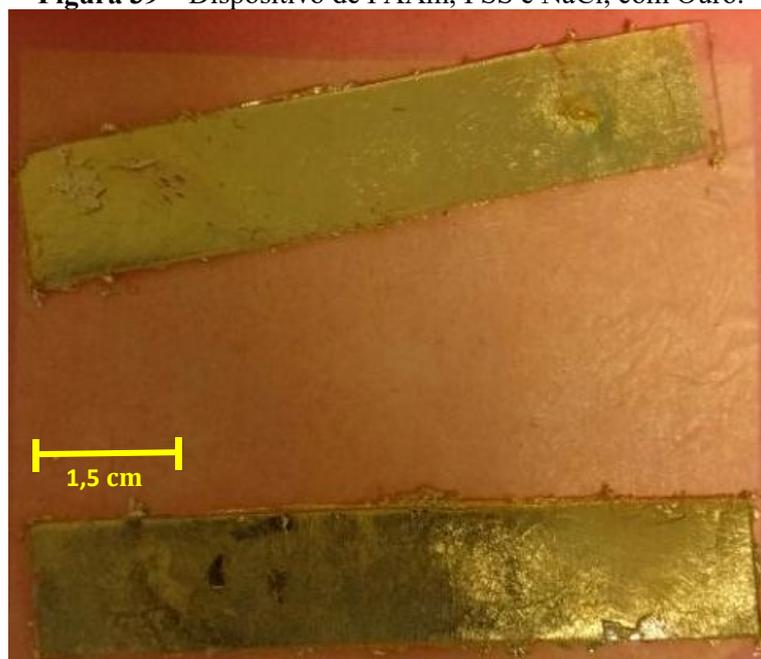


Fonte: Autor (2017).

Visando melhorar o desempenho do dispositivo como atuador, foram utilizadas folhas de ouro, de modo a obter um eletrodo com melhor condutividade e com menor oxidação, foram realizados ensaios para a substituição das folhas de alumínio por ouro. Observou-se ainda que são necessárias duas camadas de ouro para cada face do polímero para maior uniformidade da cobertura metálica.

A adesão do ouro ao Filme 2 se deu de forma mais uniforme, não havendo a formação de bolhas de ar ou espaços vazios (Figura 39).

**Figura 39** – Dispositivo de PAAm, PSS e NaCl, com Ouro.



Fonte: Autor (2017).

### 5.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

#### 5.3.1 Grau de umidade e intumescimento

Os valores obtidos no ensaio, referentes à massa inicial dos polímeros, após a secagem e, posteriormente, à absorção máxima de água, foram registrados na Tabela 3.

**Tabela 3** – Monitoramento do grau de intumescimento

Amostra	Umidade (%)	Grau de intumescimento
Filme 2	63	5,9
Filme 3	66	5,6

Fonte: Autor (2017).

Podemos observar que os filmes foram polimerizados com pouco mais de 60% da capacidade máxima de retenção de água do filme, conforme descrito na Tabela 3.

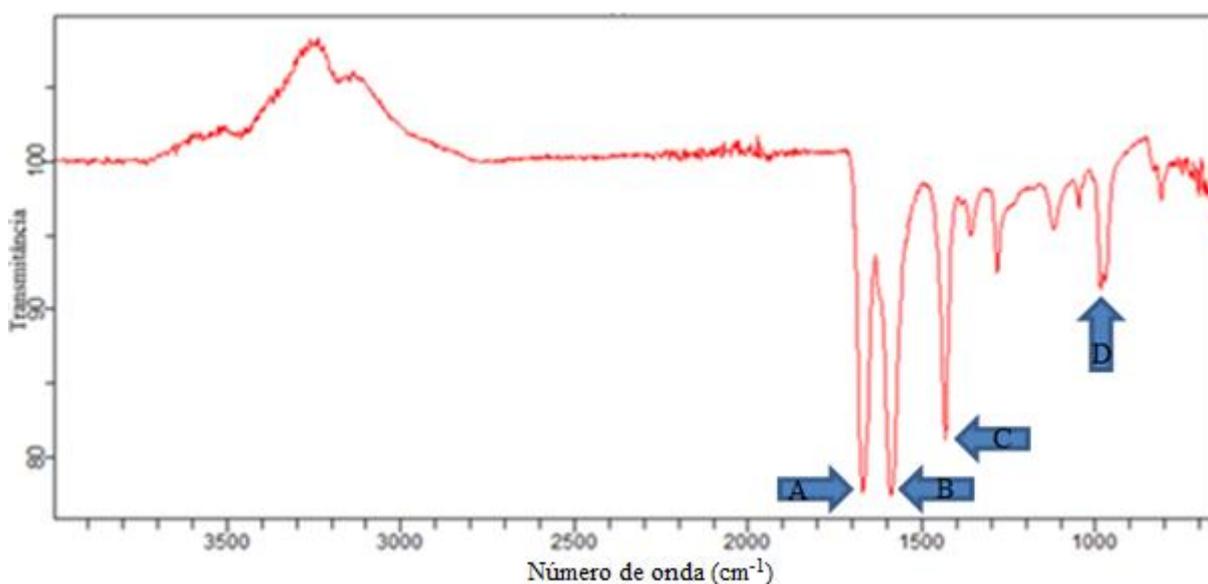
Conforme estabelecido na revisão, os índices observados para o grau de intumescimento de semi-IPN variam de acordo com a quantidade de ligações cruzadas formadas durante o processo de polimerização do material utilizado sendo encontrado desde a faixa de 1,8 (MARQUES et al, 2007) até 800 (COLI et al, 2012). Podemos observar que os

resultados obtidos se encontram inclusos nos parâmetros descritos na literatura.

### 5.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada.

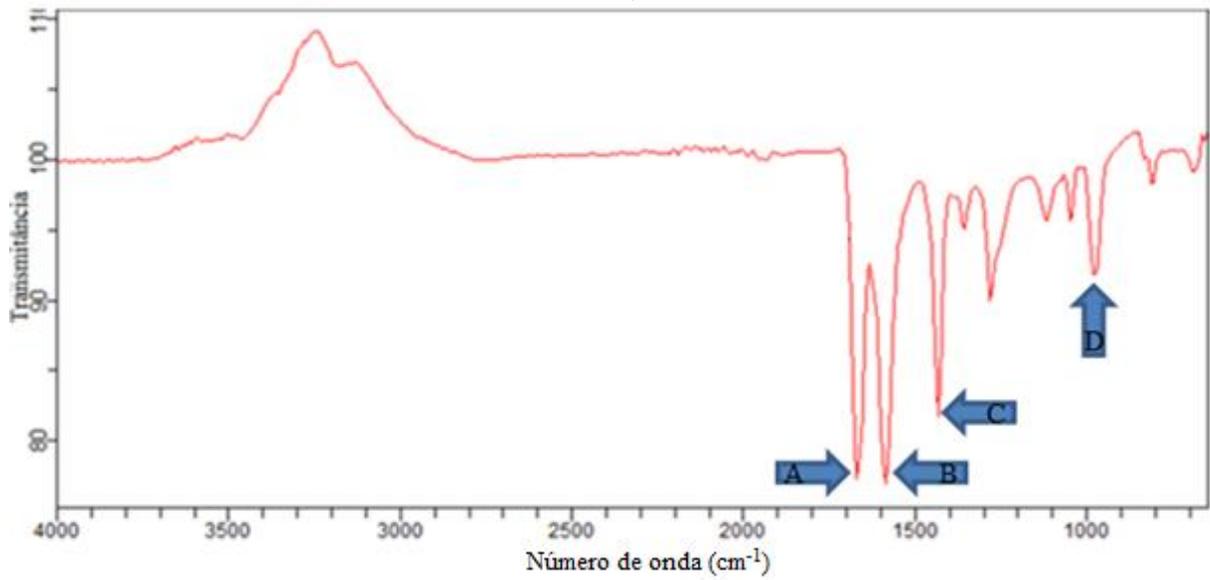
Foram obtidos, através da análise de FTIR/ATR, os espectros da solução precursora do Filme 2, sem a presença do TEMED (Figura 40), da solução precursora do Filme 3, sem a presença do TEMED (Figura 41), do Filme 2 (Figura 42), do Filme 3 (Figura 43) e do PSS (Figura 44), sendo destacados os pontos de interesse para a caracterização.

**Figura 40** – Espectro do FTIR/ATR da solução precursora do Filme 2. A) 1690 nm; B) 1580 nm; C) 1430 nm; D) 970 nm



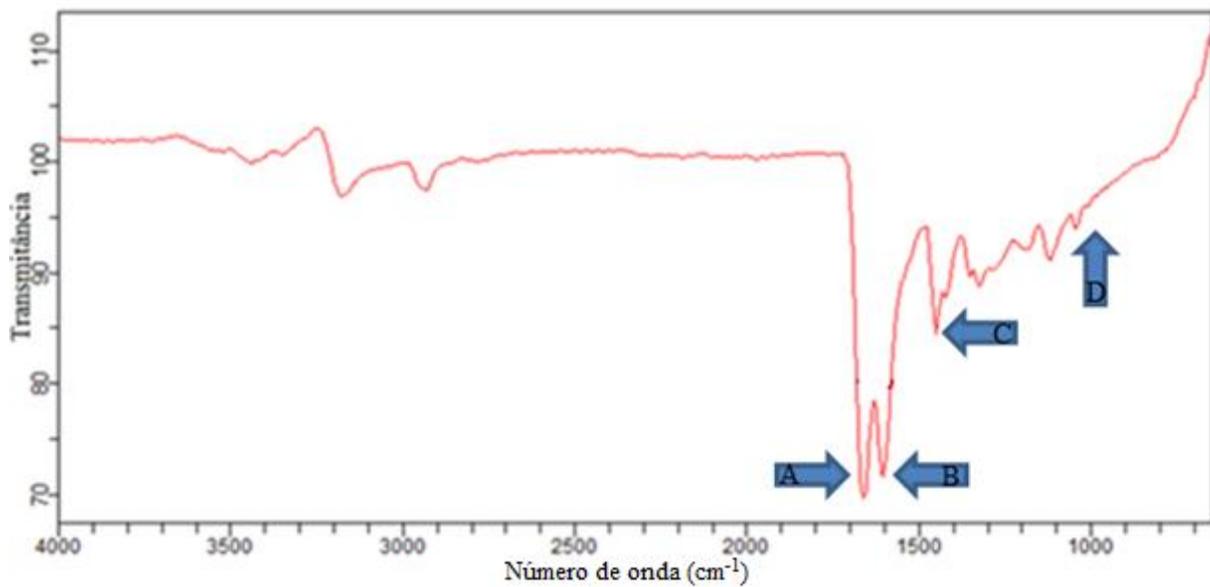
Fonte: Autor (2017).

**Figura 41** – Espectro do FTIR/ATR da solução precursora do Filme 3. A) 1690 nm; B) 1580 nm; C) 1430 nm; D) 970 nm.



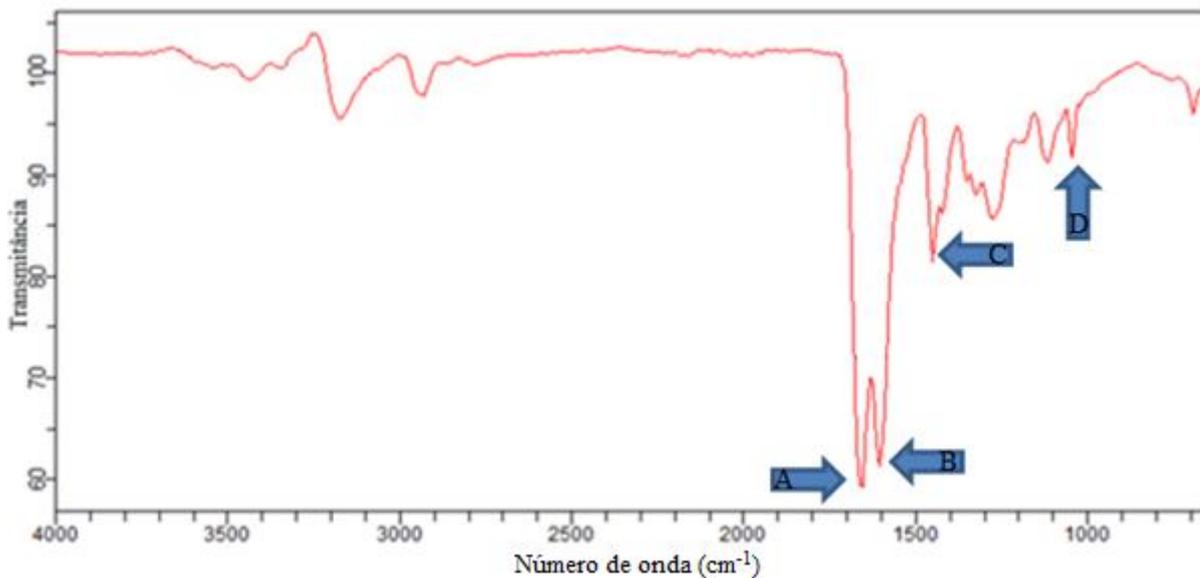
Fonte: Autor (2017)

**Figura 42**– Espectro do FTIR/ATR do Filme 2. A) 1690 nm; B) 1580 nm; C) 1430 nm; D) 970 nm



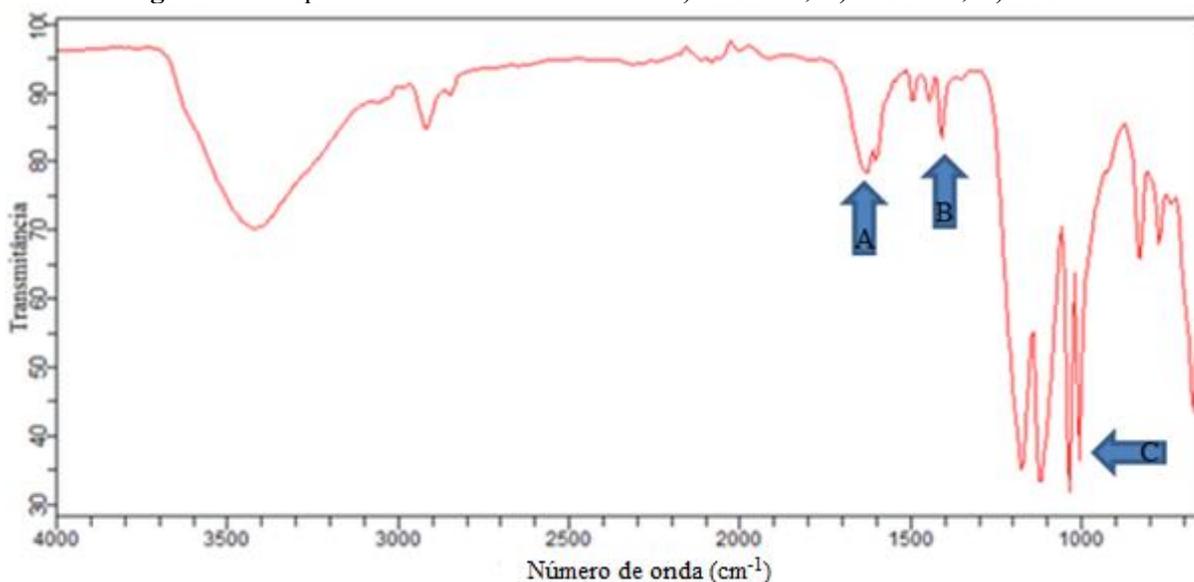
Fonte: Autor (2017).

**Figura 43** – Espectro do FTIR/ATR do Filme 3. A) 1690 nm; B) 1580 nm; C) 1430 nm; D) 970 nm.



Fonte: Autor (2017).

**Figura 44** – Espectro do FTIR/ATR do PSS. A) 1580 nm; B) 1430 nm; C) 970 nm



Fonte: Autor (2017).

De acordo com os espectros obtidos, não foi possível confirmar que o PSS não reagiu com os componentes precursores da PAAm, provavelmente devido à sua baixa concentração (inferior a 1%), considerando que não há diferença significativa nos máximos encontrados nas soluções precursoras dos Filmes 2 e 3, resultados semelhantes foram obtidos por Aouada et al (2008 b) em que foi verificada a dificuldade de visualizar os máximos por FTIR/ATR em concentrações menores que 1% de PSS. Os mesmos níveis de semelhança são observados nos espectros onde a AAm já se encontra polimerizada, indicando que há a alteração de grupos

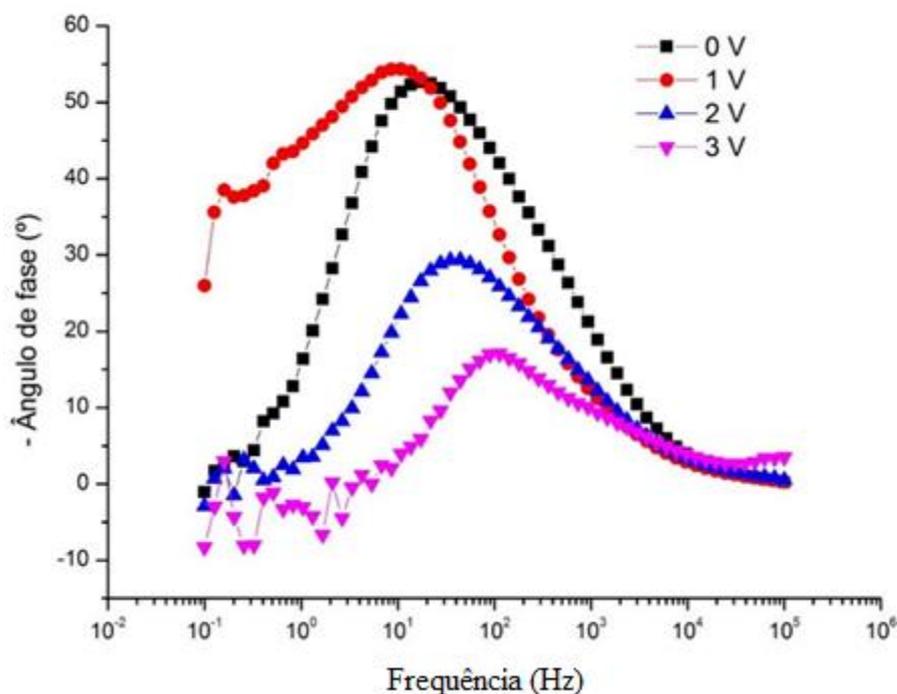
funcionais entre o observado na solução precursora e no filme 2, após a reação de poliadicação e reticulação da PAAm.

Estes grupos funcionais encontram-se principalmente na faixa de  $1690\text{ cm}^{-1}$ , equivalente a um estiramento C=O,  $1580\text{ cm}^{-1}$ , equivalente a uma torção N-H, na faixa de  $1430\text{ cm}^{-1}$ , equivalente a um estiramento C-C do anel aromático e na faixa de  $970\text{ cm}^{-1}$ , equivalente à região de *fingerprint*, provavelmente referente a uma torção =C-H.

### 5.3.3 Caracterização eletroquímica

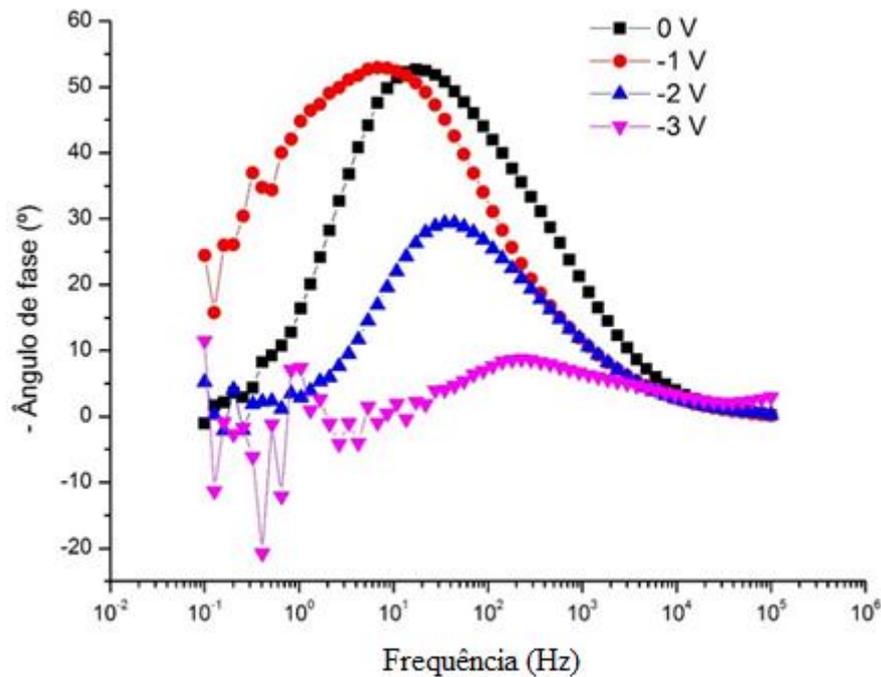
Após realizar as leituras de impedância no potenciostato na **amostra 1**, podemos verificar que o dispositivo apresenta impedância capacitiva-resistiva quando em tensões mais baixas (1 V), conforme o gráfico de Bode resultante das leituras em tensões positivas (Figura 45) e em tensões negativas (Figura 46). Porém, com o aumento gradativo da tensão elétrica, observamos que a capacitância diminui, e o material passa a apresentar um comportamento com tendências elétricas à resistividade pura.

**Figura 45** – Gráfico de Bode em tensões positivas (0 V a 3 V) da amostra 1



Fonte: Autor (2017).

**Figura 46** – Gráfico de Bode em tensões negativas (0 V a -3 V) da amostra 1

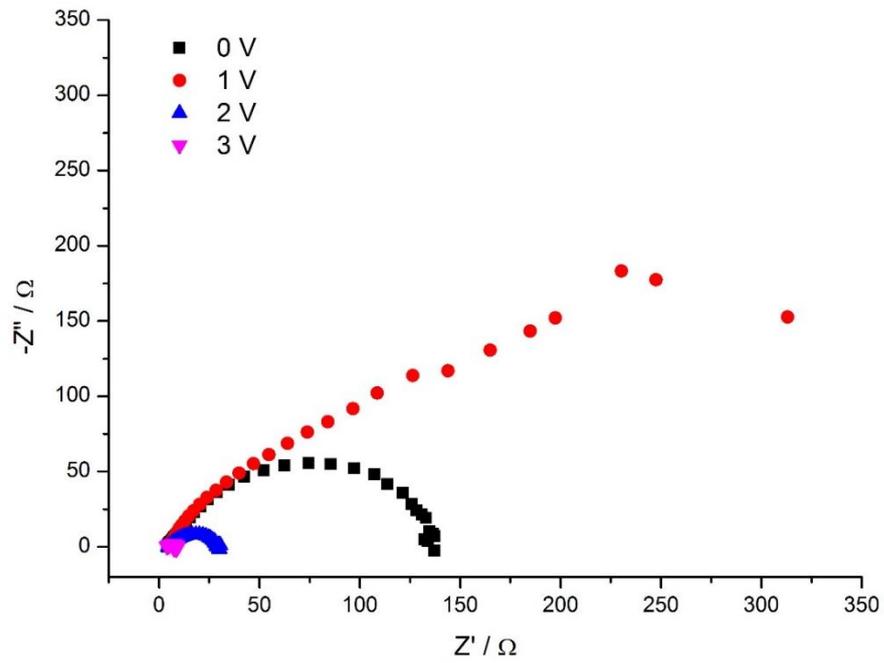


Fonte: Autor (2017).

Conforme citado previamente, verificamos que os ângulos de fase das amostras analisadas, em tensões positivas e negativas, apresentaram um ângulo de aproximadamente 45°, na faixa de tensão compreendida entre + 1,0 V e - 1,0 V. Logo podemos afirmar que o dispositivo possui as características elétricas de um sistema resisto-capacitivo, similar ao encontrado na impedância de Warburg. Os resultados obtidos da amostra 2 são semelhantes àqueles observados na amostra 1. Este comportamento elétrico é o mesmo observado em outros ensaios utilizando atuadores baseados em compósitos de polímeros iônicos e metais (KRUUSAMÄE et al, 2009) (BRUFAU-PENELLA et al, 2008), sendo obtidos ângulos de fase diferentes devido à utilização do polímero Nafion® nos demais casos encontrados na literatura.

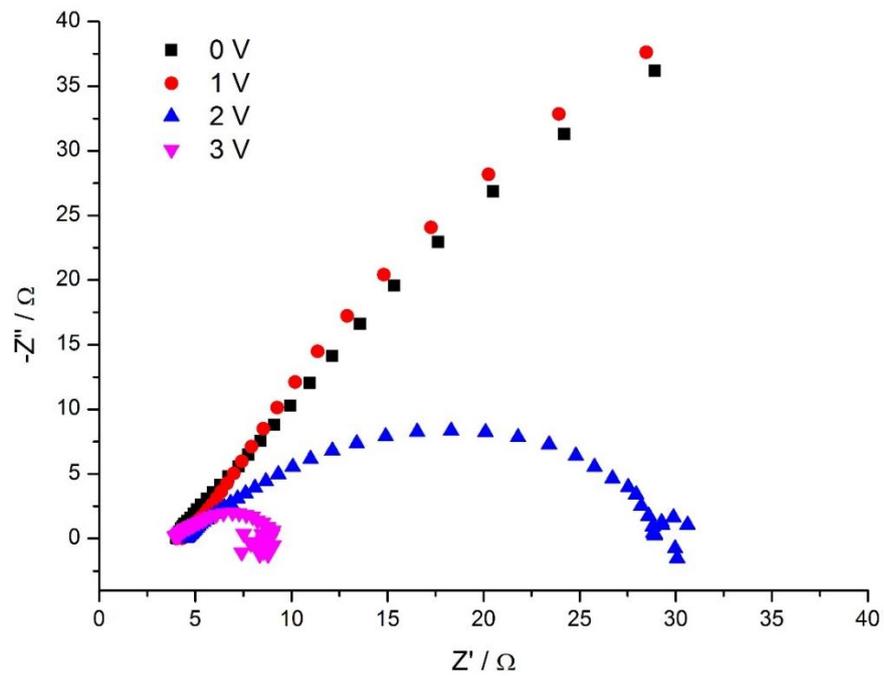
Os níveis de impedância, reais e imaginários, observados na amostra 1, apresentam os mesmos padrões de similaridade esperados, quando comparados os ensaios em tensões positivas (Figuras 47 e 48) e negativas (Figuras 49 e 50). Os resultados obtidos da amostra 2 são semelhantes àqueles observados na amostra 1.

**Figura 47** – Gráfico de Nyquist em tensões positivas (0 V a 3 V) da amostra 1



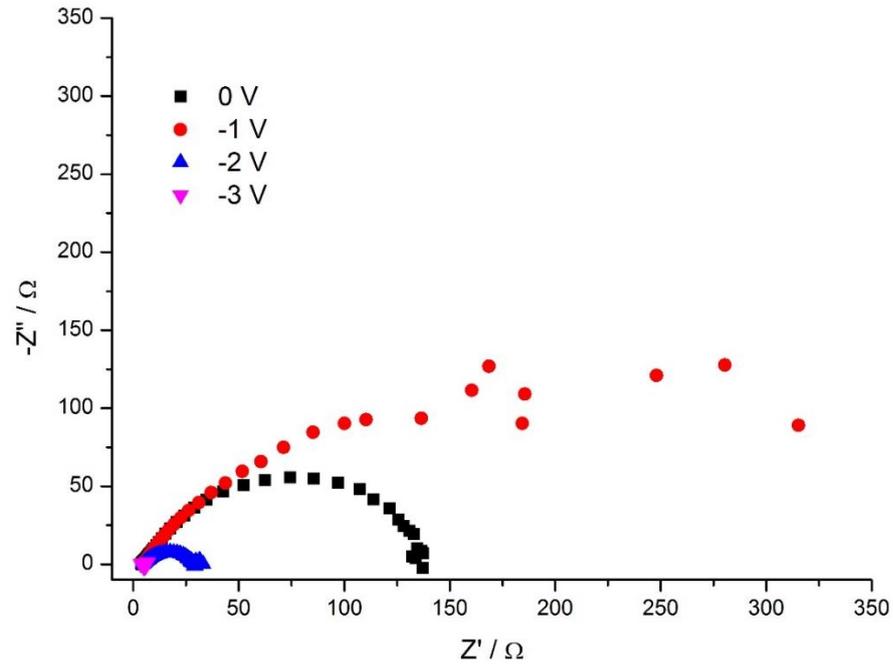
Fonte: Autor (2017).

**Figura 48** – Detalhe do gráfico de Nyquist em tensões positivas (0 V a 3 V) da amostra 1



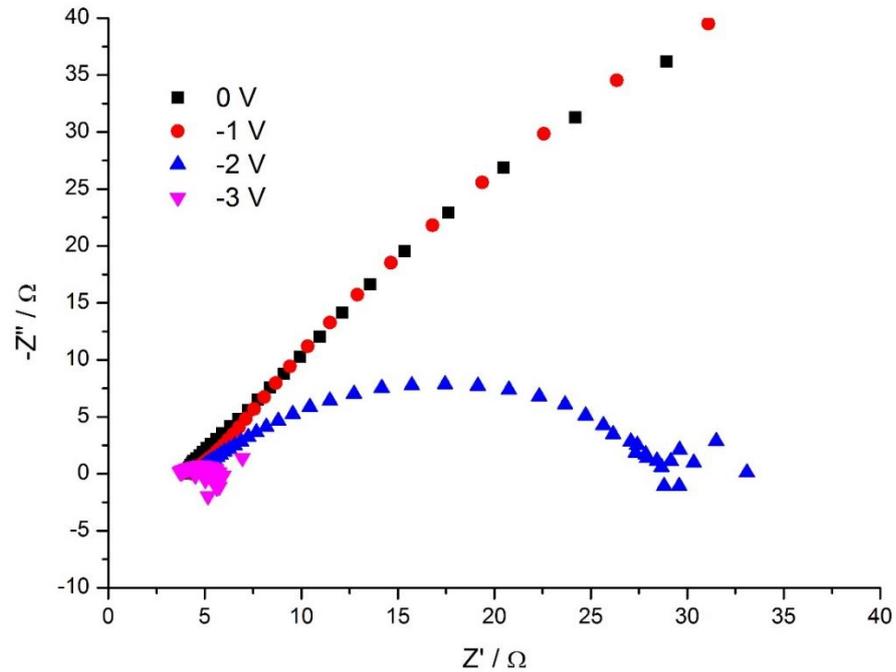
Fonte: Autor (2017).

**Figura 49** – Gráfico de Nyquist em tensões negativas (0 V a -3 V) da amostra 1



Fonte: Autor (2017).

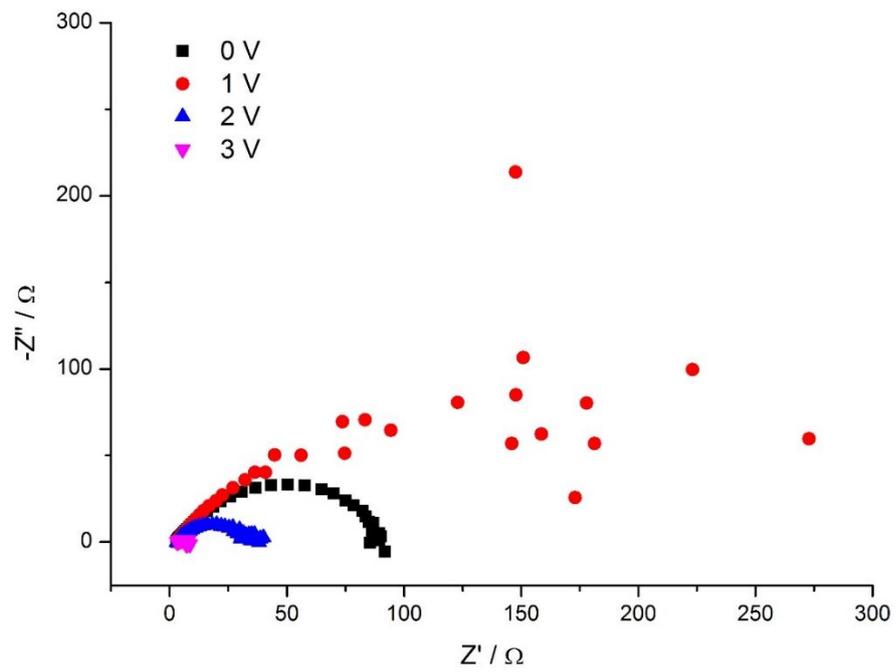
**Figura 50** – Detalhe do gráfico de Nyquist em tensões negativas (0 V a -3 V) da amostra 1



Fonte: Autor (2017).

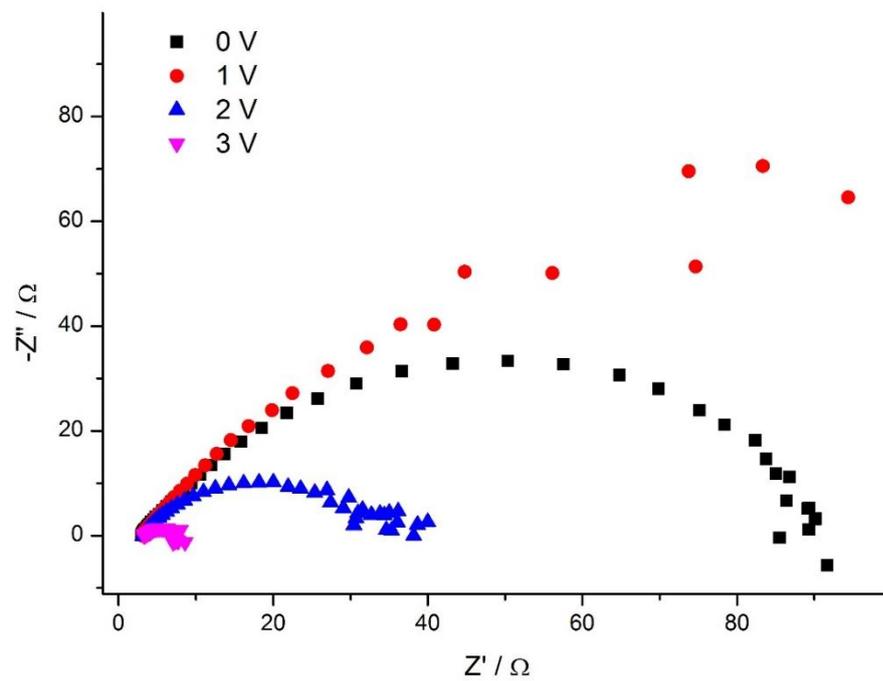
Tais padrões também foram observados nos ensaios realizados na amostra 2, tanto em tensões positivas (Figuras 51 e 52) quanto em tensões negativas (Figuras 53 e 54).

**Figura 51** – Gráfico de Nyquist em tensões positivas (0 V a 3 V) da amostra 2



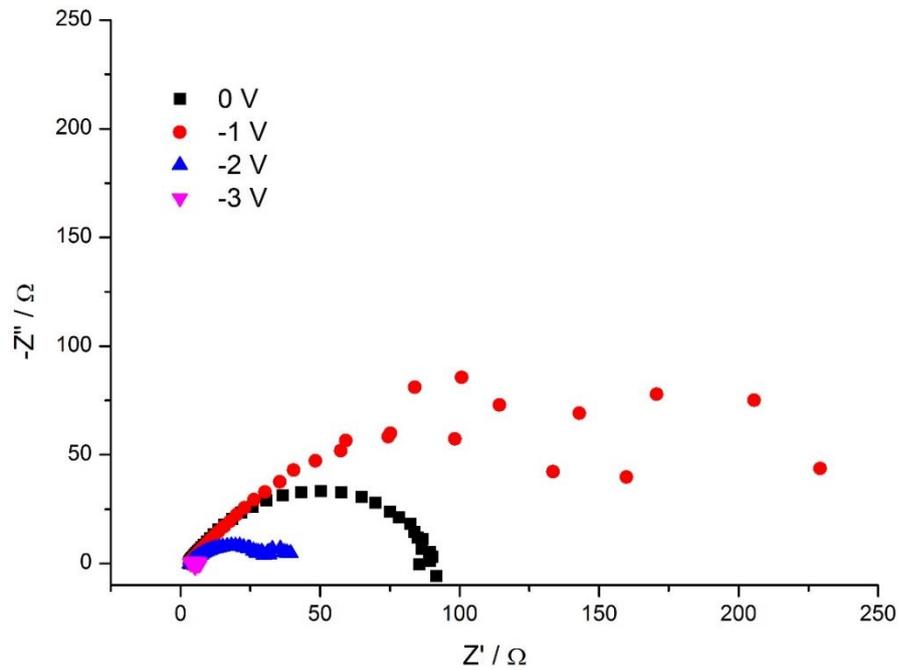
Fonte: Autor (2017).

**Figura 52** – Detalhe do Gráfico de Nyquist em tensões positivas (0 V a 3 V) da amostra 2



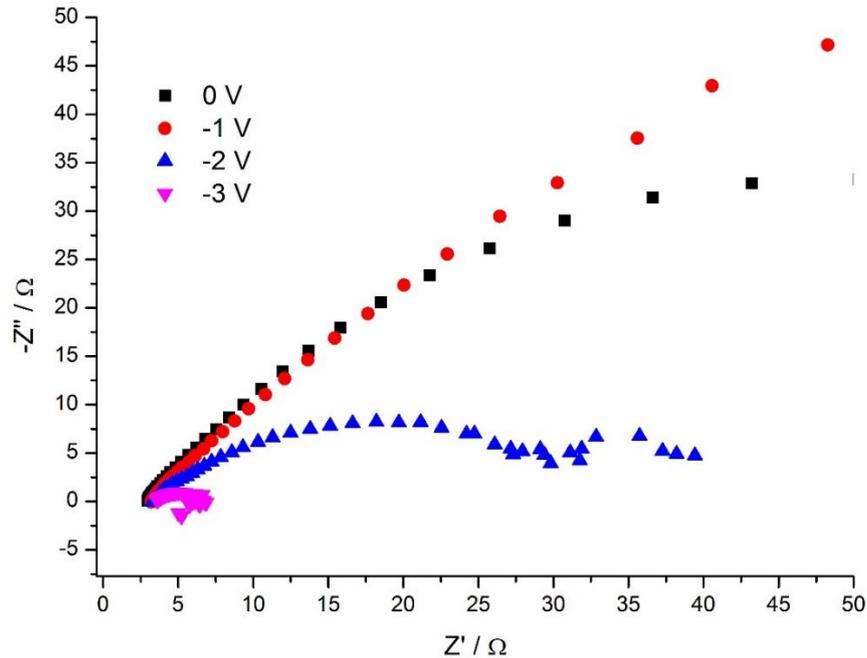
Fonte: Autor (2017).

**Figura 53** – Gráfico de Nyquist em tensões negativas (0 V a -3 V) da amostra 2



Fonte: Autor (2017).

**Figura 54** – Detalhe do gráfico de Nyquist em tensões negativas (0 V a -3 V) da amostra 2



Fonte: Autor (2017).

Podemos observar que o padrão apresentado pelo dispositivo nos ensaios de impedância realizados, demonstram o comportamento variável da impedância total do material aumentando significativamente quando exposto a uma tensão mais baixa (1 V) e

reduzindo drasticamente ao elevar a tensão até 3 V. O comportamento da impedância elétrica encontrada nos ensaios realizados é proporcional ao descrito para esta categoria de blenda polimérica já existente na literatura (LIM, CHA, GONG, 2013) (NAIR et al, 2016), considerando as diferentes funções e parâmetros utilizados nos experimentos analisados.

É importante ressaltar que os resultados obtidos em ambas as amostras apresentam padrões similares nas informações coletadas, tanto em tensões positivas quanto em tensões negativas, comprovando que o comportamento elétrico do material independe do sentido da corrente aplicada. Excluindo a possibilidade do dispositivo apresentar um comportamento típico de semi-condutores (Diodo) (YAVUZ et al, 2016) onde verifica-se que, em materiais de natureza similar mas que apresentam esse comportamento, a espectroscopia de impedância elétrica apresenta resultados discrepantes com relação aos obtidos nestes ensaios (YU, SUN, PEI, 2009).

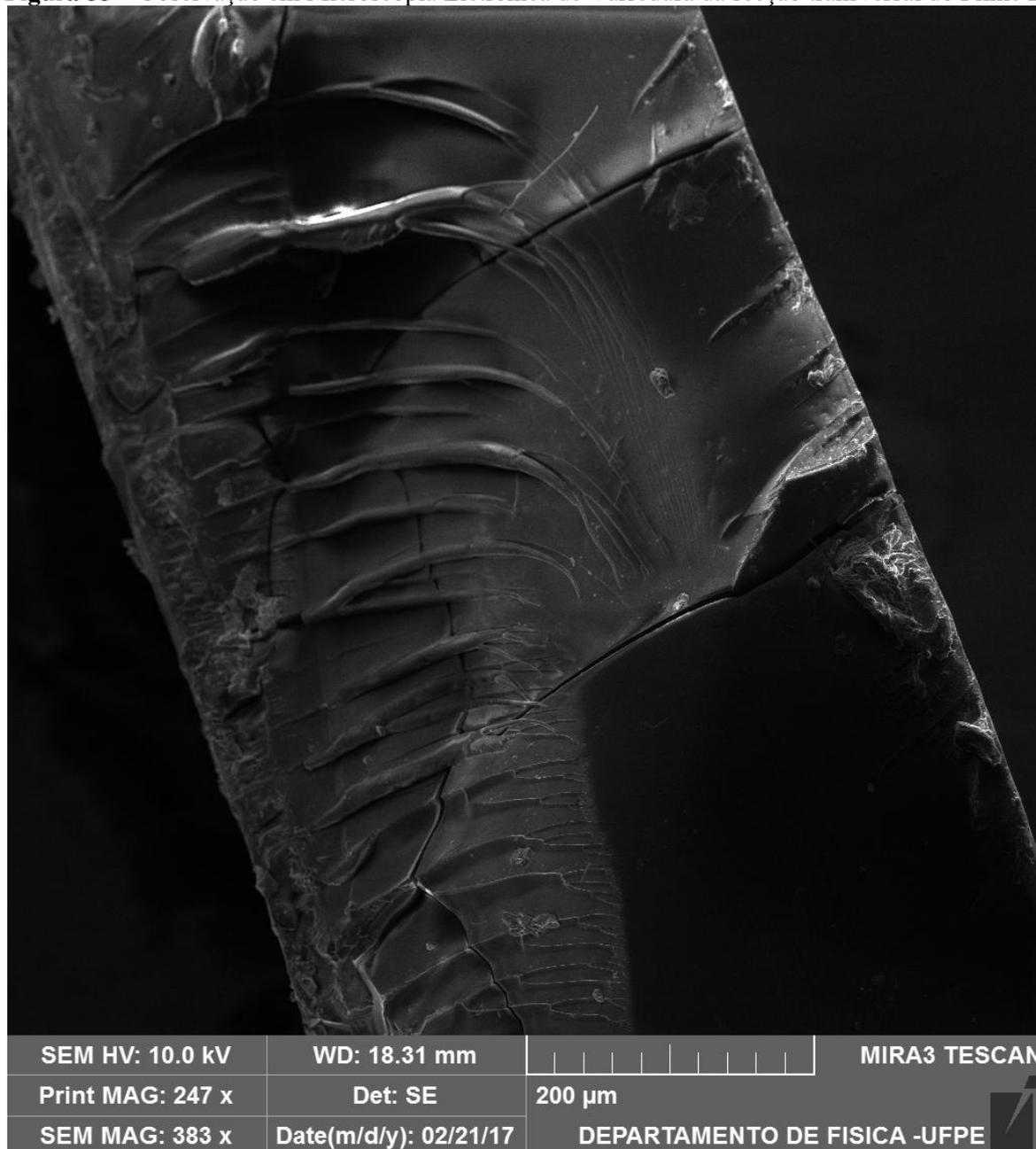
Tais observações condizem com o descrito na literatura, onde o comportamento esperado de um dispositivo do tipo dispositivo é de que se comporte como um circuito elétrico do tipo capacitivo-resistivo, de baixa impedância (FUJIWARA et al, 2000; ASAKA et al, 2016; NAJI, SAFARI, MOAVEN, 2016).

#### **5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura e Espectrometria de raios-X por Dispersão de Energia**

As amostras utilizadas para observação em MEV não passaram pelo processo de *sputtering*, devido à utilização do ouro como eletrodo do compósito. A cobertura metálica comumente realizada nesse processo impossibilitaria a visualização da interação polímero-metal presente no dispositivo produzido, além de prejudicar a análise por EDS.

Após a preparação, secagem e fragmentação do Filme 2, foram obtidas as imagens do material analisado, utilizando 10,0 KV de tensão de aceleração do feixe de elétrons, conforme a Figura 55.

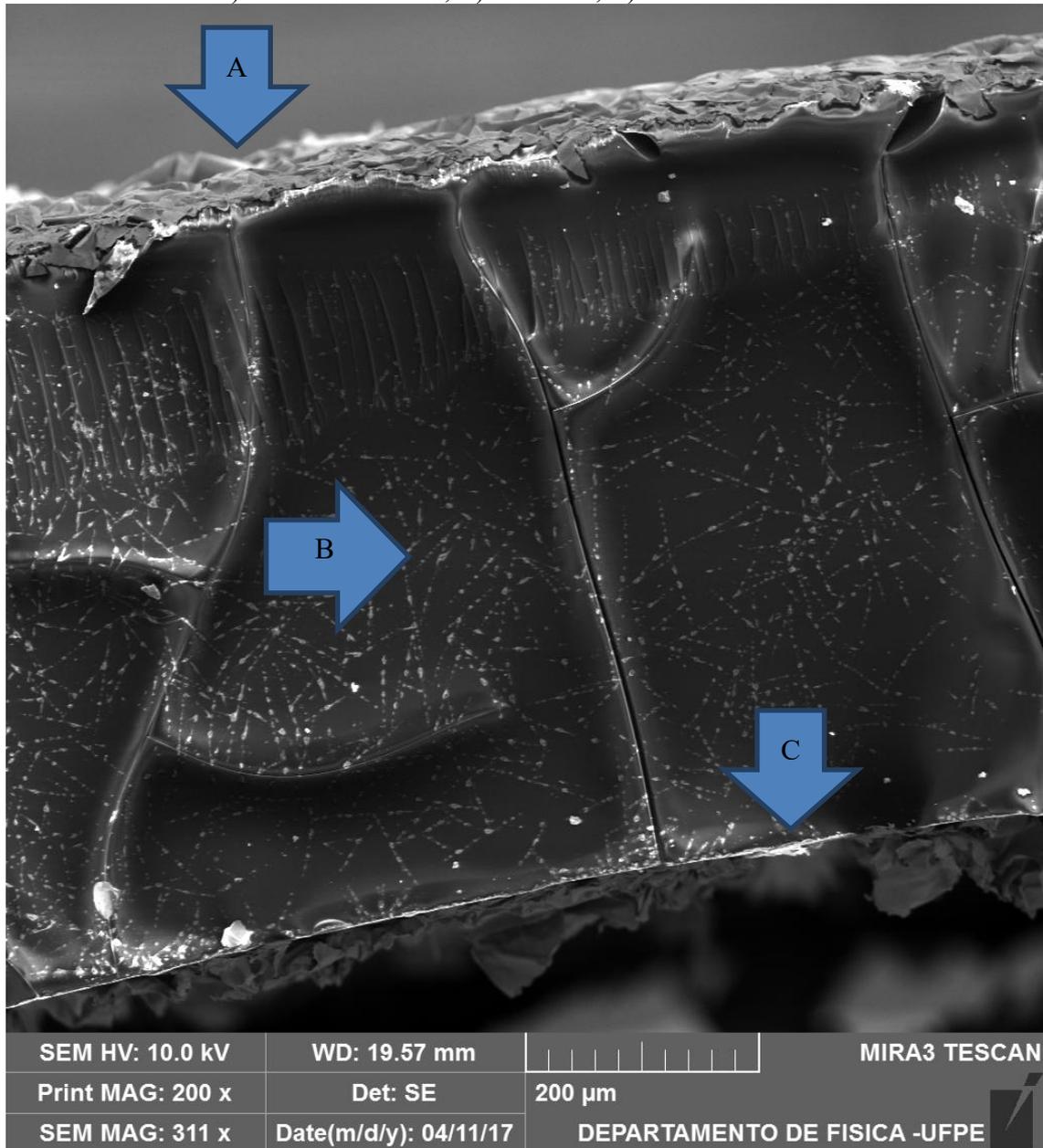
**Figura 55** – Observação em Microscopia Eletrônica de Varredura da secção transversal do Filme 2.



Fonte: Autor (2017).

Após a preparação, secagem e fragmentação do dispositivo, foram obtidas as imagens do material analisado, utilizando 10,0 KV de tensão de aceleração do feixe de elétrons, conforme a Figura 56. Podemos inferir que a interação do ouro com o filme polimérico manteve-se estritamente superficial, não havendo penetração do metal na malha polimérica. Porém, vale salientar que o dispositivo apenas apresentou movimento quando úmido e, mesmo após a secagem, o ouro manteve sua adesão ao filme, sendo possível retirá-lo apenas através de fricção ou raspagem do filme.

**Figura 56** – Observação em Microscopia Eletrônica de Varredura da seção transversal do dispositivo.  
A) Camada de ouro 1; B) semi-IPN; C) Camada de ouro 2

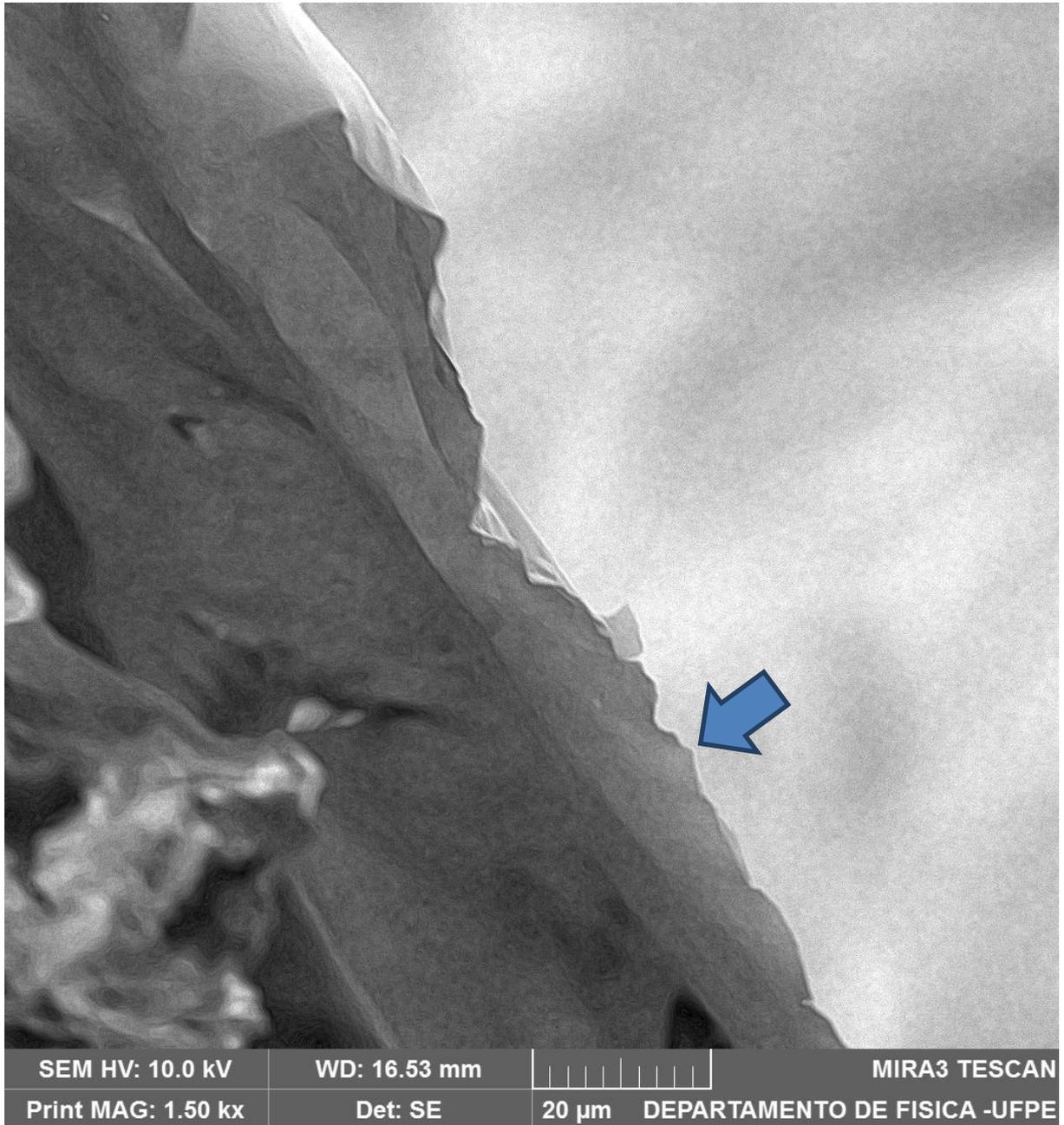


Fonte: Autor (2017).

Após a fragmentação do filme de ouro, foram obtidas as imagens do material analisado, utilizando 10,0 KV de tensão de aceleração do feixe de elétrons e indicando que a espessura do filme de ouro é inferior a 1 μm, aproximadamente 100 nm, conforme a Figura 57. Não foi possível definir com precisão da espessura do filme de ouro devido à alta ductilidade do material pois, conforme o aumento da precisão, maior a tensão de aceleração do feixe de elétrons e, por consequência, há um aquecimento que gera vibrações e deformações no

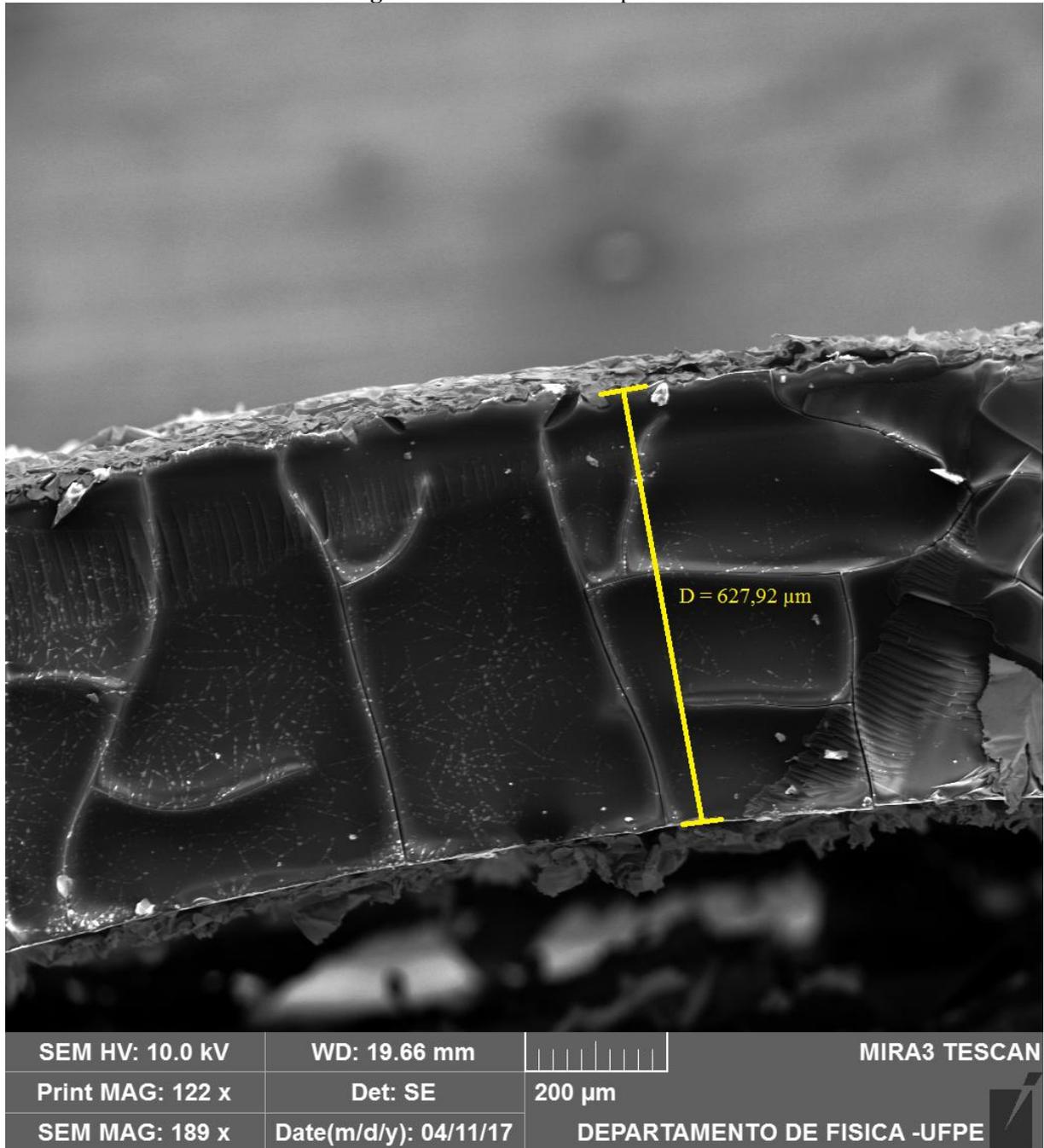
material, impossibilitando sua observação em escala nanométrica.

**Figura 57** – Observação em Microscopia Eletrônica de Varredura da seção transversal do filme de ouro

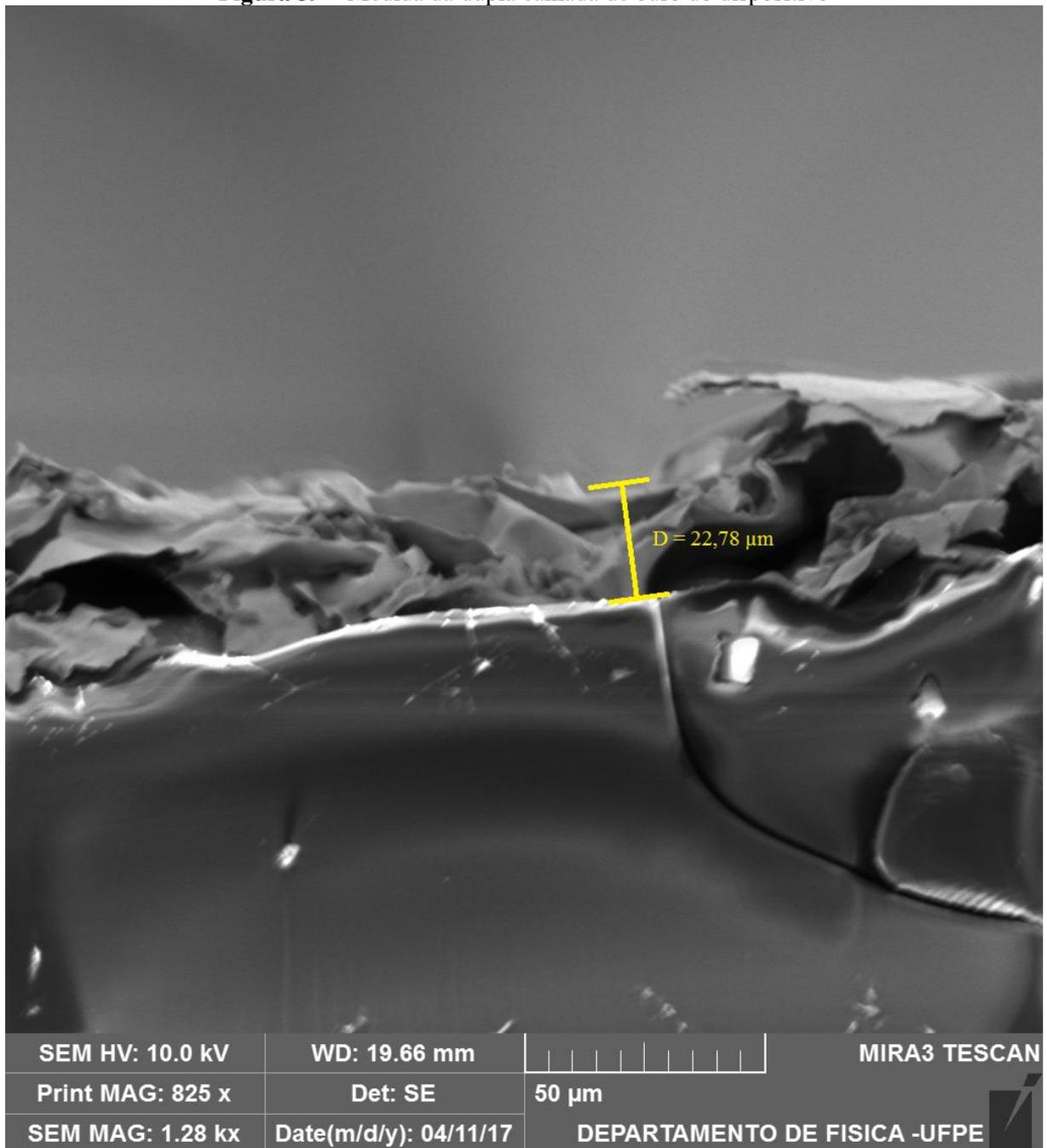


Fonte: Autor (2017).

Foram realizadas medições no dispositivo, permitindo inferir que a espessura do filme, após a secagem é de aproximadamente 628  $\mu\text{m}$  (Figura 58), e que a espessura da dupla camada de ouro sobre o polímero é de aproximadamente 23  $\mu\text{m}$  após a secagem do polímero e consequente corrugação do metal (Figura 59).

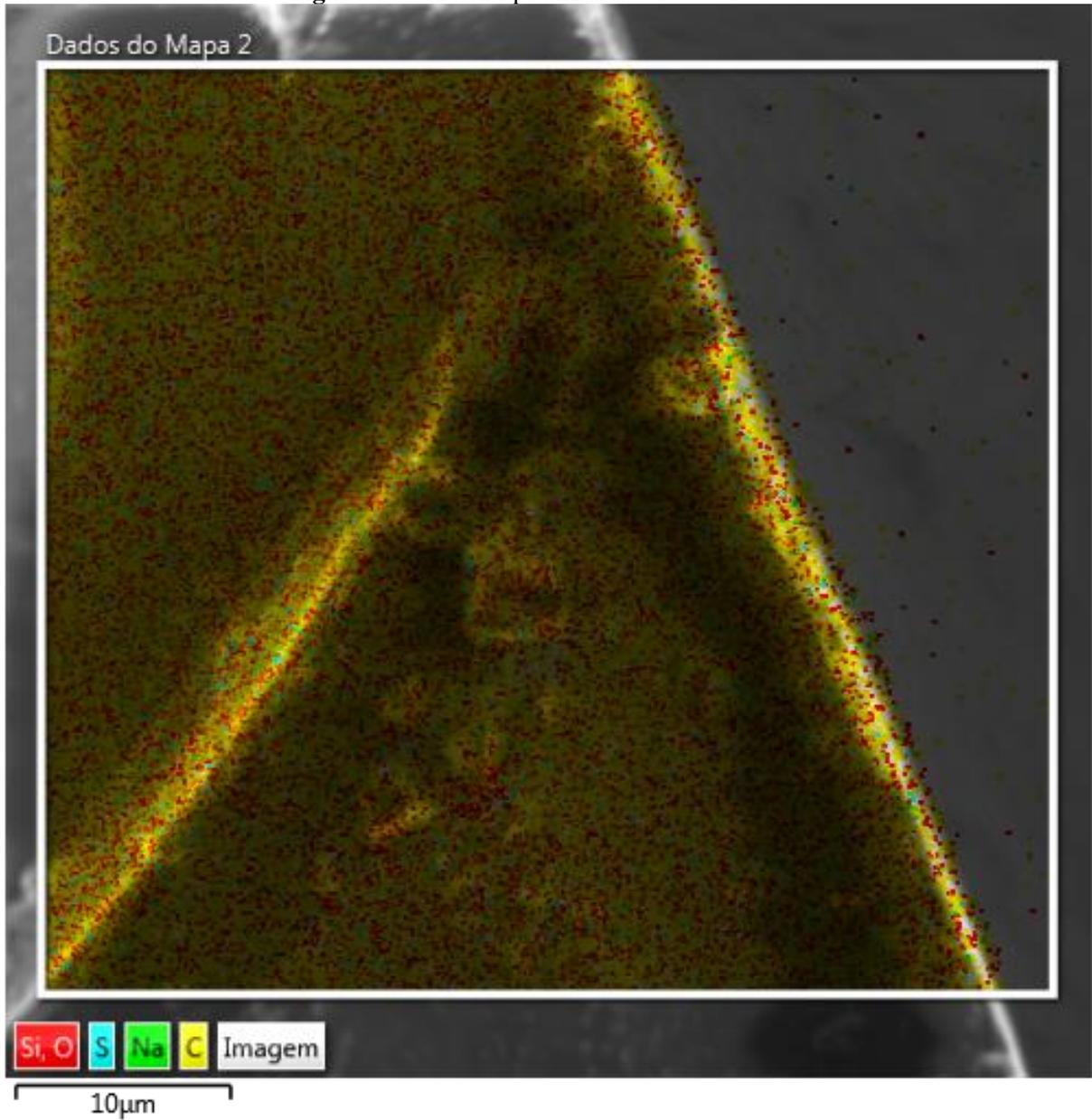
**Figura 58** – Medida do dispositivo

Fonte: Autor (2017).

**Figura 59** – Medida da dupla camada de ouro do dispositivo

Fonte: Autor (2017)

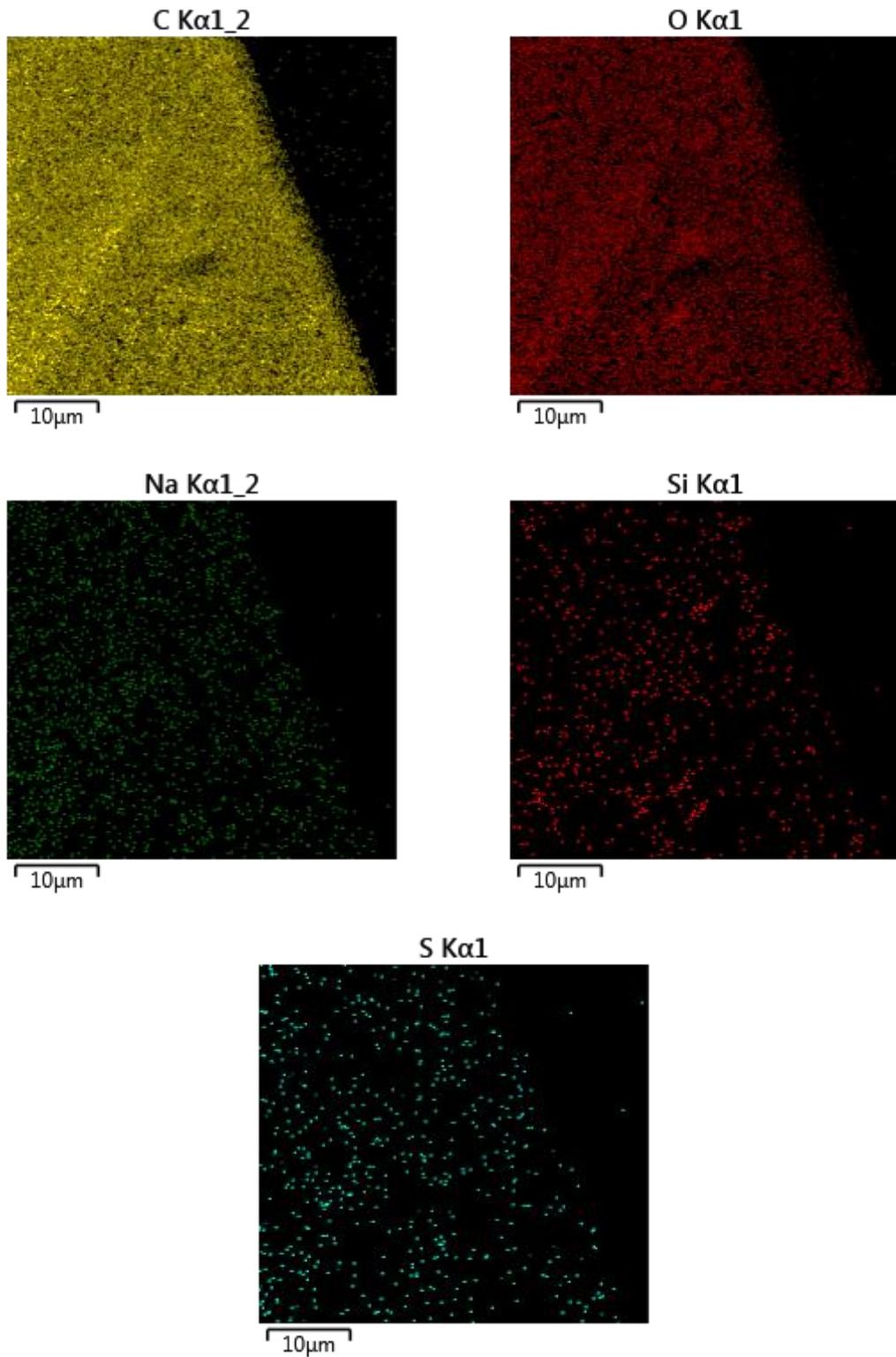
A análise do Filme 2 por EDS, em leitura realizada numa área definida permitiu confirmar qualitativa e quantitativamente a presença e concentração dos elementos presentes nas Figuras 60, 61 e 62.

**Figura 60** – Análise por EDS de área do Filme 2

Fonte: Autor (2017).

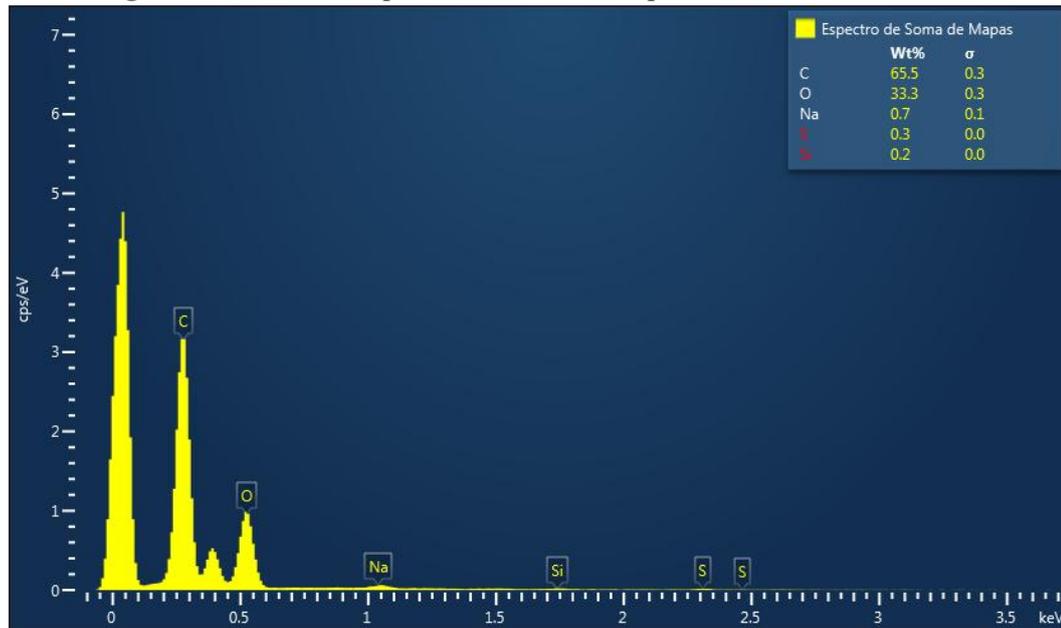
A Figura 61 demonstra a disposição dos elementos em uma superfície do filme 2, pode-se observar a distribuição uniforme dos elementos pela superfície polimérica, observa-se ainda a presença preponderante de carbono (Figura 61 a) e oxigênio (Figura 61 b) como esperado. O espectro das somas dos mapas (Figura 62) confirma a abundâncias dos elementos C e O que representam cerca 99% do total observado no ensaio.

**Figura 61** – Análise por EDS de área do Filme 2, separada por elemento onde: a) Carbono; b) Oxigênio; c) Sódio; d) Silício; e) Enxofre



Fonte: Autor (2017).

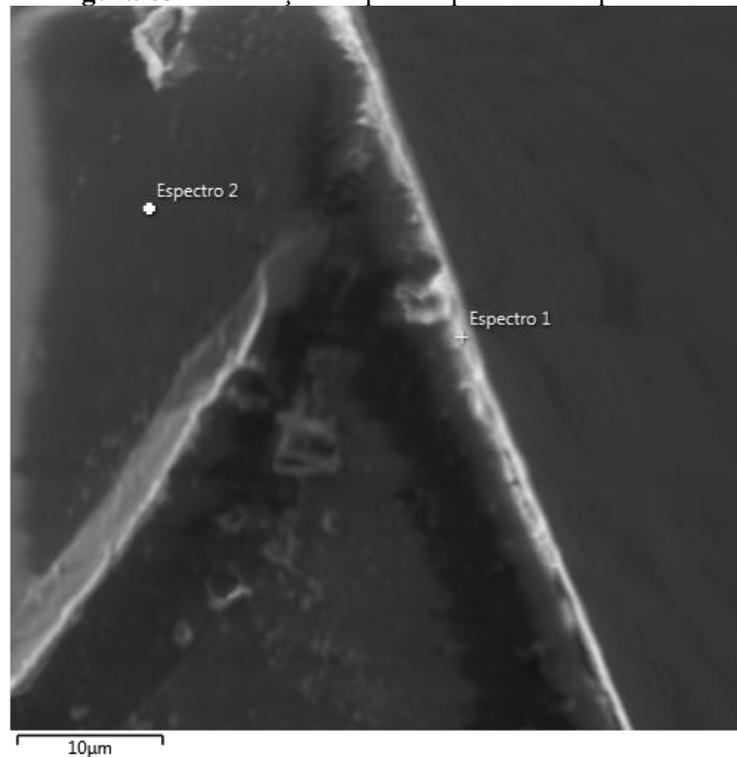
**Figura 62** – Resultado quantitativo da análise por EDS de área do Filme 2



Fonte: Autor (2017).

Adicionalmente foi realizada análises em dois pontos do Filme 2 por EDS, sendo um na borda externa e outro aleatório na área interna do filme, conforme a Figura 63.

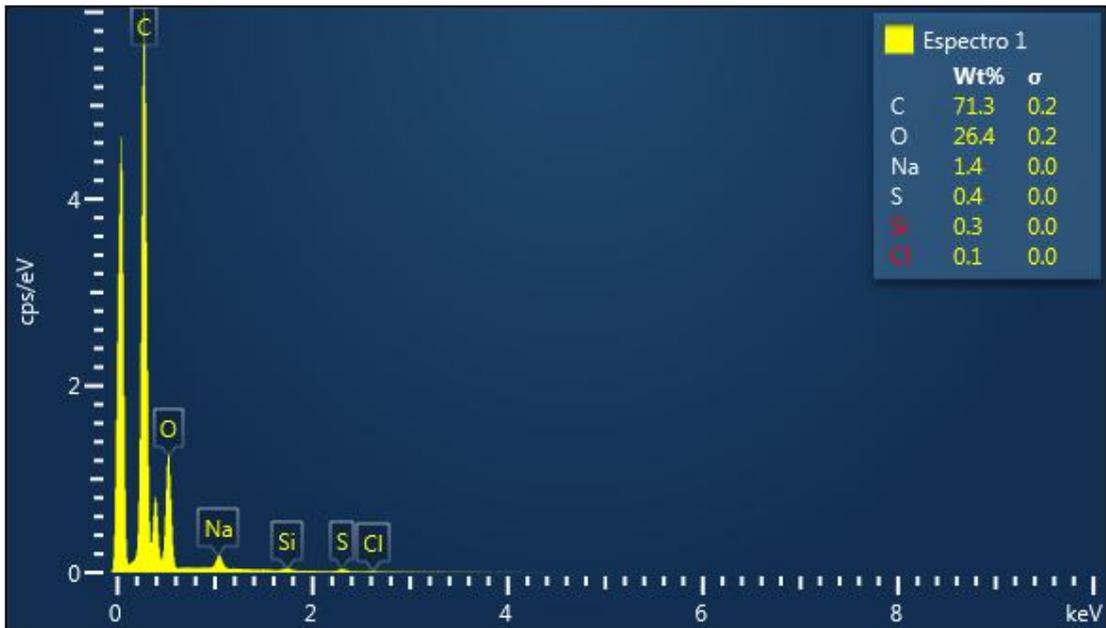
**Figura 63** – Definição de pontos para análise por EDS



Fonte: Autor (2017).

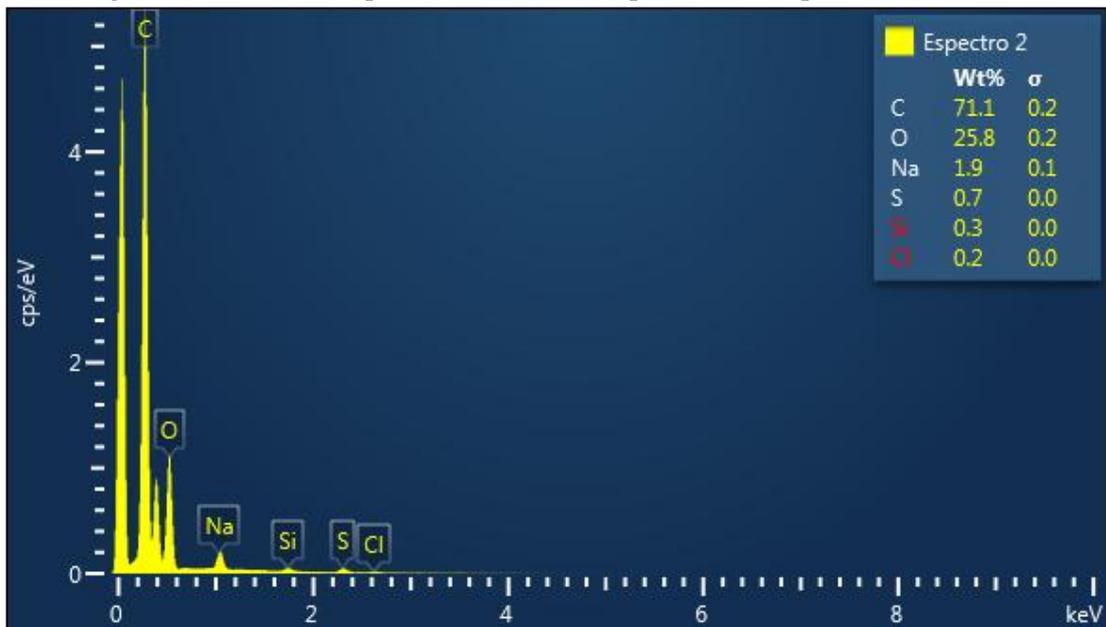
Os valores quantitativos de cada elemento que compõem o espectro 1 e 2 do Filme 2 da Figura 63 estão representados nas Figuras 64 e 65.

**Figura 64** – Resultado quantitativo da análise por EDS do espectro 1 do Filme 2.



Fonte: Autor (2017).

**Figura 65** – Resultado quantitativo da análise por EDS do espectro 2 do Filme 2

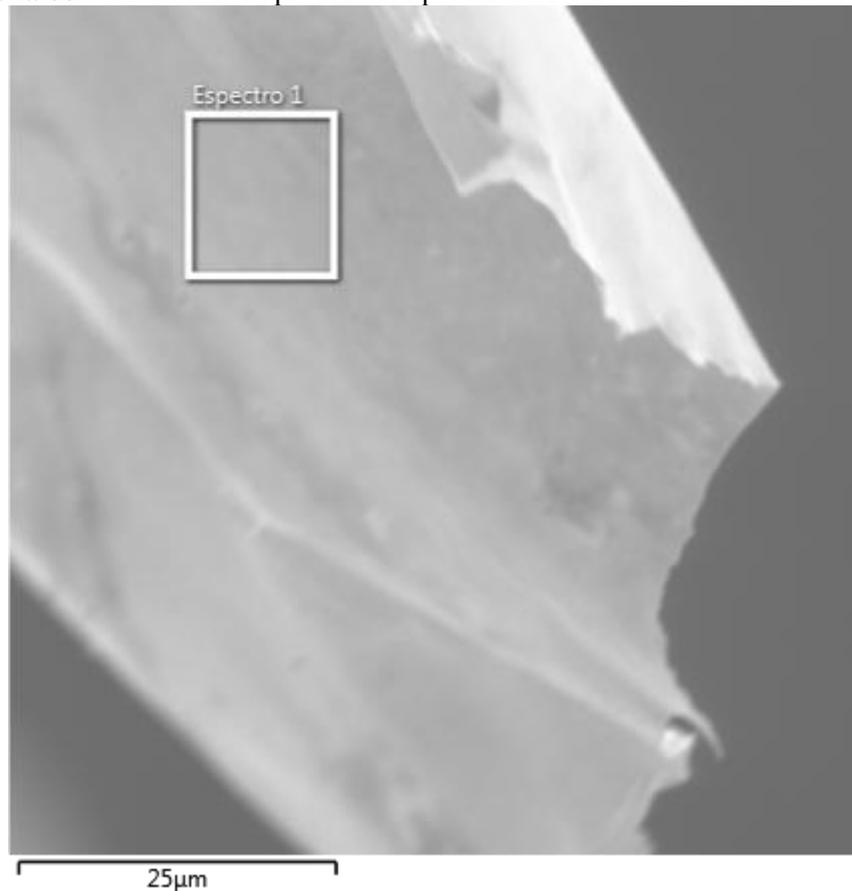


Fonte: Autor (2017).

Destes resultados, podemos inferir que os teores encontrados nos Espectros 1 e 2 não apresentam variação significativa em relação ao observado na área total (Figura 64).

A análise das folhas de ouro por EDS, em leitura realizada numa área definida permitiu confirmar qualitativa e quantitativamente a presença e concentração dos elementos presentes (Figuras 66 e 67).

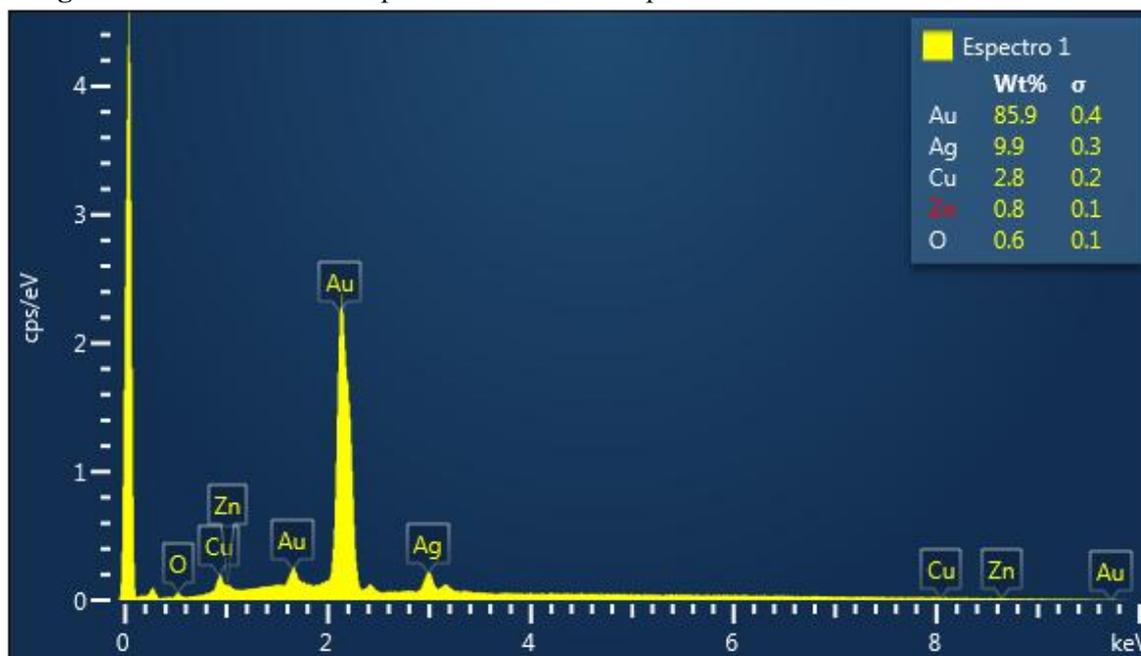
**Figura 66** – Área definida para análise por EDS do ouro utilizado como eletrodo.



Fonte: Autor (2017).

Observou-se que a liga de ouro apresentou 85,9% de ouro, tendo como principais elementos de liga a prata e o cobre, metais usuais nesta liga (Figura 67). Observa-se ainda que estes metais são bons condutores e mantiveram a maleabilidade da liga necessária para a movimentação do dispositivo. Tendo sido esta técnica uma forma semi-quantitativa de definir quais metais estão presentes na liga utilizada.

**Figura 67** – Resultado semi-quantitativo da análise por EDS do ouro utilizado como eletrodo

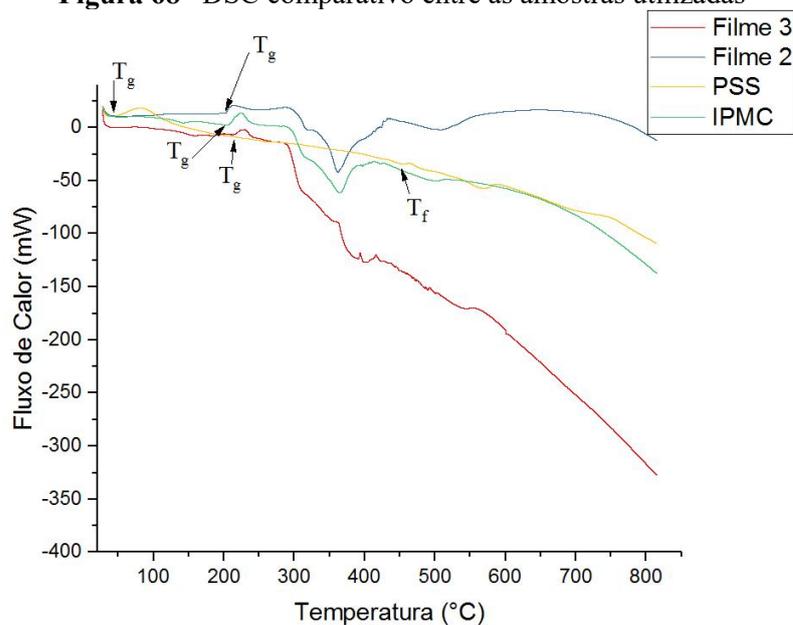


Fonte: Autor (2017).

Mesmo o ouro não apresentando o grau de pureza esperado (91,6%), por estar associado principalmente a prata e cobre, metais considerados como bons condutores, o ouro apresentou as características esperadas de um eletrodo maleável, não alterando a capacidade de movimentação e resistência mecânica do Filme 2.

### 5.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura e Análise termogravimétrica

A partir da análise de DSC foram obtidos os dados da variação do fluxo de calor em função do aumento de temperatura dos filmes 2 e 3, do PSS e do dispositivo (Figura 68).

**Figura 68**– DSC comparativo entre as amostras utilizadas

Fonte: Autor (2017).

É possível observar as similaridades esperadas nos padrões obtidos entre o Filme 2 e o dispositivo, considerando que a diferença nos dois é a ausência do ouro no primeiro material.

Também é possível observar os comportamentos apresentados pelo PSS (polímero puro), do Filme 2 (que tem como componente o PSS) e o Filme 3 (que não é acrescido do PSS), neste caso, observa-se que o comportamento do Filme 2 é influenciado pela presença do PSS.

A técnica utilizada possibilitou definir as alterações de propriedades térmicas dos materiais analisados, a exemplo da Temperatura de Transição Vítrea ( $T_g$ ) e da Temperatura de Fusão ( $T_f$ ) (Tabela 4), observa-se ainda que não foi observada a Temperatura de Cristalização de nenhum material. Estas constatações estão em acordo com a literatura pois todos os polímeros utilizados são amorfos. Observa-se ainda que o PAAM sendo um polímero termofixo não apresentou  $T_f$ . Ao comparar com outras análises de DSC utilizando o equipamento descrito no item 4.3.5, podemos notar a semelhança nos padrões obtidos para polímeros com características térmicas semelhantes (HUANG, LIPP, FARINATO, 2001; YU et al, 2011).

**Tabela 4** - Temperatura de Transição Vítrea ( $T_g$ ) e da Temperatura de Fusão ( $T_f$ ) dos materiais analisados

Material analisado	Temperatura de Transição	
	Vítrea ( $T_g$ )	Temperatura de Fusão ( $T_f$ )
Filme 3	208° C	
Filme 2	200° C	
PSS	50° C	460° C
dispositivo	212° C	

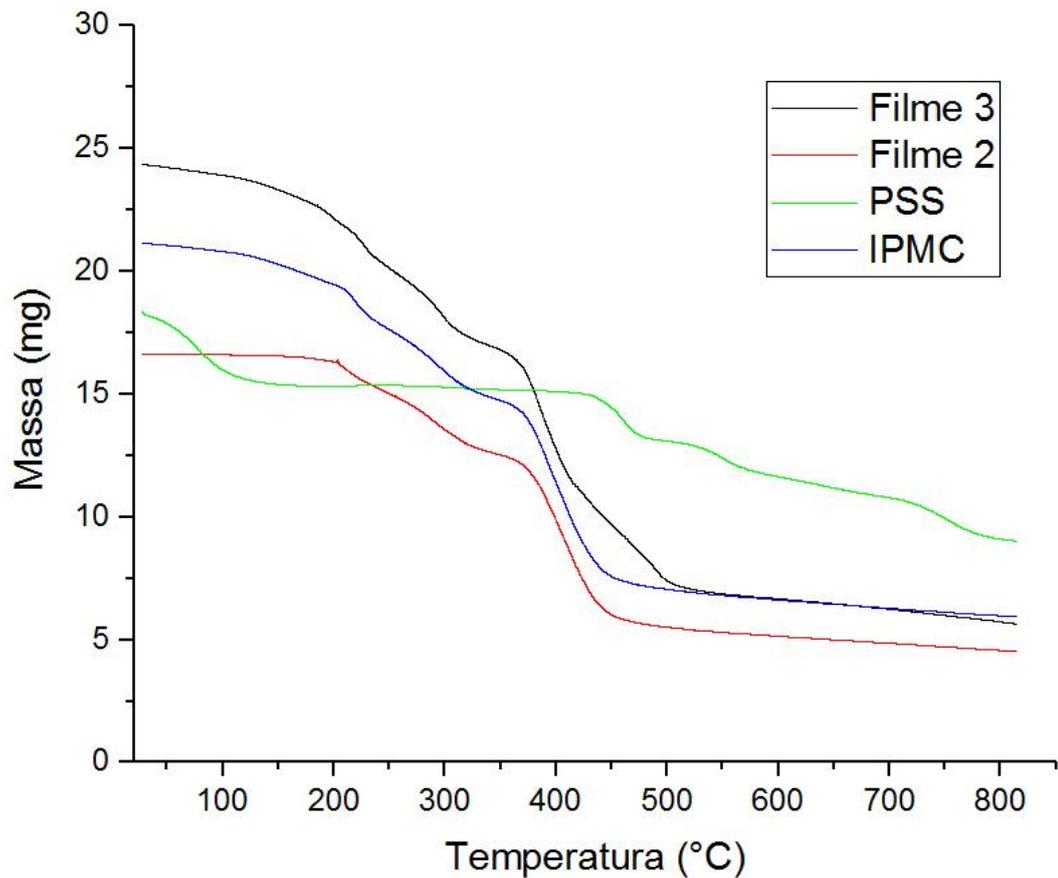
Fonte: Autor (2017).

De acordo com a literatura, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da PAAm, encontra-se na faixa compreendida entre 194° C e 212° C (XU et al, 2014) e entre 179° C e 191° C (NEAMTU, CHIRIAC, NITA, 2006), semelhante ao observado neste ensaio.

A análise termogravimétrica indicou que no intervalo compreendido entre as temperaturas de 28° C e 140° C, pode-se observar que há um considerável decréscimo na massa absoluta do PSS, enquanto os demais materiais mantêm reduções de massa discretas. No intervalo de 200° C e 360° C todos os materiais, com exceção do PSS, começam a demonstrar uma redução gradativa de massa. No intervalo entre 360° C e 500° C, há uma diminuição drástica nos valores das massas dos materiais, novamente com exceção do PSS. Entre as temperaturas de 500° C e 800° C, apenas o PSS apresenta uma redução de massa significativa em comparação com os demais materiais (Figura 69).

Conforme descrito na literatura, há um decréscimo de massa considerável da PAAm, na faixa de 300° C (FREDDI, TSUKADA, BERETTA, 1999) e de 360° C (XU et al, 2014), parâmetro similar ao observado no ensaio realizado. Tais padrões são observados em análises similares, utilizando o equipamento descrito no item 4.3.5, para eletrólitos poliméricos (KUSHWAHA, SRIVASTAVA, BAHADUR, 2017) e para compósitos baseados em poliacrilamida (KARIMI, NEMATOLLAHZADEH, SHOJAEI, 2017). A massa restante provavelmente corresponde às porções de cloro, sódio e carbono utilizadas na produção do Filme 2.

**Figura 69** – TGA comparativo das amostras analisadas



Fonte: Autor (2017).

### 5.3.6 Ensaio de tração

Os resultados do ensaio de tração permitiram a definição do módulo de elasticidade, da tensão de ruptura e da deformação alcançada até o momento da ruptura, sendo que o material apresentou deformação abaixo de 5% de seu tamanho inicial.

Os resultados dos ensaios constam na Tabela 5, provenientes dos gráficos da tensão *versus* a deformação.

**Tabela 5** – Resultados do ensaio de tração do Filme 2

Amostra	Módulo Elástico (GPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
1	0,00784	0,26	4,444
2	0,00564	0,25	2,9
3	0,00627	0,25	6,144

Fonte: Autor (2017).

Ao comparar com os resultados já descritos na literatura, observamos que o Filme 2 possui Módulo Elástico abaixo do observado nos ensaios realizados por Park, Kim, Kim (2007) e Tiwari e Kim (2008), sendo encontrados níveis de aproximadamente 0,020 GPa e de 0,033 GPa, respectivamente.

O mesmo se deu quanto à Tensão de Ruptura que ficou abaixo da esperada de aproximadamente 16,5 MPa (PARK, KIM, KIM, 2007) ou 2,0 MPa (TIWARI, KIM, 2008).

Não foram encontradas informações que indicassem os níveis de deformação no momento da ruptura durante os testes.

## 5.4 TESTE INICIAL DE MOVIMENTAÇÃO DO DISPOSITIVO

### 5.4.1 Dispositivo à base de PSS

Ao ser submetido a uma tensão elétrica de 8,4 V houve movimentação (Figura 70), ocorrendo um ligeiro aquecimento no dispositivo, de modo que o PSS associado ao NaCl e ao glicerol, derretesse (propriedade termoplástica). Buscou-se, então, associar este polímero a um polímero elastômero termorrígido de modo a permitir a movimentação do dispositivo, sem que houvesse a perda imediata do material.

**Figura 70** – Teste inicial de movimentação do dispositivo baseado em PSS e Alumínio (seta branca):  
a)  $V = 0$  V; b)  $V = 8,4$  V



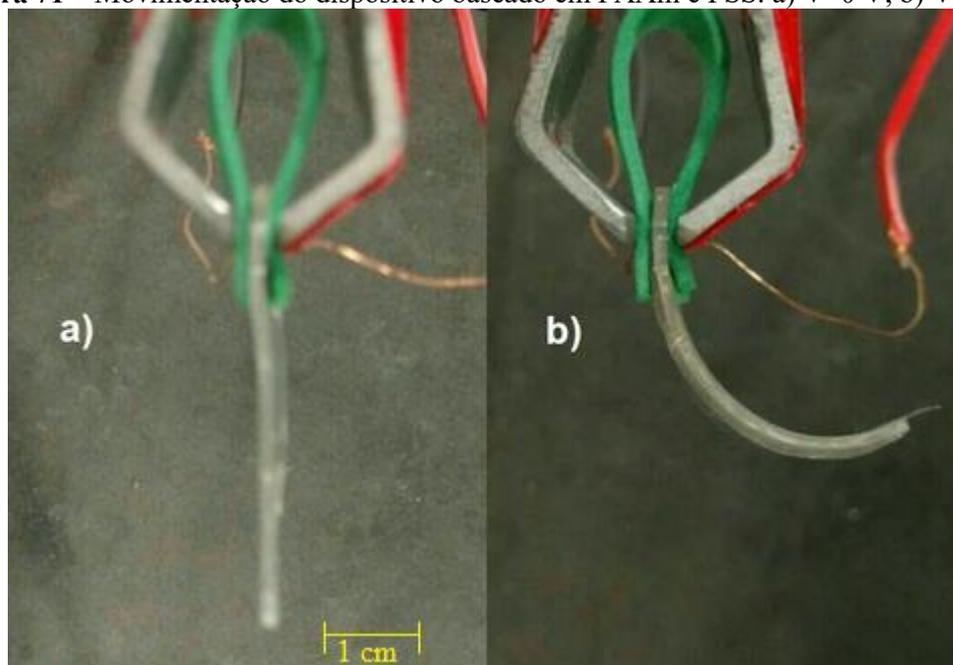
Fonte: Autor (2017).

### 5.4.2 Dispositivo à base de PAAm + PSS

Os testes de movimentação ao expor o material a uma tensão de 8,4 V foram positivos, havendo movimento perceptível (Figura 71). Contudo, devido à eletronegatividade do Alumínio, ocorreu a oxidação dos eletrodos, tornando-o um mal condutor após a primeira movimentação e consequente aquecimento do dispositivo, não permitindo a reversibilidade do

movimento, após inversão de tensão. Os testes de movimentação com o Filme 2 foram realizados de modo a permitir movimentação horizontal do material, tal medida visou reduzir a interferência de fatores externos determinantes para a movimentação incidental, a exemplo da gravidade.

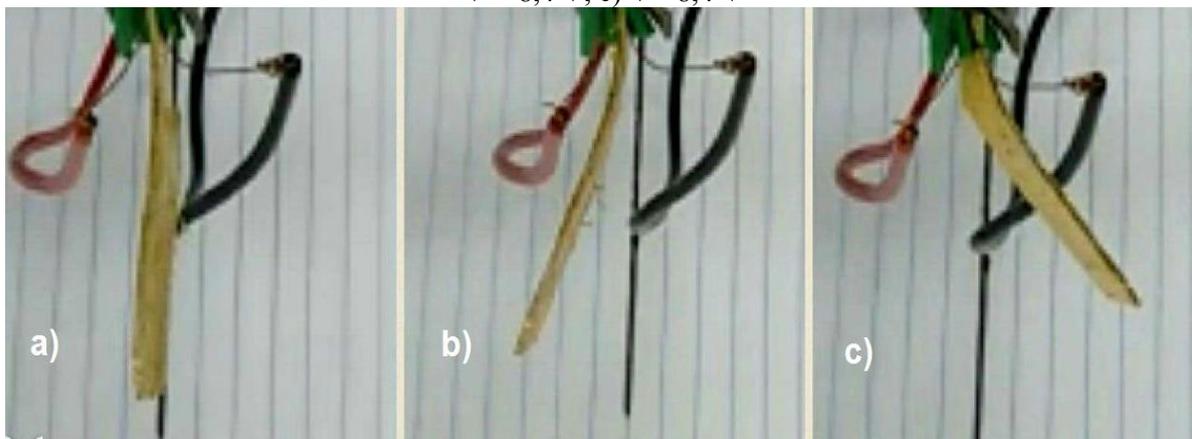
**Figura 71** – Movimentação do dispositivo baseado em PAAm e PSS: a)  $V=0$  V; b)  $V=8,4$  V



Fonte: Autor (2017).

Ao utilizar eletrodos de ouro removemos a oxidação do metal como fator limitante à reversibilidade do movimento do dispositivo, conseguindo então realizar movimentação completa do dispositivo (Figura 72).

**Figura 72** – Movimentação do dispositivo com reversibilidade de tensão elétrica: a)  $V=0$  V; b)  $V=+8,4$  V; c)  $V=-8,4$  V



Fonte: Autor (2017).

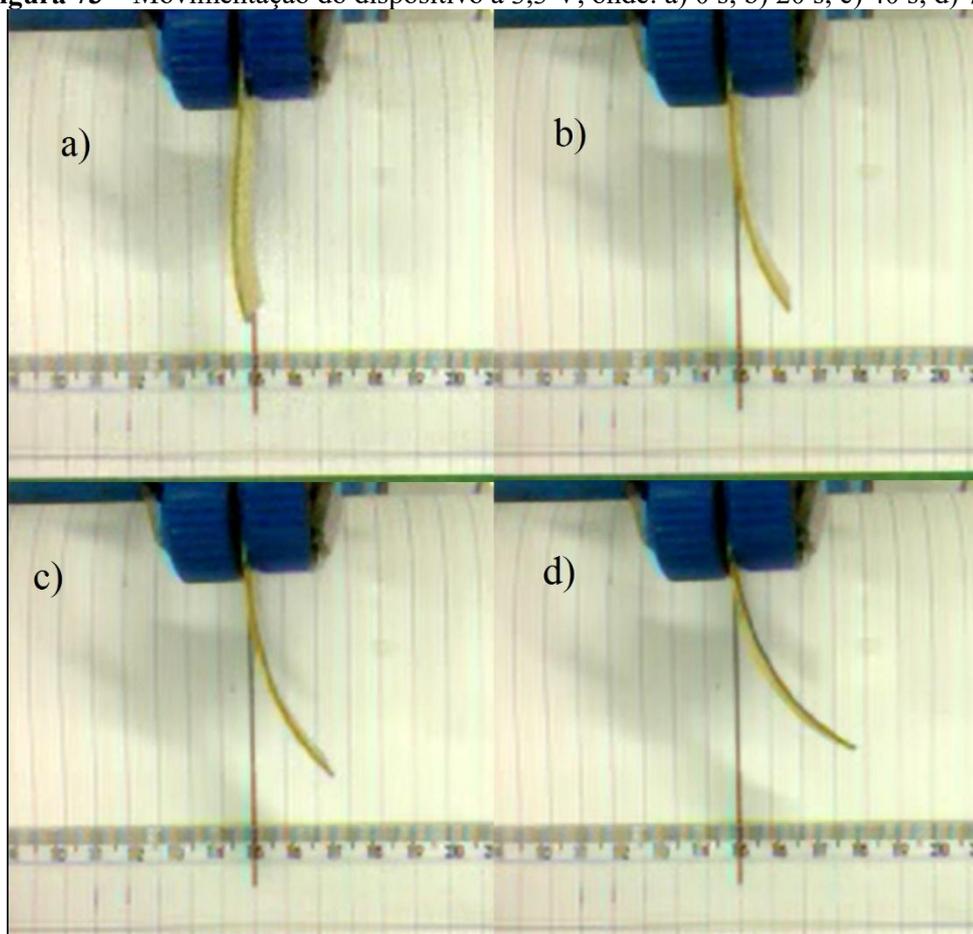
Durante a movimentação do dispositivo, constatamos que a blenda polimérica não resistia à repetição de movimentos gerada com a tensão de 8,4 V, fazendo com que a reversibilidade do movimento também fosse limitada. Conforme revisado na literatura (PANWAR et al, 2015), tensões acima de 5 V são consideradas altas, e sua utilização resulta em hidrólise da água, prejudicando a movimentação do dispositivo.

Logo, o dispositivo apresentou reversibilidade de movimentos uma única vez enquanto era utilizada a tensão supracitada, sendo necessário reduzir a tensão e manter seu monitoramento, a fim de poder quantificar os resultados obtidos com precisão.

Ao reduzir a tensão para 3,3 V foi possível reproduzir o movimento do dispositivo, e consequentemente revertê-lo, por mais de 4 vezes, resultando em uma repetição de 8 movimentações. Devido à ausência de controle da corrente aplicada ao dispositivo neste teste, não foi possível definir se a taxa de decaimento do ângulo de dobra do polímero ao longo do tempo ocorreu devido à corrente de até 500 mA, ou por fadiga do próprio material.

Nessa tensão, o material atingiu o limite de movimento em 70 segundos, atingindo um deslocamento de 30 mm (Figura 73).

**Figura 73** – Movimentação do dispositivo a 3,3 V, onde: a) 0 s; b) 20 s; c) 40 s; d) 70 s



Fonte: Autor (2017).

Após os testes iniciais de movimentação, foram separadas 6 visando aferir a quantidade mínima de água necessária para gerar movimento do dispositivo (Tabela 6). Como a secagem inicial foi realizada a temperatura ambiente que por sua vez depende da umidade relativa do ar, a partir da terceira hora de secagem, os filmes passaram a apresentar massa constante, para contornar este problema os dispositivos foram secos em estufa por 15 minutos a 105° C, até atingir as marcas de 85%, 75% e 65% da massa inicial.

**Tabela 6** – Ensaio com diferentes umidades e detecção de movimentação do dispositivo

Amostras	1	2	3	4	5	6
Quantidade de Água (%)	100	95	94	85	75	65
Movimentação	+	+	+	+	+	-

Legenda: + = Apresentou movimento; - = Não apresentou movimento. Fonte: Autor (2017).

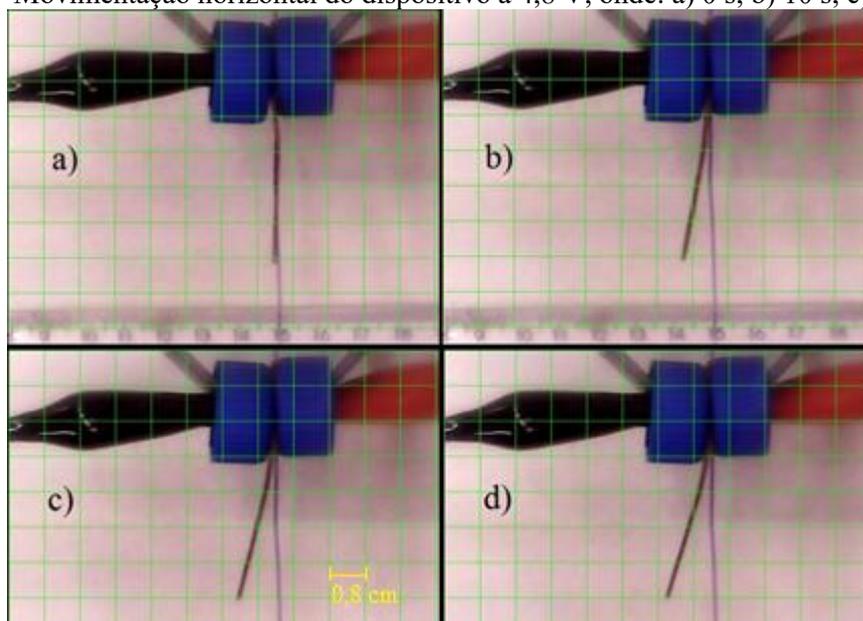
### 5.5 TESTE FINAL DE MOVIMENTAÇÃO DO DISPOSITIVO

O ensaio foi realizado no dispositivo, em corrente contínua, sendo realizadas movimentações do material posicionado horizontalmente e a um ângulo de  $45^\circ$  de inclinação, possibilitando registrar e mensurar o movimento produzido pelo compósito.

A fonte de tensão contínua foi acoplada de um buffer (seguidor de tensão) visando compensar a baixa impedância do material, quando exposto a tensões elétricas maiores que 2 V. Contudo, devido ao comportamento variável da impedância do dispositivo, a precisão da fonte de tensão foi afetada, ficando aproximadamente 1,2 V abaixo da tensão de saída do buffer, sem afetar os resultados finais.

O dispositivo apresentou flexão máxima de 1,4 cm na horizontal, a partir de 4,8 V de excitação, durante 30 segundos (Figura 74). Sendo inicialmente excitado com 2,7 V e 3,8 V, sem resposta visível.

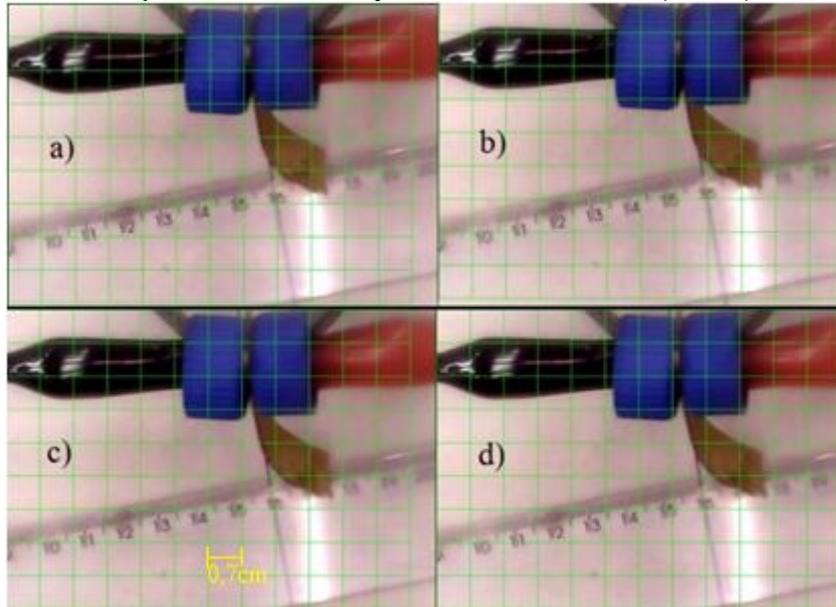
**Figura 74** – Movimentação horizontal do dispositivo a 4,8 V, onde: a) 0 s; b) 10 s; c) 20 s; d) 30 s



Fonte: Autor (2017).

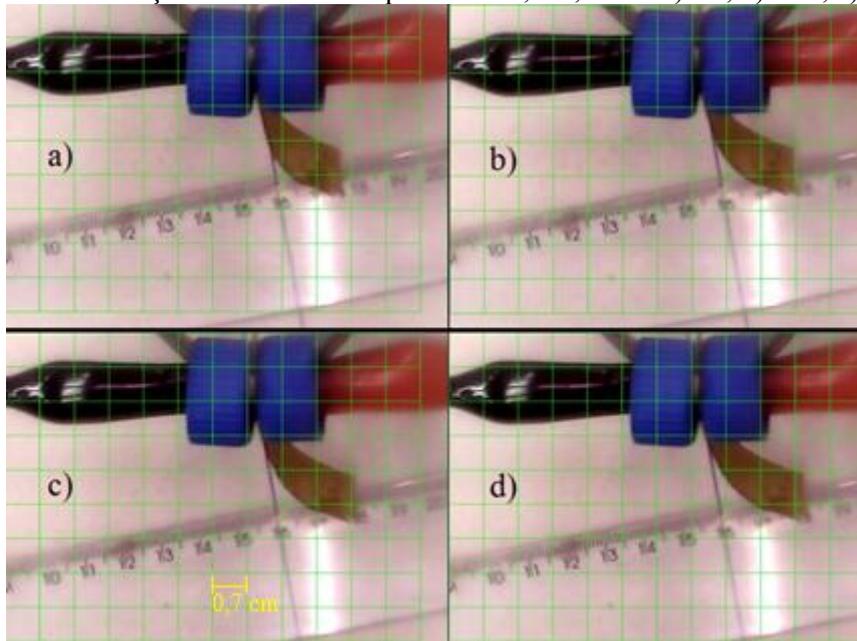
Em seguida, o material apresentou flexão de 0,4 cm inclinado a  $45^\circ$ , a partir de 3,8 V de excitação, durante 30 segundos (Figura 75) e de mais 0,4 cm, a partir de 4,8 V, durante 30 segundos (Figura 76).

**Figura 75** – Movimentação inclinada do dispositivo a 3,8 V, onde: a) 0 s; b) 10 s; c) 20 s; d) 30 s



Fonte: Autor (2017).

**Figura 76** – Movimentação inclinada do dispositivo a 4,8 V, onde: a) 0 s; b) 10 s; c) 20 s; d) 30 s



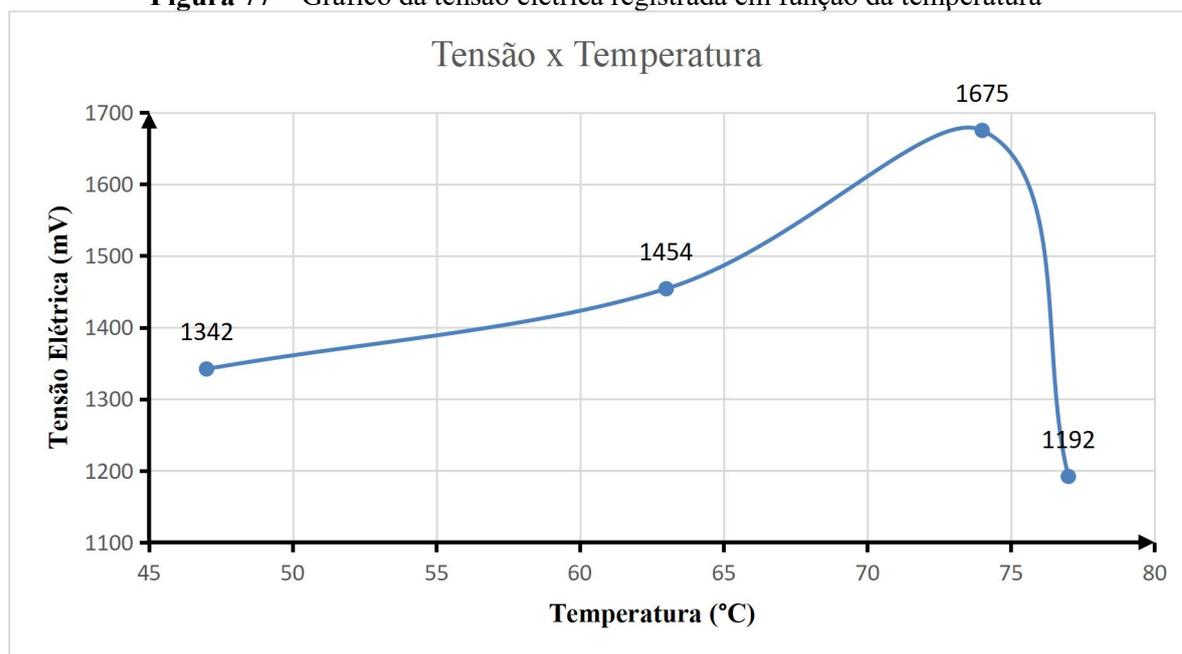
Fonte: Autor (2017).

## 5.6 EFEITO TERMOELÉTRICO

Esse ensaio teve como objetivo, verificar se o Filme 2 apresentava propriedades que o caracterizassem como um gerador de tensões elétricas ao ser aquecido.

Ao realizar o experimento, observamos um aumento gradual na tensão elétrica observada no multímetro, até o pico de 1.675 mV a 69° C (Figura 77). O fenômeno corrobora com o comportamento esperado de um material condutor, conforme preceitua o efeito Seebeck.

**Figura 77** – Gráfico da tensão elétrica registrada em função da temperatura



Fonte: Autor (2017).

## 6 CONCLUSÃO

- A blenda polimérica obtida, através da mistura de PAAm e PSS, enquadra-se na categoria dos polímeros inteligentes, como um polímero eletroativo (EAP), e sua associação a eletrodos metálicos permite a obtenção de movimento através da exposição a um campo elétrico. O dispositivo obtido através da elaboração do Filme 2 apresentou características físicas e químicas que permitem sua utilização como atuador quando associado a eletrodos de ouro.
- A associação do filme com alumínio metálico não demonstrou adesão e apresentou rápida oxidação, impossibilitando a reversão do movimento. Já o eletrodo de ouro aderiu de maneira satisfatória ao Filme 2, e não apresentou oxidação, permitindo a reversibilidade do movimento produzido, quando exposto aos mesmos níveis de tensão, demonstrando a relevância dos eletrodos metálicos de ouro associados à mistura de PAAm e PSS.
- O grau de intumescimento apresentado pela blenda polimérica corroborou os parâmetros apontados na literatura, demonstrando a capacidade de absorção de água na blenda, que é uma propriedade imprescindível para a movimentação do dispositivo.
- Em relação à caracterização química, observou-se através da espectroscopia de FTIR/ATR, que não foi possível a detecção do PSS na blenda polimérica. A espectroscopia de impedância eletroquímica atestou o comportamento elétrico do material, corroborando os dados da literatura e demonstrou que a variação da impedância total do material está intimamente ligada aos níveis de tensão aplicados ao dispositivo.
- As análises térmicas da blenda polimérica apoiaram a hipótese esperada, de que os polímeros utilizados são amorfos e não possuem temperatura de cristalização;
- Os ensaios de tração demonstraram que a blenda polimérica possui uma baixa resistência mecânica e baixa plasticidade do material;
- Foi desenvolvida uma plataforma para análise do movimento produzido pelo dispositivo, com controle da tensão aplicada e observou-se uma amplitude do movimento maior que as descritas na literatura.

## 7 PERSPECTIVA

Baseado na tecnologia desenvolvida neste trabalho, pode-se sugerir algumas aplicações como:

- Desenvolvimento da utilização da blenda polimérica como sensor térmico de acordo com a variação elétrica apresentada;
- Caracterização eletroquímica adicional do dispositivo produzido, permitindo uma melhor compreensão dos fenômenos que ocorrem durante a excitação elétrica do material.
- Definição do ângulo máximo de flexão do EAP e a realização de ensaios que permitam mensurar a força máxima alcançada ao movimentar o dispositivo.
- Utilização de polímeros ou compósitos condutores, como eletrodos para movimentação do EAP.

Adicionalmente, o dispositivo produzido neste trabalho possui características que indicam a sua utilização como gerador flexogelétrico, podendo gerar desdobramentos como:

- Utilização do dispositivo obtido como sensor de movimentos com coleta de dados de impedância para amplitudes de movimento, velocidade e força.

## **8 CONTRIBUIÇÕES**

Os resultados parciais deste trabalho foram divulgados no XXV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica, realizado em Outubro de 2016, sob o título “**Desenvolvimento de Filmes Inteligentes Utilizando Compósitos de Polímeros Iônicos e Metais**” (Anexo 1)

A técnica de adesão do ouro à blenda polimérica mostrou-se eficaz, considerando que não houve falhas na adesão, mesmo após a movimentação ou secagem, representando uma distribuição uniforme do eletrodo sobre o polímero.

## REFERÊNCIAS

- ALAM, M. M.; MANDAL, D. Native Cellulose Microfiber-Based Hybrid Piezoelectric Generator for Mechanical Energy Harvesting Utility. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 3, p. 1555-1558, 2016.
- ALFENAS, A. C. **Eletroforese de Isoenzimas e Proteínas Afins: Fundamentos e Aplicações em Plantas e Microrganismos**. Universidade Federal de Viçosa, 1998.
- AOUADA, F. A., MOURA, M. R. de; GIROTTO, E. M.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Caracterização de hidrogéis condutores constituídos por PAAm e PEDOT/PSS por meio de planejamento fatorial. **Polímeros**, v. 18, n. 2, p. 126-131, 2008a.
- AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. de; RADOVANOVIC, E.; GIROTTO, E. M.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. PAAm and PEDOT/PSS hydrogel as potential electroactive devices: evaluation of surface and hydrophilic properties. **e-Polymers**, v. 8, n. 1, p. 1781-1793, 2008b.
- AOUADA, F. A.; GUILHERME, M. R.; CAMPESE, G. M.; GIROTTO, E. M.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Electrochemical and mechanical properties of hydrogels based on conductive poly (3, 4-ethylene dioxythiophene)/poly (styrenesulfonate) and PAAm. **Polymer testing**, v. 25, n. 2, p. 158-165, 2006.
- ASAKA, K.; OGURO, K.; NISHIMURA, Y.; MIZUHATA, M.; TAKENAKA, H. Bending of polyelectrolyte membrane-platinum composites by electric stimuli I. Response characteristics to various waveforms. **Polymer Journal**, v. 27, n. 4, p. 436-440, 1995.
- ASAKA, K.; OGURO, K.; NISHIMURA, Y.; MIZUHATA, M.; TAKENAKA, H. **IPMCs as EAPs: Fundamentals. Electromechanically Active Polymers: A Concise Reference**, p. 131-150, 2016.
- ASANUMA, H.; ASAKA, K.; SU, J.; POUBEL, L.; SHAHINPOOR, M. Smart contact oscillations by IPMCs. **Smart Materials and Structures**, v. 25, n. 2, p. 025015, 2016.
- AUGUSTO, T. **Introdução a Polímeros Condutores: Síntese e Caracterização Eletroquímica da Polianilina**. Trabalho de conclusão (Disciplina de preparação pedagógica) - Universidade de São Paulo. Instituto de Química, São Paulo, 2009.
- BILLAH, M. M.; KHAN, R.; SHAFIE, A. A. SMARS-I: Smart Material Actuated Robotic Snake (Ver-1). **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 2, p. 572-577, 2016.
- BONELLI, C. M. C.; ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J. C. M.; MANO, E. B. Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibra de piaçava. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 256, 2005.
- BONOMO, C.; FORTUNA, L.; GIANNONE, P.; GRAZIANI, S. **A sensor-actuator integrated system based on IPMCs [ionic polymer metal composites]**. In: *Sensors*, 2004. **Anais [...]** Proceedings of IEEE. IEEE. p. 489-492, 2004.
- BORGO, C. A.; LAZARIN, A. M.; DAVANZO, C. U.; GUSHIKEM, Y. Preparação e caracterização do complexo cobaloxima e sua utilização na construção de um eletrodo modificado. Um experimento eletroquímico no curso de graduação. **Quim. Nova**, v. 26, n. 6,

p. 943-947, 2003.

BRUENING, M. L.; ADUSUMILLI, M. Polyelectrolyte-multilayer-films-and-membrane-functionalization. **Mater. Matters**, v. 6, n. 3, p. 76-81, 2011.

BRUFAU-PENELLA, J.; PUIG-VIDAL, M.; GIANNONE, P.; GRAZIANI, S.; STRAZZERI, S. Characterization of the harvesting capabilities of an ionic polymer metal composite device. **Smart materials and structures**, v. 17, n. 1, p. 015009, 2007.

CALLISTER, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. LTC, 2006.

CAO, Y.; MORRISSEY, T. G.; ACOME, E.; ALLEC, S. I.; WONG, B. M.; KEPLINGER, C.; WANG, C. A Transparent, Self-Healing, Highly Stretchable Ionic Conductor. **Advanced Materials**, v. 29, n. 10, 2017.

CHIBA, S.; WAKI, M.; KORNBLUH, R.; PELRINE, R. Innovative Power Generators for Energy Harvesting Using Electronics Polymer Artificial Muscles. In: Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering. **Anais [...]** SPIE, p. 692715-1, 2008.

CHRAMBACH, A.; RODBARD, D. Polyacrylamide gel electrophoresis. **Science**, v. 172, n. 3982, p. 440-451, 1971.

CHUNG, C. K.; FUNG, P. K.; HONG, Y. Z.; JU, M. S.; LIN, C. C. K.; WU, T. C. A novel fabrication of ionic polymer-metal composites (IPMC) actuator with silver nano-powders. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 117, n. 2, p. 367-375, 2006.

COLI, M.; LEYVA, M. E.; BRESSIANI, A. H. A. Síntese e caracterização de redes poliméricas semiinterpenetrantes e híbridas baseadas em PNIPAAm/PANI-Ag. In: 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012. **Anais [...]** Joinville-SC, 2012.

COSSOLINO, L. C.; PEREIRA, A. H. A. **Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização. Informativo Técnico Científico**. 2010. Disponível em: <http://www.atcp.com.br/imagens/produtos/sonelastic/artigos/RT03-ATCP.pdf>. Acesso: 06 abr. 2017.

CRISPIN, X.; JAKOBSSON, F. L. E.; CRISPIN, A.; GRIM, P. C. M.; ANDERSSON, P.; VOLODIN, A.; VAN HAESSENDONCK, C.; VAN DER AUWERAER, M.; SALANECK, W. R.; BERGGREN, M. The origin of the high conductivity of poly (3, 4 ethylenedioxythiophene) – poly (styrenesulfonate)(PEDOT– PSS) plastic electrodes. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 18, p. 4354-4360, 2006.

CYGANOWSKI, P.; GARBERA, K.; LES'NIEWICZ, A.; WOLSKA, J.; Pohl, P.; JERMAKOWICZ-BARTKOWIAK, D. The recovery of gold from the aqua regia leachate of electronic parts using a core-shell type anion exchange resin. **Journal of Saudi Chemical Society**, 2017.

DAI, T.; QING, X.; ZHOU, H.; SHEN, C.; WANG J.; LU, Y. Mechanically strong conducting hydrogels with special double-network structure. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 7, p.

791-796, 2010.

DE CASTRO, L. A. S. **Processamento de amostras para microscopia eletrônica de varredura**. Embrapa, Centro de Pesquisa Agropecuária de Clima Temperado, 2002.

DE SOUZA, R. F. Caracterização do efeito seebeck em junções heterogêneas de óxido de cobre. In: Encontro Internacional de Produção Científica – VIII EPCC, Cesumar. **Anais [...]** Maringá-Paraná-Brasil, p. 978-85, 2013.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdIPUCRS, 2007.

DOI, M.; TAKAHASHI, K.; YONEMOTO, T.; YAMAUE, T. Electro-mechanical coupling in ionic gels. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, n. 7, p. 891-893, 2013.

DUARTE, L. C.; JUCHEN, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

DUGDALE, J. S. The electrical properties of metals and alloys. **Courier Dover Publications**, 2016.

DUŠEK, K. (Ed.). **Responsive gels: volume transitions II**. Springer Berlin Heidelberg, 1993.

DUTRA, R. D. C. L.; TAKAHASHI, M. F. K.; DINIZ, M. F. Importância da preparação de amostras em espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) na investigação de constituintes em materiais compostos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 5, n. 1, p. 41-46 1995.

FANG, C.; DHARMARAJAN, R.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. Gold nanoparticle-based optical sensors for selected anionic contaminants. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 86, p. 143-154, 2017.

FREDDI, G.; TSUKADA, M.; BERETTA, S. Structure and physical properties of silk fibroin/polyacrylamide blend films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 10, p. 1563-1571, 1999.

FREIRE, K. R. R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências Materiais) - Universidade Federal do Paraná, 2005.

FLORENZATO, F. H. **Caracterização de Polímeros: Infravermelho com Transformada de Fourier**. In: Slide Player, 2017. Disponível em: <http://slideplayer.com.br/slide/7305176/%3E>. Acesso em: 04 jun. 2017.

FUJIWARA, N.; ASAKA, K.; NISHIMURA, Y.; OGURO, K.; TORIKAI, E. Preparation of gold– solid polymer electrolyte composites as electric stimuli-responsive materials. **Chemistry of materials**, v. 12, n. 6, p. 1750-1754, 2000.

GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG JR, A.D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists. **Springer Science & Business Media**, 2012.

GRODZINSKY, A. J. **Electromechanics of deformable polyelectrolyte membranes**. 1974. Tese (Doutorado em Ciências) - Massachusetts Institute of Technology, 1974.

GULREZ, S. K. H; PHILLIPS, G. O.; AL-ASSAF, S. **Hydrogels: methods of preparation, characterisation and applications**. INTECH Open Access Publisher, 2011.

GUO, D. J.; FU, S. J.; TAN W.; DAI, Z. D. A highly porous nafion membrane templated from polyoxometalates-based supramolecule composite for ion-exchange polymer-metal composite actuator. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 45, p. 10159-10168, 2010.

HERRÁEZ, A. **Electroforesis de proteínas y de ácidos nucleicos**. In: Portal Biomodel. 2017. Disponível em: <http://biomodel.uah.es/tecnicas/elfo/inicio.html>. Acesso em: 28/05/2017.

HIRANO, L. A. **Construção e caracterização de atuadores baseados em polímeros eletroativos para aplicações em robótica e bioengenharia**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - UFOP. 2009.

HOSSEINIPOUR, M.; ELAHINIA, M. Design and simulation of an intra-ventricular assistive device for end stage congestive heart failure patients. In: SPIE Smart Structures and Materials+ Nondestructive Evaluation and Health Monitoring. International Society for Optics and Photonics. **Anais [...]** p. 86860M-86860M-11, 2013.

HU, S.; LI, H.; TZOU, H. Comparison of flexoelectric and piezoelectric dynamic signal responses on flexible rings. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 25, n. 7, p. 832-844, 2014.

HUANG, S. Y.; LIPP, D. W.; FARINATO, R. S. Acrylamide polymers. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, v.1, p.41-79, 2001.

ILIEVSKI, F.; MAZZEO, A. D.; SHEPHERD, R. F.; CHEN, X.; WHITESIDES, G. M. Soft robotics for chemists. **Angewandte Chemie**, v. 123, n. 8, p. 1930-1935, 2011.

K'OWINO, I. O.; SADIK, O. A. Impedance Spectroscopy: A Powerful Tool for Rapid Biomolecular Screening and Cell Culture Monitoring. **Electroanalysis**, v. 17, n. 23, p. 2101-2113, 2005.

KAHOVEC, J; FOX, R. B.; HATADA, K. Nomenclature of regular single-strand organic polymers (IUPAC Recommendations 2002). **Pure and applied chemistry**, v. 74, n. 10, p. 1921-1956, 2002.

KARIMI, M.; NEMATOLLAHZADEH, A.; SHOJAEI, A. Amino functionalized hierarchically produced porous polyacrylamide microspheres for the removal of chromium (VI) from aqueous solution. **Journal of Porous Materials**, p. 1-11, 2017. No prelo.

KEPLINGER, C.; SUN, J. Y; FOO, C. C; ROTHEMUND, P.; WHITESIDES, G. M.; SUO, Z.

Stretchable, transparent, ionic conductors. **Science**, v. 341, n. 6149, p. 984-987, 2013.

KESTENBACH, H. J.; NOCITE, N. C. P. S.; GREGÓRIO FILHO, R.; LOOS, J.; PETERMANN, J. Resolução lamelar num novo microscópio eletrônico de varredura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 7, n. 1, p. 58-66, 1997.

KIM, J.; KIM, J. Y.; CHOE, S. J. Electroactive papers: possibility as actuators. In: SPIE's 7th Annual International Symposium on Smart Structures and Materials. International Society for Optics and Photonics. **Anais [...]** p. 203-209, 2000.

KREFT, O.; JAVIER, A. M.; SUKHORUKOV, G. B.; PARAK, W. J. Polymer microcapsules as mobile local pH-sensors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 42, p. 4471-4476, 2007.

KRUUSAMÄE, K.; PUNNING, A.; KRUUSMAA, M.; AABLOO, A. **Dynamical variation of the impedances of IPMC**. In: SPIE Smart Structures and Materials+ Nondestructive Evaluation and Health Monitoring. International Society for Optics and Photonics. **Anais [...]** p. 72870V-72870V-9, 2009.

KUSHWAHA, R.; SRIVASTAVA, P.; BAHADUR, L. Ionic liquid integrated polyethylene glycol (PEG)-based quasi-solid electrolyte for efficiency enhancement of dye-sensitized solar cell. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 21, n. 6, p. 1533-1543, 2017.

LANGER, R.; PEPPAS, N. Chemical and physical structure of polymers as carriers for controlled release of bioactive agents: a review. **Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 23, n. 1, p. 61-126, 1983.

LEE, D.Y.; LEE, M. H.; KIM, K. J.; HEO, S.; KIM, B.Y.; LEE, S.J. Effect of multiwalled carbon nanotube (M-CNT) loading on M-CNT distribution behavior and the related electromechanical properties of the M-CNT dispersed ionomeric nanocomposites. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 5, p. 1920-1925, 2005.

LEE, S.Y.; TUNG, H. W.; CHEN, W. C.; FANG, W. Thermal actuated solid tunable lens. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 18, n. 21, p. 2191-2193, 2006.

LEITE, M. C. A. M.; FURTADO, C. R. G.; COUTO, L. O.; OLIVEIRA, F. L. B. O.; CORREIA, T. R. Avaliação  $\chi'$  da Biodegradação de Compósitos de Poli ( $\epsilon$ -Caprolactona)/Fibra de Coco Verde. **Polímeros**, v. 20, n. 5, p. 339-344, 2010.

LI, G.; ZHU, R.; YANG, Y. Polymer solar cells. **Nature photonics**, v. 6, n. 3, p. 153-161, 2012.

LIM, D.I.; CHA, J.J.; GONG, M.S. Preparation of flexible resistive micro-humidity sensors and their humidity-sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 183, p. 574-582, 2013.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LUO, J.; YIN, J.; ZHANG, H.; YAO, M.; HU, W. Direct sputtering-and electro-deposition of

gold coating onto the closed surface of ultralow-density carbon-hydrogen foam cylinder. **Fusion Engineering and Design**, v. 113, p. 51-56, 2016.

MAC MURRAY, B. C.; AN, X.; ROBINSON, S. S.; VAN MEERBEEK, I. M.; O'BRIEN, K. W.; ZHAO, H.; SHEPHERD, R. F. Poroelastic foams for simple fabrication of complex soft robots. **Advanced Materials**, v. 27, n. 41, p. 6334-6340, 2015.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. Santa Catarina: UFSC, 2004.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. Edgar Blücher, 2001.

MANO, J. F. Polímeros inteligentes para aplicações biomédicas. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, v. 735, n. 126, p. 7.45, 2012

MARQUES, R. S.; LEOD, T. M. C.; ASSIS, M. D.; YOSHIDA, I. V. P.; SCHIAVON, M. A. Síntese e caracterização de redes poliméricas à base de poli (álcool vinílico) e poli (dimetilsiloxano). In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007. **Anais [...]**, 2007.

MENG, C.; LIU, C.; CHEN, L.; HU, C.; FAN, S. Highly flexible and all-solid-state paperlike polymer supercapacitors. **Nano letters**, v. 10, n. 10, p. 4025-4031, 2010.

METWALLI, E.; COUET, S.; SCHLAGE, K.; RÖHLSBERGER, R.; KÖRSTGENS, V.; RUDERER, M.; WANG, W.; KAUNE, G.; ROTH, S. V.; MÜLLER-BUSCHBAUM, P. In: situ GISAXS investigation of gold sputtering onto a polymer template. 2008. **Anais [...]** Langmuir, v. 24, n. 8, p. 4265-4272, 2008.

MONDAL, D.; GRIFFITH, M.; VENKATRAMAN, S. S. Polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering and drug delivery: Current scenario and challenges. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 65, n. 5, p. 255-265, 2016.

MORIN, S. A.; SHEPHERD, R. F.; KWOK, S. W.; STOKES, A. A.; NEMIROSKI, A.; WHITESIDES, A. M. Camouflage and display for soft machines. **Science**, v. 337, n. 6096, p. 828-832, 2012.

MUST, I.; KAASIK, F.; PÕLDSALU, I.; MIHKELS, L.; JOHANSON, U.; PUNNING, A.; AABLOO, A. Ionic and capacitive artificial muscle for biomimetic soft robotics. **Advanced Engineering Materials**, v. 17, n. 1, p. 84-94, 2015.

NAFICY, S.; RAZAL, S. M.; SPINKS, G. M.; WALLACE, G. G.; WHITTEN, P. G. Electrically conductive, tough hydrogels with pH sensitivity. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 17, p. 3425-3433, 2012.

NAIR, J. R.; DESTRO, M.; BELLA, F.; APPETECCHI, G. B.; GERBALDI, C. Thermally cured semi-interpenetrating electrolyte networks (s-IPN) for safe and aging-resistant secondary lithium polymer batteries. **Journal of Power Sources**, v. 306, p. 258-267, 2016.

NAJI, L.; SAFARI, M.; MOAVEN, S. Fabrication of SGO/Nafion-based IPMC soft actuators with sea anemone-like Pt electrodes and enhanced actuation performance. **Carbon**, v. 100, p.

243-257, 2016.

NEAMTU, I.; CHIRIAC, A. P.; NITA, L. E. Characterization of poly (acrylamide) as temperature-sensitive hydrogel. **J Optoelectron Adv Mater**, v. 8, n. 5, p. 1939-1943 2006.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C.; **COMPÓSITOS, Estruturais-Ciência. Tecnologia.** Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1ª edição, 2006.

ONOFRE, N.A. **Desenvolvimento e caracterização de filmes poliméricos a partir de ágar, agarose e kefirana com incorporação de nanopartículas de prata.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) - Universidade Federal de Pernambuco, 2014.

ORÉFICE, R.L.; DE MAGALHÃES PEREIRA, M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações.** Grupo Gen-Guanabara Koogan, 2000.

PANDEY, P. S.; AGHWARIYA, M. K.; RANJAN, P.; RANI, G. The Real-Time Hardware Design and Simulation of Thermoelectric Refrigerator System Based on Peltier Effect. In: Proceeding of International Conference on Intelligent Communication, Control and Devices. 2017. **Anais [...]** Springer Singapore p. 581-589. 2017.

PANDOLFO, F.G. **Análise modal de materiais compósitos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, 2014.

PANWAR, V.; JEON, J. H.; ANOOP, G.; LEE, H. J.; OH, I. K.; JO, J. Y. Low voltage actuator using ionic polymer metal nanocomposites based on a miscible polymer blend. **Journal of Materials Chemistry**, v. 3, n. 39, p. 19718-19727, 2015.

PANWAR, V.; K. O, S. Y.; PARK, J. O.; PARK, S. Enhanced and fast actuation of fullerene/PVDF/PVP/PSSA based ionic polymer metal composite actuators. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 183, p. 504-517, 2013.

PARK, I. S.; KIM, S. M.; KIM, K. J. Mechanical and thermal behavior of ionic polymer-metal composites: effects of electroded metals. **Smart materials and structures**, v. 16, n. 4, p. 1090, 2007.

PARK, J. H.; LEE, S.W.; SONG, D. S.; JHO, J. Y. Highly enhanced force generation of ionic polymer-metal composite actuators via thickness manipulation. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 30, p. 16659-16667, 2015.

PARK, S. I.; XIONG, Y.; KIM, R. H.; ELVIKIS, P.; MEITL, M.; KIM, D. H.; WU, J.; YOON, J. S.; YU, C. J.; LIU, Z.; HUANG, Y. G.; HWANG, K. C.; FERREIRA, P.; LI, X.; CHOQUETTE, K.; ROGERS, J. A. Printed assemblies of inorganic light-emitting diodes for deformable and semitransparent displays. **Science**, v. 325, n. 5943, p. 977-981, 2009.

PENG, S.; WANG, D.; LU, J.; HE, M.; XU, C.; LI, Y.; ZHU, S. A Review on Organic Polymer-Based Thermoelectric Materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 4, p. 1208-1218, 2017.

PEREZ, E. F. **Desenvolvimento de um biossensor amperométrico para oxalato.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2000.

PORTAL DA SIGMA-ALDRICH®. **Poly(sodium 4-styrenesulfonate)**. 2017. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/243051?lang=pt&region=BR>. Acesso em: 28 maio 2017.

PORTAL FERROTEC. **Thermoelectric Technical Reference**. 2017. Disponível em: <https://thermal.ferrotec.com/technology/thermoelectric-reference-guide/thermalref01/>. Acesso em: 04 jun. 2017.

RAYMOND, S.; WANG, Y. J. Preparation and properties of acrylamide gel for use in electrophoresis. **Analytical biochemistry**, v. 1, n. 4, p. 391-396, 1960.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. **Structures and Materials Journal**, v. 8, n. 4, 2015.

RIBEIRO, J. F. F. **Plataforma biossensora eletroquímica baseada em eletrodo de carbono vítreo modificada por pontos quânticos**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) - Universidade Federal de Pernambuco, 2016.

RICHARDSON, G. M.; JAMES, K. J. PETERS, R. E.; CLEMOW, S. R.; SICILIANO, S. D. Assessment of exposures and potential risks to the US adult population from the leaching of elements from gold and ceramic dental restorations. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**, v. 26, n. 3, p. 309-314, 2015.

RODRIGUES, I. R. **Síntese e caracterização de redes poliméricas à base de quitosana com PVP e PVA para aplicação na liberação controlada de fármacos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - UFRS. 2006.

ROJAS, C. E. B.; MARTINS, A. H. Reciclagem de sucata de jóias para a recuperação hidrometalúrgica de ouro e prata. **Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 2, 315-323, 2010.

ROSSMAN, G. R. **Ge 116 - Analytical Techniques in Geochemistry. 2013**. Disponível em: <http://minerals.gps.caltech.edu/Ge116/Index.html>. Acesso em: 04 jun. 2017.

RUDIN, A.; CHOI, P. **The elements of polymer science and engineering**. Academic press, 2012.

SAGHAEI, J.; FALLAHZADEH, A.; YOUSEFI, M. H. Improvement of electrical conductivity of PEDOT: PSS films by 2-Methylimidazole post treatment. **Organic Electronics**, v. 19, p. 70-75, 2015.

SHAHINPOOR, M. New effect in ionic polymeric gels: the ionic flexoelectric effect. In: **Smart Structures & Materials' 95**. International Society for Optics and Photonics, 1995. **Anais** [...] p. 42-53. 1995.

SHAHINPOOR, M.; BAR-COHEN, Y.; SIMPSON, J.O.; SMITH, J. Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles-a review. **Smart materials and structures**, v. 7, n. 6, p. R15, 1998.

SHAHRJERDI, D.; BEDELL, S.W. Extremely flexible nanoscale ultrathin body silicon integrated circuits on plastic. **Nano letters**, v. 13, n. 1, p. 315-320, 2012.

SOUSA, R. S. Influência da incorporação de ácido  $\alpha$ -eleostearico, purificando e isolando o óleo de tungue, na dinâmica molecular de lipossomos. In: Slide Share, 2013. Disponível em: <http://pt.slideshare.net/carlomito/apresentao-defesa-49943786>. Acesso em: 06 abr. 2017.

SOUZA, S; BUFFONI, O. **Propriedades Mecânicas dos Materiais**, Apostila, Universidade Federal Fluminense, 2008.

SPERLING, L. H. Interpenetrating polymer networks and related materials. **Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews**, v. 12, n. 1, p. 141-180, 1977.

TIWARI, R.; KIM, K. J. Improved IPMC sensing by use of cation and through induced nano-to-micro scale surface cracks. In: The 15th International Symposium on: Smart Structures and Materials & Nondestructive Evaluation and Health Monitoring. International Society for Optics and Photonics, 2008. **Anais [...]** p. 69323H-69323H-12, 2008.

TOLBAH, F.A.; ABDELHAMEED, M. M.; AWAD, M. I; ABDELWAHAB, S. A. Modeling and simulation of a new bioinspired muscle actuator. In: Research and Education in Mechatronics (REM), 2014 15th International Workshop on. IEEE, **Anais [...]** p. 1-7. 2014.

TOZETTO, A.; DEMIATE, I. M.; NAGATA, N. Análise exploratória de adoçantes de mesa via espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise por componentes principais (ACP). **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v. 27, n. 4, p. 723-728, 2007.

VARGAS, R. A.; CHIBA, R.; ANDREOLI, M.; SEO E. S. M. Síntese e caracterização de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  e  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{YO}_{3-\delta}$  utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 54, p. 366-372, 2008.

VELLOSO, C. S. **A influência da rota de resfriamento nas propriedades mecânicas do polifluoreto de vinilideno**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

VIDAL, F.; PLESSE, C.; TEYSSIÉ, D.; CHEVROT, C. Long-life air working conducting semi-IPN/ionic liquid based actuator. **Synthetic Metals**, v. 142, n. 1, p. 287-291, 2004.

WENDHAUSEN, P.A.P.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análises térmicas**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

XU, L; CHE, L.; ZHENG, J.; HUANG, G.; WU, X.; CHEN, P.; ZHANG, L.; HU, Q. Synthesis and thermal degradation property study of N-vinylpyrrolidone and acrylamide copolymer. **RSC Advances**, v. 4, n. 63, p. 33269-33278, 2014.

YANG, W.; CHOI, H.K.; CHOI, S.; JEON, M.; LEE, S.Y. Carbon nanotube-graphene composite for ionic polymer actuators. **Smart Materials and Structures**, v. 21, n. 5, p. 055012, 2012.

YAVUZ, A. B.; CARBAS, B. B.; SÖNMEZOĞLU, S.; SOYLU, M. Low-Temperature Electrical Characteristics of Si-Based Device with New Tetrakis NiPc-SNS Active Layer.

**Journal of Electronic Materials**, v. 45, n. 1, p. 411-417, 2016.

YE, Y. S.; RICK, J.; HWANG, B. J. Water soluble polymers as proton exchange membranes for fuel cells. **Polymers**, v. 4, n. 2, p. 913-963, 2012.

YOO, D.; KIM, J.; LEE, S. H.; CHO, W.; CHOI, H. H.; KIM, F. S.; KIM, J. H. Effects of one- and two-dimensional carbon hybridization of PEDOT: PSS on the power factor of polymer thermoelectric energy conversion devices. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 12, p. 6526-6533, 2015.

YOON, W.J.; REINHALL, P.G.; SEIBEL, E.J. Analysis of electro-active polymer bending: A component in a low cost ultrathin scanning endoscope. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 133, n. 2, p. 506-517, 2007.

YU, M.; HE, Q.S.; YU, D.; ZHANG, X.; JI, A.; ZHANG, H.; GUO, C.; DAI, Z. Efficient active actuation to imitate locomotion of gecko's toes using an ionic polymer-metal composite actuator enhanced by carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 16, p. 163701, 2012.

YU, Y.; YANG, X.; XU, C.; FANG, J.; AN, L. Synthesis of nanostructured silicon carbide at ultralow temperature using self-assembled polymer micelles as a precursor. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 44, p. 17619-17622, 2011.

YU, Z.; SUN, M.; PEI, Q. Electrochemical formation of stable pin junction in conjugated polymer thin films. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 25, p. 8481-8486, 2009.

ZHAO, D.; LI, D.; WANG, Y.; LUO, M.; CHEN, H. Large deformation ionic polymer-metal composites actuators based on porous Nafion membranes. In: SPIE Smart Structures and Materials+ Nondestructive Evaluation and Health Monitoring. International Society for Optics and Photonics, 2016. **Anais [...]** p. 979824-979824-7, 2016.

## ANEXO I

XXV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica – CBEB 2016

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES INTELIGENTES UTILIZANDO  
COMPÓSITOS DE POLÍMEROS IÔNICOS E METAIS**

O.L. Tashiro, Y.E.O. Silva, C.S.A. Lima e R. Yara

UFPE, Recife, Brasil  
e-mail: ricardo.yara@gmail.com

**Introdução:** Os polímeros inteligentes são materiais capazes de realizar atividades programadas mediante estímulo químico e/ou físico. De acordo com as propriedades do material pode haver alterações cromáticas, de cristalinidade, dimensionais com consequente geração de movimento, entre outros [1]. Os compósitos de polímeros iônicos inteligentes e metais (IPMC) apresentam mecanismo de movimentação baseado em migração iônica dentro do filme polimérico, que ocorre entre dois eletrodos metálicos flexíveis. Ao ser aplicada uma tensão elétrica nos eletrodos do IPMC, os íons, e a água solvatada, são arrastados do cátodo ao ânodo, aumentando o volume no ânodo e fazendo com que o compósito se movimente [2]. O oposto ocorre quando é aplicada uma força mecânica sobre o IPMC produzindo uma diferença de potencial elétrico entre os eletrodos. De modo que, além de atuador, o material também funciona como gerador [3]. O objetivo deste trabalho é produzir um IPMC, através da formação de redes poliméricas semi-interpenetrantes (semi-IPN) [4] com uma nova combinação de polímeros inteligentes, de modo a gerar movimento de forma programada e repetitiva.

**Materiais e Métodos:** O semi-IPN foi produzido utilizando-se poli(4-estireno sulfonato de sódio) (PS4SS) e Poli(acrilamida) (PAAm). Preparou-se uma mistura contendo acrilamida e N,N'-metilenobisacrilamida, em seguida foi adicionada solução de PS4SS (10%) e solução de NaCl (2,74 M). Posteriormente foi adicionada à mistura uma solução de persulfato de sódio (10%) e ajustado o volume para 13 mL com água tipo I (ultrapura). Em seguida foi adicionado N,N,N',N'-Tetrametiletilenodiamina. Após obtenção da mistura, foi utilizado um conjunto composto por duas placas de vidro de 10 cm<sup>2</sup>, espaçadores de 460 µm e uma base de silicone para a obtenção do filme polimérico. O filme foi obtido pela polimerização da acrilamida. O semi-IPN obtido foi cortado com dimensões de 1,5 x 7,5 cm, associado a folhas de alumínio e conectado a uma fonte de tensão elétrica com limite de 8,4 Vcc, para testes de movimentação. Após este teste, foi realizado um estímulo mecânico externo ao IPMC, para verificar sua ação como gerador, sendo aferidas as alterações na tensão elétrica. Paralelamente, foi aferido o teor de umidade das amostras em estufa a 120° C até massa constante. Foram produzidos filmes adicionais para verificar a movimentação com diferentes valores de umidade e espessuras. Posteriormente foi realizada leitura da tensão elétrica entre as duas faces do semi-IPN após aquecimento em apenas uma das faces, de modo gradativo, até alcançar 84° C. Os ensaios foram avaliados qualitativamente e documentados em fotos e vídeos.

**Resultados:** O semi-IPN foi obtido a partir de PS4SS e PAAm através da metodologia descrita. O IPMC produzido foi exposto à tensão elétrica, apresentando o movimento de dobra esperado (avaliação qualitativa), com a migração dos íons no sentido cátodo-ânodo. Os filmes de maior espessura movimentaram-se menos e mais lentamente que aqueles mais finos (avaliação qualitativa). Observou-se que o valor ideal de umidade para movimentação do IPMC corresponde a aproximadamente 70% da massa total do filme produzido, enquanto os filmes a 60% não apresentaram movimento nas mesmas condições, e os filmes com 80% de umidade apresentaram movimento mais lento e menor deflexão do material. Adicionalmente foi observado um aumento da tensão elétrica nos eletrodos no momento em que o IPMC foi submetido à deformação mecânica, revelando seu potencial como gerador, além de seu funcionamento como atuador. Ao ser aquecido, o semi-IPN apresentou um aumento gradual na Tensão elétrica aferida até alcançar o pico de 167 mV, na leitura realizada.

**Conclusões:** O IPMC apresentou boa capacidade de migração iônica demonstrando seu potencial como atuador. Faz-se necessário, realizar a caracterização física e química do material, além de outros testes de movimentação utilizando outros metais. Também será investigada a natureza do potencial do material como gerador elétrico tanto através de movimentação como de aquecimento.

**Referências:** [1] Dusek, K.; *Advances in polymer science. Responsive gels: volume transitions II*, vol 110 (1993). [2] Callister, W. D.; *Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada*. LTC (2006). [3] Shahinpoor, M. et al; *Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles-a review*. *Smart materials and structures* 7.6 (1998). [4] Susheef, K. *Polymeric Hydrogels as Smart Biomaterials*. Springer (2016).

**Palavras-chave:** IPMC, Atuador, Poli (4-estireno sulfonato de sódio), Poli-Acrlamida, Músculo Artificial.

**Agência Financiadora:** Não houve financiamento da pesquisa.



**XXV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA BIOMÉDICA**  
 XXV BRAZILIAN CONGRESS ON BIOMEDICAL ENGINEERING

17 A 20 DE OUTUBRO DE 2016 | RAFAEL PALACE HOTEL & CONVENTION CENTER

# CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho "DESENVOLVIMENTO DE ATUADORES UTILIZANDO COMPOSITOS DE POLÍMEROS IÔNICOS E METAIS" (n.975) de Ossamu Tashiro, Yago Silva, Cláudia Lima e Ricardo Yara foi apresentado no XXV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica, realizado na cidade de Foz do Iguaçu, Paraná, de 17 a 20 de outubro de 2016.

*Joaquim Miguel Maia*  
**Prof. Dr. Joaquim Miguel Maia**  
 Presidente do Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica CBEEB 2016  
 Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

*Sérgio Santos Mühlhen*  
**Prof. Dr. Sérgio Santos Mühlhen**  
 Presidente da Sociedade Brasileira de Engenharia Biomédica - SBEEB  
 Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

*Eduardo Tavares Costa*  
**Prof. Dr. Eduardo Tavares Costa**  
 Presidente da Comissão Científica do CBEEB 2016  
 Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

**REALIZAÇÃO:** APOIO: PATROCÍNIO: PRESTADORAS DE SERVIÇO:

