



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

YAGO EMIDIO DE OLIVEIRA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE ATUADORES BASEADOS EM POLÍMEROS
RESPONSÍVEIS E BIOMIMÉTICOS**

Recife
2021

YAGO EMÍDIO DE OLIVEIRA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE ATUADORES BASEADOS EM POLÍMEROS
RESPONSÍVEIS E BIOMIMÉTICOS**

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.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Yara.

Coorientador: Profa. Dra. Cláudia Sampaio de Andrade Lima.

Recife

2021

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Silva, Yago Emidio de Oliveira.

Desenvolvimento de atuadores baseados em polímeros
responsíveis e biomiméticos / Yago Emidio de Oliveira Silva. -
Recife, 2021.

141f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco,
Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Biomédica, 2021.

Orientação: Ricardo Yara.

Coorientação: Cláudia Sampaio de Andrade Lima.

Inclui referências e anexo.

1. Compósito Ionômero-Metálico; 2. IPMC; 3. Atuadores; 4.
EAP. I. Yara, Ricardo. II. Lima, Cláudia Sampaio de Andrade.
III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

YAGO EMIDIO DE OLIVEIRA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE ATUADORES BASEADOS EM POLIMEROS
RESPONSÍVEIS E BIOMIMÉTICOS.**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Biomédica. Área de concentração: Bioengenharia

Aprovada em: 26/02/2021

BANCA EXAMINADORA

Participação por videoconferência
Prof. Dr. Ricardo Yara (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por videoconferência
Prof. Dr. Wellington Pinheiros dos Santos (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por videoconferência
Prof. Dr. Nilo Ikuta (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedico esse trabalho à minha mãe Regina, pelo amor, dedicação e apoio incondicional. Às minhas tias Irani e Maria José, pela dedicação e incentivo. Aos meus primos André, Cíntia, Josias, Mayara e Sandra, pelo companheirismo fraterno. À Maitê, pelo amor puro transmitido. E à minha linda irmã Yone pelo imenso amor e apoio.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe **Regina** pelo amor incondicional, por estar ao meu lado em todos os momentos e me apoiarem nas decisões mais difíceis, por não medir esforços para realizar meus sonhos, pelas oportunidades que me oferece e pela formação moral e profissional. Por ser acima de tudo um espelho de valores e em minha vida e inspiração de mulher.

As minhas tias **Irani** e **Maria José** pelo incentivo, compreensão, cuidado carinhoso, dedicação, me fazendo está apto as batalhas diárias.

A minha irmã **Yone** pelo amor transmitido, pelas conversas sábias, pelo incentivo, compreensão, cuidado carinhoso, dedicação, me fazendo está apto as batalhas diárias.

Aos meus primos **André, Cíntia, Josias, Mayara** e **Sandra**, por sempre desejar meu sucesso e por me fazer mais feliz, me dando sempre amor e carinho que um LAR proporciona. A **Maitê** pela fofura e amor levado as nossas vidas.

Ao meu amigo **Phillipe** que sempre presenciou e vivenciou os bons e os maus momentos da minha vida.

Ao meu orientador Prof. **Ricardo Yara** e a minha coorientadora Profa. **Cláudia Lima** pela oportunidade do trabalho e pela acolhida em seu laboratório confiança nas atribuições a mim confiadas ao longo desse projeto.

A todos os amigos do Laboratório de Biofísica Química – grupo NANOBIQ/BIONAT, pela acolhida, pelo companheirismo, pela amizade e pelos momentos de descontração. Em especial, os companheiros **Antônio, Aline**, pela ajuda e nos dilemas vivenciados nesse e nos diversos trabalhos do laboratório. A **Natália, Rafael, Dewson, Paulo Euzébio** e **Regina**, que foram meus primeiros parceiros no laboratório e me acolheram muito bem. Às superpoderosas: **Alice de Gêmeos, Bruna de Peixes** e **Marília de Touro** pela amizade e amor oferecido, a **Juan, Nanda** pela ajuda sem medir esforços. A **Diogo, Jesiel** e **Sueden** pela amizade oferecida. A **Paola Yamada** pela atenção, cuidado e amizade. À **Ossamu** pela parceria oferecida. A **Niedja** por massagear meu ego com lindas palavras.

A todos os amigos da Graduação e a todos os que fiz ao longo do curso pelo

companheirismo, pela amizade e pelos momentos de descontração e angústia vivenciados.

Ao **ITCBIO** pelo suporte financeiro e confiança nas atribuições a mim confiadas ao longo desse projeto

RESUMO

Polímeros biomiméticos e responsíveis são tecnologias emergentes e que devem alavancar o desenvolvimento de diversas áreas, dentre elas a da Engenharia Biomédica. Entre essas tecnologias, os Polímeros Eletroativos (EAPs) chamam a atenção pois mimetizam músculos artificiais, na medida em que o polímero passa ao papel de atuador, após receber um estímulo elétrico. Entre os EAPs disponíveis, os EAPs iônicos se destacam, pois, além da capacidade eletromecânica, apresentam ainda grande deformação na presença de uma baixa tensão elétrica e baixa impedância. Eletricamente, possuem o comportamento de um circuito Capacitivo-Resistivo. Dessa maneira, o objetivo deste trabalho foi elaborar um dispositivo a partir de uma blenda polimérica biomimética eletrolítica, utilizando para tanto, polímeros naturais, que associada a eletrodos, produzisse um atuador que permita a reversibilidade do movimento obtido. Este projeto foi executado em nove etapas, a partir da construção de um dispositivo padrão (DP). Para tanto, foram elaborados oito novos dispositivos EAP iônicos – denominados D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7 e D8 – os quais diferenciaram entre si pelos eletrodos e eletrólitos utilizados. Estes dispositivos foram avaliados em ensaios para detecção da passagem da corrente elétrica (sendo este teste eliminatório para os eletrodos produzidos) e testes de movimentação dos dispositivos. As Blendas Poliméricas utilizaram Polímeros Sintéticos (Polianilina e Poliestireno sulfonato); metais (folhas de ouro 18K); líquidos iônicos (lactato de colina); sais (NaCl); e formas alotrópicas condutoras de Carbono como Carvão, Grafite e Grafeno. As Blendas básicas sintetizadas foram à base de Agarose, um polímero natural biomimético, corriqueiramente aplicado em formulações de eletrodos e eletrólitos sólidos. As blendas de Agarose com PANI (eletrodo) e Agarose com PSS (eletrólito sólido), enquadram-se na categoria dos polímeros responsíveis, e podem ser utilizadas para produção de um dispositivo eletroativo (EAP). O melhor desempenho observado nos experimentos foi o que ocorreu nesta última Blenda de Agarose com PSS (Eletrólito sólido), utilizando-se como eletrodos, folhas de ouro 18K, em que foram obtidos movimentos repetidos através da exposição a uma corrente elétrica.

Palavras-chave: Compósito Ionômero-Metálico; IPMC; Atuadores; EAP.

ABSTRACT

Biomimetic and smart polymers are emerging technologies that are expected to catalyze advancements in various fields, including biomedical engineering. Among these technologies, Electroactive Polymers (EAPs) garner attention as they mimic artificial muscles, acting as actuators in response to an electrical stimulus.". Among the available EAPs, ionic EAPs stand out. In addition to the electromechanical capacity and low impedance, they also present great deformation in the presence of low electrical voltage. Electrically, they have the behavior of a Capacitive-Resistive circuit. The aim of this work was to develop a device based on an electrolytic biomimetic polymer blend, using natural polymers, which, associated with electrodes, would produce an actuator that allows the reversibility of the movement obtained. This project was carried out in 09 stages, from the construction of a standard device (DP). For this purpose, 8 new ionic EAP devices (D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7 and D8) were developed, which differentiated between themselves by the electrodes and electrolytes used. These devices were evaluated in tests to detect the passage of electric current (this being an eliminatory test for the electrodes produced) and tests of movement of the devices. The Polymer Blends used synthetic polymers (polyaniline and polystyrene sulfonate), metals (18K gold leaves), ionic liquids (choline lactate), salts (NaCl) and conductive allotropic forms of carbon such as coal, graphite and graphene. The basic blends synthesized were based on Agarose, a natural biomimetic polymer, which is applied in formulations of electrodes and solid electrolytes. The blends of Agarose with PANI (electrode) and Agarose with PSS (solid electrolyte), fall into the category of responsible polymers, and can be used for the production of an electroactive device (EAP). The best performance observed in the experiments was that which occurred with Agarose Blend with PSS (solid electrolyte), using 18K gold leaf as electrodes, obtaining repeated movements through exposure to an electric current.

Keywords: Ionic Polymer-Metal Composite; IPMC; Actuators; EAP.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Monômeros e estrutura da Poliacrilamida.....	22
Figura 2 -	Estrutura do poli (4-estirenosulfonato de sódio) (PSS).	23
Figura 3 -	Estrutura química da Polianilina (PANI)	25
Figura 4 -	Estrutura química da Celulose	27
Figura 5 -	Representação esquemática de fibra de celulose com regiões cristalinas e amorfas	28
Figura 6 -	Estrutura proposta e visualização de microfibrilas de celulose bacteriana em microscopia eletrônica A) Modelo esquemático de microfibrilas de celulose bacteriana; B) Micrografia eletrônica de varredura da superfície liofilizada de gel de celulose bacteriana	29
Figura 7 -	Estrutura química da Quitosana.....	30
Figura 8 -	Estrutura da quitina e quitosana e esquema de obtenção da quitosana a partir de quitina	31
Figura 9 -	Célula unitária da quitosana evidenciando as três projeções	32
Figura 10 -	Mecanismos da ação antimicrobiana da quitosana; A) permeabilização de membranas; B) Interação com ácidos nucleicos; C) Ação quelante sobre íons metálicos essenciais; D) Impedimento estérico da passagem de nutrientes.....	34
Figura 11-	Mecanismos específicos da quitosana sobre grupos microbianos específicos.	35
Figura 12 -	Estrutura química da Agarose	37
Figura 13 -	Mecanismo de Gelificação da Agarose: cadeias de agarose devido às ligações de hidrogênio e interação eletrostática tendem a formar estrutura helicoidal e gel.	38
Figura 14 -	Organização estrutural do Carbono, Grafite e Grafeno.....	39
Figura 15 -	tipos de eletrodos e formato de dispositivos: A) Laminado imerso em solução; B) Laminado em ambiente seco; C) Eletrodo fixo com hidrogel fixado de formato variável; D) Eletrodos fixos com polímero condutor expansível fixado a um eletrodo; E) Eletrodo fixo com hidrogel livre.....	56
Figura 16 -	Tipos de dispositivos EAPs iônicos A) EAP iônico de três camadas e B) EAP iônico de uma camada	58

Figura 17 -	Exemplificação de uma possível reorganização iônica dentro de um polímero baseada no efeito flexoeletrônico.....	59
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	59
Figura 19 -	Movimentação de íons no IPMC. Onde: A) Tensão Aplicada; B) Repouso; C) Tensão Aplicada Invertida	60
Figura 20 -	Esquema que ilustra a migração de íons em membrana de um polieletrólito.....	61
Figura 21 -	Ilustração esquemática do mecanismo de eletro acionamento impulsionado por ânion de PPy	61
Figura 22 -	Mecanismo de atuação por forças de Coulomb em atuador policationico	63
Figura 23 -	Mecanismo de atuação por eletro-osmose em atuador policationico	64
Figura 24 -	Mecanismo de atuação por mudanças de pH em atuador policationico, observe a geração de um gradiente dos estados redox do polieletrólito	66
Figura 25 -	Mecanismo de atuação mecanismo dinâmico de enriquecimento / depleção em atuador policationico.....	66
Figura 26 -	Esquema de atuador baseado em CNT (nanotubos); composta de eletrólito de PVdF (HFP) e [BMIM] [BF ₄] impressada entre duas camadas de gel eletrodo de SWNT / [BMIM] [BF ₄].....	68
Figura 27 -	Polímeros naturais utilizados para produção de EAPs iônicos	70
Figura 28 -	Aplicação de polímeros naturais para fabricação de EAPs, como polímero único, em blendas ou de mais de um polímero no conjunto eletrodo/eletrólito.	72
Figura 29 -	Tecnologias aplicadas para fabricação dos EAPs em porcentagem.	73
Figura 30 -	Aplicação de materiais para a produção de eletrodos, como material condutor único ou em combinação com outros materiais	75
Figura 31 -	Materiais condutores utilizados para produção de Eletrodos de EAPs	78
Figura 32 -	Esquema dos experimentos indicando as variações utilizadas e os	

	ensaios executados	81
Figura 33 -	Circuito elétrico para teste de movimentação do dispositivo.....	90
Figura 34 –	A) Filme de Grafite sem solução de SDS; B) Filme de Grafite com solução de SDS	92
Figura 35 -	Filmes de Grafite com SDS. a) vista lateral do filme; b) vista frontal do filme; c) Flexibilidade.....	93
Figura 36 -	Filme de agarose com eletrodos de ouro. (vista superior)	94
Figura 37 -	Gel do eletrólito de Agarose com Lactato de Colina em Placas de vidro	96
Figura 38 –	Flexibilidade do filme / eletrólito de Agarose com Lactato de Colina	96
Figura 39 -	Dispositivo 4 com a folhas de ouro	97
Figura 40 -	Filme de Agarose contendo 1,0 g Grafite (Vista superior).....	98
Figura 41 –	Filmes com óxidos de grafeno obtidos com: A) o método de Hummer; B) Método de esfoliação eletroquímica	99
Figura 42 -	Dispositivo 7: Eletrodo de grafeno segundo o método de Hummer (MH) e eletrólito de Agarose/PSS/Na Cl	100
Figura 43 -	A) Polimerização da PANI; B) Polimerização de PANI sobre eletrólito de Agarose	101
Figura 44 -	Medição da condutividade da PANI	102
Figura 45 -	Filme de agarose associado ao eletrodo de agarose mais PANI A) Disposição do polímero B) Adição ao filme.....	103
Figura 46 -	Condução do eletrodo de PANI com filme de Agarose	104
Figura 47 -	Filme de agarose associado ao eletrodo de ouro	105
Figura 48 -	Filme de agarose associado a eletrodos de PANI	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Resumo das vantagens e desvantagens dos dois principais grupos EAP.....	55
Tabela 2 -	Tipos de Dispositivos testados.....	80
Tabela 3 -	Análise de resistência do Material produzido pelas metodologias de Hummer e Esfoliação eletroquímica	99
Tabela 4 -	Movimentação dos dispositivos elaborados	108

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)
D1	Dispositivos 1
D2	Dispositivos 2
D3	Dispositivo 3
D4	Dispositivo 4
D5	Dispositivo 5
D6	Dispositivo 6
D7	Dispositivo 7
D8	Dispositivo 8
DDP	Diferença de Potencial
DP	Dispositivo Padrão
EAP	Polímeros Eletroativos
EAPap	Papel Eletroativo
EDS	Espectômetro de raios-X por Dispersão de Energia
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
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-estirenossulfonato de sódio)

PSSA	Poli (estireno-ácido sulfônico)
PVDF	Polivinilideno Difluoreto
PVP	Polivinil Pirrolidona
semi-IPN	Redes Poliméricas Semi-Interpenetrantes
SPE	Polieletrólito Sólido
TEMED	Tetrametilenodiamina
Tf	Temperatura de Fusão
TGA	Análise Termogravimétrica
Tg	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
cm^{-1}	Centímetro elevado a menos um
$\omega_{\phi\text{max}}$	Ângulo de fase máximo do sistema
Z'	Impedância Real
Z''	Impedância Imaginária
R_{Ω}	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
μg	Micro Grama
mg	Mili Grama
mW	Mili Watts
°C	Grau Celsius
wt%	Porcentagem de Massa
Pa	Pascais
N/m^2	Newton por Metro Quadrado
E	Módulo de Elasticidade (Módulo de Young)
σ	Tensão aplicada
ε	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	Grama
s	Segundos
VCC	Tensão Elétrica em Corrente Contínua
μL	Microlitros
S	Coeficiente de Seebeck do Material
ΔT	Variação de Temperatura
M	Moles
mL	Mililitros
cm	Centímetro
mA	Mili Ampére
DQF	Departamento do Química Fundamental
KN	Quilo Newton
DC	Corrente Contínua
AC	Corrente Alternada
USB	Entrada Serial Universal
MP	Mega Pixel
μm	Micrômetro
mV	Mili Volts

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1	POLÍMEROS SINTÉTICOS	21
2.1.1	Poliacrilamida.....	21
2.1.2	Poli (4-estirenosulfonato de sódio) – PSS.....	23
2.1.3	Polianilina	24
2.2	POLÍMEROS NATURAIS	26
2.2.1	Celulose.....	26
2.2.2	Quitosana	29
2.2.3	Agarose	36
2.3	ALÓTROPOS DE CARBONO: CARVÃO, GRAFITE E GRAFENO	39
2.4	OURO COMO BIOMATERIAL CONDUTOR	41
2.5	LÍQUIDO IÔNICO.....	42
2.6	BIOMIMÉTICA	43
2.7	POLÍMEROS BIOMIMÉTICOS	45
2.8	MATERIAIS RESPONSÍVEIS (“INTELIGENTES”)	48
2.8.1	Polímeros responsáveis	50
2.9	ATUADORES	52
2.10	POLÍMEROS ELETROATIVOS (EAPS).....	53
2.10.1	Tipos de EAPs	54
2.10.2	EAPs iônicos à base polímeros naturais.....	68
3	OBJETIVOS	79
3.1	OBJETIVO GERAL.....	79
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	79
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	80
4.1	CONCEPÇÃO GERAL DO DESENVOLVIMENTO.....	80
4.2	DISPOSITIVO DE REFERÊNCIA (DR)	82
4.2.1	Preparação do Dispositivo de Referência baseado no polieletrólito PAAM, PSS e NaCl com eletrodo de folha de ouro	82
4.2.2	Montagem do Dispositivo de Referência.....	83
4.3	PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS COM POLIELETRÓLITO PAAM, PSS E NaCl E ADIÇÃO DE CARVÃO (DISPOSITIVO D1) OU GRAFITE (DISPOSITIVO D2).....	83
4.3.1	Preparação dos eletrodos (D1) com eletrólito de poliacrilamida (PAAM) e	

	Carvão.....	83
4.3.2	Preparação do eletrodo (D2) com eletrólito de poliacrilamida (PAAm) e Grafite	84
4.3.3	Montagem dos dispositivos com os eletrodos D2.....	84
4.4	PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO DE AGAROSE/PPS E DISPOSITIVO COM ELETRODO DE FOLHAS DE OURO (D3)	84
4.4.1	Montagem do dispositivo com eletrodos de folhas de ouro (D3).....	85
4.5	PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO DE AGAROSE/PPS COM LÍQUIDO IÔNICO E DISPOSITIVO COM ELETRODO DE FOLHAS DE OURO (D4)	85
4.5.1	Síntese do líquido iônico	85
4.5.2	Preparação do eletrólito (D4)	86
4.5.3	Montagem do Dispositivo (D4).....	86
4.6	PREPARAÇÃO DE ELETRODOS DE AGAROSE COM CARVÃO (DISPOSITIVO D5) OU GRAFITE (DISPOSITIVO D6) UTILIZANDO POLIELETRÓLITO DE AGAROSE, PSS, NaCl	86
4.6.1	Preparação do eletrólito e eletrodo (D5 e D6)	86
4.6.2	Montagem do Dispositivo (D6).....	87
4.7	PREPARAÇÃO DE ELETRODO COM POLIELETRÓLITO DE AGAROSE, PSS, NaCl E ÓXIDO DE GRAFENO (D7)	87
4.7.1	Preparação do Eletrodo de Agarose /óxido de Grafeno	87
4.7.2	Montagem do dispositivo D7.....	88
4.8	PREPARAÇÃO DE ELETRODO DE AGAROSE, PSS E NaCl COM POLIANILINA (PANI) E MONTAGEM DO DISPOSITIVO (D8)	88
4.8.1	Preparação do Eletrodo de Agarose /PANI.....	88
4.8.2	Montagem do dispositivo utilizando eletrodos de PANI.....	89
4.9	TESTE DE MOVIMENTAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	90
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
5.1	DISPOSITIVO DE REFERÊNCIA (DR)	91
5.2	DISPOSITIVO COM ELETRODOS COM POLIELETRÓLITO PAAm, PSS E NaCl E ADIÇÃO DE CARVÃO (DISPOSITIVO D1) OU GRAFITE (D2)	91
5.2.1	Dispositivos D1	91
5.2.2	Dispositivo D2	92
5.3	DISPOSITIVO COM ELETRÓLITO DE AGAROSE/PSS/NaCl E ELETRODOS DE FOLHAS DE OURO (D3).....	93
5.3.1	Dispositivo D3	94

5.4	DISPOSITIVO COM ELETRÓLITO DE AGAROSE/PSS E LACTATO DE COLINA (D4).....	95
5.4.1	Dispositivo D4	97
5.5	DISPOSITIVO COM ELETRODOS DE AGAROSE COM CARVÃO (D5) OU GRAFITE (D6), UTILIZANDO ELETRÓLITO DE AGAROSE, PSS, NaCl	97
5.5.1	Dispositivo D5	97
5.5.2	Dispositivo D6	97
5.6	DISPOSITIVO COM ELETRÓLITO DE AGAROSE/PSS /NaCl E ELETRODO COM GRAFENO (D7).....	98
5.6.1	Dispositivo D7	99
5.7	DISPOSITIVO COM ELETRÓLITO DE AGAROSE / PSS / NaCl E ELETRODO DE POLIANILINA (PANI) (D8).....	100
5.7.1	Dispositivo D8	103
5.8	ENSAIOS DE MOVIMENTAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	104
5.8.1	Movimentação do dispositivo padrão (DP)	104
5.8.2	Movimentação do dispositivo 2 (D2)	105
5.8.3	Movimentação do dispositivo 3 (D3)	105
5.8.4	Movimentação do dispositivo 4 (D4)	106
5.8.5	Movimentação do dispositivo 6 (D6)	106
5.8.6	Movimentação do dispositivo 7 (D7)	106
5.8.7	Movimentação do dispositivo 8 (D8)	106
5.8.8	Comparação entre os diversos dispositivos testados	107
6	CONCLUSÕES	109
7	PERSPECTIVAS	110
8	CONTRIBUIÇÕES	111
	REFERÊNCIAS	112
	ANEXO A	133

1 INTRODUÇÃO

Os Polímeros Inteligentes denominados de “*smart materials*” (materiais responsíveis) são aqueles que conseguem realizar uma atividade pré-estabelecida mediante a estímulos físicos e/ou químicos. Atualmente, tem sido estudada a sua utilização em substitutos temporários de pele com liberação controlada de fármacos; assim como a aplicação de polímeros responsíveis a temperatura para obtenção de monocamadas celulares, entre várias outras aplicações.

O biomimetismo é uma abordagem crescente em diversas áreas tecnológicas, pois, por meio da bioinspiração, promove-se a inovação de processos e produtos mais sustentáveis e que foram previamente testados pelo processo de seleção natural. Na grande área da engenharia biomédica, a aplicação dos conceitos biomiméticos é fator determinante para desenvolvimento de alguns campos, como é o caso da engenharia tecidual e interfaces tecidos/dispositivos.

Entre os EAPs disponíveis, os EAPs iônicos se destacam, pois, além de apresentar a capacidade eletromecânica, apresentam ainda grande deformação na presença de uma baixa tensão elétrica e baixa impedância. Eletricamente, se comportam como um circuito Capacitivo-Resistivo.

Tradicionalmente a confecção de EAP iônico 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. Apesar das vantagens, os materiais utilizados nestes dispositivos são considerados pouco biomiméticos.

Tashiro (2017) desenvolveu uma alternativa ao uso do Nafion®, que consiste em um dispositivo de rede de polímero semi-interpenetrante (SIPN), que utiliza poli(acrilamida) (PAAm) na forma de gel reticulado e poli(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS) como polímero iônico. A este conjunto, Tashiro associou eletrodos de ouro.

Especificamente, este estudo visa a elaboração de um dispositivo inspirado naquele desenvolvido por Tashiro (2017), com o diferencial de ser constituído por componentes mais biomiméticos. Para tanto, foram selecionados, preferencialmente, polímeros naturais e produtos do metabolismo primário (ácido láctico e cloreto de colina), tendo como objetivo duas abordagens distintas: eletrodos e eletrólito.

Este trabalho está dividido em duas partes. A primeira consta da elaboração de uma Revisão Bibliográfica, abordando o tema “Polímeros Inteligentes”, que será publicada na forma de um livro, um capítulo de livro ou um artigo de revisão bibliográfica. A segunda parte descreve o trabalho experimental, direcionado para o desenvolvimento de Dispositivos Biomédicos, tipo EAP iônico, voltado para o desenvolvimento de tecnologias relacionados à área de Engenharia de Tecidos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Polímeros são macromoléculas constituídas por repetições de unidades monoméricas, onde o grau de polimerização é determinado pelo número de unidades monoméricas que compõem a macromolécula (Fechine, 2013). As ligações químicas entre os monômeros são covalentes, porém entre cadeias poliméricas outras interações podem ocorrer, tais como ligações de hidrogênio, interações de *van der Waals* e reticulação, por meio de ligações covalentes (Pires *et al.*, 2015).

2.1 POLÍMEROS SINTÉTICOS

Os polímeros sintéticos são materiais orgânicos complexos, de alto peso molecular, produzidos industrialmente por síntese química (Santos, 1988). Entre os polímeros sintéticos, os termoplásticos, como o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o policloreto de vinila (PVC) e o poli(tereftalato de etileno) (PET), destacam-se devido à sua versatilidade e diversas vantagens, como maleabilidade, baixa densidade, isolamento térmico e elétrico e resistência ao impacto, tornando-os amplamente utilizados em praticamente todos os setores da indústria moderna, como confecção de roupas, eletrodomésticos, veículos, próteses, seringas, embalagens, brinquedos e construção civil (Piatti; Rodrigues, 2005; Spinacé; De Paoli, 2005).

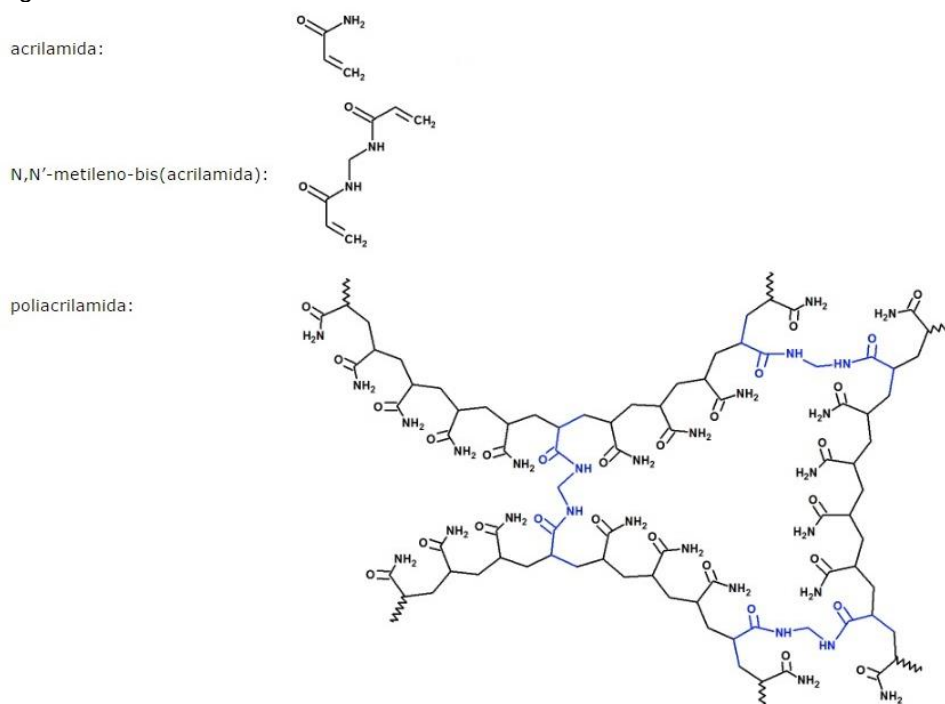
Entre os polímeros sintéticos, a poliacrilamida, o poli(4-estirenosulfonato de sódio) e a polianilina estão entre os polímeros passíveis de utilização em dispositivos eletroativos e serão descritos brevemente a seguir.

2.1.1 Poliacrilamida

A poliacrilamida (Figura 1) é um polímero resultante da adição de meros de acrilamida e N,N'-metileno bis(acrilamida). Durante a polimerização por adição, a acrilamida forma a porção linear do polímero, enquanto o N,N'-metileno bis(acrilamida) promove as ligações cruzadas, com a taxa de reticulação proporcional ao aumento da concentração deste último reagente (Tashiro, 2017). A poliacrilamida é hidrofílica e

considerada um hidrogel, devido à sua capacidade de absorver grandes quantidades de água (Gulrez; Phillips; Al-Assaf, 2011).

Figura 1 – Monômeros e estrutura da Poliacrilamida



Fonte: Biomodel (2020)

Além do monômero acrilamida e do agente de reticulação bis-acrilamida, a reação de polimerização por adição requer um solvente e um agente oxidante, como o persulfato de amônio. O uso de catalisadores, como o TEMED, também pode ser empregado para promover a polimerização (Chrambach e Rodbard, 1971).

A poliacrilamida tem sido aplicada como componente de atuadores iônicos transparentes e pode produzir elastômeros condutores quando associada a sais (Keplinger *et al.*, 2013). Os dispositivos baseados nesse polímero consistem em duas camadas de poliacrilamida iônica separadas por um elastômero conhecido comercialmente como VHB4910® (3M). No entanto, atuadores dielétricos e poliacrilamida operam em tensões de cerca de 6 kV, o que dificulta sua utilização em dispositivos, sobretudo em aplicações biomédicas (Tashiro, 2017).

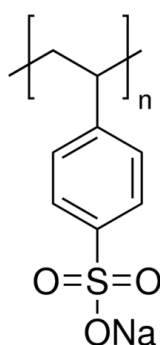
Entretanto, o principal componente para a síntese de hidrogéis de poliacrilamida, a acrilamida, é conhecido por apresentar efeitos cancerígenos, mutagênicos e letais em células de mamíferos (IARC, 1999). De fato, a acrilamida é considerada

cancerígena para animais e possivelmente para humanos (Johnson *et al.*, 1986; IARC, 1994). Estudos que avaliaram a toxicidade e as alterações metabólicas em humanos confirmaram a neurotoxicidade resultante da exposição ocupacional à acrilamida (Bachmann; Myers; Bezuidenhout, 1992). Ademais, a acrilamida também reduz a fertilidade e causa efeitos adversos na morfologia e na quantidade de espermatozoides de animais (FAO/Organização Mundial da Saúde, 2005). Devido a esses efeitos negativos, o desenvolvimento de dispositivos biomédicos baseados em poliacrilamida não é desejável.

2.1.2 Poli(4-estirenosulfonato de sódio) – PSS

Um polieletrólito é um tipo de polímero que contém unidades constituintes com grupos iônicos, ionizáveis ou ambos. Tais grupos podem consistir em ácidos, bases ou sais, que se dissolvem em solução, criando um polímero carregado (Girard *et al.*, 2013). O poli(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS), cuja estrutura química está representada na Figura 2, é um polieletrólito utilizado na troca de cátions e amplamente empregado no desenvolvimento de membranas de troca iônica. Ele é especialmente indicado para pessoas com hipercalemia (níveis elevados de potássio sérico no sangue) e geralmente é fornecido na forma de sódio (Rahman; Marathi, 2020). No entanto, não está claro se sua combinação com sorbitol é benéfica, além de haver preocupações a respeito de possíveis efeitos colaterais (Sterns *et al.*, 2010). Os sulfonatos de poliestireno são administrados por via oral durante as refeições ou por via retal pela técnica de enema de retenção (Rahman; Marathi, 2020).

Figura 2 – Estrutura do poli(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS)



Fonte: Sigma-Aldrich (2021)

Girard *et al.* (2013), explorou as propriedades eletrolíticas do polieletrólito poli(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS), com o propósito de controlar a liberação de prata nanoestruturada em dispositivos cutâneos. Adicionalmente, o PSS tem sido utilizado em dispositivos eletrônicos eletro-poliméricos, como sensores de pH (Kreft, *et al.*, 2007), geradores termoelétricos (Yoo *et al.*, 2015) e em conjunto com o polímero condutor de eletricidade poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) (Saghaei; Fallahzadeh; Yousefi, 2015).

2.1.3 Polianilina

Durante a década de 70, as pesquisas lideradas por Shirakawa, do Instituto Tecnológico de Tóquio, assim como por Alan MacDiarmid e Alan Heeger, ambos da Universidade da Pensilvânia, resultaram na descoberta de uma nova classe de polímeros conhecidos como polímeros condutores ou metais sintéticos (Shirakawa; Heeger; MacDiarmid, 2003). Esses polímeros pertencem à classe dos polímeros conjugados, nos quais as cadeias apresentam uma sequência alternada de ligações simples e duplas. Após serem submetidos a processos de dopagem (redução/oxidação), esses polímeros passam a exibir condutividade elétrica semelhante aos metais (Padilla, 2011).

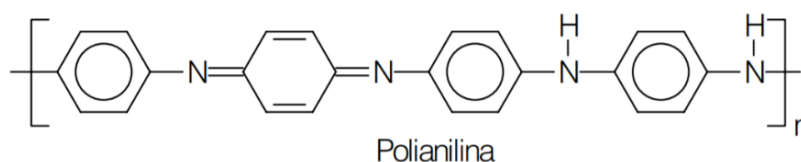
A descoberta dos polímeros condutores representou um grande avanço na tecnologia dos polímeros devido à diversidade de aplicações que suas propriedades proporcionam, incluindo a confecção de sensores, baterias, proteção contra corrosão e membranas de troca iônica (Heeger, 2002; Zoppi, 1993).

Dentre os polímeros condutores, destaca-se a polianilina (PANI) (Figura 3), cuja estrutura é formada pela repetição de subunidades de anilina reduzidas e/ou oxidadas, alternando-se na cadeia polimérica. A PANI é composta por anéis benzoides ou quinoides (dependendo do grau de oxidação) conectados por átomos de nitrogênio, que apresentam graus de oxidação diferentes quando ligados ao carbono, permitindo a formação de compostos com comportamentos ópticos e eletrônicos bastante diversificados, como destacado por Padilla (2011). Além disso, a PANI apresenta vantagens, como: dopagem relativamente simples; um amplo espectro de condutividade elétrica; e custo de produção reduzido, quando comparado a outros

polímeros (Sanches, 2013; Zhang, 2006; Jozefowicz, 1991).

Existem duas principais rotas para a obtenção da polianilina: síntese química e síntese eletroquímica (Molapo *et al.*, 2012). A síntese química é mais adequada para estudos e aplicações do polímero *per se*, cujo produto é um polímero altamente puro e de alto peso molecular, que pode ser obtido diretamente no estado dopado. Já a síntese eletroquímica permite aplicações *in situ* do polímero, facilitando análises espectroscópicas e não requer o uso de catalisadores ou agentes oxidantes para a síntese (Almeida; Fornari; Lenz, 2003).

Figura 3 – Estrutura química da Polianilina (PANI)



Fonte: Faez *et al.* (2000)

As unidades benzoide e quinoide da polianilina podem ser descritas por meio da notação 1-y, que representa diferentes graus de oxidação e redução da cadeia polimérica. Especificamente, valores de 1, 0,5 e 0 são associados, respectivamente, às formas de leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina, apesar das diversas conformações que a polianilina pode assumir. É importante ressaltar que essas conformações são conversíveis entre si (MacDiarmid *et al.*, 1989; Bavane, 2014). A forma esmeraldina, com 50% de oxidação, é a mais estável, sendo essa a única forma redox capaz de conduzir eletricidade quando dopada. A forma base esmeraldina, por sua vez, é isolante, mas pode ser convertida em sua forma salina condutora por meio de reação com ácidos fortes, como o HCl (Padilla, 2011).

Devido à elevada versatilidade da polianilina, observa-se um crescente aumento em suas aplicações, tanto em sua forma pura quanto combinada com outros materiais (Almeida; Fornari; Lenz, 2003). Destaca-se, entre suas aplicações, a produção de dispositivos para absorção de radiação eletromagnética, nos quais estudos têm demonstrado atenuação da radiação em frequências entre 8 e 12 GHz (Goulart, 2019; Folgueras, 2009). Ademais, destaca-se a capacidade da polianilina de minimizar ou até mesmo evitar a corrosão em estruturas metálicas, com possibilidade de reduzir

prejuízos em diversas áreas do setor industrial (Davis, 2000).

2.2 POLÍMEROS NATURAIS

Estes polímeros são caracterizados por serem encontrados na natureza e são resultados das atividades biológicas dos seres vivos, apresentando, em geral, estruturas mais complexas do que os polímeros sintéticos. Esses polímeros desempenham um papel crucial na sustentabilidade, particularmente na produção e conservação de alimentos, tecidos e energia, bem como na manufatura de produtos como papel, têxteis e MDF. Exemplos desses polímeros incluem celulose, colágeno, seda, amido, ágar e gomas (Lucas *et al.*, 2001; Belgacem; Gandini, 2008). Embora os polímeros naturais apresentem vantagens econômicas e ambientais significativas, ainda existem limitações em relação ao seu processamento, especialmente no que diz respeito ao aprimoramento de suas propriedades térmicas e mecânicas (Azevedo *et al.*, 2016).

Entre os polímeros naturais eletroativos comumente utilizados, destacam-se a quitosana e a celulose (Popa; Filimon; Lupa, 2019). No entanto, apesar de sua estrutura semelhante à celulose e quitosana, além de suas características peculiares, a agarose ainda não foi explorada sistematicamente como um polímero eletroativo. A seguir, uma breve descrição desses polímeros naturais empregados em dispositivos eletroativos será apresentada.

2.2.1 Celulose

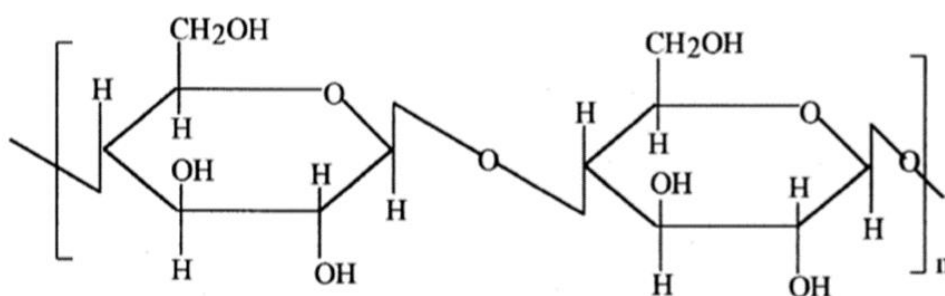
As fibras naturais de celulose, especialmente as de origem vegetal, como sisal, coco, bagaço da cana-de-açúcar, casca de arroz e madeira, são utilizados na indústria como reforço em matrizes poliméricas termoplásticas e termorrígidas, bem como em outras aplicações, como materiais absorventes de metais pesados para tratamento de resíduos industriais (Marinelli *et al.*, 2008).

A celulose é o componente mais abundante dessas fibras vegetais e é um polissacarídeo composto de glicose, unidas entre si por ligações $\beta(1-4)$ (Figura 4). Este polímero é o mais abundante na natureza e é sintetizado por plantas (Wüstenberg, 2015), Chromistas (Maneveltdt; Keats, 2003) e bactérias (Iguchi;

Yamanaka; Budhiono, 2000).

A celulose é um polímero predominantemente linear encontrado em plantas, composto por resíduos de D-glucopiranosil. Se considerarmos a celobiose (4-O- β -glucopiranosil-D-glicose) como monômero da celulose, a estrutura da celulose pode ser considerada poliacetal isotático. No entanto, a celobiose é composta por duas moléculas de glicose, e por esse motivo, a celulose também pode ser considerada um poliacetal sindiotático de glicose (Wüstenberg, 2015). Essas estruturas poliméricas lineares e configurações isotáticas e sindiotáticas favorecem o processo de cristalização, o que impacta na performance dos materiais (Rudin; Choi, 2015).

Figura 4 – Estrutura química da Celulose



Fonte: Kumar (2000)

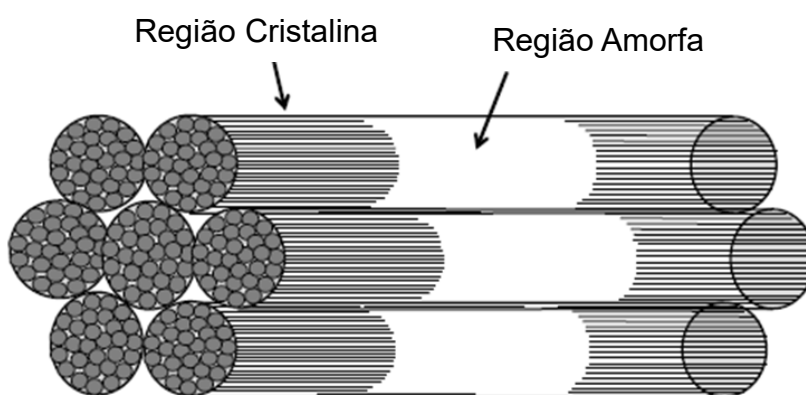
A celulose de origem vegetal apresenta uma alta tendência à cristalização em relação a outros polímeros naturais, exibindo pelo menos uma fração cristalina. As fibrilas elementares são os cristalitos de celulose. A distribuição das regiões cristalinas nos materiais não é uniforme, sendo intercaladas com regiões amorfas. É importante ressaltar que os cristais de celulose podem apresentar polimorfismo, o que significa que a celulose pode ter várias estruturas cristalinas dependendo de sua origem, condições de isolamento ou conversão (Wüstenberg, 2015).

Em média, a celulose nativa apresenta uma proporção de seções cristalinas entre 45 e 60%, intercaladas por regiões amorfas (Figura 5). Essas regiões amorfas são suscetíveis à hidrólise por ácidos ou álcalis, resultando na obtenção da celulose microcristalina. Esta última é caracterizada como uma celulose parcialmente despolimerizada e insolúvel em água, em comparação com sua matéria-prima. A celulose microcristalina apresenta uma fração cristalina de aproximadamente 70% e

uma fração amorfa de cerca de 30% (Wüstenberg, 2015).

A celulose bacteriana é um produto produzido por microrganismos que são responsáveis pela produção de vinagre. Louis Pasteur a descreveu como "uma substância gelatinosa, úmida, inchada e escorregadia", sendo essa substância composta principalmente por celulose pura, sem lignina ou outras impurezas indesejáveis (Iguchi; Yamanaka; Budhiono, 2000).

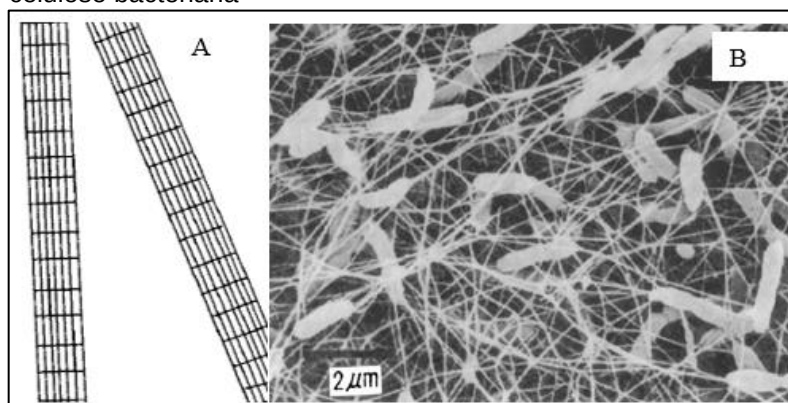
Figura 5 – Representação esquemática de fibra de celulose com regiões cristalinas e amorfas



Fonte: Adaptado de Wüstenberg (2015).

Em termos de estrutura, estudos de difração de raios X em filmes secos, indicam que a celulose bacteriana pertence, sob o ponto de vista da cristalografia, ao grupo da Celulose I, que é semelhante à celulose de origem vegetal. Nesse grupo, duas unidades de celobiose são dispostas paralelamente em uma célula unitária, e as moléculas de celulose tendem a ter orientação específica planar (Figura 6A). Estudos subsequentes realizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), revelaram que o gel celulósico embebido em água compreende uma rede aleatória de microfibrilas com menos de 100 Å de diâmetro (Figura 6B) (Iguchi; Yamanaka; Budhiono, 2000).

Figura 6 – Estrutura proposta e visualização de microfibrilas de celulose bacteriana em microscopia eletrônica A) Modelo esquemático de microfibrilas de celulose bacteriana; B) Micrografia eletrônica de varredura da superfície liofilizada de gel de celulose bacteriana



Fonte: Iguchi; Yamanaka; Budhiono (2000).

No que diz respeito à biocompatibilidade da celulose bacteriana, estudos foram conduzidos para avaliar suas aplicações médicas. Coelho *et al.* (2002), produziram celulose bacteriana a partir de bactérias isoladas da cana-de-açúcar, demonstrando sua eficácia como material cicatrizante. Monteiro *et al.* (2007), investigaram o potencial da celulose bacteriana como um substituto temporário de pele. Além disso, outras pesquisas foram realizadas, obtendo sucesso nos resultados, com o objetivo de avaliar seu comportamento em modelo inflamatório *in vivo* (Mayer *et al.*, 2011) e como constituinte de próteses (Albuquerque *et al.*, 2011).

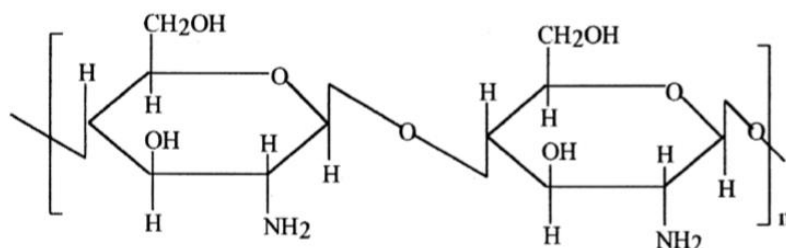
De acordo com Popa, Filimon e Lupa (2019), a celulose e seus derivados são amplamente utilizados no processo de obtenção de atuadores eletroativos, graças à sua fácil disponibilidade, alta resistência mecânica, fortes interações com água, biocompatibilidade e possibilidade de modificações químicas. No entanto, a celulose apresenta fortes ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, o que dificulta sua dissolução em água, tornando necessário a inclusão de líquidos iônicos em muitos estudos para a dissolução da celulose.

2.2.2 Quitosana

A quitosana e a quitina são copolímeros compostos por unidades de N-acetil-D-glicosamina e D-glicosamina. A principal distinção entre esses polímeros é que a

quitina possui uma predominância de unidades de N-acetil-D-glicosamina, enquanto a quitosana apresenta maior ocorrência de unidades de D-glicosamina (Figura 7) (Silva; Santos; Ferreira, 2006).

Figura 7 – Estrutura química da Quitosana

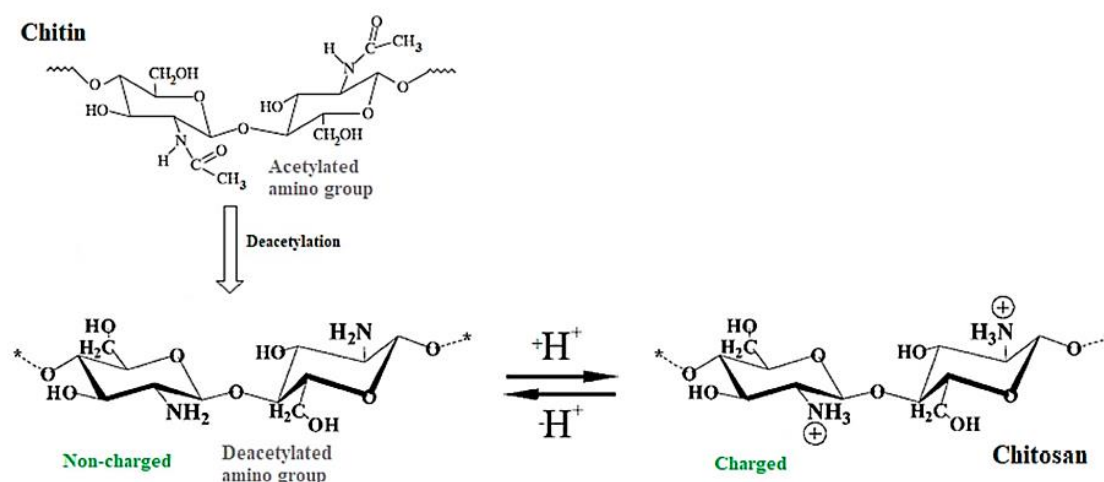


Fonte: Kumar (2000).

Em relação à sua disponibilidade, a quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, logo após a celulose, e é o mais abundante polissacarídeo de origem animal do mundo (Kumar, 2000). Este polímero é encontrado em grande quantidade no exoesqueleto de crustáceos e insetos, além de ocorrer também nas paredes celulares de ascomicetos e basidiomicetos, bem como em nematóides (Silva; Santos; Ferreira, 2006).

A quitosana ocorre naturalmente em fungos da Classe *Zygomycetes* (Vaingankar *et al.*, 2014), mas é comumente obtida comercialmente por meio da desacetilação da quitina, usando álcalis (Figura 8). O grau médio de desacetilação pode produzir diferentes tipos de quitosanas, com propriedades físico-químicas distintas, como solubilidade, pKa e viscosidade. No entanto, é difícil obter quitosana com alto grau de desacetilação, pois esse processo pode levar à degradação do polímero (Silva; Santos; Ferreira, 2006).

Figura 8 – Estrutura da quitina e quitosana e esquema de obtenção da quitosana a partir de quitina

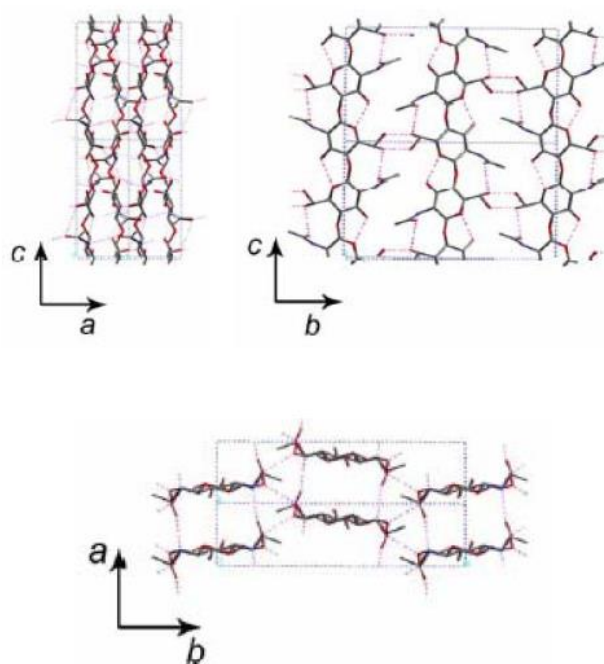


Fonte: Victor *et al.* (2020).

O grau médio de desacetilação da quitosana exerce influência sobre diversas características biológicas, tais como sua biodegradabilidade, atividade imunológica e aplicações apropriadas. Dessa forma, a escolha da matéria-prima e dos métodos de preparo utilizados têm impacto direto sobre o grau médio de desacetilação da quitosana, que geralmente varia entre 56 e 99%, com uma média de 80%. Vale ressaltar que a literatura científica frequentemente se refere ao termo "quitosana" para designar materiais com grau médio de desacetilação acima de 70%. Por conseguinte, é possível diferenciar a quitina da quitosana a partir do grau médio de desacetilação, que indica a porcentagem de grupos amino livres presentes no polissacarídeo (Victor *et al.*, 2020).

De acordo com Azevedo *et al.* (2007), a quitosana em estado sólido apresenta-se como um polímero semicristalino, tal como a celulose. Esses autores descrevem a existência de diversos polimorfismos da quitosana. Além disso, afirmam que, após a completa desacetilação, cristais de baixo peso molecular da quitosana apresentam estrutura ortorrômbica com duas cadeias antiparalelas (Figura 9).

Figura 9 – Célula unitária da quitosana evidenciando as três projeções



Fonte: Azevedo *et al.* (2007).

Um dos principais atributos da quitosana reside em sua biocompatibilidade. Conforme Domard e Domard (2002), a quitosana faz parte do grupo de polissacarídeos glicosaminoglicanos (GAGs), aos quais também pertencem o sulfato de condroitina, o ácido hialurônico e a heparina. Esses autores destacam que tais polissacarídeos exibem ampla bioatividade, modulando a atividade celular de forma significativa. Ademais, os autores descrevem três importantes atividades biológicas relacionadas à quitosana: a) biodegradação; b) biocompatibilidade; e c) bioatividade (Domard; Domard, 2002).

A biodegradabilidade da molécula de quitosana após a sua implantação no organismo está relacionada à sua susceptibilidade à lisozima, uma enzima capaz de despolimerizar quitina e quitosana, conforme observado por Silva, Santos e Ferreira (2006). Contudo, Domard e Domard (2002) alertam que o grau médio de desacetilação interfere na eficácia dessa reação.

Em relação à biocompatibilidade oral, relatos apontam que a quitosana é segura, uma vez que apresenta uma dose letal mediana (DL50) de 16 g/dia/kg de massa corpórea, valor menor quando comparado à glicose, que é de 12 g/dia/kg de massa

corpórea (Domard; Domard, 2002). Neste sentido, diversos autores, incluindo Kumar (2000), Silva, Santos e Ferreira (2006), Domard e Domard (2002) e Victor *et al.* (2020), relatam aspectos de biocompatibilidade, como citocompatibilidade, adesão celular e proliferação celular, em filmes de quitosana, que são características intrínsecas deste biomaterial.

A hemocompatibilidade e a hemostasia são apontadas como características da quitosana. A capacidade de agregação de plaquetas e eritrócitos da quitosana está relacionada ao efeito coagulante, sendo que este biomaterial apresentou um tempo de coagulação sanguínea de 3,7 minutos, na concentração de 0,1 mg/mL, enquanto o tempo de coagulação do controle, sob as mesmas condições, foi de 12 minutos (Silva; Santos; Ferreira, 2006).

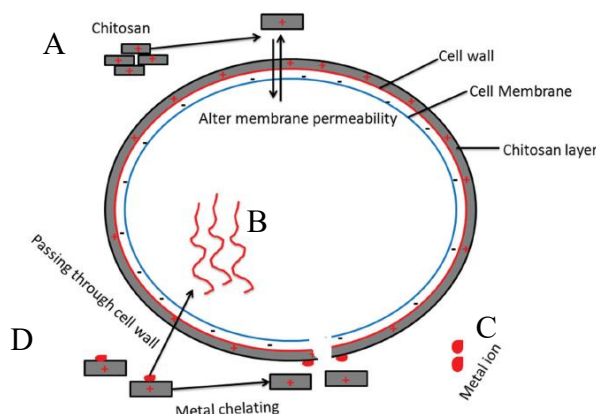
Embora aparentemente paradoxal, Malette *et al.* (1983) reportaram que enxertos vasculares tratados com quitosana apresentaram boa hemocompatibilidade, mesmo que tenham apresentado elevada hemostasia. No experimento conduzido, a coagulação sanguínea foi imediata nos interstícios dos enxertos vasculares de Dracon (dispositivo baseado em tecido tramado a partir de fios de PET). Esta coagulação inicial permitiu a ausência de eventos de ressangramento no local da instalação da prótese. Segundo os autores, as características microscópicas após um, dois, três e quatro meses foram idênticas, sem quitosana residual evidente, e o material do enxerto foi envolto por músculo liso. As células musculares penetraram no enxerto e conectaram a camada externa à camada subendotelial interna, demonstrando endotelização completa em todas as seções analisadas.

Diversos estudos relatam a bioatividade da quitosana, incluindo: atividade antimicrobiana; ação cicatrizante e imunomoduladora; efeito hipocolesterolêmico e hipolipidêmico; e ação sobre osteoartrite (Silva, Santos e Ferreira, 2006). No entanto, a atividade antimicrobiana da quitosana é influenciada por diversos fatores, tais como pH, temperatura, peso molecular, capacidade de quelar metais, grau de desacetilação, fonte de quitosana e o tipo de micro-organismo envolvido (Riaz Rajoka *et al.*, 2020).

Os mecanismos exatos de ação da atividade antimicrobiana da quitosana ainda não são totalmente compreendidos, pois diversos fatores como grau de polimerização, grau médio de desacetilação e peso molecular influenciam na efetividade do composto. A Figura 10 apresenta um resumo dos possíveis mecanismos responsáveis pelas propriedades antibacterianas da quitosana (Riaz Rajoka *et al.*, 2020).

Uma das hipóteses para a atividade antimicrobiana da quitosana (Figura 10A) é que ocorre interação entre as cargas positivas da quitosana e os resíduos negativos da parede bacteriana, levando à permeabilização da membrana e vazamento do conteúdo intracelular. Outra hipótese (Figura 10B) sugere que a quitosana pode afetar a expressão do DNA ao se ligar a ácidos nucleicos específicos, inibindo a expressão de mRNA e proteínas. Além disso, uma terceira hipótese (Figura 10C) afirma que a quitosana e seus derivados podem inibir o crescimento de micro-organismos por meio da quelatação de metais e nutrientes essenciais. Por fim, uma quarta hipótese (Figura 10D) sugere que a quitosana e seus derivados podem formar um polímero na superfície da bactéria, inibindo a entrada de nutrientes e atuando como uma barreira ao oxigênio, o que inibe o crescimento de microrganismos (Riaz Rajoka *et al.*, 2020).

Figura 10 – Mecanismos da ação antimicrobiana da quitosana.
A) permeabilização de membranas; B) Interação com ácidos nucleicos; C) Ação quelante sobre íons metálicos essenciais; D) Impedimento estérico da passagem de nutrientes

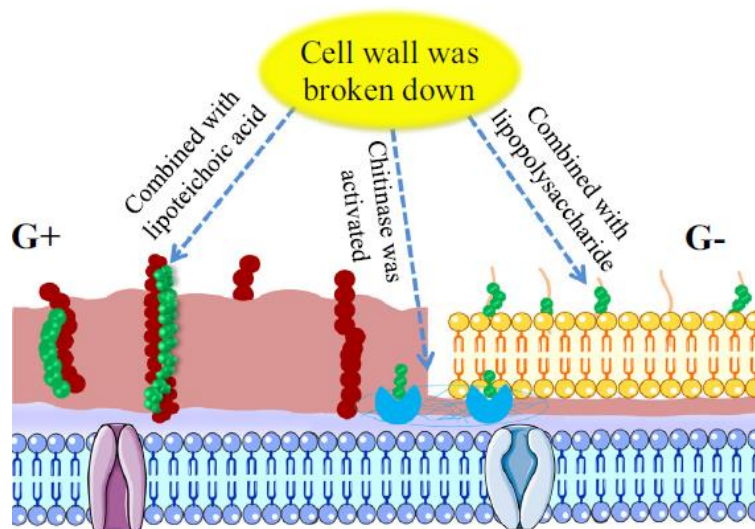


Fonte: Riaz Rajoka *et al.* (2020).

Wang, Xue e Mao (2020) descrevem mecanismos específicos de atividade antimicrobiana da quitosana contra diferentes grupos de microrganismos, incluindo bactérias Gram-positivas, Gram-negativas e fungos (Figura 11). No caso de bactérias Gram-positivas, a quitosana interage com o ácido lipoteicoico, que é um componente estrutural importante da parede celular dessas bactérias. Já para bactérias Gram-negativas, a quitosana interage com lipopolissacarídeos presentes na parede celular. Além disso, a presença de quitosana pode estimular a produção de quitinases, o que prejudica o desenvolvimento de fungos.

A quitosana, juntamente com outros glicosaminoglicanos (GAGs), é capaz de apresentar bioatividade e, por isso, é empregada na elaboração de dispositivos, como substitutos de pele, por exemplo. Neste caso a bioatividade que fomenta o processo de cicatrização está relacionada com o potencial imunomodulador do material (Yannas *et al.*, 1982).

Figura 11 – Mecanismos específicos da quitosana sobre grupos microbianos específicos



Fonte: Wang; Xue; Mao, (2020).

De acordo com Moeini *et al.* (2020), a quitosana é um dos biopolímeros mais estudados para aplicações na cicatrização de feridas devido à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, caráter atóxico e atividade antimicrobiana. Esses autores também mencionam que a quitosana e seus derivados têm recebido muita atenção por causa da cicatrização acelerada de feridas e de sua fácil processabilidade em diferentes formas, como filmes, membranas, hidrogéis, *sprays*, espumas e filmes dermoepidérmicos (filmes de dupla camada), podendo ainda agregar a este biomaterial metabólitos secundários naturais com caráter antimicrobiano e anti-inflamatório.

De acordo com Fong e Hoemann (2017), apesar de mais de 30 anos de estudos sobre as propriedades imunomoduladoras da quitosana, somente recentemente as vias de resposta intracelular da substância começaram a ser esclarecidas. As vias de sinalização intracelular mais bem descritas até o momento envolvem cGAS-STING e

NLRP3, sendo ativadas por quitosanas com 80 a 98% de grau de desacetilação e com peso molecular entre 3 e 400 kDa, após a exposição de macrófagos. A via cGAS-STING desencadeia uma resposta do tipo IFN 1 e expressão específica de CXCL10/IP-10 quimiocina. Além disso, as respostas de IFN tipo 1, sinalizando através da ativação de STAT1/STAT2, induzem a liberação do fator anti-inflamatório IL-1ra, que é bem conhecido e relevante terapeuticamente.

Em contraste, a ativação do NLRP3 leva diretamente à ativação do inflamassoma e à liberação dos fatores pró-inflamatórios IL-1 β e PGE2, pela quitosana. Essas respostas de citocinas foram relatadas em modelos de macrófagos de camundongos e humanos primários e derivados de linha celular, bem como *in vivo*, sugerindo que essas respostas à quitosana são reproduzíveis e conservadas em diferentes espécies. Entretanto, a liberação de sinais pró ou anti-inflamatórios por macrófagos depende das características intrínsecas da quitosana bem como a dose aplicada. Assim os autores citam que em doses baixas, quitosanas contendo o tamanho mínimo de 3000 Da de resíduos GlcN (~18 GlcNs com consecutivos em tandem) induziram uma resposta potente de IFN tipo 1 em macrófagos, sem ativar o inflamassoma. Em doses mais altas, as mesmas quitosanas ativaram o inflamassoma, sem induzir uma resposta IFN tipo 1 (Fong; Hoemenn, 2017).

Outras atividades biológicas foram descritas para as quitosanas, como a ação sobre osteoartrite e efeito hipocolesterolêmico e hipolipidêmico (Silva; Santos; Ferreira, 2006), além da ação antitumoral (Wang; Xue; Mao, 2020), que continuam sendo objeto de pesquisa pelos cientistas.

Além da biocompatibilidade, a quitosana tem sido usada em muitos dispositivos atuadores para obter desempenho de atuação aprimorado. Existem muitos hidrogéis eletroativos baseados em quitosana, sendo possível combinar este polissacarídeo com uma variedade de materiais condutores: metais, carbono, grafite, grafeno, nanotubos de carbono e polímeros condutores (Popa, Filimon; Lupa, 2019).

2.2.3 Agarose

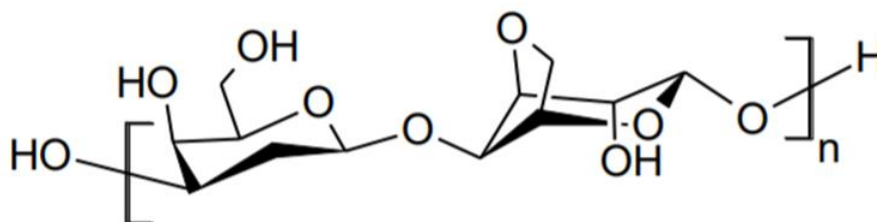
O ágar é um polissacarídeo obtido a partir das paredes celulares de certas algas

vermelhas pertencentes à classe *Rhodophyceae*, que são encontradas em várias regiões do mundo, incluindo Japão, Coreia, Espanha, Portugal, alguns países africanos, México, Chile e Índia. O ágar comercializado em todo o mundo é principalmente obtido dos gêneros *Gelidium* e *Gracilaria*. Antes da Segunda Guerra Mundial, espécies de *Gelidium*, como *G. amansii*, *G. latulum* e *G. pacificum*, eram as principais fontes de ágar utilizadas no Japão (Fu *et al.*, 2010).

Durante a Segunda Guerra Mundial a disponibilidade dessas matérias-primas tornou-se limitada, o que resultou na introdução de espécies de *Gracilaria* que requerem tratamento alcalino para aprimorar a consistência do gel produzido. Embora o ágar produzido por *Gelidium spp.* seja de alta qualidade, a presença abundante dessas algas na natureza é limitada e seu cultivo apresenta desafios significativos. Em contraste, *Gracilaria spp.* é um gênero amplamente encontrado na natureza em diversos países, além de ser facilmente cultivado e possuir um custo relativamente baixo para a produção de ágar. A produção anual de ágar a partir de peso seco de *Gracilaria* é de aproximadamente 35.000-40.000 toneladas, enquanto a produção de *Gelidium spp.* é inferior a 20.000 toneladas por ano. A produção anual total de ágar a partir desses materiais de origem é de cerca de 7.500 toneladas (Fu *et al.*, 2010).

O ágar é constituído por dois polissacarídeos, a agarose e a agarpectina. A agarose é composta por resíduos de β -D-galactose e 3,6-Anidro- α -L-galactose em ligações alternadas, representando a fração não sulfatada do ágar, com a fórmula química $[C_{12}H_{14}O_5 (OH)_4]_n$ (Figura 12). Já a agarpectina é um polissacarídeo que contém resíduos de ácido sulfúrico e urônico (Araki, 1956).

Figura 12 - Estrutura química da Agarose



Fonte: Hora (2016).

A agarose é um composto versátil com ampla aplicação em diversas áreas da indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia, onde é frequentemente utilizada como hidrogéis (Hora, 2016). Na pesquisa biológica, é rotineiramente empregada como

insumo para géis de eletroforese. Além disso, a incorporação de fármacos em filmes de agarose, sozinha ou em combinação com outros polímeros, tem sido estudada como um sistema eficiente de entrega de medicamentos, com capacidade de aumentar o efeito biológico esperado. Exemplos incluem o trabalho de Onofre (2014), que incorporou nanopartículas de prata em filmes de agarose para o desenvolvimento de um substituto temporário de pele; e o estudo de Quilles Junior (2014), que utilizou filmes à base de agarose para imobilizar lipases e analisar sua atividade.

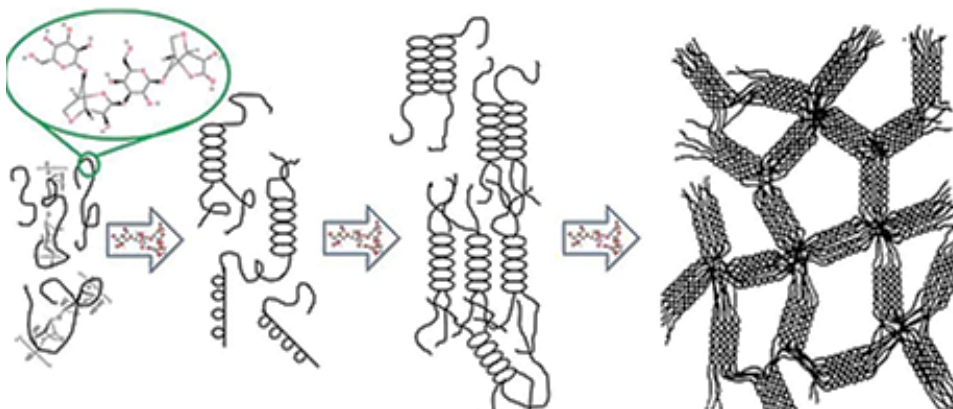
Devido à sua excelente biocompatibilidade, comportamento termo-sensível de gelificação e capacidade de fornecer suporte físico-químico, a agarose tem sido cada vez mais utilizada na engenharia de tecidos e medicina regenerativa, oferecendo diversas possibilidades de aplicação nessa área (Zarrintaj *et al.*, 2018). Na engenharia de tecidos, a agarose tem sido empregada no desenvolvimento de sistemas neurais, regeneração óssea, reparo cardíaco, cicatrização de feridas e adesão a tecidos como pele, cérebro e córnea (Salati *et al.*, 2020).

A agarose é amplamente utilizada na Engenharia Biomédica, sendo frequentemente combinada com outros materiais para a formação de matrizes celulares (Haessler; Kalinin; Swartz, 2009). A incorporação da agarose ao colágeno, por exemplo, é capaz de proporcionar uma matriz extracelular em 3D com melhor elasticidade e organização estrutural (Ulrich *et al.*, 2010). A agarose também pode ser incorporada à quitosana para formação de hidrogéis termorresponsivos, que apresentam propriedades curativas e anti-inflamatórias, capazes de suportar a regeneração do tecido epitelial (Miguel *et al.*, 2014).

Em solução aquosa, a agarose é capaz de formar géis termossensíveis, com pontos de gelificação e fusão bem definidos, ocorrendo a gelificação em torno de 35 °C e a fusão acima de 90 °C (Queiroz, 2016). A agarose é capaz de formar géis físicos, assim como outros polissacarídeos de cadeia linear, por meio de interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, além da formação de estruturas helicoidais (Figura 13). Tais hidrogéis auto-gelificantes, como a agarose, não requerem agentes de reticulação, proporcionando sua aplicação em diversas áreas (Zarrintaj *et al.*, 2017).

Figura 13 – Mecanismo de Gelificação da Agarose: cadeias de agarose devido às ligações de hidrogênio e interação eletrostática tendem a formar

estrutura helicoidal e gel

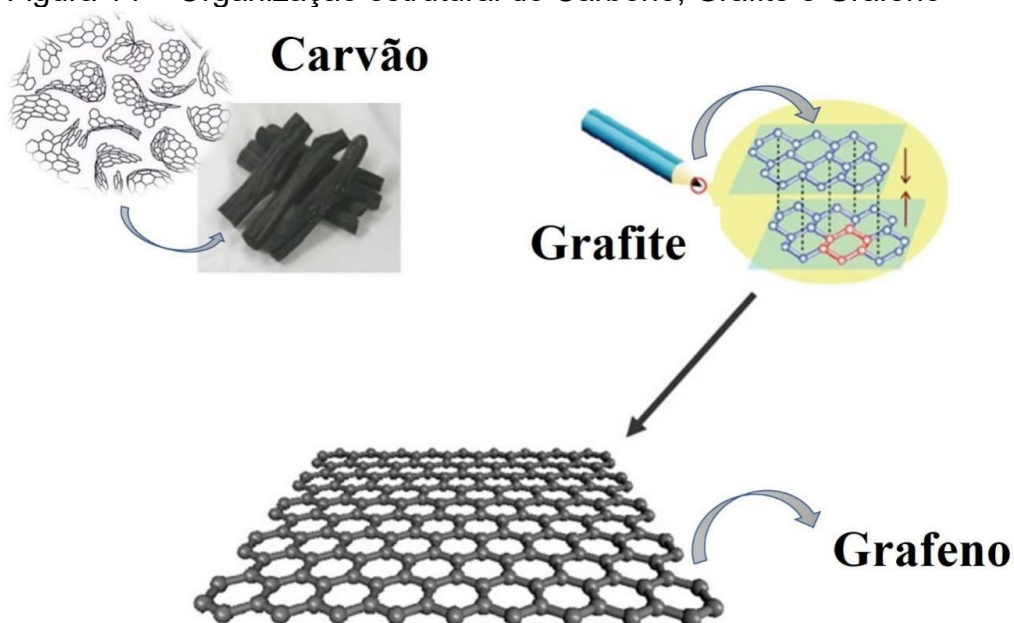


Fonte: Zarrintaj *et al.* (2017).

2.3 ALÓTROPOS DE CARBONO: CARVÃO, GRAFITE E GRAFENO

O grafeno, grafite e carvão são compostos que têm como base o elemento carbono. A disposição da cadeia carbônica confere a cada um desses compostos qualidades e funções únicas e distintas entre si (Figura 14). Essas características particulares tornam esses compostos excelentes ferramentas e biomateriais com potencial aplicação em diversas áreas da ciência e tecnologia.

Figura 14 – Organização estrutural do Carbono, Grafite e Grafeno



Fonte: Adaptado de Phys.org (2020)

O carvão ativado (Figura 14) é um termo utilizado para descrever uma ampla variedade de materiais derivados do carbono amorfo. Estes materiais são altamente porosos, apresentando microporos, mesoporos e macroporos, além de uma grande área superficial. Devido a essas propriedades, o carvão ativado apresenta características singulares e uma grande capacidade de adsorver diversas espécies químicas, tanto gasosas quanto líquidas (Vilas Boas, 2019).

Apesar de o grafite (Figura 14) ser o alótropo de carbono mais termodinamicamente estável na família do carbono, a conversão de outros alótropos de carbono, incluindo o carbono amorfo, em grafite é extremamente difícil. O grafite apresenta um arranjo hexagonal planar com alta energia de ligação entre os seus átomos no mesmo plano e baixa energia de ligação entre os planos. Essa baixa energia de ligação entre os planos é semelhante ao arranjo molecular observado nos ossos (Botas *et al.*, 2013; Peng, 2017).

A fibra de carbono é estruturada graficamente com forte arranjo cristalino e ligações covalentes que melhoram as propriedades mecânicas do material ao longo do plano das ligações, porém com forças de *van der Waals* fracas entre as camadas, proporcionando propriedades mecânicas fracas na direção transversal ou perpendicular da estrutura. A osseointegração – capacidade de integrar com um osso vivo – é uma característica notável das fibras de carbono, o que confere excelentes propriedades biomateriais para implantes ósseos (Petersen, 2016).

O grafeno é composto por uma folha plana de átomos de carbono que formam uma camada monoatômica (Figura 14). Essa estrutura eletrônica confere ao grafeno uma alta resistência mecânica, superior à do aço, além de uma mobilidade eletrônica maior do que a do silício, alta condutividade térmica e área superficial ampla. O grafeno também é mais leve do que outros biomateriais. Sua utilização como material integrante de eletrodos pode reduzir limitações dos supercapacitores convencionais. Comparado a outros compostos baseados em carbono, o Grafeno apresenta propriedades eletrônicas, térmicas e mecânicas superiores, tornando-se um potencial alternativa ao silício e ao diamante na indústria de nanomateriais. Ele pode ser empregado na composição de condutores transparentes, eletrodos flexíveis e transparentes para células de energia solar ou de cristal líquido, entre outras

aplicações (Jesus; Freire; Guimarães, 2012; Vieira Segundo; Vilar, 2016).

2.4 OURO COMO BIOMATERIAL CONDUTOR

De modo geral, o ouro é empregado em sua forma metálica devido à sua excelente capacidade de condução elétrica e térmica, além de sua resistência à corrosão por diversos agentes químicos, sendo assim, considerado um metal nobre. O ouro é amplamente utilizado na produção de joias (Rojas; Martins, 2010), contatos elétricos (Cyganowski *et al.*, 2017), preparação de amostras para observação em MEV por *sputtering* (Luo *et al.*, 2016) e próteses dentárias (Richardson *et al.*, 2015), em razão de sua resistência à oxidação e corrosão, por diversos reagentes químicos. Devido à sua ductilidade e maleabilidade, o ouro é geralmente empregado em forma de liga, a fim de aprimorar suas propriedades mecânicas (Dugdale, 2016).

Este material é empregado na forma de nanopartículas, como biossensores (Fang *et al.*, 2016); eletrodos de polímeros eletroativos (EAPs) (Chung *et al.*, 2006); bem como na produção de microcontatos para microeletromecânicos (MEMS) (Toler; Coutu; McBride, 2013) e interruptores MEMS de radiofrequência (RF) (Noel, 2016).

Kang *et al.* (2015), apresentam uma revisão sobre a produção de nanofios de ouro cristalino (Au NWs) sintetizados pelo método de transporte de vapor. Essa técnica gera estruturas quase isentas de defeitos cristalinos, conferindo-lhes características mecânicas, elétricas e eletroquímicas únicas. Os autores também destacam que esses nanofios de ouro são altamente eficientes na penetração em células ou tecidos com mínimo dano biológico, permitindo a transferência de material genético e possibilitando o estudo do comportamento celular frente à eletricidade.

A utilização do ouro permite o estudo de modificações de superfície em nível molecular. A técnica de monocamadas auto-organizadas (*self-assembled monolayers*, SAM), é empregada na produção de eletrodos modificados que apresentam um comportamento eletroquímico único, com benefícios significativos na detecção de diversos compostos (Freire; Pessoa; Kubota, 2003). Essa técnica também é utilizada para gerar superfícies de adesão celular em escala micrométrica (Ratner; Hoffman; McArthur, 2020). Wang *et al.* (2016), desenvolveram superfícies aderentes contendo nucleotídeos poli T, poli C ou poli G (20 mer), na forma de pontos intercalados com

uma distância de 500 μm entre eles.

As superfícies de ouro também podem ser modificadas com polímeros responsivos (*smart polymers*). Essa técnica permite que as superfícies respondam a estímulos pré-programados, dependendo da composição dos polímeros funcionalizados em escala nanométrica. Assim, é possível obter superfícies hidrofílicas ou hidrofóbicas em diferentes temperaturas (Hoffman; Stayton, 2020).

2.5 LÍQUIDO IÔNICO

Líquidos iônicos são considerados como uma nova classe de materiais, semelhantes aos sais. Atualmente, sua definição atual os compara à água, através do seu ponto de ebulição, como ponto de referência, e os define como sendo compostos iônicos, que são líquidos em temperaturas abaixo de 100 °C. Normalmente, os líquidos iônicos apresentam pontos de fusão abaixo da temperatura ambiente e alguns apresentam pontos de fusão abaixo de 0 °C, sendo, assim, considerados como novos materiais líquidos (Picquet *et al.*, 2003).

Nas últimas duas décadas, observou-se um número crescente de publicações à respeito de líquidos iônicos, que pode ser atribuído às propriedades únicas desses novos materiais, como as combinações possíveis de cátions e ânions orgânicos que permitem que os pesquisadores possam projetar e ajustar as propriedades físicas e químicas de materiais, introduzindo ou combinando motivos estruturais e, dessa forma, tornam possível a obtenção de materiais inovadores e soluções sob medida (Singh; Savouy, 2020).

Pode-se afirmar, adicionalmente, que os líquidos iônicos (LIs) têm atraído o interesse de muitos pesquisadores, devido às suas propriedades favoráveis, como a não-volatilidade, alta estabilidade, polaridade adequada, fácil reciclabilidade e razoável condutividade iônica (Gross, 2007; Jastorff, *et al.* 2003).

Na literatura científica, líquidos iônicos são considerados como possíveis solventes para alguns polissacarídeos. A primeira descrição desse fenômeno foi realizada por Swatloski *et al.* (2002). Desde então, líquidos iônicos têm sido propostos como alternativas solventes verdes para materiais como celulose, quitosana e seus

derivados. Estudos nesse sentido têm sido conduzidos e descritos na literatura, como os realizados (Zhu *et al.*, 2006; Silva; Mano; Reis, 2007).

Devido às suas propriedades de estabilidade e não volatilidade, os LIs têm sido utilizados na produção de Compósitos de Polímeros Iônicos e Metais (IPMCs), que são compostos de polímeros sintéticos ou naturais. Esses materiais apresentam melhores desempenhos quando comparados aos sais inorgânicos salubridados em solução aquosa. As vantagens do uso de Líquidos iônicos foram inicialmente descritas nos estudos de Vidal *et al.* (2004) e Vidal *et al.* (2006), que utilizaram polímeros sintéticos.

Uma família de Líquidos iônicos bioamigáveis, baseados em alimentos, com características de cátions (sais de colina) e ânions de baixa toxicidade, foram desenvolvidos por Colomines *et al.* (2016), enquanto buscavam novas aplicações para materiais plastificantes de amido. Para sintetizar esses Líquidos iônicos bioamigáveis, dois plastificantes com rotas sintéticas fáceis e rápidas foram selecionados: uma reação de troca iônica, direta e econômica; e uma reação ácido-base de duas etapas. Os autores verificaram as propriedades de plastificação do amido a partir de seis Líquidos iônicos bioamigáveis. Em comparação com o filme de glicerol/amido, utilizado como referência, os Líquidos iônicos bioamigáveis levaram a uma absorção de água mais forte e menor diminuição da temperatura de transição vítrea. Observaram também que, os Líquidos iônicos bioamigáveis demonstraram grande influência no comportamento mecânico do produto final e na recristalização do amido plastificado, podendo ser aplicado em outros polímeros orgânicos, obtendo-se novas características físico-químicas intrínsecas nos novos materiais obtidos.

2.6 BIOMIMÉTICA

Do grego *bios*, vida, e *mimesis*, imitação, de acordo com Benyus (2002), a Biomimética é a ciência que estuda os modelos da natureza, para em seguida imitá-los ou inspirar-se neles, a fim de reproduzi-los e, por conseguinte, solucionar problemas humanos. Trata-se de uma abordagem tecnológica que estuda e decodifica soluções naturais de acordo com a geometria e funcionalidade das estruturas, em busca do aperfeiçoamento sustentável de processos e menor consumo de energia

(Detanico *et al.*, 2010).

A aplicação de técnicas biomiméticas é, de certa maneira, algo intuitivo, que acompanha a espécie humana desde o início de seu desenvolvimento, como a utilização de peles animais por homínídeos como meio de proteção. Ainda assim, o termo Biomimética é recente, sendo ainda confundido com a Biônica (Martins, 2012). A principal diferença entre ambas é o enfoque na sustentabilidade dado pela Biomimética, visto que ao longo dos anos a natureza nos mostra o que funciona, o que se mantém e o que é mais apropriado (Camargo, 2014). Em outras palavras, enquanto a Biônica trata da previsão, manipulação e controle da natureza, a Biomimética procura fazer parte desta (Soares, 2016).

A biomimética pode ser definida como o ramo da ciência para o desenvolvimento da tecnologia por meio da imitação da natureza, onde as formas e estruturas das criaturas são as fontes básicas de inspiração para se chegar a soluções de design otimizadas (Benyus, 2002). As espécies da vida selvagem precisam de eficiência em seus processos: um simples erro na caça de uma presa ou na defesa de um predador, pode estabelecer o limite entre a vida e a morte. Os mecanismos que permitem que os organismos prosperem em seus ecossistemas podem ser imitados ou adaptados para diferentes propósitos (Begon *et al.*, 2005). Esses processos eficientes ocorrem em diferentes níveis, incluindo os moleculares. As biomoléculas têm o potencial de interagir umas com as outras e se auto-organizar, de maneira funcional. Nesse sentido, diversos produtos exploram esse processo de auto-organização em nível molecular, criando soluções (Zhang, 2004; Busseron *et al.*, 2013).

Em tempos passados, a inspiração evocada pela natureza era aplicada principalmente como um recurso estético e decorativo. O crescente avanço tecnológico e a competitiva concorrência de mercado estimulam as empresas a cada vez mais procurarem por novos produtos ou novas aplicações para produtos já conhecidos. Nesse sentido, a Biomimética vem sendo aplicada nas mais diversas áreas do conhecimento, tais como Medicina, Engenharia, Economia, Computação, Arquitetura, Arte, entre tantas outras (Barbosa *et al.*, 2017; Shimomura, 2010).

Como exemplos de sua utilização podemos mencionar invenções como o desenvolvimento de nanosensores e biomarcadores inspirados nas escamas das asas da borboleta do gênero *Morpho* (Rangel *et al.*, 2012); a criação de trajes de banho que imitam a estrutura da pele de tubarões, potencializando, assim, a

velocidade de nado por mecanismos de diminuição da resistência da água (Oeffner; Lauder, 2011); o velcro, inspirado nas sementes de *Arctium* (Asteraceae) (Fernandes, 2011); e ainda obras de arte, como as peças arquitetônicas do artista espanhol Gaudí, inspiradas em formas geométricas da natureza, como árvores e favos de mel (Galloway *et al.*, 2013).

Dispositivos artificiais que imitam o movimento de estruturas do corpo como braços, pernas e órgãos, apenas através do controle nervoso do paciente, assim como a criação de órgãos ainda mais sensíveis e eficientes do que os naturais, como olhos e ouvidos, só são possíveis por meio da utilização de interfaces nervosas, que comunicam eletronicamente o cérebro do usuário ao dispositivo, proporcionando movimentos sincronizados e contínuos (Llinás; Bonaveri, 2010). Esses estudos envolvem, por exemplo, a incorporação de óxido de grafeno a nanofibrilas poliméricas para a formação de *scaffolds*, projetadas para realizar a diferenciação de células tronco (Uehara, 2014).

Apesar da similaridade entre os modelos biológicos e as tecnologias humanas, a Biomimética não deve ser encarada como uma solução milagrosa para todos os problemas da espécie, tão pouco pode-se afirmar que todas as invenções humanas imitam rigorosamente um processo encontrado na natureza (Fayemi *et al.*, 2017).

Em invenções clássicas, como o avião, a natureza foi tomada apenas como modelo de inspiração, sendo que os primeiros protótipos falharam justamente na tentativa de imitar a rigor o bater do voo das aves, técnica que não se mostrou compatível com os materiais disponíveis e o propósito da invenção. Para a obtenção de resultados satisfatórios foi necessária a aplicação de conceitos de aerodinâmica e engenharia, além da utilização de combustíveis fósseis e ligas metálicas, materiais que, à princípio, não têm qualquer relação com o biomimetismo (Bengisu, 2018).

2.7 POLÍMEROS BIOMIMÉTICOS

O desenvolvimento de biomateriais para aplicações em engenharia de tecidos tem se concentrado recentemente no projeto de polímeros biomiméticos, que são capazes de eliciar respostas celulares específicas e direcionar a formação de novos tecidos, mediada pelo reconhecimento biomolecular, que pode ser manipulado

alterando os parâmetros de design do material (Shin *et al.*, 2003).

A variação de volume reversível de alguns polímeros lhes permite mimetizar movimentos de contração muscular. Nesses casos, o polipirrol (PPy), o poli-3,4-etilenodioxitiofeno (PEDOT) e os elastômeros de modo geral, são alguns dos polímeros com estas características (Hèctor, 2009). Neste último grupo, tem destaque os elastômeros dielétricos, por apresentarem resposta rápida e maior grau de deformação. Quando comparados aos demais polímeros inteligentes, apresentam vantagens como baixa histerese, são mais baratos, rápidos e mecanicamente escaláveis (Jiménez *et al.*, 2015).

Da mesma maneira, a oxidação das cadeias poliméricas com sua consequente alteração de cor pode ser utilizada para a construção de sensores, ou até mesmo janelas inteligentes. Reações como essa são essenciais para a manutenção da vida nos organismos humanos, por exemplo para a formação de proteínas e radicais livres (Otero, 1997). Nesse caso, os Polímeros de Impressão Molecular (MIP, do inglês *Molecularly Imprinted Polymers*) são um exemplo representativo desse grupo. Trata-se de polímeros molecularmente impressos com ações biomiméticas, muito semelhantes ao sistema de reconhecimento antígeno-anticorpo, usualmente empregados em técnicas de paração e concentração (Staboli, 2011; Bergamin, 2017).

Os MIP costumam ser utilizados como biossensores, realizando o reconhecimento específico de moléculas através da formação de estruturas complementares em tamanho e forma, semelhante ao sistema biológico antígeno-anticorpo. Esses polímeros apresentam como vantagens o baixo custo, a fácil preparação (variável de acordo com a finalidade), alta resistência mecânica e térmica e a alta durabilidade quando armazenados (Tarley, *et al.*, 2005; Pupin, 2017).

Outros estudos também demonstram aplicações dos polímeros biomiméticos do grupo dos poli-catecóis, tais como: a poli(dopamina), a poli(DOPA), poliy(ácido caféico), o peptídeo-DOPA adicionado de colágeno e domínios (DOPA-Ahx-(Gly)3-(Glu)5) ligados ao cálcio, promoveram a formação mineral da superfície de dentes desmineralizados, configurando-se como uma interessante via terapêutica para a hipersensibilidade dentária (Lima, 2019).

O reconhecimento biomolecular dos biomateriais pelas células pode ser alcançado tanto pela modificação da superfície, como por meio da introdução de

alterações químicas ou físicas, assim tanto proteínas de cadeia longa nativa de matriz extracelular (MEC) pode ser aplicada na superfície do biomaterial, como sequências peptídicas curtas derivadas de proteínas MEC podem ser incorporadas ao biomaterial e promover interações específicas com receptores celulares (Hiles; Hodde, 2011).

Os materiais biomiméticos potencialmente imitam muitas funções da MEC nos tecidos. Por exemplo, estruturas biomiméticas, como tecidos ou órgãos descelularizados, podem fornecer pistas biológicas para interações célula-matriz, podendo promover a correta colonização, crescimento e diferenciação de tecidos a serem restaurados. Assim como a incorporação de sequências de peptídeos em materiais também pode tornar o material degradável por enzimas de protease específicas (Badlak *et al.*, 2013).

Klagsbrun (1992), delinea a importância estratégica da presença de moléculas semelhantes à heparina participarem de projetos de Engenharia Tecidual. O autor informa que as interações do fator de crescimento de fibroblastos básico (bFGF) proteoglicanos de sulfato de heparano (HSPG) são biologicamente significativas. A heparina e o HSPG protegem o bFGF da inativação pelo calor, pH extremo e degradação da protease.

Ao nível celular, o bFGF ligado ao HSPG na superfície celular tem afinidade relativamente baixa para bFGF mas esta interação é necessária para promover sua ligação a receptores celulares de bFGF de alta afinidade e para a atividade mitogênica. Ademais, a ligação do bFGF a HSPG na matriz extracelular (MEC) sugere um mecanismo de armazenamento do bFGF em que o complexo bFGF-HSPG insolúvel estável que ficaria normalmente indisponível, sendo este liberado por mecanismos enzimáticos específicos quando fosse necessário para a atividade mitogênica. Esta característica seria responsável pela bioatividade de materiais presentes em tecidos e órgãos descelularizados (Klagsbrun, 1992).

A sequência de aminoácidos RGD estão tipicamente caracterizados como domínios proteicos de adesão celular. Muitos materiais sintéticos, como o PLLA, carecem de sítio de adesão e sua interação com as células são obrigatoriamente mediadas a partir de proteínas presentes no plasma ou no sangue. Uma estratégia que direciona a adesão celular em implantes ou arcabouços celulares é a imobilização destes peptídeos sobre o material (Ho *et al.*, 2006).

Zarrintaj *et al.* (2018), afirmam que os biomateriais usados na regeneração da cartilagem devem ser biocompatíveis, biodegradáveis e não tóxicos, além de fornecer um ambiente adequado para que os condrócitos se proliferem, se diferenciem e migrem. Ademais, deve propiciar um ambiente que favoreça o metabolismo celular. Neste sentido, condrócitos semeados em agarose consomem duas vezes mais oxigênio do que aqueles semeados em colágeno. A utilização de hidrogel de agarose como estrutura de cartilagem fixou o fenótipo de condrócitos e aumentou a produção de proteoglicanos e glicosaminoglicanos, além deste material apresentar resistência mecânica comparáveis a cartilagem humana. Embora, a agarose exiba uma ligação celular pobre, as estratégias de engenharia de tecidos geralmente a utilizam com outros polímeros biocompatíveis, como seda ou proteínas com peptídeos RGD que superam esta deficiência.

2.8 MATERIAIS RESPONSÍVEIS (“INTELIGENTES”)

Materiais responsíveis (inteligentes) são definidos como aqueles que respondem a um estímulo externo (elétrico, calor ou pressão), alterando suas propriedades ou mesmo sua forma (Roy *et al.*, 2004). O interesse por materiais inteligentes cresceu rapidamente desde o final da década de 1980. A terminologia para estes materiais pode variar. Podem ser chamados de materiais inteligentes, materiais adaptativos (Sharma *et al.*, 2000); material responsivo a estímulos (Kondo *et al.*, 1994; Teotia; Gupta, 2001) e materiais ativos (Galaev *et al.*, 1994).

Pesquisadores da Universidade de Michigan, Brian S. Thompson e Mukesh V. Gandhi, observaram em 1988 que havia materiais que podiam modificar suas propriedades para se ajustar às mudanças nas condições de serviço. Esses materiais, que denominaram “inteligentes”, não só mudaram suas propriedades, mas sabiam quando deveriam modificá-las (Kumar *et al.*, 2002).

O material inteligente investigado foi um fluido eletro-reológico (ER), que muda sua viscosidade, quase que instantaneamente, em resposta a uma corrente elétrica de alta tensão e baixa intensidade (Kumar *et al.*, 2002).

O compósito foi obtido pelo revestindo um composto de grafite/epóxi como fluido Eletro-Reativo e sensores eletrônicos de acoplamento (incorporação) que detectam

mudanças na vibração, tensão e/ou temperatura, para "avisar" o material quando suas propriedades devem mudar (Kumar *et al.*, 2002). Acredita-se que esta foi a primeira vez que um fluido ER foi usado para criar um material com propriedades variáveis.

Existem diferentes materiais classificados como inteligentes, por exemplo, os piezoelétricos, magnetostritivos, ligas com memória de forma, fluidos reológicos, fibras ópticas e sistemas microeletromecânicos e podem ser diferenciados com base em suas características (Roy *et al.*, 2004). Também podem ser classificados de acordo com sua resposta ao estímulo que recebem, que se manifesta por uma mudança em sua forma, ou por uma mudança em alguma de suas propriedades, como condutividade elétrica ou viscosidade (Galaev; Mattiasson, 1993).

As aplicações tecnológicas de estruturas inteligentes podem ser encontradas em praticamente todos os campos, como indústria aeroespacial, biomedicina, engenharia civil, automotiva, etc. (Park; Lakes, 2007).

Uma das principais características dos organismos vivos é sua resposta rápida às mudanças em seu ambiente. Portanto, intensificou-se as pesquisas ao longo dos anos, para desenvolver materiais que apresentem a mesma sensibilidade ou adaptabilidade a estímulos externos que os sistemas biológicos apresentam (Serrano; Fraile, 2009).

A adaptabilidade de materiais que respondem a mudanças químicas ou físicas em seu ambiente de forma previsível é avaliada de acordo com a magnitude e velocidade com que o material responde a estímulos externos, chamando essa qualidade de "comportamento inteligente". O objetivo final dessa tecnologia é desenvolver materiais inteligentes cujo comportamento seja análogo a certas propriedades exibidas por organismos biológicos (Serrano; Fraile, 2009).

Os materiais inteligentes podem ser utilizados em diversas aplicações, algumas delas de notável interesse para as ciências da vida, destacando-se por suas possibilidades nas áreas de biotecnologia e biomedicina (Roy *et al.*, 2004), conforme citado a seguir:

a) Biosseparação

- Afinidade Precipitação (Sharma, 2000);
- Sistemas Bifásicos Aquosos (Teotia; Gupta, 2001);

- Imunosferas termossensíveis para purificação de anticorpos (Kondo *et al.*, 1994);
 - Cromatografias termossensíveis (Stile e Healy, 2001);
 - Separação de células (Kumar *et al.*, 2002);
 - Separação/desidratação usando hidrogéis sensíveis ao calor (Galaev *et al.*, 1994).
- b) Imobilização de biocatalisadores
- Hidrogéis termossensíveis como matriz para enzimas (Park; Hofman, 1988);
 - Hidrogéis termossensíveis como matriz para células (Park; Hofman, 1990);
 - Biocatalisadores reversíveis solúveis-insolúveis (Hoshino *et al.*, 1989);
- c) Atuadores biomiméticos (Kokufuta; Aman, 1997);
- d) Válvulas químicas (Imanishi; Ito, 1995);
- e) Liberação terapêutica controlada (Kost; Langer, 1992);
- f) Testes imunológicos (Monji; Hoffman, 1987);
- g) Engenharia biomédica (Stile; Healy, 2001);
- h) Aplicações a problemas ambientais (Gray; Bergbreiter, 1997);
- i) Renaturação de proteínas (Lin *et al.*, 2000).

Recentemente resultados de pesquisas realizadas na área de materiais inteligentes levaram a avanços importantes nessa tecnologia. A garantia de sucesso na utilização desses materiais dentro de uma aplicação específica depende principalmente da caracterização do mecanismo de adaptação "inteligente" ao estímulo. Conhecer essas informações com precisão permite otimizar o desempenho do processo de adaptação do material inteligente ao sistema onde será utilizado (Bag; Rao, 2006).

2.8.1 Polímeros responsíveis

Os Polímeros Inteligentes classificam-se de acordo com o estímulo que induz a resposta, com destaque para os polímeros termossensíveis e os polímeros pH-sensíveis. Outros estímulos importantes são a força iônica, os campos elétrico e magnético, a hidrofília ou hidrofobia, a luz na região UV-visível, as biomoléculas e a

concentração de eletrólitos ou glicose, os quais podem ser combinados entre si (Costa, 2012; Stratakis *et al.*, 2010; Dusek; Ilavský, 1993).

A demonstração da existência de polímeros responsíveis foi realizada por Katchalsky (1949), este constatou que os filamentos de colágeno apresentam mudança no volume quando são imersos em soluções ácidas ou alcalinas. Desta forma, o autor verificou que, quando os filamentos de colágeno são imersos em uma solução ácida, se expandem; ao passo que ao serem expostos a uma solução alcalina, se contraem.

A alteração decorrente da resposta ao estímulo pode ser de caráter reversível ou irreversível, manifestando-se na maioria das vezes através de mudanças de cor, temperatura e forma, ou mesmo por produção de luz (Klemas, 2002). Uma das aplicações para esses materiais é na produção de embalagens inteligentes, incorporando sensores ou pigmentos naturais ao polímero, como é o caso da adição de clorofila em uma matriz polimérica de quitosana (Maciel; FRANCO; YOSHIDA, 2011). Sistemas como esse permitem uma maior confiabilidade do consumido em relação à qualidade e segurança do alimento, configurando-se assim, como um fator diferencial no mercado.

Outrossim, uma classe de polímeros relativamente nova, os polímeros eletrocromicos, ganhou destaque entre as aplicações dos polímeros inteligentes, justamente por sua capacidade eletrocromica e semi-condutora, sofrendo alterações de cor quando expostos a um campo elétrico. São polímeros conjugados, que geralmente tem sua ação associada a processos reversíveis de oxidação e redução, onde se destacam o poliacetileno, que apresenta cor escura (quase preta); a polipirrol, com tons amarelados; a polianilina, de cor verde; e o politiofeno, com tons entre o laranja e o vermelho. Podem ser encontrados em dispositivos como diodos emissores de luz, eletrocromicos, energia fotovoltaica, sensores e transistores de efeito de campo (Gomes, 2013; Tkach; Nechyporuk; Yagodynets, 2012).

Ademais, tem sido estudada a sua utilização em circuitos eletrônicos flexíveis (Shahrjerdi & Bedell, 2012); substitutos temporários de pele com liberação controlada de fármacos (Mondal; Griffith; Venkatraman, 2016); na fabricação de dispositivos biomiméticos (Gao *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2012); materiais auto-cicatrizantes (Cao *et al.*, 2017); sensores de glicose (Cacuro; Waldman, 2018); outras moléculas biológicas (Tkach; Nechyporuk; Yagodynets, 2013), entre várias outras aplicações.

Podem ser combinados com uma variedade de moléculas bioativas através de processos físicos ou químicos (como complexação ou conjugação), a exemplo das proteínas, ácidos nucleicos, drogas anti-inflamatórias e carboidratos, frequentemente utilizados em meio aquoso. Dessa forma, são constantemente estudados como biomarcadores e em sistemas de liberação controlada de drogas em alvos específicos, dentro e fora da célula. Apesar disso, estudos clínicos com esses materiais ainda são escassos, sendo necessário um maior entendimento a respeito do modo de ação desses polímeros no organismo, principalmente no que concerne à sua biodegradabilidade e toxicidade (James *et al.*, 2014; Hoffman, 2013; Yang *et al.*, 2009).

Bar-Cohen (2004), descreve diversos exemplos de polímeros responsivos do tipo ativos/deformáveis e que se movimentam a partir de diversos estímulos químicos, térmicos, pneumáticos, óptico, magnético e elétrico. Dentro desta categoria, os Polímeros Eletroativos (EAP) possuem destaque pelo volume de trabalhos desenvolvidos e pelas semelhanças com os modelos animais, sendo muitas vezes denominado de “músculos artificiais” (Bar-Cohen; Anderson, 2019).

2.9 ATUADORES

Em diversos sistemas eletrônicos ou eletro-mecânicos de pequena escala, como micro-robôs e outros micro dispositivos portáteis, a necessidade de atuadores de alta qualidade é particularmente crítica porque atuadores eletromagnéticos convencionais geralmente apresentam eficiência ruim em escalas reduzidas. Na tentativa de resolver este problema, tem surgido pesquisas recentes no desenvolvimento da tecnologia de polímeros eletroativos como materiais para atuadores. Em geral, polímeros são atraentes como materiais para atuadores, porque são leves, fáceis de fabricar em vários formatos e baixo custo (Pelrine *et al.*, 2000).

Em particular, pesquisadores no campo de biomimética – área de estudo em que mecanismos robóticos são baseados em modelos inspirados na biologia – creem ser possível que esses materiais possam ser aplicados para imitar os movimentos dos animais, insetos e até mesmo partes do corpo humano (Bar-Cohen, 2004), criando um exoesqueleto capaz de ajudar pessoas deficientes.

Dentre os principais atuadores de alta relação entre capacidade de carga e peso

próprio está o de liga de memória de forma de cromo-cobalto (Nitinol), que responde à temperatura através da mudança de sua microestrutura cristalina (Wingert, 2002). Na sua forma mais simples, as ligas de memória de forma são usadas como fios que se contraem em resposta à passagem de uma corrente que aquece o material. A frequência de resposta do material depende da resposta térmica do mesmo e com menos de 5% de deformação alcançam tensões de mais de 200 MPa.

Outros tipos de atuadores não-convencionais são os materiais piezoelétricos, que podem ser à base de cerâmica ou poliméricos, e mudam sua forma na presença de um campo elétrico (Wingert, 2002). Um modelo simplificado do efeito piezoelétrico é considerar os ânions e cátions formando um entrelaçado cristalino com molas. Sob o efeito de um campo elétrico, os ânions e cátions tendem a se mover em direções opostas, causando assim uma deformação na rede cristalina. Atuadores piezoelétricos possuem rápidas taxas de respostas, alcançando pressões acima de 100 Mpa apesar da pequena deformação de no máximo 1% (Wingert, 2002).

Materiais com mecanismos flexíveis têm sido idealizados para amplificar os movimentos de atuadores de baixa deformação. Os Polímeros eletroativos (EAPs), formam um grupo extenso de atuadores à base de polímeros que produzem uma resposta mecânica ocasionada por um estímulo elétrico. Polímeros condutores têm seu volume alterado através da inserção e remoção de íons. Isso ocorre como resultado de reações de oxidação e redução que podem ser controladas elétrica ou quimicamente. O polímero tem que estar em contato com um eletrólito, geralmente líquido. Isso frequentemente limita o leque de aplicações dos polímeros condutores, mesmo considerando o fato de alcançarem deformações maiores que 10% e pressões acima de 450 Mpa (Wingert, 2002). Existem também polímeros em forma de gel, que incham quando submetidos a uma tensão elétrica.

2.10 POLÍMEROS ELETROATIVOS (EAPS)

Materiais poliméricos utilizados em dispositivos eletroativos possuem a capacidade de converter energia elétrica diretamente em trabalho mecânico e são denominados EAPs (polímeros eletroativos). Desde as primeiras descrições, os EAPs são direcionados para aplicações do desenvolvimento de músculos artificiais e

mostrador (*display*) tátil tornaram-se de grande interesse para a comunidade científica (Chen; Pen, 2017). Basicamente, os EAPs são materiais que possuem a capacidade de responder mecanicamente a uma estimulação elétrica, gerando, portanto, uma mudança significativa de forma e tamanho. Em relação aos tipos de EAPS, estes são geralmente classificados em duas categorias com base em seu mecanismo de trabalho: campo elétrico e iônico (Bar-Cohen, 2004).

2.10.1 Tipos de EAPs

O emprego da excitação elétrica é o método de estimulação dos dispositivos baseados em polímeros eletroativos (EAP). Neste caso, os polímeros que exibem mudança de forma em resposta à estimulação elétrica (Tabela 1). Estes podem ser divididos em dois grupos distintos: EAPs por campo elétrico (impulsionado por campo elétrico ou forças de Coulomb), EAPs Dielétricos e EAPs iônicos (envolvendo mobilidade ou difusão de íons) (Bar-Cohen E Anderson, 2019).

Os EAPs por campo elétrico (eletrostritivos, eletrostáticos, piezoelétricos e ferroelétricos) requerem altas tensões elétricas para ativação elétrica (algumas vezes maiores que $150 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) próximos à rigidez dielétrica, no entanto, não impedindo aplicações robóticas. Esses materiais caracterizam-se por uma resposta mais rápida e podem ser operados no ar sem grandes restrições (Bar-Cohen, 2004).

Os materiais EAPs iônicos (géis, compostos de polímero-metal, polímeros condutores e nanotubos de carbono) requerem tensões de acionamento baixas como 1 a 5 V. No entanto, há, em alguns destes, a necessidade de manter sua umidade. Outra limitação para o seu uso é que para a maioria dos EAPs iônicos é difícil sustentar deslocamentos induzidos por corrente contínua, excetuando polímeros condutores (Bar-Cohen, 2004).

Em termos de deslocamento dos EAPs, tanto por campo elétrico quanto os iônicos podem ser projetados para dobrar, esticar ou contrair. Qualquer um dos materiais EAP existentes flexionam com uma resposta de curvatura significativa, oferecendo atuadores com uma reação fácil de ver e uma resposta atraente. No entanto, os atuadores de flexão têm aplicações relativamente limitadas para tarefas mecanicamente exigentes devido à baixa força ou torque que pode ser induzido (Bar-

Cohen, 2004).

Tabela 1 – Resumo das vantagens e desvantagens dos dois principais grupos EAP

TIPO EAP	VANTAGENS	DESVANTAGENS
EAP IÔNICO	• Produz grandes deslocamentos de curvatura • Requer baixa tensão • Atuação bidirecional natural que depende da polaridade da tensão	• Exceto para CPs e NTs, os EAPs iônicos não mantêm a tensão sob tensão CC • Resposta lenta (fração de segundo) • Os EAPs de dobra induzem uma força de atuação relativamente baixa • Exceto para CPs, é difícil produzir um material consistente • Em sistemas aquosos, o EAP iônico sofre eletrólise a $>1,23$ V • Operar no ar requer atenção ao eletrólito • Baixa eficiência de acoplamento eletromecânico
EAP POR CAMPO ELÉTRICO	• Pode operar em condições ambiente por um longo tempo • Resposta rápida (da ordem de ms) • Pode manter a tensão sob ativação CC • Induz forças de atuação relativamente grandes	• Requer alta intensidade de campo e isso pode resultar em altas tensões - Para elastômeros dielétricos utiliza-se na ordem de $150 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ para $\sim 10\%$ de deformação - O uso de compósito DE utiliza-se $20 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) • A eletrostrição dita a atuação monopolar que é independente da polaridade da tensão

Fonte: Bar-Cohen; Anderson, (2019).

○ Polímeros EAP por campo elétrico:

Esta classe de EAPs consiste em materiais poliméricos que são ativados por campos elétricos, podendo ser utilizados como atuadores eletromecânicos de estado sólido e sensores de movimento. Esse tipo de EAP normalmente requer uma grande tensão de atuação para produzir campos elétricos altos (centenas a milhares de volts), mas apresentando consumo de energia elétrica muito baixo (Bar-Cohen, 2004).

A resposta eletromecânica nesta classe de polímeros pode ser linear, como em polímeros ou eletretos piezoelétricos típicos, ou não linear, como os polímeros eletrostritivos e a resposta induzida pelo efeito de estresse de Maxwell para EAPs dielétricos (Zhang, 2004).

○ EAPs iônicos:

Os EAPs iônicos são dispositivos que reúnem polímeros iônicos, polímeros condutores, metais, íons, líquidos iônicos ou diferentes formas alotrópicas condutivas

de Carbono. Estas substâncias podem estar estruturadas em materiais diferentes ou ainda fazerem parte de um compósito (Shahinpoor *et al.*, 1998).

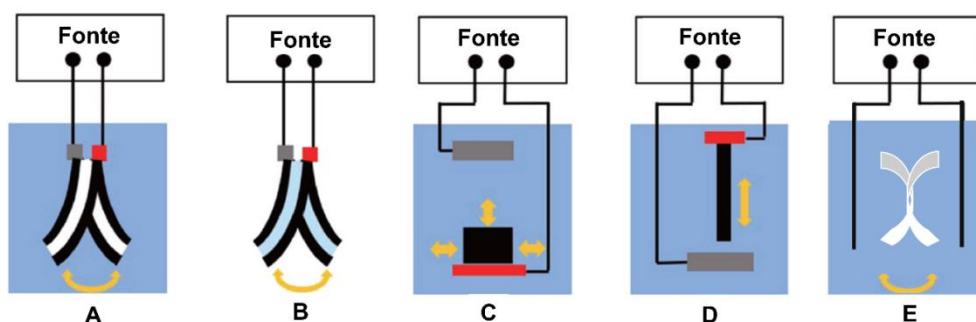
Neste dispositivo, a aplicação de um campo elétrico leva à movimentação dos íons e o deslocamento do solvente provocando um inchaço ou contração na membrana ou eletrodos e consequentemente, a desejada atuação do EAP (Annabestani; Fardmanesh, 2019).

Bar-Cohen (2004), classificou os EAPs iônicos no seu livro seminal “*Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles: reality, potential and challenges*” nas seguintes categorias: Géis de polímero iônico (*Ionic Polymer Gels* – IPG), Compósitos Ionoméricos de Polímero-Metal (*Ionomeric Polymer-Metal Composites* – IPMC), Polímeros condutores (*Conductive Polymers* – CP), Nanotubos de Carbono (*Carbon Nanotubes* – CNT), Fluidos Eletorreológicos (*Electrorheological Fluids* – ERF). Em artigo mais recente o mesmo autor Bar-Cohen, Anderson (2019) exclui desta lista de atuadores os fluidos eletorreológicos.

- Tipos de projetos de EAPs iônicos:

Em relação ao design, Feng, Rajapaksha e Jákli (2021), citam que os EAPs mais comumente estudados são os laminados apresentando eletrodos flexíveis localizados nas faces das lâminas e uma porção eletrolítica no centro, podendo atuar envolto em meio eletrolítico (Figura 15A) ou em ambiente seco (Figura 15B). Em relação a eletrodos inflexíveis estes podem estar localizados junto ao EAPs (Figura 15C) e (Figura 15D) ou não (Figura 15E), nestes casos os dispositivos são geralmente imersos em soluções eletrolíticas (FENG; RAJAPAKSHA; JÁKLI, 2021) Não obstante, utilizando o princípio de eletrodos inflexíveis é possível projetar EAPs com formato de tubos ocos (PLESSE, et al. 2010), e de têxteis e fibras (LUND, et al. 2018).

Figura 15 – Tipos de eletrodos e formato de dispositivos: A) Laminado imerso em solução; B) Laminado em ambiente seco; C) Eletrodo fixo com hidrogel fixado de formato variável; D) Eletrodos fixos com polímero condutor expansível fixado a um eletrodo; E) Eletrodo fixo com hidrogel livre



Fonte: Adaptado de Feng, Rajapaksha e Jákli (2021).

- EAPs com eletrodos não flexíveis:

Quando um campo elétrico é aplicado a um gel iônico em uma solução tampão, se o gel estiver em contato com o eletrodo, o lado do ânodo do gel encolhe expulsando o seu conteúdo (Figura 15C), entretanto, se o gel for colocado com separação suficiente do eletrodo este incha. Doi, Matsumoto, Hirose, (1992) estabeleceram a teoria que explica tais fenômenos, os mesmos autores desenvolveram modelos matemáticos que predizem o comportamento dos géis. A partir do estudo deste fenômeno, possibilitou-se o desenvolvimento de mecanismos de entrega de fármacos eletro assistida baseadas em convecção forçada (MURDAN, 2003).

Madden, et al (2000) desenvolveram atuadores lineares baseados em PPy (Figura 15D) que se contraem no sentido do comprimento como fibras musculares, neste experimento os atuadores desenvolvidos foram capazes de gerar tensões que excederam as do músculo esquelético de mamíferos.

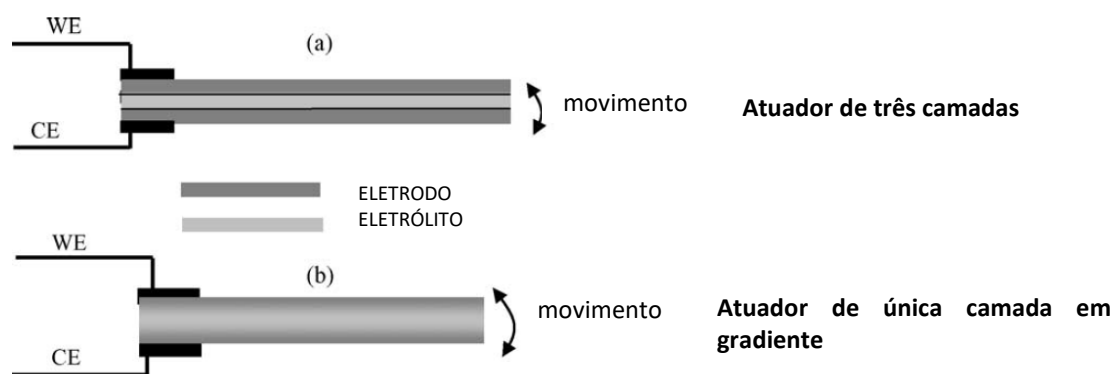
Uma variante de dispositivos EAPs com eletrodos não flexíveis são os géis eletroativos (Figura 15E). Estes atuadores ficam imersos em meio líquido salino e se movimentam quando submetidos a correntes elétrica originadas a partir de eletrodos fixos. Este dispositivo foi proposto inicialmente por Shang, Shao, Chen (2008),

Neste caso os autores utilizam géis quitosana e carboximetil quitosana (CMCS) reticuladas com glutaraldeído. Posteriormente, Zolfagharian, et. al (2017) desenvolveram géis EAPs a partir da tecnologia de impressoras 3D, estes géis são baseados em quitosana e operam em meio alcalino sendo estes géis do tipo não reticulados, ou seja, géis físicos.

- EAPs iônico de eletrodos flexíveis:

Quanto a morfologia, Vidal et al. (2004) classifica os EAPs iônicos laminados com eletrodos flexíveis em dois tipos (Figura 16), os EAPs de três camadas (Figura 16A) e outro de uma única camada (Figura 16B). Os EAPs de três camadas teriam como esquema básico, duas camadas externas que apresenta a função de eletrodos e uma camada interna que exerce a função de eletrólito, em relação aos EAPs de uma única camada, este seria constituído de um gradiente, onde as porções mais externas apresentam maior condutividade elétrica e a porção interna atuariam como eletrólito.

Figura 16 – Tipos de dispositivos EAPs iônicos: EAP iônico de três camadas (a) e EAP iônico de uma camada (b)



Fonte: Adaptado de Vidal et al. (2004).

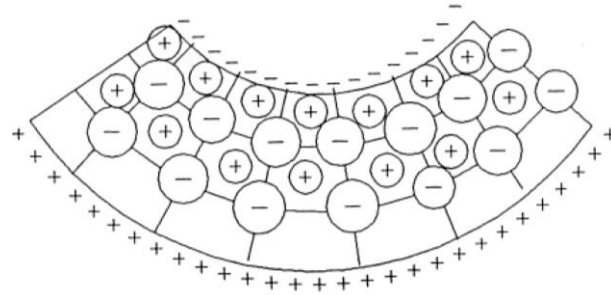
- Princípio de funcionamento de EAPs iônicos:

Segundo, Kanaan, Pinho, Piedade (2021), os atuadores EAPs iônicos são atuadores poliméricos que apresentam deslocamento mecânico eletro-induzido devido à difusão/migração de íons dentro da matriz polimérica. Este deslocamento segundo Bonomo et al. (2004), é capaz de formar um dispositivo com capacidade eletromecânica, ou seja, capaz de converter potencial elétrico em energia mecânica.

Outra propriedade dos EAPs iônicos, é sua capacidade de gerar tensões elétricas a partir da aplicação de forças mecânicas, neste caso os íons em seu interior migram na matriz fazendo com que os eletrodos apresentem uma diferença de potencial elétrico (Figura 17). Este fenômeno foi denominado por Shahinpoor (1995) como Efeito Flexogelétrico, sendo atualmente explorado para o desenvolvimento de novos sensores. Takashima et al. (1997), descreveu fenômeno semelhante para filmes

de PANI e denominou como efeito eletroquimiomecânico.

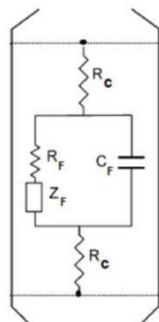
Figura 17 – Exemplificação de uma possível reorganização iônica dentro de um polímero baseada no efeito flexoeletrônico



Fonte: Shahinpoor (1995).

Eletricamente, os EAPs iônicos possuem 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.*, 2015).

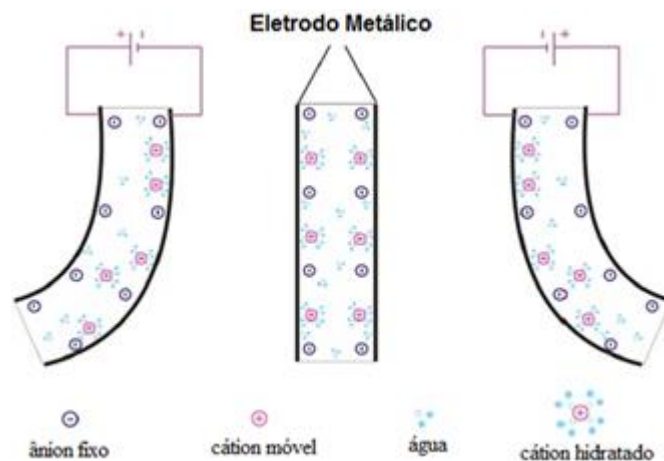
Figura 18 – Representação do circuito elétrico equivalente do IPMC onde: R_c = Resistência do Condutor; R_f = Resistência do Filme; Z_f = Impedância do Filme; C_f = Capacitância do Filme



Fonte: Adaptado de Shahinpoor (2015).

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 a água solvatada no processo, gerando, assim um aumento de densidade de água e íons no cátodo e consequentemente 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

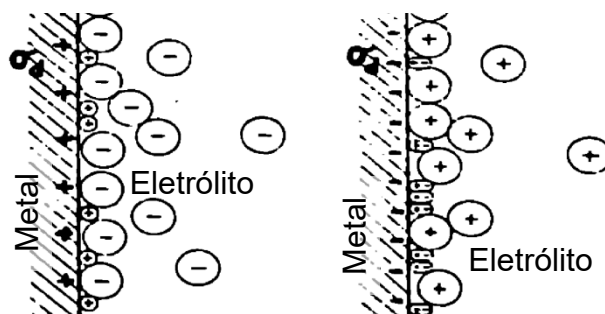


Fonte: Adaptado de Yu *et al.*, (2012).

- Tipos de difusão/migração de íons na matriz polimérica:

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 Eletrocínético, 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 EAPs iônico.

Figura 20 – Esquema que ilustra a migração de íons em membrana de um polieletrólito



Fonte: Adaptado de Grodzinsky (1974).

Atualmente, segundo Kanaan, Pinho, Piedade (2021), os mecanismos estudados da atuação eletro-responsiva dos EAPs iônicos podem ser categorizados em atuadores: A) de polímero condutor conjugado; B) de polieletrólito; C) de dupla camada elétrica (EDL).

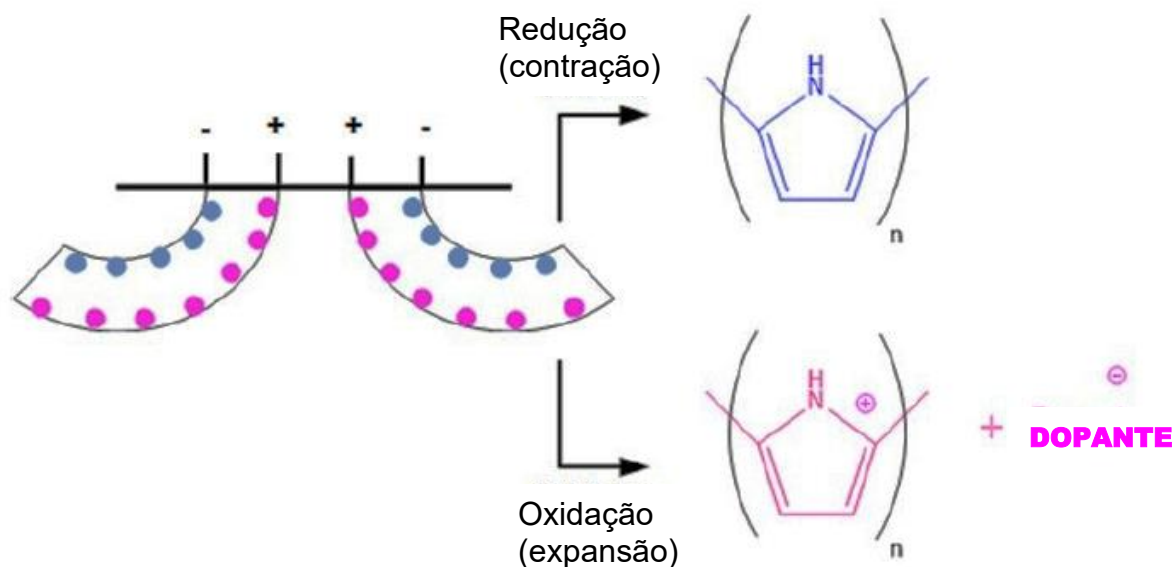
A) Atuadores de polímero condutor conjugado

Em polímeros condutores dopados, por exemplo PPy dopado com um ânion (Figura 21), a movimentação ocorre devido reações redox eletroquímicas complexas que ocorrem na interface polímero/eletrodo após estimulação elétrica (Maziz; Simate; Bergaud, 2017).

Neste caso, em regiões próximas ao catodo (-) as cadeias poliméricas sofrem processo de redução, promovendo, assim, a neutralização do polímero, que por sua vez, expelle os íons dopantes, resultando na contração do polímero nesta região. Por outro lado, a oxidação no anodo (+) leva ao processo de protonação do PPy, o que promove a inserção de íons dopantes, que são necessários para compensar o desequilíbrio de carga, o que resulta na expansão do polímero. Essa mudança de volume eletro-induzida resulta em deslocamento eletromecânico em direção ao cátodo, também conhecido como “acionamento aniônico” (Maziz; Simate; Bergaud, 2017).

Figura 21 – Ilustração esquemática do mecanismo de eletro acionamento impulsionado por

ânion de PPy



Fonte: Adaptado de Kanaan, Pinho, Piedade (2021).

Vidal *et al.* (2004), desenvolveu atuadores secos baseados em polímeros condutores conjugado, em rede de polímero semi-interpenetrante (SIPN). Foram sintetizados a partir de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT); e polibutadieno (PB)/ poli(óxido de etileno) (PEO). Neste caso, a primeira síntese foi para a construção do arcabouço matriz PB/PEO. Após o processo de reticulação, seguiu-se a síntese do componente eletrolítico/conductor PEDOT, para tanto o monômero EDOT foi polimerizado dentro do arcabouço na presença FeCl_3 . O filme lavado e seco foi acrescido, então, o líquido iônico 1-etil-3-metilimidazólio bis-(trifluorometilsulfonil)imida (EMImTFSI). Os testes mecânicos demonstraram que não houve a necessidade da introdução de eletrodos neste sistema e também houve uma longevidade – cerca de um mês – muito maior do dispositivo quando comparado àqueles que utilizam sais.

Exemplos de polímeros condutores conjugados utilizados para a manufatura de eletro atuadores são: PPy; PANI; poli(acetileno) (PAC); poli(tiofeno) (PTh); poli(3, 4-etileno dioxitiofeno); poliestireno sulfonato; PEDOT; e PSS (Kanaan, Pinho, Piedade, 2021).

B) Atuadores de polieletrólito

copolímeros em blocos, como poli(estireno-b-etileno-co-butileno-bestireno)sulfonado (SSEBS); PAA-co-PAN; e PVDF-co-HFP, que propiciaram a estruturação do eletrólito em escala nanométrica, o que facilitavam a difusão de íons nos dispositivos, implicando na redução do tempo de resposta.

Em relação aos eletrodos dos dispositivos IPMCs, estes foram inicialmente produzidos por reações de redução nas superfícies das películas de polímero para tanto, íons metálicos (platina, ouro ou outros) são dispersos ao longo da superfície dos polímeros subsequentemente reduzidos a valência (Bar-Cohen, 2004).

Por ser mais acessível, a utilização de eletrodos flexíveis metálicos também foi largamente empregada, entretanto a pobre interface polímero metal é um viés negativo da técnica. Neste sentido, as tecnologias que utilizam nanopartículas parecem ser mais adequadas, pois é possível empregar diversas formas e tamanhos, gerando texturas diferenciadas (Feng; Rajapaksha; Jákli, 2021).

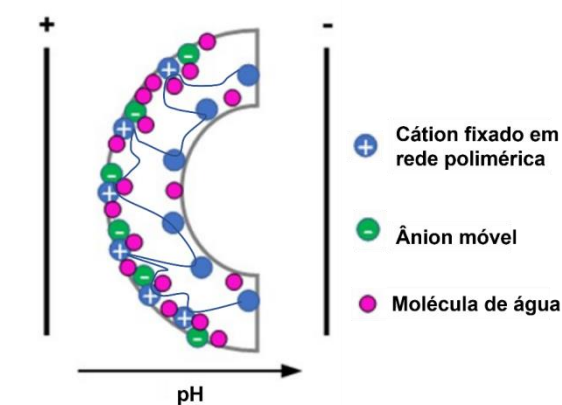
Yan *et al.* (2017), introduziu a técnica de implantação supersônica de feixe de cluster de nanopartículas (SCBI) para produzir eletrodos montados em cluster de aproximadamente 100 nm de espessura, o que inclui alguns nanômetros abaixo da superfície de uma membrana de elastômero iônico o que proporcionou uma melhor performance do dispositivo.

O conteúdo iônico do IPMC e a frequência da tensão aplicada são fatores importantes na resposta eletromecânica desses materiais. Por exemplo, o emprego de baixa tensão (1–10 V) induz uma grande flexão em frequências abaixo de 1 Hz, mas o deslocamento diminui significativamente com o aumento da frequência (NEMAT-NASSER; LI, 2000). Segundo Bar-Cohen, Anderson (2019) a resposta do IPMC é relativamente lenta (<10 Hz) por causa do tempo necessário para o deslocamento físico dos íons através do polímero.

- Atuação devido ao gradiente de pH:

O mecanismo de atuação eletroquímico está relacionado às diferenças de pH (induzidas pelas reações de eletrólise da água) nas proximidades dos eletrodos (Figura 24). Essas mudanças de pH alteram os estados redox do atuador polieletrólito, afetando o equilíbrio de dilatação, resultando em mudanças de volume que levam a um movimento de flexão em direção ao cátodo (Glazer *et al.*, 2012).

Figura 24 – Mecanismo de atuação por mudanças de pH em atuador policationico: geração de um gradiente dos estados redox do polieletrólito



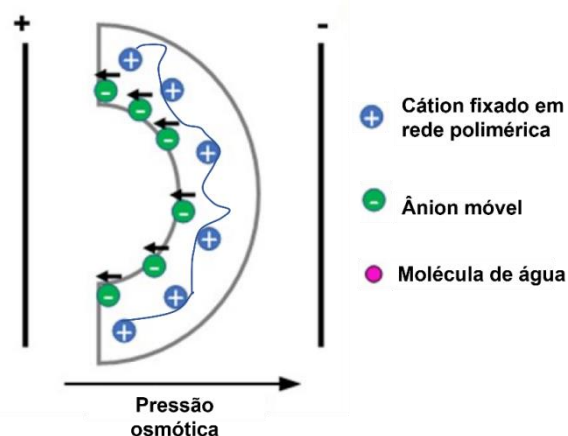
Fonte: Adaptado de Kanaan, Pinho, Piedade (2021).

- Atuação devido a mecanismo de enriquecimento/depleção:

O mecanismo dinâmico de enriquecimento/depleção (Figura 25), descrito por Doi, Matsumoto e Hirose (1992), atribui a eletroativação ao acúmulo (ou depleção) dinâmico de íons em ambos os lados do gel na interface da solução. Essas mudanças na força iônica local, por sua vez, alteram o inchaço/encolhimento local perto das faces do gel, causando flexão. Este acúmulo e esgotamento de íons de ambos os polos e em ambas as interfaces não é um fenômeno estático, mas sim um efeito dinâmico de desequilíbrio, causado por assimetrias entre o transporte catiônico e aniônico dentro do gel.

Figura 25 – Mecanismo de atuação mecanismo dinâmico de

enriquecimento / depleção em atuador policatiônico



Fonte: Adaptado de Kanaan, Pinho, Piedade (2021).

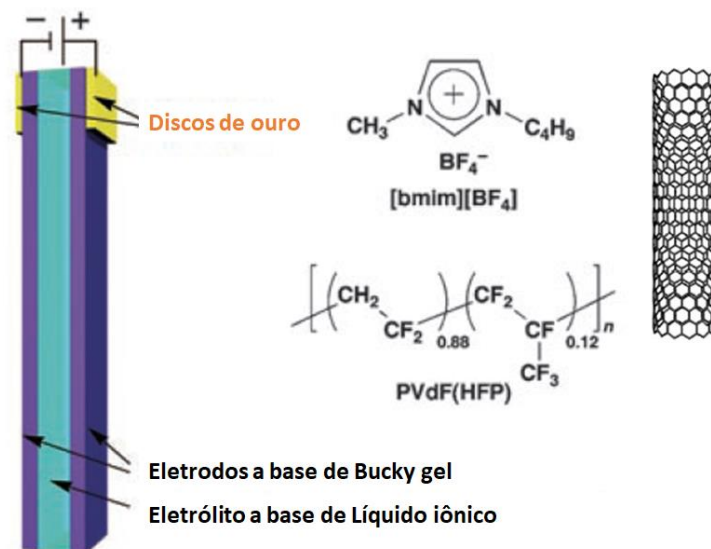
C) Atuadores baseados em nanotubos de carbono (CNTs)

O tipo de atuador iônico mais recente é baseado em nanotubos de carbono (CNTs) e seus compósitos caracterizados por suspensões em eletrólitos ou ILs. Quando uma tensão é aplicada (1–4 V), a superfície do CNT é carregada e os eletrólitos formam uma camada elétrica dupla ao redor deles. A repulsão eletrostática das cargas nos nanotubos causa o alongamento das ligações carbono-carbono, o que, consequentemente, alonga o nanotubo (Maziz; Simaite; Bergau, 2017).

Logo após da descoberta dos *bucky gel*, géis nanoestruturados com CNTs e ILs, esta tecnologia foi incorporada em atuadores iônicos em substituição dos eletrodos metálicos (Fukushima *et al.*, 2007). Um grande avanço do método *bucky gel* foi o emprego de ILs em substituição a água, pois esta tecnologia propiciou a manufatura de dispositivos secos (que não depende de água para seu funcionamento), o que propiciou estabilidade na operação dos dispositivos evitando os problemas causados pelo processo de dessecação (Fukushima *et al.*, 2005).

Os atuadores de *bucky gel* (Figura 26) são semelhantes aos IPMCs de três camadas: o polímero (eletrólito) é impregnado com o líquido iônico e posicionado entre dois eletrodos de *bucky gel* (líquido iônico contendo nanotubos de carbono de parede única – SWCNTs). Os atuadores de *bucky gel* são de fácil manufatura (fundição camada por camada) e tempos de atuação rápidos (respondendo a até 100 Hz) (Fukushima *et al.*, 2005).

Figura 26 – Esquema de atuador baseado em CNT (nanotubos); composta de eletrólito d e PVdF (HFP) e [BMIM] [BF₄] impressada entre duas camadas de gel eletrodo de SWNT/[BMIM] [BF₄]



Fonte: Adaptado de Fukushima; Aida, (2007).

2.10.2 EAPs iônicos à base de polímeros naturais

Desde o trabalho pioneiro de Kim, Kim e Choe (2000), em que os autores utilizaram um polímero natural de baixo custo (celulose), muitos estudos foram realizados fornecendo múltiplas soluções. Este trabalho utilizou folhas de papel laminado com prata (comercializada no mercado coreano) para a elaboração de EAPs. Para tanto, os autores colaram os papéis laminados com PVA ou PVAc em sentidos opostos fazendo que a parte laminada se posicionasse de forma externa ao dispositivo para que estes funcionassem como eletrodos. A celulose neste caso funcionaria como matriz para o eletrólito.

Finkenstadt (2005) propôs a utilização de diversos polissacarídeos para a elaboração de EAPs iônicos, como amido, alginato, pectina, celulose, quitosana, agarose, ácido hialurônico, pululana, ciclodextrina e heparina. Todavia, a autora ampliou o conceito de EAPs de polímeros naturais, considerando todos os polímeros que apresentem condutividade elétrica após processamentos adequados, desconsiderando o requisito destes fazerem parte de um dispositivo tipo atuador.

Ra e Olekhovich (2021), revisaram diversos desenvolvimentos de atuadores tipo EAPs iônicos a partir de quitosana, celulose, agarose e amido. Todavia, Popa

Filimon e Lupa (2019), demonstram que majoritariamente celulose e quitosana foram os materiais utilizados para elaboração de EAPs iônicos. Na referida revisão além de enfatizarem o emprego da celulose e da quitosana, os autores citam as diversas estratégias para a construção e montagem de EAP iônico a partir de polímeros naturais.

A partir do trabalho de Popa Filimon e Lupa (2019), Ra e Olekhnovich (2021), Bar-Cohen e Anderson (2019) e da coleta de artigos na base Google Acadêmico, a partir de 2017, utilizando as palavras: *electrical, polymer, EAP* e *"natural polymers"*, coletou-se 57 trabalhos (Anexo 2). A partir da análise destes trabalhos obteve-se, alguns indícios de estratégias exploradas até o momento para produção de EAPs a partir de polímeros naturais.

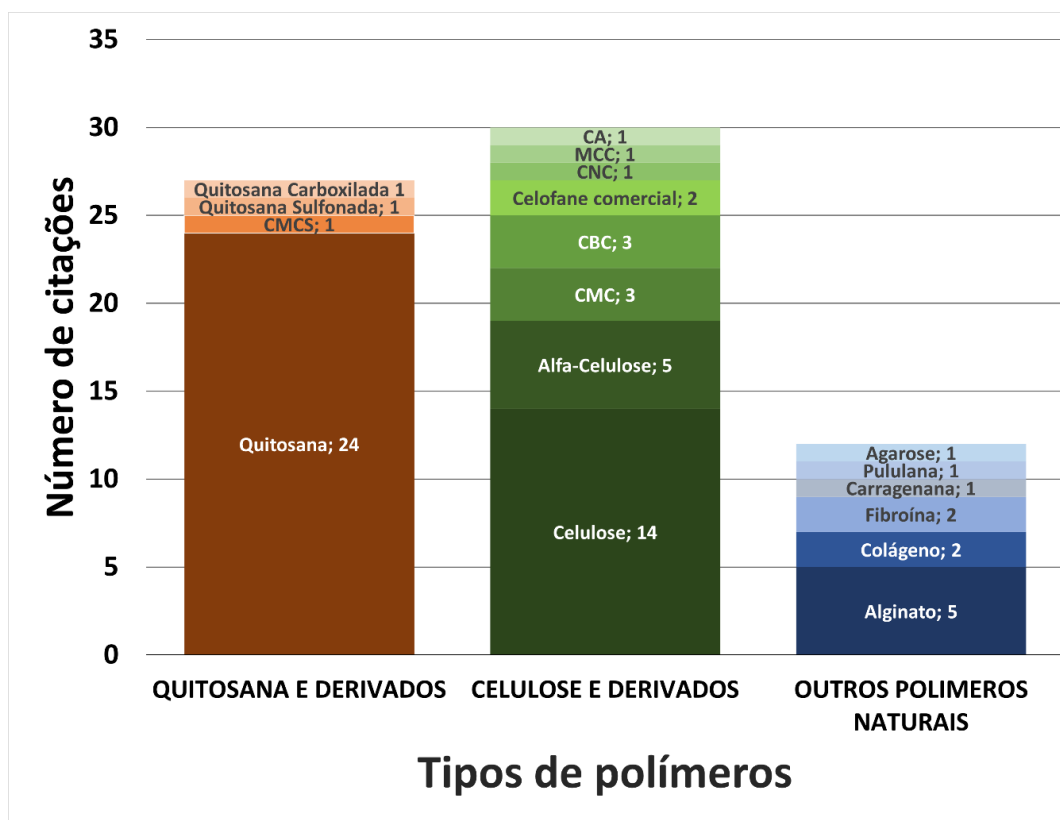
- Polímeros naturais utilizados para produção de EAP:

Como enfatizado por Popa Filimon e Lupa (2019), a celulose e quitosana (Figura 27) têm sido sistematicamente empregada nos desenvolvimentos de EAPs iônicos, os mesmos autores ressaltam a resistência mecânica da celulose e sua facilidade de formar géis físicos e a compatibilidade da quitosana na interação com materiais condutores.

Os eletrólitos de polímeros naturais mais utilizados são os polissacarídeos que representam 96% dos materiais contabilizados neste levantamento. Neste sentido, observa-se que os polissacarídeos são basicamente hidrofílicos, o que em tese, facilitaria a passagem de sais iônicos e água pelo sistema. Em relação às proteínas, estas são o segundo grupo utilizado e foram empregados em 4% dos materiais contabilizados.

A descoberta do potencial da celulose como biomaterial para a produção de EAPs iônicos foi indicada por Kim e Seo (2002) e Kim, Kim e Choe (2000), quando os autores demonstraram a possibilidade da utilização de papéis comercializados na Coreia do Sul para a produção de papéis eletroativos, sendo que em alguns ensaios os autores utilizaram papéis laminados com prata, o que dispensa o acoplamento de eletrodos flexíveis ao dispositivo.

Figura 27 – Polímeros naturais utilizados para produção de EAPs iônicos. Baseados em dados coletados de Popa Filimon, Lupa (2019), Ra, Olekhnovich, (2021), Bar-Cohen, Anderson (2019) e base Google Acadêmico no período compreendido entre 2017 e 2023



Fonte: Autor (2021)

Legenda: CMCS Carboximetilquitosana; CA acetato de celulose; MCC Celulose Microcristalina; CNC Celulose nanocristalina; CBC Celulose Bacteriana carboxilada; CMC Carboximetilcelulose.

A celulose utilizada para a produção de EAPs iônicos pode ser oriunda de bactérias (Wang *et al.*, 2016, 2017 e 2021) ou de plantas, sendo a polpa de algodão frequentemente utilizada (Kim e Kim, 2013). Em relação a polpa de algodão, esta matéria-prima possui teores elevados de alfa-celulose podendo chegar a valores como 87% (Sun *et al.*, 2019) e 99,5 % (Sun *et al.*, 2020a, 2020b).

Em termos de modificações estruturais/químicas nos polímeros, estas foram mais aplicadas em EAPs a base de celulose do que as baseadas em quitosana (Figura 27). Neste sentido, pode-se citar o emprego de acetato de celulose CA (Nan *et al.*, 2020), celulose microcristalina MCC (Sen *et al.*, 2015), celulose nanocristalina CNC (Correia *et al.*, 2020, 2021), celulose bacteriana carboxilada CBC (Wang *et al.*, 2021), celofane (Kim *et al.*, 2006) e carboximetilcelulose CMC (Ozdemir *et al.*, 2015a, b). Em contrapartida, a quitosana foi modificada nos desenvolvimentos de EAPs de Shang, Shao e Chen (2008) que utilizou carboximetilquitosana (CMCS), Jeon *et al.* (2013) que

empregou quitosana sulfonada e Yang, Yao, Guan (2020), para quitosana carboxilada.

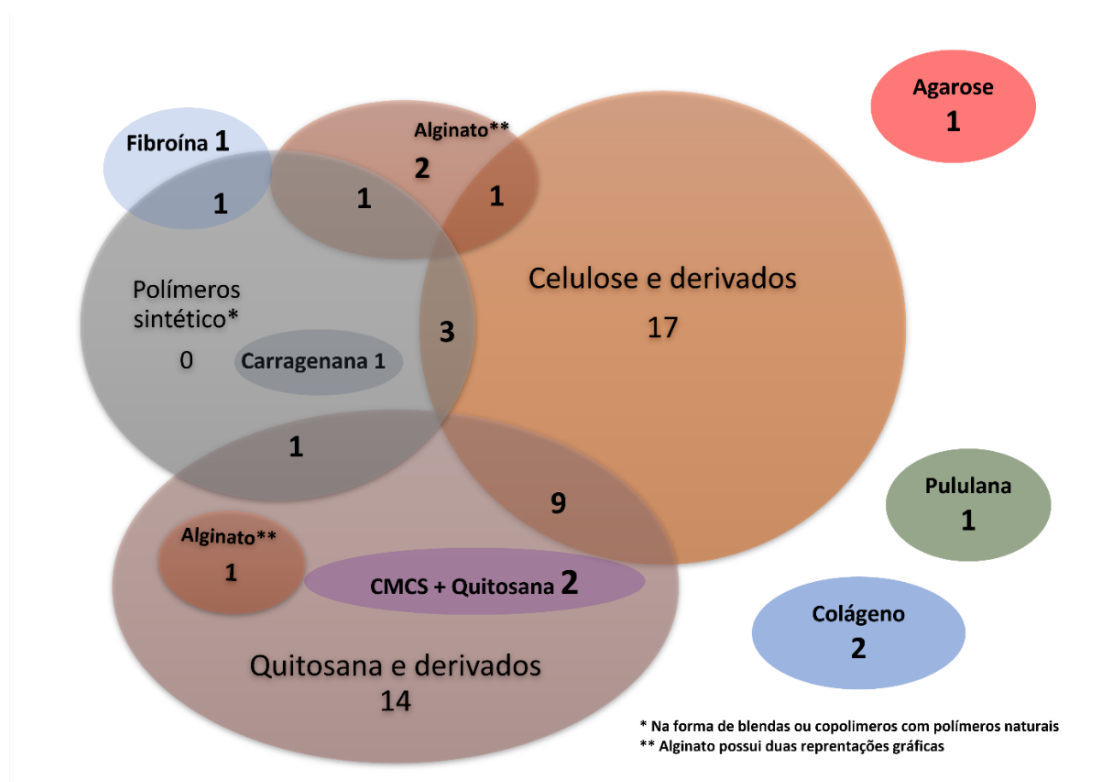
Em relação aos demais polímeros, a partir de 2019 houve um aumento significativo de publicações (Anexo 2), sendo que o alginato, polímero iônico obtido a partir de algas marrons, foi o biomaterial mais utilizado para a produção de EAPs depois da celulose e quitosana (Yang; Yao; Guan, 2020). Outros polissacarídeos utilizados para a produção de EAPs iônicos foram a pululana (Saeae *et al.*, 2019), a carragenana (Tanusorn *et al.*, 2018) e a agarose (Rotjanasuworapong *et al.*, 2020). O emprego de proteínas em EAPs também ocorreu para colágeno (Chungyampin, Niamlang, 2021; Elhi *et al.*, 2020) e fibroína (Srisawasdi *et al.*, 2015; Reizabal *et al.*, 2019) (Figura 27).

As blendas também são utilizadas para a produção de EAPs, como exemplos podemos citar quitosana e CMCS (Shang, Shao, Chen, 2008), celulose e alginato (Kim *et al.*, , 2007a), celulose e quitosana (Kim *et al.*, 2007b), alginato e quitosana carboxilada (Yang, Yao, Guan, 2020), sendo que em alguns casos houve o uso de polímeros naturais e polímeros sintéticos (Nan *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2021) (Figura 28).

O uso de mais de um polímero no conjunto eletrodo/eletrólito também é relatado, neste caso, existe a tendência do emprego da quitosana como parte de eletrodos e da celulose como polímero estrutural para eletrólito (Song *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2019) (Figura 28).

Em relação às tecnologias empregadas destacam-se aquelas relacionadas ao tipo de material empregado, ao número de camadas utilizadas, ao emprego de solventes e aditivos e ao emprego de líquido iônicos (Figura 29).

Figura 28 – Aplicação de polímeros naturais para fabricação de EAPs, como polímero único, em blends ou de mais de um polímero no conjunto eletrodo/eletrolito. Baseados em dados coletados de Popa Filimon, Lupa (2019), Ra, Olekhovich, (2021), Bar-Cohen, Anderson (2019) e base Google Acadêmico no período compreendido entre 2017 e 2021



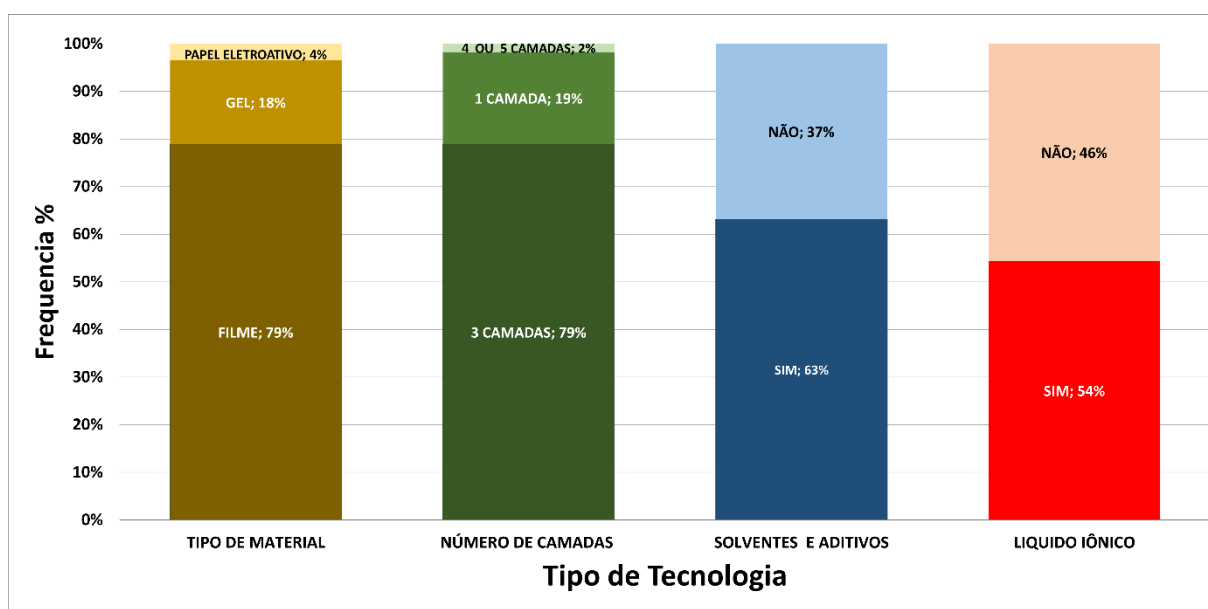
Fonte: Autor (2021).

Legenda: CMCS Carboximetilquitosana

Dentre os tipos de materiais utilizados, estes foram discriminados em três categorias, a saber: hidrogéis, filmes e papéis eletroativos (Figura 29). Na categoria de hidrogéis foram considerados atuadores que desenvolvem o processo em meio líquido imersos em uma solução tampão, óleo de silicone ou ainda câmaras úmidas, utilizando eletrodos fixos (Jayaramudu *et al.*, 2017; Chungyampin e Niamlang, 2021). Estes géis são reticulados por meio de ligações covalentes (Shang; Shao; Chen, 2008) ou iônicas (Sangwan *et al.*, 2016) ou alternativamente, formam géis físicos por meio de ligações fracas (Shang; Shao; Chen, 2008; Jayaramudu *et al.*, 2017; Rotjanasuworapong, 2020), em especial ligações de hidrogênio, que se manifestam ao longo das cadeias poliméricas. O emprego da impressão 3D (impressão sobre camada) tem possibilitado a manufatura desses géis bem como a otimização e customização de dispositivos EAPs (Zolfagharian *et al.*, 2017).

Nesta revisão, na categoria “tipo de material”, a denominação “filmes” (Figura 29) abrangeu todos os dispositivos EAPs laminados e que necessitam o acoplamento de camadas de eletrodos flexíveis (Figura 15A e 15B), estes filmes podem ser do tipo hidrogéis ou não, também podem atuar tanto em ambientes secos quanto úmidos, no caso de filmes não hidratados, a água frequentemente é substituída por outros solventes como glicerol ou líquidos iônicos (Feng; Rajapaksha; Jákli, 2021).

Figura 29 – Tecnologias aplicadas para fabricação dos EAPs em porcentagem Baseados em dados coletados de Popa Filimon, Lupa (2019), Ra, Olekhnovich, (2021), Bar-Cohen, Anderson (2019) e base Google Acadêmico no período compreendido entre 2017 e 2021



Fonte: Autor (2021).

Os papéis eletroativos representam uma opção de EAPs de baixo custo, estes dispositivos utilizam as fibras de celulose como suporte da solução eletrolítica. O termo “papel eletroativo” tem sido sistematicamente utilizado para EAPs iônicos derivados de celulose (Kim *et al.*, 2010) ou até mesmo para derivado de quitosana (Sun *et al.*, 2018). Tendo em vista a existência de outros tipos polímeros laminados eletroativos, nesta revisão adotou-se o termo “papel eletroativo” somente para aqueles EAPs iônicos a base de celulose, em que as fibras de celulose permaneceram integras durante a manufatura do EAP. Celuloses solubilizadas, modificadas ou purificadas em frações não foram contabilizadas na categoria “papel eletroativo”, por exemplo, Celofane, Carboximetilcelulose (CMC), Celulose nanocristalina (CNC) (Figura 29). Neste sentido, os papéis eletroativos estão relacionados aos trabalhos pioneiros de

EAPs (Kim e Seo, 2002; Kim; Kim e Choe, 2000).

Solventes e aditivos (Figura 29) são de diferentes naturezas e são empregados com diferentes finalidades, podendo ser sais (CaCl_2); ácidos (cítrico, acético, nítrico, láctico etc); compostos orgânicos (DMAc, glicerol, PEG, etc); formas alotrópicas de Carbono (óxido de grafeno, etc). Estes compostos podem agir como reticulantes (Sangwan *et al.*, 2016), plastificantes (Sun *et al.*, 2018), como solução eletrolítica iônica (Sun *et al.*, 2017), podendo ainda melhorar ou promover a condutividade elétrica (Jeon *et al.*, 2013).

Líquidos iônicos são frequentemente utilizados visando a substituição da água do sistema (Figura 29), pois o processo de evaporação de água tem sido apontado como a principal causa da perda da capacidade de movimentação dos EAPs hidratados (Popa; Filimon; Lupa, 2019). Os sais a base de imidazóis têm sido largamente utilizados neste sentido (Sun *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2011; Jeon *et al.*, 2013; Correia *et al.*, 2021), porém, sabe-se que tais moléculas além de apresentarem bioatividade, podem ser também citotóxicas (Tsarpali *et al.*, 2015; Miri *et al.*, 2011). Recentemente, líquidos iônicos mais biomiméticos e bioamigáveis têm sido desenvolvidos utilizando sais de colina (Elhi *et al.*, 2020).

Como mencionado anteriormente, a tecnologia de géis em meio aquoso geralmente emprega eletrodos fixos (Feng; Rajapaksha; Jákli, 2021), tais como eletrodo de cobre, aço inox ou carbono (Figura 15C, D e E).

Entretanto, em condições de bancada, ou seja, em situações em que o dispositivo atua em ambiente envolto em ar atmosférico, a tecnologia utilizada são geralmente as de filmes flexíveis. Nestes casos, observa-se o emprego frequente de eletrodos flexíveis (Feng; Rajapaksha; Jákli, 2021), que se movimenta de acordo com o deslocamento do eletrólito (Figura 15B) gerando dispositivos EAPs de três ou mais camadas (Figura 29), notadamente de três camadas, em que as camadas externas são eletrodos e a interna o meio eletrolítico (Vidal *et al.*, 2004).

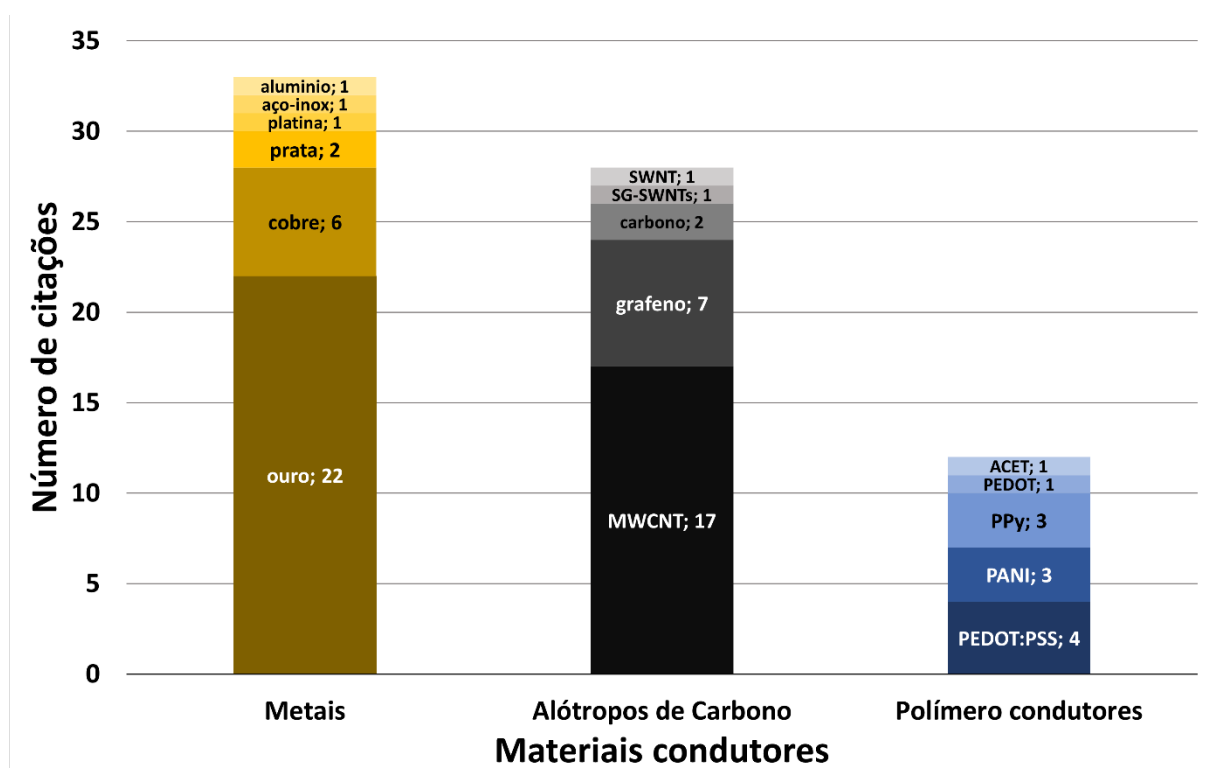
Todavia, filmes EAPs podem apresentar uma única camada (Figura 29). Neste caso, o filme passa por tratamentos que promovem a redução de cátions e impregna a matriz com elementos metálicos, nesta circunstância é formado um gradiente, em que as porções mais externas apresentam maior condutividade elétrica e as porções internas têm caráter eletrolítico. As escolhas mais recorrentes são o emprego do ouro

ou da platina para tal finalidade (Vidal *et al.*, 2004).

Dispositivos com 4 ou 5 camadas (Figura 29) também foram desenvolvidos com o objetivo de melhorar o desempenho dos eletrodos, neste caso, externo a camada metálica é depositada uma camada extra com polímero condutor (Kim *et al.*, 2006). Uma observação pertinente neste trabalho, é que os autores denominam os dispositivos como sendo de dupla e tripla camadas (respectivamente), pois não contabilizam as camadas de ouro.

Em relação a eletrodos, as três categorias mais pesquisadas são os metálicos, formas alotrópicas de carbono e polímeros condutores (Figura 30), sendo que estas classes de materiais podem estar associadas a compósitos ou blendas, de acordo com a solução tecnológica empregada pelo trabalho.

Figura 30 – Aplicação de materiais para a produção de eletrodos, como material condutor único ou em combinação com outros materiais. Baseados em dados coletados de Popa Filimon, Lupa (2019), Ra, Olekhnovich, (2021), Bar-Cohen, Anderson (2019) e base Google Acadêmico no período compreendido entre 2017 e 2021



Fonte: Autor (2021).

Legenda: MWCNTs Nanotubos de carbono de paredes múltiplas; SWNT Nanotubos de carbono de parede única; SG-SWNTs Supercrescimento nanotubos de carbono de parede única; PEDOT Poli(3,4-etilenodioxitiofeno); PSS Poli(estirenosulfonado); PANI Polianilina; PPy Polipirrol; ACET Negro de fumo de acetileno.

Eletrodos metálicos – Tradicionalmente os metais no seu estado fundamental são os materiais de primeira escolha para o emprego como eletrodos (Chungyampin, Niamlang, 2021; Zolfagharian, 2017; Reizabal *et al.*, 2019). Os metais nobres, como Au e Pt, são frequentemente escolhidos por serem resistentes ao processo de oxidação (Shahinpoor, 2013) e por apresentarem boa ductilidade (Altinkaya *et al.*, 2018) (Figura 30).

Neste contexto, no que diz respeito aos EAPs que empregam polímeros naturais como eletrólito, o ouro é frequentemente selecionado como eletrodo devido às suas propriedades como biomaterial inerte, maleável, facilmente manipulável e disponível na forma de folhas (Ozdemir *et al.*, 2015a). No entanto, a utilização de filmes de ouro representa um desafio, pois esse material é frágil, suscetível a rupturas, o que gera perda da continuidade elétrica (Mahadeva *et al.*, 2009).

Além das folhas de ouro, outras tecnologias podem ser utilizadas como as técnicas de deposição física de vapor, entre elas a metalização de amostras por pulverização catódica (*sputtering*) (Correia *et al.*, 2020; 2021) e deposição de ouro por evaporador de íons (Yun; Kim; Ounaies, 2006; Cai e Kim, 2008).

Outro tratamento de superfície empregado são as reações *in situ*, estas visam minimizar os problemas de interface entre filmes gerando um gradiente contínuo entre eletrodo e eletrólito em filmes de camada única (Shahinpoor, 2013).

Polímeros condutores – Os polímeros condutores são uma opção para a construção de eletrodos. PEDOT e PANI são alguns dos polímeros estudados e aplicados em dispositivos. Entretanto, alguns destes possuem monômeros tóxicos, como a anilina, o que demanda estudos de toxicidade cuidadosos. Apesar destes fatores, a PANI vem sendo estudada e empregada (Kim *et al.*, 2006), sobretudo pelo fácil acesso e fácil processo de síntese (Cabrera, 2013).

Como polímero condutor, o PEDOT foi principalmente associado ao PSS para a obtenção de filmes condutores (Wang *et al.*, 2016). Por outro lado, Sun *et al.* (2020), formulou filmes de quitosana com MWCNTs e óxido de grafeno reduzido acrescido de PANI, PEDOT ou ACET (negro de fumo de acetileno) para obtenção de filmes condutores (Figura 31).

Formas Alotrópicas do Carbono – Grafeno, óxido de grafeno, nanotubos de carbono (Figura 31) são materiais recentemente incorporados a engenharia de

materiais e tem dado grande contribuição no desenvolvimento de biossensores e aplicações diversas. Sendo materiais nanoestruturados, apresentam comportamentos únicos, podendo exibir melhor resistência, aplicabilidade, condutividade, quando comparados a outras formas (Pinto; Pereira; Gonçalves, 2020).

Em relação a biocompatibilidade, os nanomateriais de carbono são potencialmente tóxicos, podendo promover danos à integridade das membranas, desestabilização e oxidação de lipídios e proteínas, e danos celulares por meio de espécies reativas de oxigênio (ROS) (Chen e Wang, 2016). No entanto, existem diferenças substanciais entre os diferentes tipos de formas alotrópicas de carbono, o que demanda a caracterização individual de cada biomaterial, não sendo possível a extrapolação de dados (Zhang *et al.*, 2016). Neste sentido, as diretrizes da FDA enfatizam a necessidade de avaliar características específicas e efeitos biológicos de cada nanomaterial em cada produto.

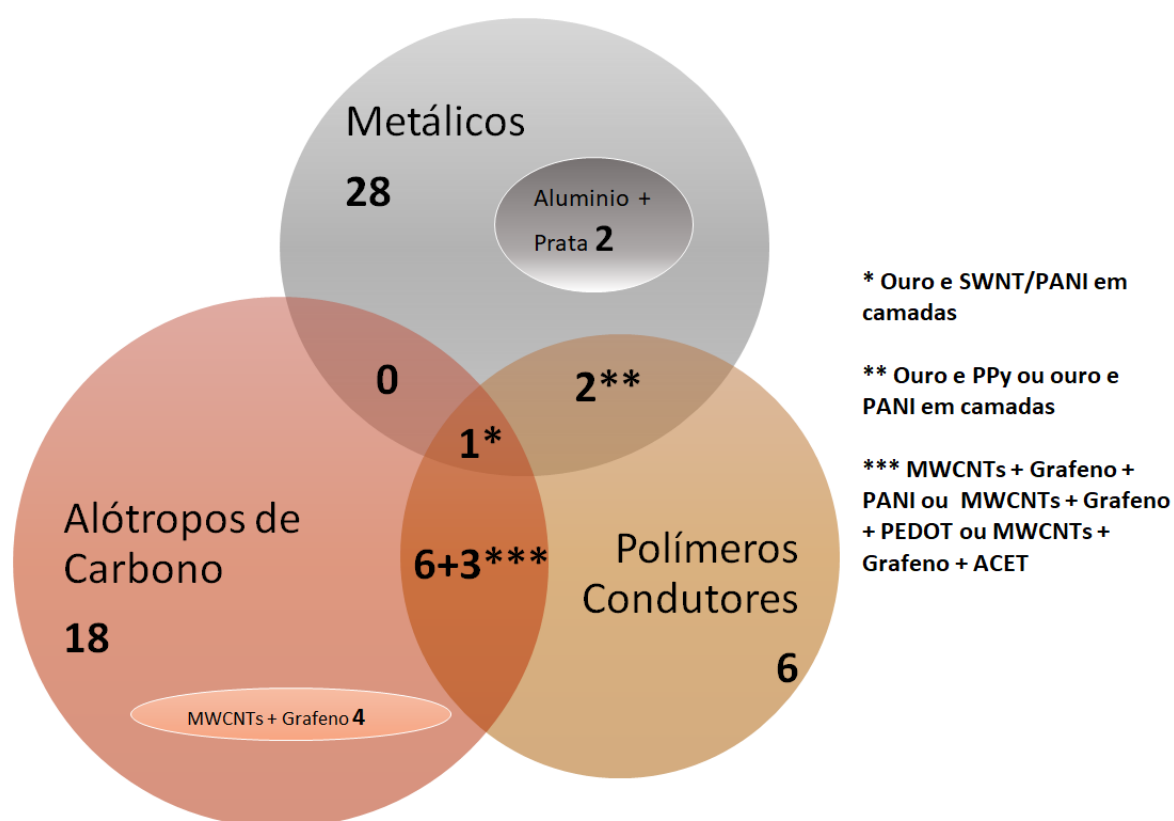
Em relação a materiais a base de grafeno (GBM), GO e grafeno mostraram potencial para serem degradados por moléculas ativas presentes no plasma sanguíneo, que promovem reações com compostos $\text{OH}^{\bullet}$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$, nestas reações foi observada que a taxa de degradação foi maior para GO, uma vez que o composto é mais susceptível a tais moléculas (Li *et al.*, 2019). GO também foi relatado como sendo degradável intra e extracelularmente pelas células do sistema imunológico. A degradação do grafeno com tamanho lateral <200 nm também foi relatada *in vivo* (Girish *et al.*, 2018).

Por outro lado, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer destaca a possível carcinogenicidade de certos tipos de nanotubos de carbono (MWCNT) (Bengt *et al.*, 2018). Neste sentido, GO geralmente provoca menos toxicidade pulmonar do que certos CNT. No entanto, foram relatadas toxicidade de materiais a base de grafeno (GBM) para células neurais, sendo, portanto, necessários estudos adicionais sobre a toxicidade destes (Bengt *et al.*, 2018).

A utilização de formas alotrópicas de carbono, sobretudo MWCNT (Zhao *et al.*, 2018) e grafeno (He *et al.*, 2015), têm sido empregadas para a produção de eletrodos flexíveis de EAPs baseados em matrizes de quitosana (Zhao *et al.*, 2018) e alginatos (Yang; Yao; Guan, 2020), estes eletrodos são associados a diversos tipos de eletrólitos, como aqueles baseados em celulose (Sun *et al.*, 2020), quitosana (Sun *et al.*, 2018) e alginato (Yang; Yao; Guan, 2020).

A literatura indica que os EAPs biomiméticos podem ser elaborados a partir de polímeros naturais, entretanto, os estudos nesta área estão concentrados, sobretudo, em celulose, quitosana e seus derivados. Outros polímeros que geram hidrogéis extremamente coesos, como a agarose, possuem pouco destaque no volume de trabalhos disponíveis. Neste sentido, a agarose representa atualmente cerca de 1,4% dos trabalhos produzidos. O escasso número de publicações neste seguimento indica uma janela de oportunidade para o desenvolvimento de novos EAPs iônicos à base de polímeros naturais como a agarose.

Figura 31 – Materiais condutores utilizados para produção de Eletrodos de EAPs. Baseados em dados coletados de Popa Filimon, Lupa (2019), Ra, Olekhnovich, (2021), Bar-Cohen, Anderson (2019) e base Google Acadêmico no período compreendido entre 2017 e 2021



Fonte: Autor (2021).

Legenda: SWNT Nanotubos de carbono de parede única; SG-SWNTs Supercrescimento nanotubos de carbono de parede única; MWCNT Nanotubos de carbono de paredes múltiplas; PEDOT Poli(3,4-etilenodioxítiofeno); PSS Poli(estirenosulfonado); PANI Polianilina; PPy Polipirrol; ACET Negro de fumo de acetileno.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Elaborar um dispositivo atuador do tipo eletroativo iônico, a partir de blendas biomiméticas, baseadas no polímero natural agarose.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver blendas a partir de agarose que possua características de eletrólito sólido e flexível;
- Desenvolver eletrodos flexíveis a partir de blendas de agarose;
- Desenvolver atuador do tipo polímero eletroativo iônico baseado em agarose.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CONCEPÇÃO GERAL DO DESENVOLVIMENTO

A partir da montagem de um Dispositivo de Referência (DR) com eletrodos de folha de ouro, conforme descrito por Tashiro (2017), foram produzidos oito novos dispositivos, sendo cinco destinados a testes de eletrodos fabricados com carvão, grafite e polímeros condutores de íons, denominados EAPs iônicos (D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7 e D8). Estes dispositivos foram diferenciados entre si pelos tipos de eletrodos e eletrólitos utilizados (Tabela 2). A elaboração deste projeto para a construção de EAPs Biomiméticos ocorreu em nove etapas (Figura 32).

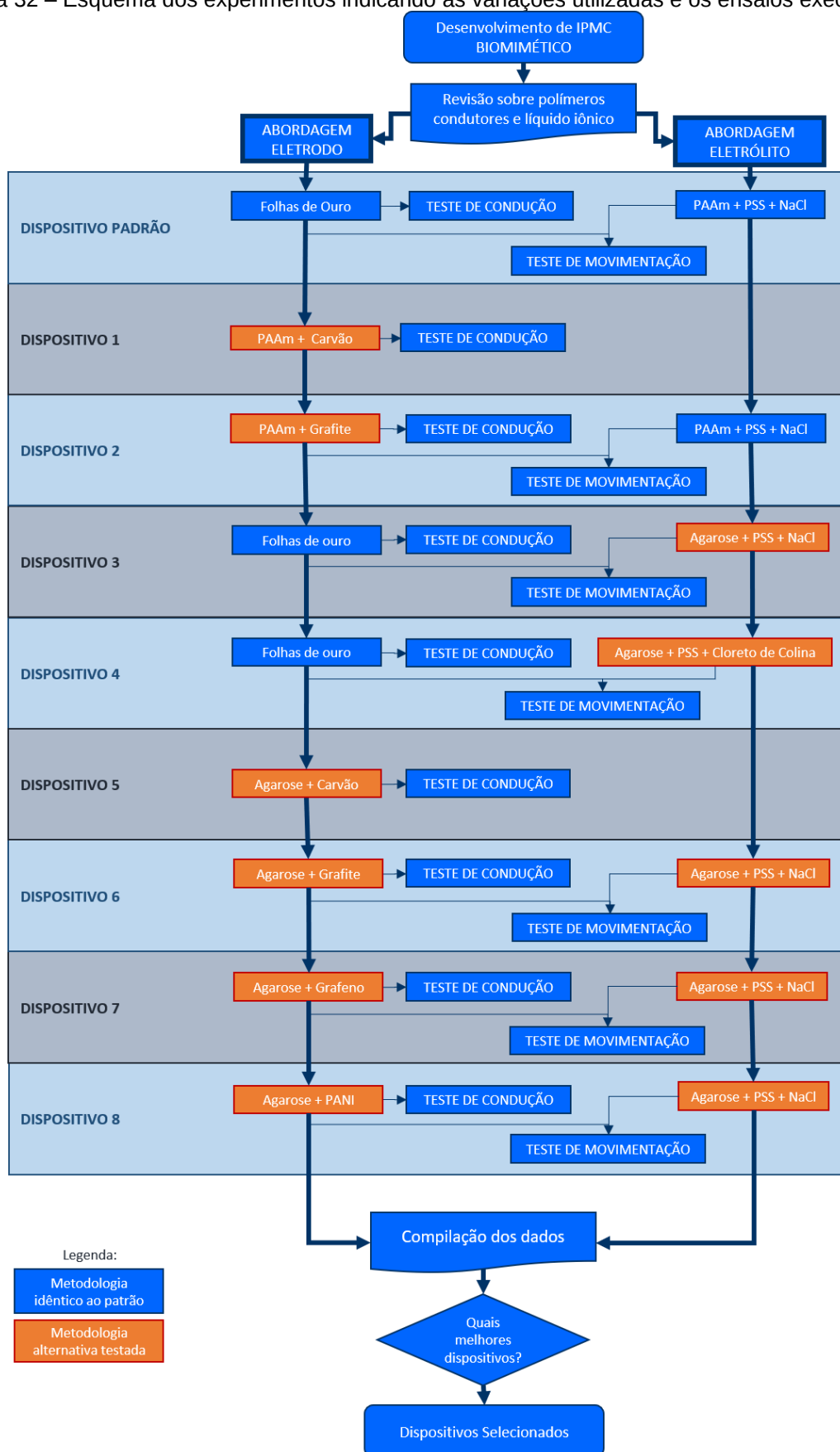
Tabela 2 – Tipos de dispositivos testados

Dispositivo	Montagem do Dispositivo	Eletrodo	Polímero Eletrolítico Sólido	Parte funcional testada
Referência (DR)	Folhas de Ouro + PAAm + PSS + NaCl	Folha de ouro	PAAm + PSS + NaCl	*
Dispositivo 1	(PAAm + Carvão) + PAAm + PSS + NaCl	PAAm + Carvão	PAAm + PSS + NaCl	Eletrodo
Dispositivo 2	(PAAm + Grafite) + PAAm + PSS + NaCl	PAAm + Grafite	PAAm + PSS + NaCl	Eletrodo
Dispositivos 3	Folhas de Ouro + Agarose + PSS + NaCl	Folha de ouro	Agarose + PSS + NaCl	Polímero Eletrolítico Sólido
Dispositivo 4	Folhas de Ouro + Agarose + PSS + Lactato de colina	Folha de ouro	Agarose + PSS + Lactato de colina	Polímero Eletrolítico Sólido
Dispositivo 5	(Agarose + Carvão) + Agarose + PSS + NaCl	PAAm + Carvão	Agarose + PSS + NaCl	Eletrodo
Dispositivo 6	(Agarose + Grafite) + Agarose + PSS + NaCl	PAAm + Grafite	Agarose + PSS + NaCl	Eletrodo
Dispositivo 7	(Agarose + Grafeno) + Agarose + PSS + NaCl	PAAm + Grafeno	Agarose + PSS + NaCl	Eletrodo
Dispositivo 8	(Agarose + PANI) + Agarose + PSS + NaCl	PAAm + PANI	Agarose + PSS + NaCl	Eletrodo

Fonte: Autor (2021).

Legenda: NaCl- Cloreto de sódio; PAAm- Poli(acrilamida); PANI- Polianilina; PSS- Poliestireno sulfonato.

Figura 32 – Esquema dos experimentos indicando as variações utilizadas e os ensaios executados



Fonte: Autor (2021).

4.2 DISPOSITIVO DE REFERÊNCIA (DR)

Os experimentos preliminares foram fundamentados no estudo conduzido por TASHIRO (2017) para a elaboração de um Sistema Interpenetrado de Polímero e Rede (SIPN) composto de poliacrilamida (PAAm) como polímero base, poliestireno sulfonato de sódio (PSS) como eletrólito e folhas de ouro como eletrodo. Foi selecionado o polímero aniônico PSS (Sigma-Aldrich) para a produção de filmes poliméricos com potencial de migração iônica, e para tanto, diluições de 1,44 g de PSS em glicerol (Alphatec) nas quantidades de 0,5, 0,75, 1,0 e 1,5 foram realizadas como agente plastificante.

4.2.1 Preparação do Dispositivo de Referência baseado no polieletrólito PAAm, PSS e NaCl com eletrodo de folha de ouro

Realizaram-se ensaios de concentração de reagentes para a obtenção de poliacrilamida (PAAm), utilizando o eletrodo de polímero iônico descrito por Keplinger (2013). Os ensaios preliminares foram conduzidos com soluções de volume final de 2 mL. A fim de preparar o SIPN, foi produzido um filme utilizando poliacrilamida (PAAm) como polímero base e poliestireno sulfonato (PSS) como polímero iônico, seguindo o método descrito por Tashiro (2017). As concentrações de reagentes empregadas foram as seguintes:

- 3,55 g de acrilamida (Himedia);
- 0,1927 g de N,N'-Metilenobisacrilamida - bis-acrilamida (Amresco);
- 1 mL de solução a 10% de PSS (Sigma-Aldrich);
- 250 μL de solução a 2,74 mol.L^{-1} de Cloreto de Sódio (Química Nova);
- 10,44 mL de água tipo I;
- 1.328 μL de solução a 10% de PNa (Vetec);
- 10 μL de Tetrametilenodiamina - TEMED (Ludwig).

4.2.2 Montagem do Dispositivo de Referência

Foi elaborado um Dispositivo de Referência ao aderir eletrodos de folha de ouro (Nazionale) à superfície do filme do polímero iônico PAAm/PSS/NaCl. Esse procedimento foi repetido no lado oposto do filme polimérico.

4.3 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS COM POLIELETRÓLITO PAAm, PSS E NaCl E ADIÇÃO DE CARVÃO (DISPOSITIVO D1) OU GRAFITE (DISPOSITIVO D2)

Os eletrodos D1 e D2 foram preparados empregando-se o mesmo polímero utilizado no Dispositivo de Referência como eletrólito, conforme descrito na seção 4.2.1.2. Esses eletrodos foram confeccionados de acordo com o protocolo para a produção de polímero eletrólito desenvolvido por TASHIRO (2017).

4.3.1 Preparação dos eletrodos (D1) com eletrólito de poliacrilamida (PAAm) e Carvão

Foram realizadas adições de carvão (Dinâmica) ao polieletrólito nas quantidades de 1 g, 1,5 g, 2,0 g e 3,5 g.

Para a pesagem dos reagentes, utilizou-se uma balança semi-analítica (Marte) para o PSS, a acrilamida e o carvão, e uma balança analítica (Shimadzu) para os demais reagentes. As soluções líquidas e com água tipo I foram dosadas com pipetadores automáticos (ThermoScientific) com ponteiros descartáveis. A solução resultante foi transferida para um Béquer de vidro de 250 mL e, em seguida, o TEMED foi adicionado. A solução contendo carvão foi depositada em placas de vidro com espaçadores de placa de eletroforese de 1,0 mm. O hidrogel formado foi produzido nas placas de vidro sob pressão de contato e posteriormente inserido na cuba para desenvolvimento do gel de eletroforese, seguindo as orientações do fabricante (OmniPhor). A solução final foi deixada em repouso por 20 minutos para permitir a conclusão da reação de poliadição, resultando na formação da malha polimérica de PAAm acrescido de NaCl e PSS.

4.3.2 Preparação do eletrodo (D2) com eletrólito de poliacrilamida (PAAm) e Grafite

Foram realizadas adições de Grafite (Dinâmica) ao polieletrólito nas quantidades de 1 g, 1,5 g, 2,0 g e 3,5 g. Para a pesagem dos reagentes, utilizou-se uma balança semi-analítica (Marte) para o PSS, a acrilamida e o carvão, e uma balança analítica (Shimadzu) para os demais reagentes. As soluções líquidas e com água tipo I foram dosadas com pipetadores automáticos (ThermoScientific) com ponteiros descartáveis. A solução resultante foi transferida para um Béquer de vidro de 250 mL e, em seguida, o TEMED foi adicionado. A solução contendo carvão foi depositada em placas de vidro com espaçadores de placa de eletroforese de 1,0 mm. O hidrogel formado foi produzido nas placas de vidro sob pressão de contato e posteriormente inserido na cuba para desenvolvimento do gel de eletroforese, seguindo as orientações do fabricante (OmniPhor). A solução final foi deixada em repouso por 20 minutos para permitir a conclusão da reação de poliadição, resultando na formação da malha polimérica de PAAm acrescido de NaCl e PSS.

4.3.3 Montagem dos dispositivos com os eletrodos D2

Os eletrodos de grafite e carvão produzidos foram adicionados à superfície do filme do eletrólito de referência, onde foram avaliados a adesão uniforme na superfície do eletrólito. O mesmo processo foi realizado no lado oposto do filme polimérico.

4.4 PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO DE AGAROSE/PPS E DISPOSITIVO COM ELETRODO DE FOLHAS DE OURO (D3)

Este experimento visou investigar o desempenho do eletrólito de agarose em substituição ao polímero sintético PAAm, este dispositivo foi denominado D3. A formulação deste eletrólito utilizou os reagentes seguintes:

- 0,28 g de Agarose (LW Biotec);
- 1 mL de solução a 10% de PSS (Sigma-Aldrich);

- 250 μL de solução a $2,74 \text{ mol.L}^{-1}$ de Cloreto de Sódio (Química Nova);
- 10,0 mL de água tipo I.

Após a fusão da agarose foram acrescentadas as soluções de NaCl e PSS. A solução foi depositada em placas de vidro com espaçadores de placa de eletroforese de 1,0 mm. O hidrogel formado foi produzido nas placas de vidro sobre pressão. A solução final ficou em repouso por 10 min até a formação de um hidrogel transparente.

4.4.1 Montagem do dispositivo com eletrodos de folhas de ouro (D3)

Na superfície do filme do eletrólito de Agarose / PPS, foram adicionados os eletrodos de folha de ouro, de modo que aderissem uniformemente à superfície do eletrólito. Esse processo foi repetido no lado oposto do filme polimérico e em seguida o dispositivo foi utilizado em ensaios de movimentação.

4.5 PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO DE AGAROSE/PPS COM LÍQUIDO IÔNICO E DISPOSITIVO COM ELETRODO DE FOLHAS DE OURO (D4)

4.5.1 Síntese do líquido iônico

A síntese do líquido iônico foi baseada no método utilizado por Colomines et al. (2016), descrito a seguir. 0,1 mol de hidróxido de potássio (LW Biotec) foram dissolvidos em 800 mL, e 0,1 mol de cloreto de colina (LW Biotec) foram dissolvidos em 200 mL de água tipo I. Em seguida a solução de hidróxido de potássio foi adicionada a solução de cloreto de colina sob agitação, após 1 h, à temperatura ambiente, um precipitado branco se formou e este foi removido por filtração.

Paralelamente, 0,1 mol de ácido láctico foi dissolvido em 50 mL de etanol e em seguida adicionada a base. A Solução final foi agitada à temperatura ambiente durante 1 hora. O Etanol foi evaporado em um evaporador rotativo e o composto utilizado para preparação dos filmes.

4.5.2 Preparação do eletrólito (D4)

A preparação do eletrólito para a confecção do Dispositivo D4 foi baseado no eletrólito desenvolvido para o dispositivo D3, sendo utilizados quantidades iguais de agarose, PSS, entretanto o eletrólito NaCl foi substituindo pelo Lactato de Colina (LI).

4.5.3 Montagem do Dispositivo (D4)

Os eletrodos utilizados para a montagem do dispositivo D4 foram idênticos aos utilizados no dispositivo D3. As folhas de ouro foram gentilmente dispostas sobre a superfície do filme do eletrólito de Agarose / PPS/ Líquido Iônico. O processo foi repetido no lado oposto do filme polimérico. Em seguida o dispositivo foi utilizado em ensaios de movimentação

4.6 PREPARAÇÃO DE ELETRODOS DE AGAROSE COM CARVÃO (DISPOSITIVO D5) OU GRAFITE (DISPOSITIVO D6) UTILIZANDO POLIELETRÓLITO DE AGAROSE, PSS, NaCl

4.6.1 Preparação do eletrólito e eletrodo (D5 e D6)

Foi utilizado o eletrólito de Agarose/PPS/NaCl, seguindo o método descrito para o dispositivo D3.

Por outro lado, o procedimento para a preparação dos eletrodos foi baseado na formulação de eletrólito de agarose, sendo que a este foi acrescido as seguintes quantidades: 1 g, 1,5 g, 2,0 g e 3,5 g de carvão (dispositivo 5) ou de grafite nas mesmas quantidades para o dispositivo 6, o acréscimo destes visou aumentar a condutividade elétrica dos eletrodos.

4.6.2 Montagem do Dispositivo (D6)

Após investigação organoléptica do eletrodo de agarose com grafite, os filmes dos eletrodos foram justapostos à superfície do filme do eletrólito de Agarose/PPS/NaCl. O processo foi repetido no lado oposto do filme polimérico, e em seguida realizado o ensaio de movimentação do dispositivo D6.

4.7 PREPARAÇÃO DE ELETRODO COM POLIELETROLITO DE AGAROSE, PSS, NaCl E ÓXIDO DE GRAFENO (D7)

Para a preparação do dispositivo D7, foi elaborado um protocolo experimental para avaliar a capacidade da Agarose de incorporação do óxido de Grafeno como alternativa para a produção de eletrodos de EAP de agarose.

4.7.1 Preparação do Eletrodo de Agarose /óxido de Grafeno

Foi utilizado o eletrólito de Agarose/PPS/NaCl como preparado no dispositivo D3.

Em relação aos eletrodos foram utilizados uma suspensão de óxido de grafeno sintetizados por dois métodos distintos.

Óxido de Grafeno produzido pelo método desenvolvido por W. S. Hummers e R. E. Offeman em 1958 (MH), e óxido de grafeno produzido por esfoliação catódica (EC) como realizado por Assis Filho (2019), que foi modificado e adaptado de parte do método realizado por Van Thanh *et al.* (2016) e Gong *et al.* (2017).

As amostras de óxido de grafeno utilizadas neste projeto foram gentilmente cedidos pelo Dr. Romero Barbosa de Assis Filho, professor EBTT do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco, Campus Recife, lotado na Coordenação Acadêmica do Curso Técnico de Química (CACTQ), do Departamento de Sistemas, Projetos e Controles Industriais (DACI).

O filme do eletrodo foi preparado com os reagentes descritos a seguir:

- 0,28 g de Agarose (LW Biotec);

- 5 mL de água tipo I (solvente) (Milli-Q);
- 5 mL de óxido de grafeno reduzido
- 1 mL de solução a 10% de PSS (Sigma-Aldrich);
- 250 µL de solução a 2,74 mol.L⁻¹ de Cloreto de Sódio (Química Nova).

A solução de Óxido de Grafeno foi depositada em um béquer de vidro de 250 mL e levada ao micro-ondas (Panasonic), por 30 segundos, para suspender o Grafeno. O Óxido de Grafeno e os reagentes líquidos foram dosados e acrescido a água tipo I, em seguida a agarose foi adicionada. Posteriormente, o conjunto foi aquecido em micro-ondas até a dissolução da agarose. A solução foi depositada em placas de vidro com espaçadores de 1,0 mm. A solução final ficou em repouso por 10 min até a formação de um hidrogel com Grafeno.

4.7.2 Montagem do dispositivo D7

Após a formação dos filmes com Grafeno, os filmes dos eletrodos obtidos foram adicionados à superfície do filme do eletrólito de Agarose/PPS/NaCl. O processo foi repetido no lado oposto do filme polimérico, e em seguida estes foram utilizados para ensaios de movimentação.

4.8 PREPARAÇÃO DE ELETRODO DE AGAROSE, PSS E NaCl COM POLIANILINA (PANI) E MONTAGEM DO DISPOSITIVO (D8)

Para a preparação do dispositivo D8, foi elaborado um protocolo experimental para avaliar a capacidade da Agarose de incorporação de Polianilina (PANI) como alternativa para a produção de eletrodos de EAP de agarose.

4.8.1 Preparação do Eletrodo de Agarose /PANI

Foi utilizado o eletrólito de Agarose/PPS/NaCl, como preparado para a montagem do dispositivo D3.

Para confecção dos eletrodos de PANI, utilizou-se as quantidades de reagentes descritas a seguir:

- 0,28 g de Agarose UltraPura (Invitrogen);
- 1 mL de solução a 10% de PSS (Sigma-Aldrich);
- 250 μL de solução a $2,74 \text{ mol.L}^{-1}$ de Cloreto de Sódio (Química Nova);
- 10,0 mL de água tipo I (Milli-Q);
- 0,19 g de PNa (Vetec);
- 10,0 mL de solução a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido clorídrico (Alphatec);
- 298 μL de solução a $3,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Anilina (Sigma-Aldrich);
- 280 μL de solução a $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ de SDS (Alphatec);
- 10,0 mL de etanol a 93%.

Os filmes de Agarose/PPS/NaCl foram produzidos como suporte para a polimerização do PANI. Para tanto, estes foram depositados em placas de petri de 9 mm de diâmetro. Uma solução (solução 1) formada por PNa e 10 mL de HCl foi colocada em um béquer de vidro de 250 mL e vertidas na placa de petri contendo o filme de agarose e deixada em repouso por 30 minutos. Inicialmente, foram testadas soluções com concentrações de HCl a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$; e $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ para observar se haveria degradação dos filmes.

Em seguida, foi preparada outra solução (solução 2) contendo Anilina, SDS e etanol em um béquer de vidro de 250 mL. Em seguida, esta solução foi vertida na placa de petri contendo a solução 1 e o filme de agarose. Na sequência, o conjunto foi levado à geladeira a 10°C , por 1 hora, quando foi observado uma coloração verde escura, característica da formação de PANI.

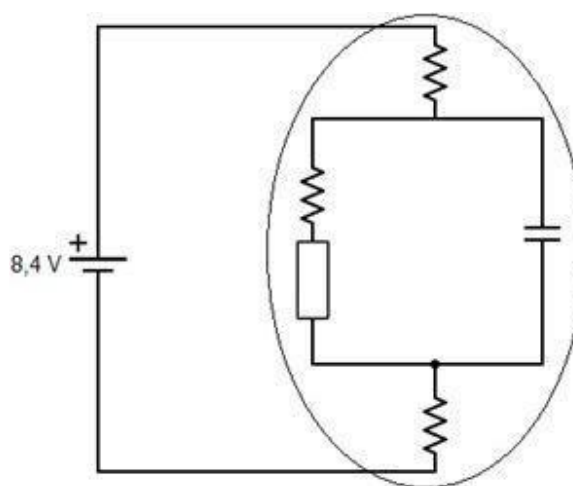
4.8.2 Montagem do dispositivo utilizando eletrodos de PANI

Após análise organoléptica dos eletrodos de agarose com PANI, estes foram justapostos à superfície do filme do eletrólito de Agarose/PPS/NaCl. O processo foi repetido no lado oposto do filme polimérico e, em seguida, foi realizada a análise de movimentação.

4.9 TESTE DE MOVIMENTAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Após a produção dos dispositivos, foi montando um circuito elétrico semelhante ao da (Figura 33), para avaliar a movimentação eletromecânica. Para tanto, foi utilizada uma fonte de tensão ajustável (Loud). Os Filmes ficaram suspensos em um suporte com garras presas à sua extremidade, com isolamento elétrico e de forma que permitisse movimentação horizontal do mesmo. As imagens foram capturadas por celular posicionado em uma barra fixa acima do dispositivo, utilizando a iluminação ambiente.

Figura 33 – Circuito elétrico para teste de movimentação do dispositivo



Fonte: Tashiro (2017).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DISPOSITIVO DE REFERÊNCIA (DR)

Para a confecção do Dispositivo de Referência (DR), foi selecionada a composição do semi-IPN composto, utilizando Poliacrilamida (PAAm) como polímero base e Poliestireno Sulfonato de Sódio (PSS). O filme obtido, apresentou-se fino, flexível e maleável. Observou-se que a reprodução deste SIPN manteve as características de condução elétrica e movimentação do que foi desenvolvido por Tashiro (2017). Observou-se, inclusive, que o filme se manteve aderido de maneira uniforme no eletrodo de ouro.

5.2 DISPOSITIVO COM ELETRODOS COM POLIELETRÓLITO PAAm, PSS E NaCl E ADIÇÃO DE CARVÃO (DISPOSITIVO D1) OU GRAFITE (D2)

Eletrodos flexíveis desempenham um papel relevante na pesquisa atual sobre materiais para aplicações eletroquímicas, sendo essencial no trabalho ora proposto. Neste sentido, destacam-se as formas alotrópicas de carbono. Em comparação com os tradicionais elementos metálicos dúcteis, como ouro e platina, as formas alotrópicas de carbono, incluindo grafite, grafeno e óxido de grafeno, oferecem benefícios significativos, como custo.

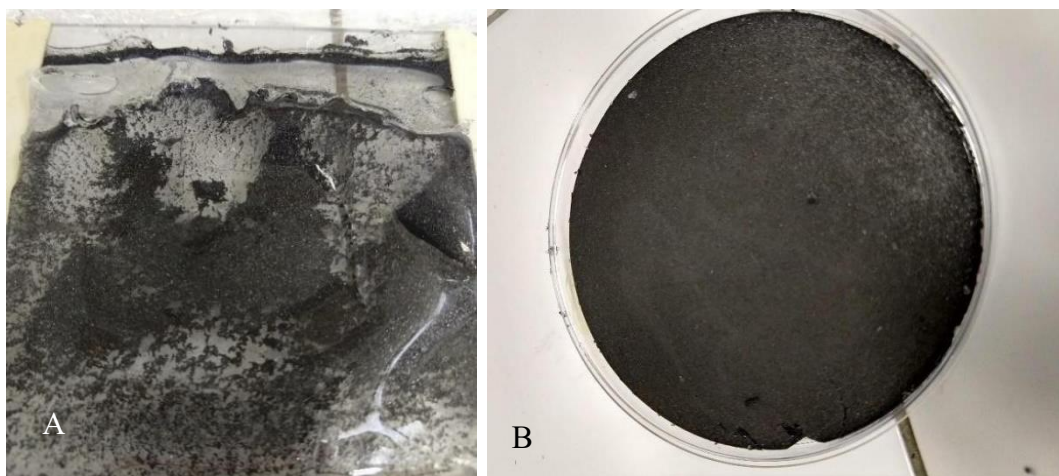
5.2.1 Dispositivos D1

Foi elaborado um protocolo utilizando carvão incorporado aos filmes de PAAm. Em nenhuma das diferentes concentrações de carvão testadas houve formação de filmes, inclusive nas menores quantidades de carvão adicionados (1,0g e 1,5g), nas quantidades maiores (2,0g e 3,5g) também foram observadas regiões com aglomeração de carvão.

5.2.2 Dispositivo D2

Nestes experimentos foram adicionadas quantidades crescentes de grafite (1,0g, 1,5g, 2,0g e 3,5g), foi observado que filme de PAAm e PSS depois da adição do grafite não permaneceu com uma distribuição uniforme (Figura 34A). Uma alternativa que garantiu uma suspensão homogênea do grafite foi a adição de surfactantes como o CTAB ou SDS, sendo observada uma maior dispersão do grafite (Figura 34B). o que viabilizou a análise o desempenho de movimentação dos filmes produzidos.

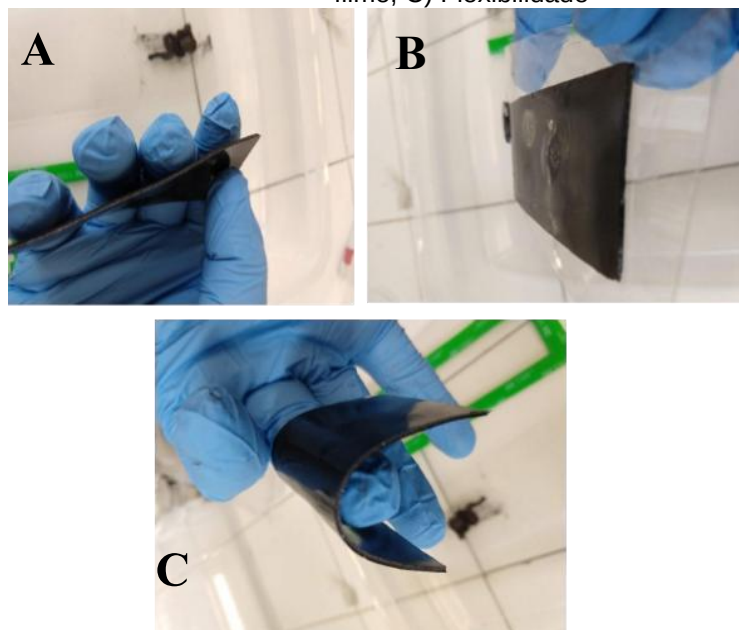
Figura 34 – A) Filme de Grafite sem solução de SDS; B) Filme de Grafite com solução de SDS



Fonte: Autor (2021).

Quando foram utilizadas soluções de CTAB como solvente, observou-se que todos as soluções apresentaram homogeneidade, mas não houve formação de filmes. Os dispositivos com 3,5 g de grafite, com adição de solução de SDS apresentaram-se como filmes homogêneos, finos e maleáveis (Figura 35).

Figura 35 – Filmes de Grafite com SDS. A) vista lateral do filme; B) vista frontal do filme; C) Flexibilidade



Fonte: Autor (2021).

O teste de condutividade elétrica realizada com multímetro indicou uma alta resistência e consequentemente, uma baixa condutividade nos filmes com 3,5 g de grafite com água. Idealmente, um material eficiente deve possuir boa flexibilidade e rápida resposta ao estímulo elétrico como observado por Hirano (2009), optou-se então pelo filme de grafite com solução de SDS (Figura 35), que apresentou uma melhor condução elétrica e uma resistência baixa quando comparada ao filme de grafite com água. O filme de grafite e SDS a resistência elétrica foi cerca de $1247 \, \Omega$ nos diversos pontos escolhidos em sua superfície, este filme foi selecionado para o teste de movimentação.

5.3 DISPOSITIVO COM ELETRÓLITO DE AGAROSE/PSS/NaCl E ELETRODOS DE FOLHAS DE OURO (D3)

O desenvolvimento de eletrólitos sólidos é uma questão relevante para os dispositivos EAPs iônicos pois por meio deles é que ocorre o processo de atuação do polímero. Neste sentido, alguns fatores podem influenciar o desempenho do EAP iônicos.

Uma das questões relacionadas à confecção de hidrogéis sintéticos é o processo de gelificação. Os agentes de reticulação formam a estrutura 3D do hidrogel e conferem durabilidade mecânica, no entanto, geralmente são tóxicos e exibem efeitos deletérios nas células. Hidrogéis auto-gelificantes como a agarose não precisam de agente de reticulação e formam o gel solitariamente por causa da ligação de hidrogênio, interação eletrostática e formação de estrutura helicoidal.

5.3.1 Dispositivo D3

A avaliação da porção eletrolítica de D3 foi baseada na substituição do polímero sintético PAAm por agarose. A confecção do semi- IPN composto por agarose como polímero base e PSS apresentou uma espessura fina, flexível e maleável, sendo adequado para realização de testes. Segundo Popa *et al.* (2019), a síntese de materiais com alto desempenho de atuação, tem sido conduzida para aperfeiçoar o desempenho de vários atuadores de compósitos de metal polimérico iônico à base de polissacarídeo.

Neste trabalho, utilizou-se agarose como polímero base (Figura 36), obtendo resultados satisfatórios. Zarrintaj *et al.* (2017), citam adicionalmente que, materiais auto-gelificantes, como a agarose, podem ser reforçados com alginato que reticulam por ligações iônicas, reduzindo o uso de agentes de reticulação tóxicos.

Figura 36 - Filme de agarose com eletrodos de ouro – vista superior



Fonte: Autor (2021).

Nesta pesquisa, o potencial do PSS como polímero iônico foi explorado e utilizado em uma blenda com agarose formando como eletrólito para um material responsivo, estratégia semelhante também foi realizada por Tashiro (2017). Observa-se ainda que o mesmo polímero também já havia sido utilizado em blends poliméricas, mas para desenvolver polímeros condutores (Dai *et al.*, 2010), além de ser referendado em diversas aplicações biomédicas (Crispin *et al.*, 2006).

A associação das folhas de ouro ao eletrólito D3 gerou uma adesão uniforme (Figura 36). Foram necessárias duas camadas de ouro para cada face do polímero, para maior uniformidade da cobertura metálica, não havendo a formação de bolhas de ar ou espaços vazios. Para melhorar o desempenho de dispositivos como atuador, Tashiro (2017) também utilizou duas folhas de ouro e, para obter um eletrodo com melhor condutividade e menor taxa de descontinuidade.

A partir dos resultados observados, este dispositivo foi selecionado para testes de movimentação.

5.4 DISPOSITIVO COM ELETRÓLITO DE AGAROSE/PSS E LACTATO DE COLINA (D4)

Como relatado anteriormente, observou-se no experimento de formulação de eletrólito que os filmes de agarose apresentaram uniformidade na superfície, homogeneidade e maleabilidade adequados. Em função deste fato, novas formulações foram testadas, entre elas a formulação de D4, baseada em agarose e PSS associado ao líquido iônico de lactato de colina (Figura 37 e 38). Este dispositivo igualmente apresentou as mesmas propriedades.

A matriz polimérica iônica é um dos pontos importantes no desempenho do EAP pois esta determina a resistência mecânica *per se*, a facilidade da passagem dos íons e de eletrólito. Como esta matriz normalmente se constitui em um hidrogel, a interação com a água deve ser bem avaliada e se possível eliminada, isto se dá pelo fato que durante o processo de movimentação se constata um aumento da temperatura, devido a passagem da corrente elétrica. Essa passagem altera temperatura e o dispositivo tende a perder água e alterar seu balanço eletrolítico. Estudos que eliminem a água do sistema tem sido desenvolvido, sendo o principal enfoque o uso de líquido iônicos (LI).

Os líquidos iônicos têm sido incorporados nos projetos de EAPs iônicos, pois as suas características fazem com que esta categoria de materiais entre como substituinte da água, permitindo a movimentação dos eletrólitos dentro do dispositivo que, por sua vez, promove a movimentação do próprio dispositivo e a alteração da forma (Popa *et al.*, 2019). Muitos de membros dessa categoria de sais orgânicos são imidazóis e possuem citotoxicidade. Neste sentido, a busca de líquidos iônicos bioamigáveis terá papel relevante no desenvolvimento de EAPs para usos biomédicos, neste trabalho testes foram realizados com lactato de colina com esta finalidade.

Figura 37 – Gel do eletrólito de Agarose com Lactato de Colina em Placas de vidro



Fonte: Autor (2021).

Figura 38 – Flexibilidade do filme/eletrólito de Agarose com Lactato de Colina



Fonte: Autor (2021).

5.4.1 Dispositivo D4

Ressalta-se que D4 apresentou características similares em relação à homogeneidade e flexibilidade apresentadas em D3, entretanto, não foi observada condutividade elétrica. Adicionalmente, foi observado que após a colocação das folhas de ouro, estas não se apresentaram totalmente aderidas à superfície de D4 (Figura 39). Apesar destas propriedades, ensaios de movimentação foram realizados utilizando este dispositivo.

Figura 39 – Dispositivo 4 com a folhas de ouro



Fonte: Autor (2021).

5.5 DISPOSITIVO COM ELETRODOS DE AGAROSE COM CARVÃO (D5) OU GRAFITE (D6), UTILIZANDO ELETRÓLITO DE AGAROSE, PSS, NaCl

5.5.1 Dispositivo D5

Observou-se que não houve formação de filmes flexíveis em nenhuma das quantidades de carvão testadas, sendo as formulações com carvão descartadas para as próximas etapas de avaliação.

5.5.2 Dispositivo D6

Em filmes com maiores quantidades de grafite (2,0g e 3,5g), se apresentaram secos, quebradiços. O filme com quantidade de 1g (Figura 40) foi utilizado nos ensaios de movimentação.

Figura 40 – Filme de Agarose contendo 1,0 g de Grafite (vista superior)

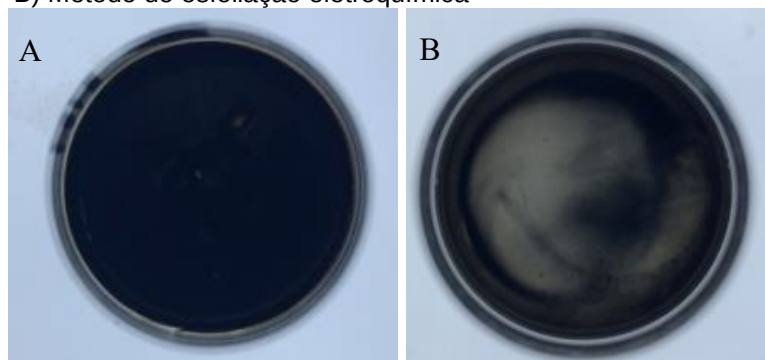


Fonte: Autor (2021).

5.6 DISPOSITIVO COM ELETRÓLITO DE AGAROSE/PSS/NaCl E ELETRODO COM GRAFENO (D7)

Os eletrodos utilizados na montagem do Dispositivo D7 com solução de óxido de grafeno pelo método de Hummer e de Esfoliação química apresentaram filmes finos e maleáveis (Figura 41). Adicionalmente foram avaliadas as resistências elétricas dos filmes obtidos com os dois tipos de óxidos de grafeno. Observou-se que houve uma redução drástica da resistência elétrica após uma hora de formação dos filmes (Tabela 3). No Método de Hummer (Figura 41A), observou-se a manutenção da condutividade elétrica ao longo do tempo, enquanto no Método de exfoliação química observou-se um discreto aumento da resistência, que ocasiona uma diminuição na condução elétrica (Figura 41B).

Figura 41 – Filmes com óxidos de grafeno obtidos com: A) o método de Hummer; B) Método de esfoliação eletroquímica



Fonte: Autor (2021).

Tabela 3 – Análise de resistência do Material produzido pelas metodologias de Hummer e Esfoliação eletroquímica

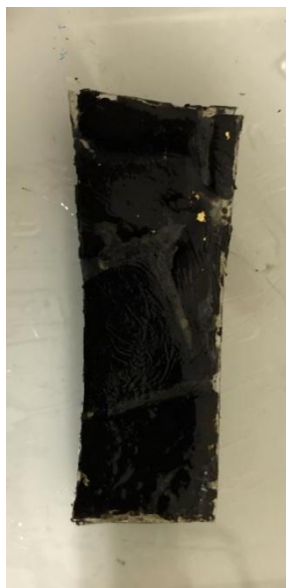
Método de síntese	Resistência inicial (k Ω)	Resistência (k Ω)		
		Após 1 hora	Após 12 horas	Após 24 horas
Hammer (MH)	200	8	10	10
Esfoliação eletroquímica (ME)	200	50	80	80

Fonte: Autor (2021).

5.6.1 Dispositivo D7

A partir dos resultados, em que foi verificada a menor condutância elétrica dos filmes procedentes do método de Esfoliação, optou-se a confecção de dispositivos com filmes oriundos do método de Hummer (Figura 42).

Figura 42 – Dispositivo 7: Eletrodo de grafeno segundo o método de Hummer (MH) e eletrólito de Agarose/PSS/NaCl



Fonte: Autor (2021).

A agarose apresenta alto grau de moldabilidade devido à transição reversível sol-gel, característica que permite a manufatura de compósitos condutores, a partir da dispersão na matriz hidrofílica, de materiais condutores como PPy, nanotubos de carbono, óxido de grafeno e AgNW (Pradhan; Brooks; Yadavalli, 2020). Entretanto, a dispersão uniforme aparentemente não foi o suficiente para ter condutâncias adequadas (Tabela 3).

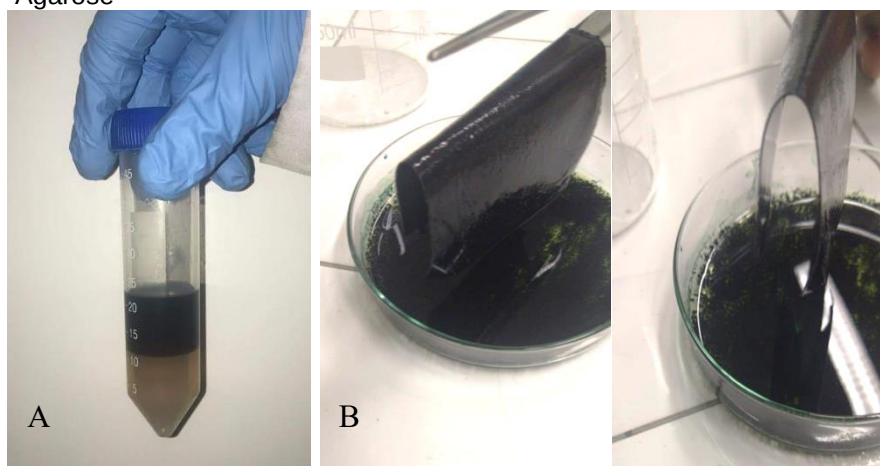
Em relação a condutividade elétrica, Lee *et al.* (2019a) descreve um sensor de umidade empregando um compósito de microfibras condutoras de óxido de grafeno reduzido e AgNWs imersas em matriz de agarose. Não obstante, Lee *et al.* (2019b) ressalta que a umidade da matriz pode, em alguns casos, alterar significativamente a condutividade elétrica de hidrogéis. Neste sentido, substratos úmidos tendem a diminuir a condutividade elétrica.

5.7 DISPOSITIVO COM ELETRÓLITO DE AGAROSE/PSS/NaCl E ELETRODO DE POLIANILINA (PANI) (D8)

O desenvolvimento do método utilizado para elaboração do Dispositivo D8, foi iniciado com a polimerização da Polianilina (Figura 43 A). A polianilina é reconhecida

pela sua condutividade elétrica (Faez *et al.*, 2000; Joseph, 1995; Gospodinova e Trlemezyan, 1998), a partir destas características esperava-se que a associação agarose/polianilina permitisse a movimentação dos dispositivos baseados em EAPs.

Figura 43 – A) Polimerização da PANI; B) Polimerização de PANI sobre eletrólito de Agarose



Fonte: Autor (2021).

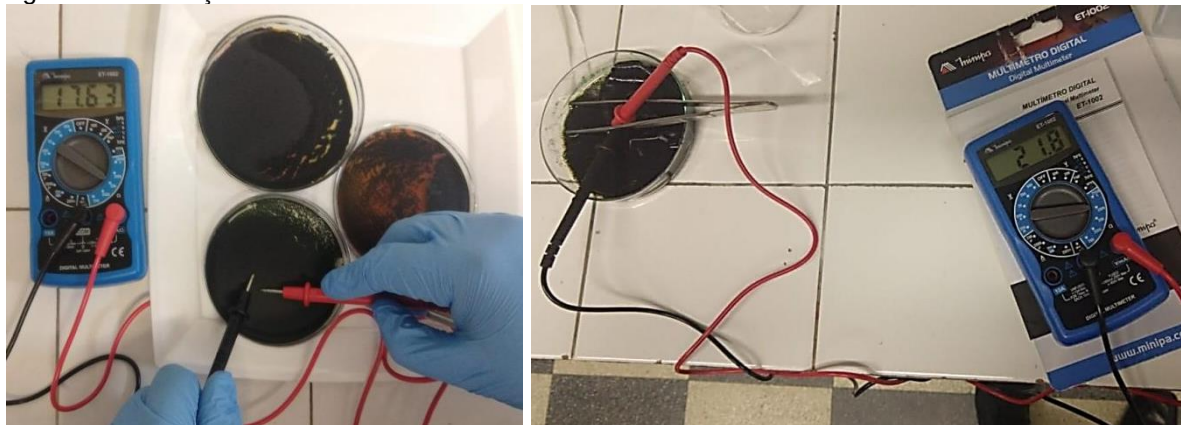
Filmes de eletrólitos de agarose elaborados, como descrito para o Dispositivo D3, foram impregnados com PANI a partir da síntese capitaneada pela reação das soluções 1 e 2, formando um filme condutor (Figura 43B). Neste processo, foi observado que o filme polimérico de agarose não foi degradado pelo HCl (solução 1), facilitando a reação de polimerização da PANI. A rota utilizada que foi adaptada de Cabrera (2013), forma a esmeraldina (polímero isolante), que reage com ácidos presentes formando um sal de esmeraldina (polímero condutor). Esta rota foi proposta por MacDiarmid e Epstein (1995) e é denominada de redopagem, e promove a protonação da PANI por reações Redox, utilizando HCl 1M.

A adição da solução 2 (Anilina + SDS + Etanol a 70%), permitiu uma dispersão homogênea destes componentes sobre o filme. Foi observado que em temperaturas mais baixas a reação de polimerização ocorreu de forma mais rápida, sendo o material levado a geladeira a 5°C, por 30 min. O filme apresentou uma cor característica da PANI dopada (verde escuro), como demonstrado na Figura 43 B.

A literatura relata que a condutividade da polianilina (PANI) deve-se à presença de anéis benzoide ou quinoides (dependendo do grau de oxidação) e ligações de nitrogênio, com ligações simples e duplas intercaladas, que favorece a mobilidade

eletrônica do composto (Faez *et al.*, 2000; Joseph, 1995; Gospodinova; Trlemezyan, 1998). A condutividade elétrica foi observada na blenda agarose/PANI (Figura 44). A partir destes dados, optou-se por incluir a blenda nos ensaios de movimentação de D8.

Figura 44 – Medição da condutividade da PANI



Fonte: Autor (2021).

5.7.1 Dispositivo D8

Os eletrodos de agarose/PANI foram dispostos na superfície do eletrólito de agarose, onde observou-se uma adesão uniforme. O processo foi repetido na face oposta do eletrólito de agarose. Entretanto, devido a grande quantidade de líquido envolvida, observou-se eventualmente o deslocamento das faces de contato entre o eletrodo e o eletrólito (Figuras 45 A e B).

Figura 45 – Filme de agarose associado ao eletrodo de agarose mais PANI: A) Disposição do polímero B) Adição ao filme



Fonte: Autor (2021)

Como demonstrado anteriormente a associação da PANI com o filme de agarose possibilitou a condutividade elétrica na superfície dos filmes (Figura 44), adicionalmente, medições também foram realizadas posicionando os eletrodos entre as faces do filme (Figura 46), os dados observados demonstram a baixa resistência elétrica através do filme, indicando a possibilidade do emprego dos eletrodos de PANI/agarose nos ensaios de movimentação. Neste sentido, Vaghela *et al.* (2014) também relatam o desenvolvimento de materiais eletroativos utilizando agarose, goma-guar e polianilina (PANI). Neste caso, a polimerização de Anilina também foi realizada *in situ*, entretanto foi utilizado dicromato de potássio como agente oxidante.

Figura 46 – Condução do eletrodo de PANI com filme de Agarose



Fonte: Autor (2021).

5.8 ENSAIOS DE MOVIMENTAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

5.8.1 Movimentação do dispositivo padrão (DP)

Tashiro (2017) observou que com o emprego de eletrodos de ouro pode-se eliminar o problema da oxidação de metais que é um fator que limita a reversibilidade do movimento do dispositivo. Esta reversibilidade é obtida quando, os eletrodos são submetidos à uma mudança na diferença de potencial, de 0 V para +8,4 V, e de +8,4 V para -8,4 V, esta alternância é realizada após o dispositivo alcançar o máximo de movimentação perceptível, resultados semelhantes foram obtidos neste trabalho. Não obstante, observou-se também a formação e expansão de quebras no filme decorrentes da movimentação *per se*, sendo este mais um fator para diminuição da movimentação do dispositivo.

Ao reduzir a tensão para 3,3 V foi possível efetuar o movimento do dispositivo, e revertê-lo, por mais de 4 vezes, resultando em um processo com 8 movimentações. Em uma corrente de 500 mA, o material atingiu o limite de movimento em 70 segundos, atingindo um deslocamento de 30 mm, dados semelhantes foram obtidos por Tashiro (2017).

5.8.2 Movimentação do dispositivo 2 (D2)

Quando o material foi exposto a uma tensão de 3,0 ou 8,4 V, observou-se que não houve movimento de D2, indicando que, *a priori*, o filme contendo grafite não foi eficiente como eletrodo.

5.8.3 Movimentação do dispositivo 3 (D3)

D3 apresentou movimentação a 8,4 V, entretanto a reversibilidade do movimento de D3 também não ocorreu, o mesmo foi observado por Tashiro (2017) para um dispositivo de PAAm. Panwar *et al.* (2015) afirma que uma tensão superior a 5 V para estes dispositivos é considerada alta, pois a sua aplicação provocará a hidrólise da água, prejudicando a movimentação deste.

Figura 47 – Filme de agarose associado ao eletrodo de ouro



Fonte: Autor (2021).

Quando a tensão foi reduzida para 3 V, o movimento do dispositivo pode ser reproduzido e, foi revertido por mais de 3 vezes, resultando em 7 movimentos repetidos. Sob essa tensão, o material atingiu seu limite de movimentação em 253 segundos, atingindo um deslocamento de 12 mm (Figura 47). Resultados semelhantes foram observados por Tashiro (2017), quando submeteu um dispositivo

EAP com eletrólito de PAAm/PSS/NaCl e eletrodo de folhas de ouro a 3,3 V.

5.8.4 Movimentação do dispositivo 4 (D4)

Quando o material foi exposto a uma tensão de 3,0 ou 8,4 V, observou-se que não houve movimento de D4, indicando que, *a priori*, o filme contendo líquido iônico não foi eficiente como eletrólito.

5.8.5 Movimentação do dispositivo 6 (D6)

Quando o material foi exposto a uma tensão de 3,0 ou 8,4 V, observou-se que não houve movimento de D6, indicando que, *a priori*, o filme de agarose/grafite não foi eficiente como eletrodo.

5.8.6 Movimentação do dispositivo 7 (D7)

Quando o material foi exposto a uma tensão de 3,0 ou 8,4 V, observou-se que não houve movimento de D7, indicando que, *a priori*, o filme contendo agarose/grafeno não foi eficiente como eletrodo.

5.8.7 Movimentação do dispositivo 8 (D8)

Durante a movimentação do dispositivo D8, foi constatado que a mistura polimérica não resistia à repetição do movimento gerado pela tensão de 8,4 V, sendo necessário reduzir a tensão.

Quando a tensão foi reduzida para 3,0 V, o movimento do dispositivo pôde ser reproduzido apenas por 1 vez, resultando em um único movimento. Sob essa tensão, o material atingiu seu limite de movimento em 15 segundos, alcançando um deslocamento de 5 mm (Figura 48), bem inferior ao dispositivo D3 e ao dispositivo

elaborado por Tashiro (2017). Todavia, como o eletrólito utilizado para este experimento foi o D3, esperava-se um movimento igual ou inferior ao D3.

Figura 48 – Filme de agarose associado a eletrodos de PANI



Fonte: Autor (2021).

5.8.8 Comparação entre os diversos dispositivos testados

A Tabela 4 resume todos os ensaios de movimentação, indicando os deslocamentos (quando houve) e as tensões aplicadas em todos os dispositivos testados.

Observa-se que foi possível obter tanto filmes eletrolíticos, como filmes condutores. Um resultado relevante observado no D3 foi que a amplitude do movimento foi reduzida, uma das possíveis causas pode estar relacionada à

densidade da agarose utilizada nesse experimento. Ensaios que otimizem essa quantidade deverão ser realizados para verificar o aumento da eficácia do movimento.

Outra constatação verificada em relação ao filme eletrolítico de D3, foi o fato de a reversibilidade ser restrita com a aplicação de 8 V, e que esta pode ser ampliada quando se utiliza 3 V. Estes dados indicam que o processo de hidrólise de água ou perda por evaporação de água deve estar atuante. Novos experimentos deverão ser realizados para determinar a perda da água nas duas situações.

Baseado no filme eletrolítico foi desenvolvido um filme polimérico com características condutoras (D8). Este filme foi obtido através de uma polimerização *in situ* de PANI sobre o filme eletrólito, a condutância foi observada não somente na superfície do filme, mas aparentemente através do filme, característica relevante para o funcionamento do dispositivo. A reduzida movimentação observada pelo de D8 pode ser atribuída à quantidade de agarose utilizada nas três camadas, tanto no filme eletrolítico, como nos dois filmes condutores.

Tabela 4 - Movimentação dos dispositivos elaborados

Dispositivos	Movimentação		
	Deslocamento (mm)	Resposta a tensão aplicada	
		8,4 V	3V
DP	30	+	+
D2	0	-	-
D3	12	+	+
D4	0	-	-
D6	0	-	-
D7	0	-	-
D8	5	+	-

Fonte: Autor (2021).

6 CONCLUSÕES

A partir da agarose, desenvolveu-se um atuador do tipo eletroativo iônico biomimético, fundamentado em blendas poliméricas com propriedades eletrolíticas ou de eletrodos. Ao longo do estudo, evidenciou-se a praticabilidade dos hidrogéis de agarose como suporte para eletrólitos sólidos, utilizando NaCl e PSS como elementos iônicos. Adicionalmente, comprovou-se a viabilidade da produção de eletrodos por meio da síntese *in situ* de PANI sobre os hidrogéis de agarose.

7 PERSPECTIVAS

Baseado nos produtos desenvolvidos neste trabalho, pode-se sugerir a caracterização do ponto de vista, espectroscópico, microestrutural, eletroquímico, físico e mecânico, tanto do eletrólito sólido, como do eletrodo desenvolvido.

Também pode-se vislumbrar a possibilidade de aperfeiçoamento destas blendas, otimizando teores dos componentes, além das técnicas de síntese *in situ* de PANI.

A incorporação de novos materiais e/ou estratégias para evitar a hidrólise e evaporação da água também deverá ser desenvolvida. Neste sentido, o emprego de líquidos iônicos bioamigáveis é estratégica nesta abordagem.

8 CONTRIBUIÇÕES

Este trabalho contribuiu para o conhecimento e desenvolvimento da agarose como polímero responsável, demonstrando que este polímero pode ser uma opção de material frente a celulose e quitosana, para o desenvolvimento de dispositivos EAPs iônicos, sendo sua aplicação satisfatória tanto como eletrólito sólido, quanto como eletrodo.

REFERÊNCIAS

- AKAR, E., SEKI, Y., OZDEMIR, O., SEN, I., SARIKANAT, M., GURSES, B.O., YILMAZ, O.C., CETIN, L., SEVER, K.: **Electromechanical characterization of multilayer graphene-reinforced cellulose composite containing 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphonate ionic liquid**. Sci. Eng. Compos. Mater. 24(2), 289–295 (2015). <https://doi.org/10.1515/secm-2015-0038>.
- ALBUQUERQUE, P. C. V. C.; SANTOS, S. M.; AGUIAR, J. L. M. A.; FILHO, N. P.; MELLO, R. J. V.; COSTA, M. L. C. R.; OLBERTZ, C. M. C. A.; ALMEIDA, T. M. S.; SANTOS, A. H. S.; SILVA, J. C. **Estudo comparativo macroscópico dos defeitos osteocondrais produzidos em fêmures de coelhos preenchidos com gel de biopolímero da cana-de-açúcar**. Revista Brasileira de Ortopedia, v. 46, n. 5, p. 577-584, 2011.
- ALMEIDA, A. M.; FORNARI JR, C. C. M; LENZ, D. M. **Aplicações tecnológicas da Polianilina** – Um polímero condutor. Tecnologia e Tendências, Revista Tecnologia & Tendências, v. 2, n. 1, p. 9-18, 2003.
- ALTINKAYA, E., SEKI, Y., CETIN, L., GURSES, B.O., OZDEMIR, O., SEVER, K., SARIKANAT, M.: **Characterization and analysis of motion mechanism of electroactive chitosan-based actuator**. Carbohydr. Polym. 181, 404–411 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.113>
- ALTINKAYA, E., SEKI, Y., YILMAZ, O.C., CETIN, L., OZDEMIR, O., SEN, I., SEVER, K., GURSES, B.O., SARIKANAT, M.: **Electromechanical performance of chitosan-based composite electroactive actuators**. Compos. Sci. Technol. 129, 108–115 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.04.019>
- ANNABESTANI, Mohsen; FARDMANESH, Mahdi. **Ionic electro active polymer-based soft actuators and their applications in microfluidic micropumps, microvalves, and micromixers: a review**. arXiv preprint arXiv:1904.07149, 2019.
- ARAKI, C. **Structure of the agarose constituent of agar-agar**. Bulletin of the Chemical Society of Japan, v. 29, n. 4, p. 543-544, 1956.
- ASAKA, K. et al. **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.
- AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; BARBOSA, J. D. V.; SILVA, M. W. S. **Avaliação da Biodegradação em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produção de CO₂**. Rev. Virtual Quím., v. 8, n. 4, p. 1115-1129, 2016.
- BACHMANN, M.; MYERS, J. E.; BEZUIDENHOUT, B. N. **Acrylamide monomer and peripheral neuropathy in chemical workers**. American journal of industrial medicine, v. 21, n. 2, p. 217-222, 1992.
- BADYLAK, S F.; BROWN, B N.; GILBERT, T W. **Tissue engineering with**

decellularized tissues. In: Biomaterials science. Academic Press, 2013. p. 1316-1331.

BAG, D.S.; RAO, K.U.B. **Smart polymers and their applications.** Journal of Polymer Materials. 2006; 23(3):225-248.

BARBOSA, J.; ARRUDA, A.; LAILA, T.; MOURA, E. **Biomimicry as Metodological Tool for Technical Emancipation of Peripheral Countries.** Advances in Intelligent Systems and Computing, p. 349–356, 2017.

BAR-COHEN Y., XUE, T.; LIH, S.S, **Polymer piezoelectric transducers for ultrasonic NDE,** First International Internet Workshop on Ultrasonic NDE, Subject: Transducers, organized by R. Diederichs, UOnline Journal, Germany, <http://www.ndt.net/article/yosi/yosi.htm> (Sept. 1996).

BAR-COHEN, Y. EAP History, Current Status, and Infrastructure In: **Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges**, 2nd ed. SPIE Publications p 3-50 2004.

BAR-COHEN, Y; ANDERSON, I A. **Electroactive polymer (EAP) actuators—background review.** Mechanics of Soft Materials, v. 1, n. 1, p. 1-14, 2019.

BARRA, G. M. O.; ROEDER, J.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N.; AGNELLI, J. A. M. BASCHALI, A.; TSAKALIDOU, E.; KYRIACOU, A.; KARAVASILOGLOU, N.; MATALAS¹, A. L. **Traditional low-alcoholic and non-alcoholic fermented beverages consumed in European countries: a neglected food group.** Nutrition Research Reviews, p. 1- 24, 2017.

BAVANE, R. G. **Synthesis and Characterization of Thin Films of Conducting Polymers for Gas Sensing Applications.** 102 f. Tese de Doutorado apresentada à North Maharashtra University para a obtenção do título de doutor em Física. Jalgaon, 2014.

BEGON, M.; TOWNSEND, C.R.; HARPER, J.L. **Ecology: From Individuals to Ecosystems**, 4th ed.; Wiley-Blackwell: Hoboken, NJ, USA, 2005.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources.** Elsevier, 2008.

BENGISU, M. **Biomimetic materials and design.** Cuadernos del Centro de Estudios en Diseño y Comunicación. Ensayos, n. 70, p. 1-3, 2018.

BENYUS, J.M. **Biomimicry: Innovation Inspired by Nature**, 1st ed.; Harper Perennia: New York, NY, USA, 2002

BERGAMIN, B. **Polímeros biomiméticos híbridos para substâncias estrogênicas visando desenvolvimento de sensores para aplicação na área biotecnológica.** 86 f. Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia. Araraquara, 2017.

BODDULA, R; SRINIVASAN **Emeraldine Base Form of Polyaniline Nanofibers**

as New, Economical, Green, and Efficient Catalyst for Synthesis of Z-Aldoximes Hindawi Publishing Corporation Journal of Catalysts Volume 2014, Article ID 515428, 6 pages

BONOMO, C; FORTUNA, L.; GIANNONE, P.; GRAZIANI, S. **A sensor-actuator integrated system based on IPMCs**. Proc. IEEE Sensors, p. 489-492, 2004.

BOTAS, C., et al. **Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods**. Carbon, v. 65, p.156-164 2013.f

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.2, p.127-139, 2011.

BUSSERON, et al. **Supramolecular self-assemblies as functional nanomaterials**. Nanoscale, v. 5, n. 16, p. 7098-7140, 2013.

CABRERA, M. P.. **Imobilização de enzimas em suportes magnéticos** Universidade Federal de Pernambuco, 2013 – Recife

CACURO, T. A. & WALDMAN, W. R. **Alginato e seu Uso Como Polímero Sensível a pH**. Revista Virtual Química, v. 10, n. 5, p. 1607-1617, 2018.

CAMARGO, C. E. P. **Método de Transposição Semiótica para modelagem computacional biomimética**. 121 f. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias da Inteligência e Design Digital da Pontifícia Universidade Católica de São Paulo - PUC-SP. São Paulo, 2014.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; NETO, S. C. **Poliuretano: De Travesseiros a Preservativos, um Polímero Versátil**. Química e Sociedade, v. 31, n. 3, p. 159-164, 2009.

CAO Y.; SMITH P.; HEEGER A.J. **Mechanical and electrical properties of polyacetylene films oriented by tensile drawing**. Polymer, Elsevier. Vol. 32 (1991), pp. 1210.

CAO, S. et al. **A thermal self-healing polyurethane thermoset based on phenolic urethane**. Polymer Journal, v. 49, n. 11, p. 775-781, 2017.

CHEN, Chunying; WANG, Haifang. Biomedical applications and toxicology of carbon nanomaterials. John Wiley & Sons, 2016.

CHEN, D., PEI, Q.: **Electronic muscles and skins: a review of soft sensors and actuators**. Chem. Rev. 117, 11239–11268 2017

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.

CHUNGYAMPIN, S; NIAMLANG, S. The Soft and High Actuation Response of Graphene Oxide/Gelatin Soft Gel. *Materials*, v. 14, n. 24, p. 7553, 2021.

COELHO, M. C. O. C.; CARRAZONI, P. G; MONTEIRO, V. L. C.; MELO, F. A. D.; MOTA, R. A.; FILHO, F. T. **Biopolímero produzido a partir da cana-de-áçúcar para cicatrização cutânea**. *Acta Cirurgica Brasileira*, v. 17, p. 11-13, 2002.

COLOMINES, G.; DECAEN, P.; LOURDINC, D.; LEROYB, R. **Biofriendly ionic liquids for starch plasticization: a screening approach**, : *RSC Adv.*, 2016, 6, 90331, 2016

COSTA, M. C. M. **Caracterização de polímeros inteligentes para aplicações biomédicas**. 98 f. Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Biomédica. Coimbra, 2012.

CYGANOWSKI, P. et al. **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*, v. 21, n. 6, p. 741-750, 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.

DAVIS, G. T. **Piezoelectric polymer transducers**. *Advances in dental research*, v. 1, n. 1, p. 45-49, 1987.

DAVIS, J. R. **Corrosion: Understanding the Basics**. 1 ed. Ohio: ASM International, 2000.

DETANICO, F. B.; TEIXEIRA, F. G.; KOLTERMANN DA SILVA, T. L. **A biomimética como método criativo para o projeto de produto**. *Design e Tecnologia*, v. 1, n. 02, p. 101-113, 2010.

DOI, Masao; MATSUMOTO, Mitsuhiro; HIROSE, Yoshiharu. **Deformation of ionic polymer gels by electric fields**. *Macromolecules*, v. 25, n. 20, p. 5504-5511, 1992.

DOMARD, Alain; DOMARD, Monique. Chitosan: structure-properties relationship and biomedical applications. *Polymeric biomaterials*, v. 9, p. 187-212, 2002.

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

DUŠEK, K, ILAVSKÝ M. **Responsive gels: volume transitions I**. Ed. Dušek K. Springer Berlin Heidelberg, 1993.

Electromechanical response of ionic polymer-metal composites. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 7, p. 3321-3331, 2000.

ELHI, Fred et al. Electromechanically active polymer actuators based on biofriendly choline ionic liquids. *Smart Materials and Structures*, v. 29, n. 5, p. 055021, 2020.

FADEEL, Bengt et al. Safety assessment of graphene-based materials: focus on human health and the environment. *ACS nano*, v. 12, n. 11, p. 10582-10620, 2018.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOL, M. A. **Polímeros condutores**. *Química Nova na Escola*, n. 11, p.13-18, 2000.

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

FAYEMI, P. E.; WANIECK, K.; ZOLLFRANK, C.; MARANZANA, N.; AOUSSAT, A. **Biomimetics: process, tools and practice**. *Bioinspiration & Biomimetics*, v. 12, n. 1, p. 1- 20, 2017.

FECHINE, G. J. M. **Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. Ed. Mackenzie, 2013.

FENG, Chenrun; RAJAPAKSHA, CP Hemantha; JÁKLI, Antal. **Ionic Elastomers for Electric Actuators and Sensors**. *Engineering*, v. 7, n. 5, p. 581-602, 2021

FERNANDES, M. C. S. **Biomimética como conceito para uma embarcação na Ria de Aveiro**. 146 f. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Design Universidade de Aveiro. Aveiro, 2011.

FINKENSTADT, Victoria L. **Natural polysaccharides as electroactive polymers**. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 67, n. 6, p. 735-745, 2005.

FOLGUERAS, L. C.; NOHARA, L. B.; REZENDE, M. C. **Processamento de filme à base de poli(ácido amico) e polianilina para uso como material absorvedor de radiação eletromagnética**. In: *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Foz do Iguaçu-PR, Outubro de 2009.

FONG, D.; HOEMANN, C. D. **Chitosan immunomodulatory properties: perspectives on the impact of structural properties and dosage**. *Future Science OA*, v. 4, n. 1, p. FSO225-FSO225, 2017.

FRANCHETTI, S. M. M. & MARCONATO, J. C. **Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos**. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 811- 816, 2006.

FREIRE, R S.; PESSOA, C. A.; KUBOTA, L. T. **Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos**. *Química Nova*, v. 26, n. 3, p. 381-389, 2003.

FU, X.T.; KIM, S.M. **Agarase: Review of major sources, categories, purification method, enzyme characteristics and applications**. *Mar. Drugs* n. 8, p. 200–218, 2010.

FUKUSHIMA, Takanori et al. **Fully plastic actuator through layer-by-layer casting with ionic-liquid-based bucky gel**. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 16, p. 2410-2413, 2005.

FUKUSHIMA, Takanori; AIDA, Takuzo. **Ionic liquids for soft functional materials with carbon nanotubes**. Chemistry—A European Journal, v. 13, n. 18, p. 5048-5058, 2007.

GALAEV, I.Y.; MATTIASSON, B. **Thermoreactive water-soluble polymers, nonionic surfactants, and hydrogels as reagents in biotechnology**. Enzyme Microb Technol. 1993; 15(5):354-366.

GALAEV, I.Y.; WARROL, C. MATTIASSON, B. **Temperature-induced displacement of proteins from dye- affinity columns using an immobilized polymeric displacer**. Journal of Chromatography A. 1994; 684(1):37-43.

GALLOWAY, J. M.; BRAMBLE, J. P.; STANILAND, S. S. **Biomimetic Synthesis of Materials for Technology**. Chemistry: A European Journal, v. 19, n. 27, p. 8710-8725, 2013.

GAO, D et al. **Recent developments in microfluidic devices for in vitro cell culture for cell-biology research**. TrAC Trends in Analytical Chemistry, v. 35, p. 150-164, 2012.

GIRARD, J. et al. **Development of a polystyrene sulfonate/silver nanocomposite with self-healing properties for biomaterial applications**. Comptes Rendus Chimie, v. 16, n. 6, p. 550-556, 2013.

GIRISH, Chundayil Madathil et al. Confocal Raman imaging study showing macrophage mediated biodegradation of graphene in vivo. Advanced healthcare materials, v. 2, n. 11, p. 1489-1500, 2013.

GLAZER, P. J. et al. **Role of pH gradients in the actuation of electro-responsive polyelectrolyte gels**. Soft Matter, v. 8, n. 16, p. 4421-4426, 2012.

GOMES, N. M. C. **Síntese e caracterização de polímeros electrocrómicos para possíveis aplicações em embalagens inteligentes**. 103 f. Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia e Segurança Alimentar. Lisboa, 2013.

GOSPODINOVA, N.; TRLEMEZYAN, L **Conducting Polymers by Oxidative Polymerization**. Progress in Polymer Science, v. 23, p. 1443-1484, 1998.

GOULART, B. H. F. **Síntese e caracterização da polianilina por diferentes métodos**. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química. Londrina, 2019.

GRAY, H.N.; BERGBREITER, D.E. **Applications of polymeric smart materials to environmental problems**. Environ Health Perspect. 1997; 105(Suppl. 1):55-63.

GRODZINSKY, A. J. **Electromechanics of deformable polyelectrolyte membranes**. 1974. Tese de Doutorado. Massachusetts Institute of Technology.

GROSS, J.H.: **Liquid injection field desorption/ionization-mass spectrometry of**

ionic liquids. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 18 (12), 2254–2262, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.jasms.2007.09.019>

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

HAAM, S. **Smart Drug-Loaded Polymer Gold Nanoshells for Systemic and Localized Therapy of Human Epithelial Cancer.** Advanced Materials, v. 21,n.43, 2009.

HAESSLER, U.; KALININ, Y.; SWARTZ, M. A. **An agarose-based microfluidic platform with a gradient buffer for 3D chemotaxis studies.** Biomed Microdevices, v. 11, p. 827-835, 2009.

HÈCTOR, G. M. **Construcción de un sistema de movimiento biomimético empleando polímeros conductores.** 107 f. Dissertação de mestrado apresentada à Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona como pré-requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Barcelona, 2009.

HEEGER, A. J. **Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials.** Synthetic Metals, v. 125, n. 1, p. 23-42, 2002.

HILES, M.; HODDE, J. **Small intestinal submucosa and other decellularized matrix biomaterials for tissue repair.** In: Biomaterials for Artificial Organs. Woodhead Publishing, 2011. p. 165-184.

HIRANO, L. A. **Construção e caracterização de atuadores baseados em polímeros eletroativos para aplicações em robótica e bioengenharia.** 99 p. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT da Universidade Estadual de Minas Gerais - UEMG. Ouro Preto, 2009.

HO, M.H et al. **Promotion of cell affinity of porous PLLA scaffolds by immobilization of RGD peptides via plasma treatment.** Macromolecular bioscience, v. 6, n. 1, p. 90-98, 2006.

HOFFMAN, A S.; STAYTON, P S. **Applications of “smart polymers” as biomaterials.** In: Biomaterials Science. Academic Press, 2020. p. 191-203.

HOFFMAN, A. S. **Stimuli-responsive polymers: Biomedical applications and challenges for clinical translation.** Advanced Drug Delivery Reviews, v. 65, n. 1, p. 10-16, 2013.

HORA, L. F. **Estudo físico-químico de soluções aquosas de Agarose através da Reometria.** 39 f. Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Bacharel em Química. Natal, 2016.

HOSHINO K, TANIGUCHI M, NETSU Y, FUJII M. **Repeated hydrolysis of raw starch using amylase immobilized on a reversibly soluble-insoluble carrier.** J

Chem Eng Japan. 1989; 22(1):54-59.

IARC (International Agency for Research on Cancer). Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide **Monographs on the evaluation of carcinogenic risks of chemicals to humans**, vol. 71, p. 1597, Lyon, 1999.

IARC (International Agency for Research on Cancer). **Some industrial chemicals. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks of chemicals to humans**, vol. 60, p. 389, Lyon, 1994.

IGUCHI, M.; YAMANAKA, S.; BUDHIONO, A. **Bacterial cellulose—a masterpiece of nature's arts**. Journal of materials science, v. 35, n. 2, p. 261-270, 2000.

IMANISHI, Y.; ITO, Y. **Glucose-sensitive insulin-releasing molecular systems**. Pure and Applied Chemistry. 1995; 67(12):2015-2021.

JAMES, H. P.; JOHN, R.; ALEX, A.; ANOOP, K. R. **Smart polymers for the controlled delivery of drugs – a concise overview**. Acta Pharmaceutica Sinica B, v. 4, n. 2, p.120-127, 2014.

JASTORFF, B., et al. **How hazardous are ionic liquids? Structure-activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation**. Green Chem. 5, 136–142, 2003. <https://doi.org/10.1039/B211971d>

JAYARAMUDU, T et al. Preparation and characterization of hydrogels from polyvinyl alcohol and cellulose and their electroactive behavior. Soft Materials, v. 15, n. 1, p. 64-72, 2017.

JESUS, K.A.; FREIRE, E.; GUIMARÃES, M.J.O.C., **Grafeno: aplicações e tendências tecnológicas**. Dep. Process. Orgânicos, v. 737, p.14-19. 2012.

JIMÉNEZ, A. G.; ROMASANTA, L. J.; ALVINO, G. C.; BERNAL-ORTEGA, P.; VALENTIN, J. L.; MÁRQUEZZ, R. V. **Elastómeros dieléctricos para su uso como actuadores o músculos artificiales**. Revista de Plásticos Modernos, v. 109, n. 698, p, 14-17, 2015.

JOHNSON, K. A. et al. **Chronic toxicity and oncogenicity study on acrylamide incorporated in the drinking water of Fischer 344 rats**. Toxicol Appl Pharmacol. v. 85, n. 2, p. 154-68, Set. 1986.

JONES, R G.; INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. POLYMER DIVISION; WILKS, E S. **Compendium of polymer terminology and nomenclature: IUPAC recommendations**, 2008. RSC Pub., 2009.

JOSEPH, M. J. **Synthesis and physical characterisation of doped conducting polyaromatic amines**. 96 f. Tese de Pós-Doutorado submetida à Universidade Cochín de Ciência e Tecnologia. Índia, 1995.

JOZEFOWICZ, M. E. **X-ray structure of polyaniline**. Macromolecules, v. 24, n. 3, p. 779-789, 1991.

JUNIO, J. C. Q. **Imobilização de lipases por adsorção e ligação covalente em**

derivados de agarose e quitosana e sua aplicação em biocatálise. Dissertação apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista —Julio de Mesquita Filho. São José do Rio Preto, 2014.

KANAAN, Akeel F.; PINHO, Ana C.; PIEDADE, Ana P. **Electroactive Polymers Obtained by Conventional and Non-Conventional Technologies.** *Polymers*, v. 13, n. 16, p. 2713, 2021.

KANG, M. et al. **Synthesis, properties, and biological application of perfect crystal gold nanowires: a review.** *Journal of Materials Science & Technology*, v. 31, n. 6, p. 573-580, 2015.

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.

KIM, Jaehwan et al. A comparative study of conductive polypyrrole and polyaniline coatings on electro-active papers. *Polymer journal*, v. 38, n. 7, p. 659-668, 2006.

KIM, Jaehwan; KIM, Jung-Yup; CHOE, SoonJa. Electroactive papers: possibility as actuators. In: *Smart Structures and Materials 2000: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*. International Society for Optics and Photonics, 2000. p. 203-209.

KIM, Jaehwan; SEO, Yung B. Electro-active paper actuators. *Smart Materials and Structures*, v. 11, n. 3, p. 355, 2002.

KIM, K. J. et al. **Promising developments in marine applications with artificial muscles: Electrodeless artificial cilia microfibers.** *Marine Technology Society Journal*, v. 50, n. 5, p. 24-34, 2016.

KISHI, Ryoichi; OSADA, Yoshihito. **Reversible volume change of microparticles in an electric field.** *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, v. 85, n. 3, p. 655-662, 1989.

KLGSBRUN, M. **Mediators of angiogenesis: the biological significance of basic fibroblast growth factor (bFGF)-heparin and heparan sulfate interactions.** In: *Seminars in cancer biology*. 1992. p. 81-87.

KLEMAS, J. V. **Materiales inteligentes Aleaciones metálicas y polímeros con memoria de forma.** *CES Medicina*, v. 16, n. 2. p. 21-25, 2002.

KOKUFUTA, E; AMAN, Y. **A biochemo-mechanical system consisting of polymer gels with immobilized glucose dehydrogenase.** *Polymer Gels and Networks*, v. 5, n. 5, p. 439-454, 1997.

KONDO A, KANEKO T, HIGASHITANI K. **Development and application of thermosensitive immunomicrospheres for antibody purification.** *Biotechnol Bioeng*. 1994; 44(1):1-6.

KOST, J.; LANGER, R. **Responsive polymer systems for controlled delivery of therapeutics**. Trends Biotechnol. 1992; 10(4):127-131.

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.

KUMAR, M. N.V. R. **A review of chitin and chitosan applications**. Reactive & Functional Polymers, v. 46, n. 1, p. 1-27, 2000.

LEE, Yangwoo et al. A conducting composite microfiber containing graphene/silver nanowires in an agarose matrix with fast humidity sensing ability. Polymer, v. 164, p. 1-7, 2019a.

LEE, Yangwoo et al. A humidity-sensing composite microfiber based on moisture-induced swelling of an agarose polymer matrix. Polymer Composites, v. 40, n. 9, p. 3582-3587, 2019b.

LERONNI, Alessandro; BARDELLA, Lorenzo. **Modeling actuation and sensing in ionic polymer metal composites by electrochemo-poromechanics**. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, v. 148, p. 104292, 2021.

LI, Dandan; HU, Xiangang; ZHANG, Suyan. Biodegradation of graphene-based nanomaterials in blood plasma affects their biocompatibility, drug delivery, targeted organs and antitumor ability. Biomaterials, v. 202, p. 12-25, 2019.

LI, J., MA, W., SONG, L., NIU, Z., CAI, L., ZENG, Q., ZHANG, X., DONG, H., ZHAO, D., ZHOUD, W., XIE, S.: Superfast-response and ultrahigh-power-density electromechanical actuators based on hierarchical carbon nanotube electrodes and chitosan. Nano Lett. 11, 4636–4641 (2011). <https://doi.org/10.1021/nl20132m>

LIMA, J. F. M. **Efeito de materiais biomiméticos na remineralização dentinária**. 57 f. Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestra em Clínica Odontológica, na Área de Dentística. Piracicaba, 2019.

LIN, S.C.; LIN, K.L.; CHIU, H.C.; LIN, S.Y. **Enhanced protein renaturation by temperature-responsive polymers**. Biotechnol Bioeng. 2000; 67(5):505-512.

LLINÁS, A. H. R. & BONAVERI, P. D. **Biónica e implantes neuronales, nuevo paradigma para la rehabilitación**. Revista logos ciencia y tecnología, v. 1, n. 2, p. 27-35, 2010.

LU, L.; CHEN, W. **Biocompatible composite actuator: a supramolecular structure consisting of the biopolymer chitosan, carbon nanotubes, and an ionic liquid**. Advanced Materials, v. 22, n. 33, p. 3745-3748, 2010.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica**. Ed. E-Papers, Rio de Janeiro, 2001.

- LUCENA, C. A. A.; COSTA, S. C.; ELEAMEN, G. R. A.; MENDONÇA, E. A. M.; OLIVEIRA, E. E. **Desenvolvimento de biofilmes à base de xilana e xilana/gelatina para produção de embalagens biodegradáveis**. *Polímeros*, v. 27, 2017.
- LUND, Anja et al. **Roll-to-roll dyed conducting silk yarns: a versatile material for e-textile devices**. *Advanced Materials Technologies*, v. 3, n. 12, p. 1800251, 2018.
- 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.
- MacDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. **Polyanilines - A novel class of conducting polymers**. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, v. 88, p. 317-332, 1989.
- MACIEL, V. B. V.; FRANCO, T. T.; YOSHIDA, C. M. **Sistemas Inteligentes de Embalagens Utilizando Filmes de Quitosana como Indicador Colorimétrico de Temperatura**. *Polímeros*, v. 22, n. 4, p. 318-324, 2012.
- MADDEN, John D. et al. **Fast contracting polypyrrole actuators**. *Synthetic Metals*, v. 113, n. 1-2, p. 185-192, 2000.
- MALETTAS, W.G.; QUINGLEY, H.J.; ADICKES, E.D., IN: MUZZARELLI, R.A.A. (ED.), **Chitin in Nature and Technology**, Plenum Press, New York, p. 4351. 1986.
- MALETTE, W. G. et al. **Chitosan: a new hemostatic**. *The Annals of thoracic surgery*, v. 36, n. 1, p. 55-58, 1983.
- MANEVELDT, G.; KEATS, D. **Chromista**. *eLS Encyclopedia of Life Sciences* doi: 10.1038/npg.els.0001960, 2003
- MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. **Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.
- 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 - 9º CBPol, Campina Grande- PB. 2007.
- MARTINS, R. A. L. **Biomimética no projecto de estruturas espaciais**. 161 f. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Perfil Estruturas e Geotecnia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2012.
- MAYER, D. L. B.; ARAÚJO, J. G.; LEAL, M. C.; NETO, S. S. C.; ATAÍDE, R. F.; MELLO, R. J. V. **Membrana do biopolímero da cana-de-açúcar: avaliação experimental na orelha média**. *Brazilian Journal of Otorhinolaryngology*, v. 77, n. 1, p. 44-50, 2011.

MAZIZ, Ali; SIMAITE, Aiva; BERGAUD, Christian. **Ionic Electrochemical Actuators**. In: Polymerized Ionic Liquids. Royal Society of Chemistry, 2017. p. 456-488.

Metal, Programa de pos graduação em Engenharia Biomédica, 2017.

MIGUEL, S. P.; RIBEIRO, M. P.; BRANCAL, H.; COUTINHO, P. CORREIA, I. J. **Thermoresponsive chitosan–agarose hydrogel for skin regeneration**. Carbohydrate Polymers, v. 111, n.13, p. 366-373, 2014.

MIRI, Ramin et al. Design, Synthesis and Evaluation of Cytotoxicity of Novel Chromeno [4, 3-b] quinoline Derivatives. Archiv der Pharmazie, v. 344, n. 2, p. 111-118, 2011.

MOEINI, A et al. **Wound healing and antimicrobial effect of active secondary metabolites in chitosan-based wound dressings: a review**. Carbohydrate polymers, v. 233, p. 115839, 2020.

MOLAPO, K. M.; NDANGILI, P. M.; AJAYI, R. F.; MBAMBISA, G.; MAILU, S. M.; NJOMO, N.; MASIKINI, M.; BAKER, P.; IWUOHA, E. I. **Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline**. International Journal of Electrochemical Science, v. 7, p. 11859-11875, 2012.

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.

MONJI N, HOFFMAN AS. **A novel immunoassay system and bioseparation process based on thermal phase separating polymers**. Appl Biochem Biotechnol. 1987; 14(2):107-120.

MONTEIRO, V. L. C; COELHO, M. C. O. C.; CARRAZZONI, P. G.; MOTA, R. A.; MELO, F. A. D.; CARVALHO, E. C.; ANDRADE, L. S. S. **Cana-de-açúcar no tratamento de feridas cutâneas por segunda ou terceira intenção**. Medicina Veterinária, v.1, n.1, p.1-8, 2007.

MURDAN, Sudaxshina. **Electro-responsive drug delivery from hydrogels**. Journal of controlled release, v. 92, n. 1-2, p. 1-17, 2003.

NOEL, J. G. **Review of the properties of gold material for MEMS membrane applications**. IET Circuits, Devices & Systems, v. 10, n. 2, p. 156-161, 2016.

OEFFNER, J. & LAUDER, G. V. **The hydrodynamic function of shark skin and two biomimetic applications**. The Journal of Experimental Biology, v. 215, p. 785-795, 2012.

OGURO, K. **Bending of an ion-conducting polymer film-electrode composite by an electric stimulus at low voltage**. J. Micromachine Society, v. 5, p. 27-30, 1992.

OGURO, K. et al. **Polymer electrolyte actuator with gold electrodes**. In: Smart Structures and Materials 1999: Electroactive Polymer Actuators and Devices. International Society for Optics and Photonics, 1999. p. 64-71.

OLIVEIRA, R. B. & LIMA, E. M. **Polímeros na obtenção de sistemas de liberação de fármacos**. Revista Eletrônica de Farmácia, v. 3, n. 1, p. 29-35, 2006.

OLSEN, Z., KIM, K.J.: **An IPMC modeling approach for computational efficiency and rapid design development**, Paper No. 10594-11, and Anderson, I. (eds.), Proceedings of the EAPAD Conference, SPIE Smart Structures and Materials Symp., Held in Denver, CO. 2018

ONOFRE, N. A. **Desenvolvimento e caracterização de filmes poliméricos a partir de ágar, agarose e kefirana com incorporação de nanopartículas de prata**. 112 f. Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Biomédica da Universidade Federal de Pernambuco para obtenção do título de Mestra em Engenharia Biomédica. Recife, 2014.

OTERO, T. F. **Los polímeros conductores como materiales biomiméticos**. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, v. 36, n. 2-3, p. 230-237, 1997.

OZDEMIR, O., KARAKUZU, R., SARIKANAT, M., AKAR, E., SEKI, Y., CETIN, L., SEN, I., GURSES, B.O., YILMAZ, O.C., SEVER, K., MERMER, O.: Effects of PEG loading on electromechanical behavior of cellulose-based electroactive composite. Cellulose 22, 1873–1881 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0581-7>

OZDEMIR, O., KARAKUZU, R., SARIKANAT, M., SEKI, Y., AKAR, E., CETIN, L., YILMAZ, O.C., SEVER, K., SEN, I., GURSES, B.O.: Improvement of the electrochemical performance of carboxymethylcellulose-based actuators by graphene nanoplatelet loading. Cellulose 22, 3251–3260 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0702-3>

PADILLA, R M A. **Estudo de transporte de carga de polímeros de polianilina**. 2011. Tese de Doutorado. PUC-Rio.

PANWAR, Varij et al. Low voltage actuator using ionic polymer metal nanocomposites based on a miscible polymer blend. Journal of Materials Chemistry A, v. 3, n. 39, p. 19718-19727, 2015.

PARK, J.; LAKES, R. S.; **Biomaterials: An Introduction**, 3th ed., Springer: New York, 2007.

PARK, T.G.; HOFFMAN, A.S. **Effect of temperature cycling on the activity and productivity of immobilized beta-galactosidase in a thermally reversible hydrogel bead reactor**. Appl Biochem Biotechnol. 1988; 19(1):1-9.

PARK, T.G; HOFFMAN, A.S. **Immobilization of arthrobacter-simplex in a thermally reversible hydrogel - effect of temperature cycling on steroid conversion**. Biotechnol Bioeng. 1990; 35(2):152-159.

PELRINE, Ron et al. **High-speed electrically actuated elastomers with strain greater than 100%**. Science, v. 287, n. 5454, p. 836-839, 2000.

PENG, J. et al. **Electrochemically driven transformation of amorphous carbons to crystalline graphite nanoflakes: a facile and mild graphitization method**.

Angewandte Chemie, v. 129, n. 7, p. 1777-1781, 2017.

PETERSEN, R., **Carbon fiber biocompatibility for implants**. *Fibers*, v. 4, n. 1, p.1-13. 2016.

PIATTI, T. M. & RODRIGUES, R. A. F. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. Série: Conversando sobre Ciências em Alagoas. Maceió: EdUFAL, 2005.

PICQUET, M., TKATCHENKO, I., TOMMASI, I., WASSERSCHIED, P., ZIMMERMANN, J., **Ionic liquids, Synthesis and utilization of protic imidazolium salts in homogeneous catalysis**. *Advanced Synthesis & Catalysis*, v. 345, n. 8, p.959-962. 2003.

PINTO, Artur M.; PEREIRA, Andreia T.; GONÇALVES, Inês C. Carbon Biomaterials. In: *Biomaterials Science*. Academic Press, 2020. p. 327-360.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. **Biomateriais: tipos, aplicações e mercado**. *Química Nova*, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.

PLESSE, Cedric et al. **Conducting polymer artificial muscle fibres: toward an open air linear actuation**. *Chemical communications*, v. 46, n. 17, p. 2910-2912, 2010.

POPA, A.; FILIMON, A.; LUPA, L. Polysaccharide-Based Ionic Polymer Metal Composite Actuators. In: **Ionic Polymer Metal Composites for Sensors and Actuators**. Springer, Cham, 2019. p. 19-34.

PRADHAN, S.; BROOKS, A. K.; YADAVALLI, V. K. **Nature-derived materials for the fabrication of functional biodevices**. *Materials Today Bio*, v. 7, p. 100065, 2020.

PRADO, M. R. M.; BOLLER, C.; ZIBETTI, R. G. M.; SOUZA, D.; PEDROSO, L. L.;

PUPIN, R. R. **Polímeros biomiméticos nanomagnéticos com acesso restrito (RAMIP magnéticos) obtidos por síntese semicovalentes e não covalente visando aplicação em imunossensores e imunoensaios**. 146 f. Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química. Araraquara, 2017.

QUILLES JUNIOR, J C. **Imobilização de lipases por adsorção e ligação covalente em derivados de agarose e quitosana e sua aplicação em biocatálise**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, 104 p. 2014.

RA, O. B.; OLEKHNOVICH, R. O. **Biopolymers and its application as electroactive polymers**. *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*, v. 83, n. 1, p. 270-277, 2021.

RAHMAN, S.; MARATHI, R **Sodium Polystyrene Sulfonate**. StatPearls [Internet], <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK559206/> 2020, consultado em 19/02/2021.

RANGEL, E. R.; GARCÍA, J. A. R.; PEÑA, E. M.; HERNÁNDEZ, J. L. **Biomimética:**

innovación sustentable inspirada por la naturaleza. Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes, v. 55, p. 56-61, 2012.

RATNER, B D.; HOFFMAN, A S.; MCARTHUR, S L. **Physicochemical surface modification of materials used in medicine.** In: Biomaterials science. Academic Press, 2020. p. 487-505.

RIAZ RAJOKA, M. S. et al. **Chitin/chitosan derivatives and their interactions with microorganisms: a comprehensive review and future perspectives.** Critical reviews in biotechnology, v. 40, n. 3, p. 365-379, 2020.

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, L. B. **Aplicações de biomateriais em ortopedia.** Estudos Tecnológicos em Engenharia, v. 9, n. 2, p. 63-76, 2013.

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

ROTJANASUWORAPONG, K et al. Facile formation of agarose hydrogel and electromechanical responses as electro-responsive hydrogel materials in actuator applications. Carbohydrate Polymers, v. 247, p. 116709, 2020.

ROY, I.; SHARMA, S.; GUPTA, M.N. **Smart biocatalysts: Design and applications.** Adv Biochem Eng Biotechnol. 2004; 86:159-89.

RUDIN, A., CHOI, P. **Ciência e Engenharia de Polímeros.** 3ª ed. Rio de Janeiro, Editora Elsevier, 497p., 2015.

SADEGHIPOUR, K.; SALOMON, R.; NEOGI, S. **Development of a novel electrochemically active membrane and 'smart' material based vibration sensor/damper.** Smart Materials and Structures, v. 1, n. 2, p. 172, 1992.

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.

SALATI, M.A., et al. **Agarose-Based Biomaterials: Opportunities and Challenges in Cartilage Tissue Engineering.** Polymers. n. 12,p. 1150-1165, 2020.

SANCHES, E. A. **Structural characterization of Chloride Salt of conducting polyaniline obtained by XRD, SAXD, SAXS and SEM.** Journal of Molecular Structures, v. 1036, p. 121- 126, 2013.

SANGWAN, W et al. Electrically responsive materials based on polycarbazole/sodium alginate hydrogel blend for soft and flexible actuator application. Carbohydrate polymers, v. 151, p. 213-222, 2016.

SANTOS, D. A. G. **Comportamiento mecanico de yeso reforzado con polímeros sintéticos**. 575 f. Tese apresentada a Escuela Tecnica Superior de Arquitectura de Madrid da Universidad Politecnica de Madrid. Madri, 1988.

SEN, I., SEKI, Y., SARIKANAT, M., CETIN, L., GURSES, B.O., OZDEMIR, O., YILMAZ, O.C., SEVER, K., AKAR, E., MERMER, O.: Electroactive behavior of graphene nanoplatelets loaded cellulose composite actuators. *Compos. Part B* 69, 369–377 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.10.016>

SERRANO, E.C.; FRAILE, M.U. **Polímeros inteligentes y Aplicaciones. Informe de Vigilancia Tecnológica**. Tese de Doutorado. Cintam -Universidade Carlos III Madri. 2009

SHAHINPOOR, M et al. **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.

SHAHINPOOR, M. **Conceptual design, kinematics and dynamics of swimming robotic structures using ionic polymeric gel muscles**. *Smart Materials and Structures*, v. 1, n. 1, p. 91, 1992.

SHAHINPOOR, M. **Fundamentals of Ionic Polymer Metal Composites (IPMCs)**. In: SHAHINPOOR, M *Ionic Polymer Metal Composites (IPMCs): Smart Multi-Functional Materials and Artificial Muscles*, Volume 1, p. 1-60, 2015.

SHAHINPOOR, M. **Ionic polymer metal composites (IPMCs) optimal manufacturing**. In SHAHINPOOR, M *Ionic Polymer Metal Composites (IMPCs): Smart Multi-Functional Materials and Artificial Muscles*, v. 1, p. 61-147, 2015.

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

SHAHRJERDI, D; BEDELL, S W. **Extremely flexible nanoscale ultrathin body silicon integrated circuits on plastic**. *Nano letters*, v. 13, n. 1, p. 315-320, 2013.

SHANG, J; SHAO, Z; CHEN, X. Chitosan-based electroactive hydrogel. *Polymer*, v. 49, n. 25, p. 5520-5525, 2008.

SHARMA, S.; SHARMA, A.; GUPTA, M.N. **One step purification of peanut phospholipase D by precipitation with alginate**. *Bioseparation*. 2000; 9(2):93-98.

SHIMOMURA, M. **The New Trends in Next Generation Biomimetics Material Technology: Learning from Biodiversity**. *Science & Technology Trends*, n. 37, p.53-75, 2010.

SHIN, H.; JO, S.; MIKOS, A. G. **Biomimetic materials for tissue engineering**. *Biomaterials*, v. 24, n. 24, p. 4353-4364, 2003.

SILVA, H S R; DOS SANTOS, K S C R; FERREIRA, E I. **Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços**. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 776-785, 2006.

SILVA, S.S.; MANO, J. F.; REIS, R. L. **Ionic liquids in the processing and chemical modification of chitin and chitosan for biomedical applications**. Green Chemistry, v. 19, n. 5, p. 1208-1220, 2017.

SINGH, S.K.; SAVOY, A.W. **Ionic liquids synthesis and applications: An overview**. Journal of Molecular Liquids, v. 297, p.112038, 2020.

SOARES, T. L. F.; ARRUDA, A. J. V.; HARTKOPF, C. L. F.; BARBOSA, J. S. N.; BALESTRA, R. F. P. **A relação entre a Biomimética e a Geodésica de Buckminster Fuller no planejamento de construções sustentáveis**. In.: 7º Congresso Luso Brasileiro para o Planejamento Urbano, Regional, Integrado e Sustentável: Contrastes, Contradições e Complexidades. Maceió, 2016.

SOCCOL, C. R. **Anti-inflammatory and angiogenic activity of polysaccharide extract obtained from Tibetan kefir**. Microvascular Research, v. 108, p. 29–33, 2016.

SONG, W., YANG, L., SUN, Z., LI, F., DU, S.: Study on the actuation enhancement for ionicinduced IL-cellulose based biocompatible composite actuators by glycerol plasticization treatment method. Cellulose 25(5), 2885–2889 (2018).
<https://doi.org/10.1007/s10570-018-1783-6>

SPINACÉ & DE PAOLI. **A tecnologia da reciclagem de polímeros**. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

STABOLI, T. M. **Desenvolvimento de sistema de análise para valerato de estradiol baseado em polímeros biomiméticos**. 66 f. Monografia apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte do requisito de Trabalho de Conclusão de Curso. Araraquara, 2011.

STERNS, R H. et al. **Ion-exchange resins for the treatment of hyperkalemia: are they safe and effective?** Journal of the American Society of Nephrology, v. 21, n. 5, p. 733-735, 2010

STILE, R.A.; HEALY, K.E. **Thermo-responsive peptide-modified hydrogels for tissue regeneration**. Biomacromolecules. 2001; 2(1):185-194.

STRATAKIS, E.; MATEESCU, A.; BARBEROGLU, M.; VAMVAKAKI, M.; FOTAKIS, ANASTASIADIS, S. H. **From superhydrophobicity and water repellency to superhydrophilicity: smart polymer-functionalized surfaces**. Chemical Communication, v. 46, p. 4136-4138, 2010.

SWATLOSKI, R. P. et al. **Dissolution of cellose with ionic liquids**. Journal of the American chemical society, v. 124, n. 18, p. 4974-4975, 2002.

TAKASHIMA, Wataru et al. **Mechanochemoelectrical effect of polyaniline film**. Synthetic metals, v. 85, n. 1-3, p. 1395-1396, 1997.

TANAKA, Toyochi et al. **Collapse of gels in an electric field**. Science, v. 218, n. 4571, p. 467-469, 1982.

TAREY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. P. T.; KUBOTA, L. T. **Polímeros biomiméticos**

em química analítica. Parte 2: aplicações e MIP ("Molecularly Imprinted Polymers") no desenvolvimento de sensores químicos. Química Nova, v. 28, n. 6, p. 1087-1101, 2005.

TARLEY, C R T; SOTOMAYOR, M D P T; KUBOTA, L T. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 2: aplicações de MIP ("Molecularly Imprinted Polymers") no desenvolvimento de sensores químicos. Química Nova, v. 28, n. 6, p. 1087-1101, 2005.

TASHIRO.; O, L **Desenvolvimento De Atuador Utilizando Compósito De Polímero Iônico E Metal**, Dissertação submetida à Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Biomédica. Recife, 2017.

TEOTIA, S.; GUPTA, M.N. **Reversibly soluble macroaffinity ligand in aqueous two-phase separation of enzymes.** Journal of Chromatography A. 2001; 923(1-2):275-280.

TKACH, V. V.; NECHYPORUK, V. V. & YAGODYNETS, P. I. **A descrição matemática do processo da detecção de duas substâncias com um grupo funcional comum pelos sensores e biossensores eletroquímicos baseados nos polímeros condutores.** Revista Colombiana de Ciências Químico-Farmacêuticas, v. 42, n. 2, p. 215-225, 2013.

TKACH, V. V.; NECHYPORUK, V. V. & YAGODYNETS, P. I. **A investigação matemática do desempenho de biossensores eletroquímicos enzimáticos baseados nos polímeros condutores.** Revista Colombiana de Ciências Químico-Farmacêuticas, v. 41, n. 2, p. 203-216, 2012.

TOLER, B F.; COUTU, R A.; MCBRIDE, J W. **A review of micro-contact physics for microelectromechanical systems (MEMS) metal contact switches.** Journal of Micromechanics and Microengineering, v. 23, n. 10, p. 103001, 2013.

TSARPALI, Vasiliki; BELAVGENI, Alexia; DAILIANIS, Stefanos. Investigation of toxic effects of imidazolium ionic liquids, [bmim][BF₄] and [omim][BF₄], on marine mussel *Mytilus galloprovincialis* with or without the presence of conventional solvents, such as acetone. Aquatic Toxicology, v. 164, p. 72-80, 2015.

UEHARA, T. M. Estudo da interação de nanomateriais com modelos de membranas celulares e com células-tronco neurais. 2017. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

ULRICH, T. A.; JAIN, A.; TANNER, K.; MACKAY, J. L.; KUMAR, S. **Probing cellular mechanobiology in three-dimensional culture with collagen–agarose matrices.** Biomaterials, v. 31, n. 7, p. 1875-1884, 2010.

VAGHELA, Chetana et al. Agarose–guar gum assisted synthesis of processable polyaniline composite: morphology and electro-responsive characteristics. RSC Advances, v. 4, n. 104, p. 59716-59725, 2014.

VAINGANKAR, P. N. et al. **Fermentative production of mycelial chitosan from zygomycetes: media optimization and physico-chemical characterization.**

Advances in Bioscience and Biotechnology, v. 5, n. 12, p. 940, 2014.

VICTOR, R. S et al. **A review on chitosan's uses as biomaterial: Tissue engineering, drug delivery systems and cancer treatment.** Materials, v. 13, n. 21, p. 4995, 2020.

VIDAL, F. et al. **Long-life air working conducting semi-IPN/ionic liquid based actuator.** Synthetic Metals, v. 142, n. 1-3, p. 287-291, 2004.

VIDAL, F. et al. **Long-life air working SEMI-IPN/ionic liquid: new precursor of artificial muscles.** Molecular Crystals and Liquid Crystals, v. 448, n. 1, p. 95/[697]-102/[704], 2006.

VIEIRA SEGUNDO, J.E.D.; VILAR, E.O. **Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, n. 2, 2016.

VILAS BOAS, O C. **Desenvolvimento de eletrodos de carvão ativado para aplicação em capacitores eletroquímicos de eletrólitos aquosos.** 2019. 1 recurso online (80 p.). Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Campinas, SP. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/334700>. Acesso em: 19 ago. 2019.

WANG, F., JEON, J.H., PARK, S., KEE, C.D., KIM, S.J., OH, I.K.: Soft biomolecule actuator based on highly functionalized bacterial cellulose nano-fiber network with carboxylic acid groups. Soft Matter 12, 246–254 (2012). <https://doi.org/10.1039/C5SM00707K>

WANG, S et al. **DNA orientation-specific adhesion and patterning of living mammalian cells on self-assembled DNA monolayers.** Chemical science, v. 7, n. 4, p. 2722-2727, 2016.

WANG, W.; XUE, C.; MAO, X. **Chitosan: Structural modification, biological activity and application.** International journal of biological macromolecules, p. S0141-8130 (20) 34395-6.

WINGERT, A. R., “**Development of a Polymer-Actuated Binary Manipulator**”, Submitted to the Department of the Requirements for the Degree of Master of Science in Mechanical Engineering at the Massachusetts Institute of Technology, June 2002.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. (2005) **Summary Report of the Sixty-Fourth Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additive (JECFA).** Rome, Italy. The ILSI Press International Life Sciences Institute, Washington DC. pp. 1–47.

WÜSTENBERG, T. **Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications.** John Wiley & Sons, 525p 2015.

YAN, Yunsong et al. **Electroactive ionic soft actuators with monolithically integrated gold nanocomposite electrodes.** Advanced Materials, v. 29, n. 23, p.

1606109, 2017.

YANG, J.; LEE, J.; KANG, J.; OH, S. J.; KO, H.; SON, J.; LEE, K.; SUH, J. HUH, Y.; ZARRINTAJ, P; MANOUCHEHRI, S.; AHMADI, Z.; SAEB, M. R.; URBANSKA, A. ZHANG, D. **Preparation of Core–Shell Structured Alumina–Polyaniline Particles and Their Application for Corrosion Protection**. Journal of Applied Polymer Science, v. 101, p. 4372- 4377, 2006.

YANG, J.; LEE, J.; KANG, J.; OH, S. J.; KO, H.; SON, J.; LEE, K.; SUH, J. HUH, Y.; HAAM, S. **Smart Drug-Loaded Polymer Gold Nanoshells for Systemic and Localized Therapy of Human Epithelial Cancer**. Advanced Materials, v. 21, n.43, 2009.

YANG, W-C et al. **Engineering a biomimetic villus array for in vitro three-dimensional culture of intestinal epithelial cells**. Journal of microelectromechanical systems, v. 21, n. 6, p. 1418-1425, 2012.

YANNAS, I.V.; BURKE, H.F.; ORGILL, D.P.; SKRABUT, E.M.; **Wound tissue can utilize a polymeric template to synthesis a functional extension of skin**, Science 215, 175-176. 1982

YILDIRIM, Y A; TOPRAK, A; TIGLI, O. **Piezoelectric membrane actuators for micropump applications using PVDF-TrFE**. Journal of Microelectromechanical Systems, v. 27, n. 1, p. 86-94, 2017.

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.

YU, M et al. **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.

ZARRINTAJ, P, et al. **Agarose-based biomaterials for tissue engineering**. Carbohydrate polymers, v. 187, p. 66-84, 2018.

ZHANG, Mei; NAIK, Rajesh R.; DAI, Liming (Ed.). Carbon nanomaterials for biomedical applications. Springer, 2016. MAHADEVA, Suresha K. et al. Effect of poly (ethylene oxide)-poly (ethylene glycol) addition on actuation behavior of cellulose electroactive paper. Journal of applied polymer science, v. 114, n. 2, p. 847-852, 2009.

ZHANG, Q; et al. **Electric EAP**. In: Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges, 2nd ed. SPIE Publications p 95-148, 2004

ZHANG, S. **Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly**. Nat. Biotechnol. 2003, 21, 1171–1178.

ZHAO, G., SUN, Z., WANG, J., XU, Y., LI, L., GE, Y.: Electrochemical properties of a highly biocompatible chitosan polymer actuator based on a different nanocarbon/ionic

liquid electrode. Polym. Compos. (2015). <https://doi.org/10.1002/pc.23822>

ZHAO, G., YANG, J., WANG, Y., ZHAO, H., WANG, Z.: Preparation and electromechanical properties of the chitosan gel polymer actuator based on heat treating. Sens. Actuators 279, 481–492 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.06.036>

ZHU, S. et al. **Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review**. Green Chemistry, v. 8, n. 4, p. 325-327, 2006.

ZOLFAGHARIAN, et al. Development and analysis of a 3D printed hydrogel soft actuator. Sensors and Actuators A: Physical, v. 265, p. 94-101, 2017.

ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. **Aplicações tecnológicas de polímeros condutores: perspectivas atuais**. Quimica Nova, v. 16, n. 6, p. 560-569, 1993.

ANEXO A

NÚMERO DE CAMADAS	MATERIA PRIMA	ESTRUTURAÇÃO	SOLVENTE E ADITIVOS	LÍQUIDO IÔNICO	ELETRODO	OBS	CITAÇÃO
1	Quitosana e Nafion®	FILME		não	ouro ou platina reduzido em camada superficiais	compósito nafion® quitosana e metal (Au ou Pt)	SHAHINPOOR, 2013
	Quitosana e Carboximetilquitosana (CMCS)	GEL	Glutaraldeído (reticulante)		Carbono fixos não-flexíveis em cuba	Gel de Quitosana Carboximetilquitosana foi imerso em uma solução eletrolítica e submetida a um campo elétrico	SHANG, SHAO, CHEN, 2008.
	Quitosana	GEL			Aço inox fixos não flexíveis em cuba	Gel de quitosana obtido por impressora 3D imerso em solução de NaOH Gel físico com mudança mantido por pH alcalino	ZOLFAGHARIAN, 2017
	Celulose PVA	GEL			carbono fixos não-flexíveis em cuba	celulose dissolvida em LiCl/DMAc, Gel físico, ensaio realizado em câmara úmida com UR 90% e 25°C	JAYARAMUDU, et al. 2017
	Celulose	GEL	DMAc (plastificante)	BMIMCl	Placas de cobre	BMIMCl foi utilizado como solvente filme de poliimida (@Kapton TH-012) foi utilizado para isolar o gel	KUNCHORNSUP, SIRIVAT, 2012
	Pullulana	GEL	Trimetafosfato de sódio (agente reticulante)		eletrodos fixos em óleo de silicone	filme com pullulana reticulado com Trimetafosfato de sódio e acrescido de MWCNT	SAEAEH, et al. 2019
	Carragenana / poli(3-hexiltiofeno)	GEL			eletrodos fixos de cobre em cuba contendo óleo de silicone	blendas produzidas por evaporação de solvente	TANUSORN, et al. 2018

continuação

NÚMERO DE CAMADAS	MATERIA PRIMA	ESTRUTURAÇÃO	SOLVENTE E ADITIVOS	LÍQUIDO IÔNICO	ELETRODO	OBS	CITAÇÃO
1	fibroína de seda / policarbazol	GEL	SDS e Glutaraldeído (reticulante)		eletrodos fixos de cobre em cuba contendo óleo de silicone	blendas produzidas por evaporação de solvente	SRISAWASDI, et al (2015)
	Alginato/ policarbazol	GEL	SDS, CaCl ₂ (reticulante iônico) e Ac. Cítrico (reticulante)		eletrodos fixos de cobre em cuba contendo óleo de silicone	blendas produzidas por evaporação de solvente	SANGWAN, et al (2016)
	Agarose	GEL			eletrodos fixos de cobre em cuba contendo óleo de silicone	produzidos em sistema de casting porém sem evaporação da água	ROTJANASUWORAPONG, et al. (2020)
	Colágeno	GEL	Oxido de Grafeno		eletrodos fixos de cobre em cuba contendo óleo de silicone	Compósito produzidos por evaporação de solvente	CHUNGYAMPIN, NIAMLANG, (2021)
3 ou mais	Quitosana	FILME	Glicerol	BMIBF4	filme de quitosana com MWCNTs		LU, CHEN, 2010.
	QUITOSANA	FILME	glicerol,	BMIBF4	filme com quitosana, BMIBF4, MWCNT	os filmes são unidos com prensagem a quente	Sun, et al. 2018
	Quitosana	FILME	Glicerol	EMIBF4	técnica de supercrescimento nanotubos de carbono de parede única (SG-SWNTs)		LI et al 2011 a
	Quitosana Sulfonada	FILME	Oxido de Grafeno	EMI.Otf	filme de OURO		JEON, et al. 2013.
	Quitosana	FILME	Glicerol	BMIBF4	filme de GRAFENO		HE, et al., 2015
	Quitosana	FILME	PEG 1450 e pDADMAC		filme de OURO		ALTINKAYA, et al. 2016
							continuação
	Quitosana	FILME	Glicerol, (ac acético, ac nítrico ou ac láctico) e genipina		filme quitosana com MWCNTs	Uso de ácido diluído como solução eletrolítica iônica em substituição ao líquido iônico.	Sun, et al. 2017

continuação

NÚMERO DE CAMADAS	MATERIA PRIMA	ESTRUTURAÇÃO	SOLVENTE E ADITIVOS	LÍQUIDO IÔNICO	ELETRODO	OBS	CITAÇÃO
3 ou mais	Quitosana	FILME	PEG e pDADMAC	[EMIM] DEP	OURO		ALTINKAYA, et al. 2018
	Quitosana	FILME	Glicerol	BMIBF4	filme quitosana com MWCNTs	O filme do atuador foi fabricado por prensagem a quente	ZHAO, et al. 2017.
	Quitosana	FILME	Glicerol Ac Acético		filme quitosana com MWCNTs	A interface entre os eletrodos e eletrólito foi reticulada com genipina	ZHAO, et al. 2017.
	Quitosana	FILME	Glicerol Ac Acético		filme quitosana com MWCNTs	A interface entre os eletrodos e eletrólito foi reticulada com genipina. Os filmes foram submetidos a tratamentos térmicos cíclicos	Zhao, et al. 2018
	Quitosana	FILME	Glicerol	BMIBF4	filme quitosana com MWCNTs	O filme do atuador foi fabricado por prensagem a quente	SUN, et al. 2018.
	Quitosana	FILME	Glicerol	EMImBF4	filme de GRAFENO/EMImBF4		HE, et al. 2019
	CELULOSE	FILME		BMIMCl	filme de OURO	BMIMCl foi utilizado como solvente	KIM, KIM, 2013.
	Carboximetilcelulose CMC	FILME	PEG 1450	BMIMBr	filme de OURO		OZDEMIR, et al., 2015A
	Carboximetilcelulose CMC	FILME	Grafeno, PEG 1450	BMIMBr	filme de OURO		OZDEMIR, et al., 2015B
	Carboximetilcelulose Sódica CMC	FILME		Ch DHP	deposição de ouro por Sputtering	filmes produzidos por evaporação de solvente	CORREIA, et al 2020

continuação

NÚMERO DE CAMADAS	MATERIA PRIMA	ESTRUTURAÇÃO	SOLVENTE E ADITIVOS	LÍQUIDO IÔNICO	ELETRODO	OBS	CITAÇÃO
3 ou mais	Celulose nano cristalina CNC	FILME		Ch DHP	deposição de ouro por Sputtering	A CNC foi funcionalizada com cloreto de glicidiltrimetilamônio passando a apresentar carga positiva. Filmes produzidos por evaporação de solvente	CORREIA, et al 2021
	CELULOSE MICROCRISTALINA MCC	FILME	Grafeno,	BMIMCl	filme de OURO	BMIMCl foi utilizado como solvente	SEN, et al. 2015
	Celulose Bacteriana carboxilada (CBC)	FILME		EMIMBF4	filme condutor de PEDOT:PSS		WANG, et al 2016
	CELULOSE	FILME	Grafeno, DMAc	[EMIM] DEP	filme de OURO	[EMIM]DEP foi utilizado como solvente	AKAR, et al. 2017.
	Celulose Bacteriana carboxilada (CBC)	FILME		EMIMBF4	filme condutor de PEDOT:PSS	Nanopartículas de ZnO, de cerca de 14 nm foram incorporadas ao filme e posteriormente lixiviadas com HCl	WANG, et al 2017
	ALFA-CELULOSE / quitosana (eletrodo)	filme	Glicerol	BMIMCl	filme quitosana/celulose com MWCNTs	BMIMCl foi utilizado como solvente	SONG, et al, 2018
	ALFA-CELULOSE / quitosana (eletrodo)	filme	MWCNT	BMIMCl	filme quitosana com MWCNTs e óxido de grafeno reduzido	BMIMCl foi utilizado como solvente	YANG, et al. 2019
	ALFA-CELULOSE (99,5%) / quitosana (eletrodo)	FILME		BMIMCl	filme quitosana com MWCNTs e óxido de grafeno reduzido. Sendo acrescido PANI, PEDOT ou ACET	BMIMCl foi utilizado como solvente	SUN, et al 2020
	Celulose (ALFA-CELULOSE aprox 87%) / quitosana (eletrodo)	filme		BMIMCl AMIMCl MIMAcI	filme quitosana/celulose com MWCNTs	BMIMCl, AMIMCl ou EMIMAc foram utilizados como solventes	SUN, et al., 2019

continuação

NÚMERO DE CAMADAS	MATERIA PRIMA	ESTRUTURAÇÃO	SOLVENTE E ADITIVOS	LÍQUIDO IÔNICO	ELETRODO	OBS	CITAÇÃO
3 ou mais	Celulose (ALFA-CELULOSE aprox 99,5 %) / quitosana (eletrodo)	filme	MWCNTs/óxido de grafeno reduzido/MnO ₂ /PANI,	BMIMCl	filme quitosana com MWCNTs e óxido de grafeno reduzido	BMIMCl foi utilizado como solvente	SUN, et al., 2020
	Acetato de celulose (CA), PVDF	filme	AFGNPs	EMIMBF ₄	filme condutor de PEDOT:PSS	nanoplaquetas de grafeno funcionalizadas com amônia (AFGNPs) foram incorporadas a CA/PVDF	NAN, et al. 2020
	Celulose Bacteriana carboxilada (CBC)/PPy	filme		EMIMBF ₄	filme condutor de PEDOT:PSS com DMSO		WANG, et al 2021
	celulose e alginato de sódio	filme	NaOH, uréia, glicerol		Folhas de ouro	O EAP eletroativo foi obtido a partir da blenda celulose e alginato de sódio	Kim et al., 2007
	celulose e quitosana	filme	glicerol, HCl		Folhas de ouro	O dispositivo obtido foi um laminado de celulose / quitosana	Kim et al., 2007
	celulose e quitosana	filme	glicerol, Ac Acético		Folhas de ouro	O dispositivo obtido foi um laminado de celulose / quitosana	WANG, CHEN, KIM, 2007
	Celulose	filme		BMIPF ₆ , BMICL ou BMIBF ₄	Ouro depositados por evaporador de íon	celulose dissolvida em LiCl/DMAc e teste comm diversos líquidos iônicos	MAHADEVA, YI, KIM 2009

continuação

NÚMERO DE CAMADAS	MATERIA PRIMA	ESTRUTURAÇÃO	SOLVENTE E ADITIVOS	LÍQUIDO IÔNICO	ELETRODO	OBS	CITAÇÃO
3 ou mais	celofane comercial	FILME			ouro depoistado por evaporador de ion e SWNT/PANi/Dopante	multplas camadas A porção central cellofoane, em seguida ouro e a última externa SWNT/PANi/Dopante	YUN, KIM, OUNAIES, 2006.
	celulose e quitosana	filme			Ouro depositados por evaporador de ion	blenda quitosana celulose pela dissolução de ambos em ácido trifluoroacético e geleificação em tratamento base e ácido	JANG, et al.2008
	Celulose diversos tipos e fontes	papel eletroativo	EG, 3, DL-Threitol .		folhas de prata com adesivo, folhas de aluminio ou ouro por impacto de íons (Sputtering),		KIM, SEO, 2002
	celulose e quitosana	fime			Ouro depositados por evaporador de ion	blenda quitosana celulose pela dissolução de ambos em ácido trifluoroacético e o filme formado por spin coating	CAI, KIM, 2008
	Celulose	filme		BMIBF 4	Ouro depositados por evaporador de ion	celulose dissolvida em LiCl/DMAc	Yun et al 2008
	celofane comercial	FILME			Ouro depositados por evaporador de ion, seguido por eletrodepoisção de PPy ou PANI	alguns filmes foram de cinco camadas (polímero condutor+ ouro +celofane + ouro+ polimero condutor) ou de quatro camadas (ouro +celofane + ouro+ polimero condutor)	Kim et al., 2006

continuação

NÚMERO DE CAMADAS	MATERIA PRIMA	ESTRUTURAÇÃO	SOLVENTE E ADITIVOS	LÍQUIDO IÔNICO	ELETRODO	OBS	CITAÇÃO
3 ou mais	Celulose	filme	MWCNTs	BMIBF4	PPy+BMIBF4	celulose dissolvida em LiCl/DMAc o MWCNTs são incorporados na celulose para obter efeito mecanico e piezoelétrico	KIM, et al 2010
	Celulose	papel eletroativo	PVA ou PVAc		folhas de prata	papel laminado com prata colado com PVA ou PVAc em direções opostas	KIM, KIM, CHOE 2000
	Alginato	filme	CaCl ₂ (reticulante iônico) glicerol		Alginato MWCNTs	eletrólito produzido por liofilização e eletrodos por casting	ZHAO, et al (2019)
	Alginato / QUITOSANA	filme			Alginato MWCNTs	O filme do atuador foi fabricado por prensagem a quente	YANG, YAO, GUAN (2020)
	Alginato	filme	CaCl ₂ (reticulante iônico) glicerol		Alginato MWCNTs	eletrólito e eletrodos por casting	ZHAO, et al (2019)
	Colágeno	filme	Glicose como reticulante	Ch Ac, Ch Ib, Ch Iv, Ch 2Mb, Ch Mal, Ch Glu	PPy	As fibras foram eletrofiadas e o eletrodos de PPy sintetizados por eletro quimica	ELHI, et al 2020
	seda fibroina	filme		BMIM CCN3 e Ch DHP	deposição de ouro por Sputtering	A fibroia foi dissolvida em ac formico e ILs e os filmes produzidos por evaporação de solvente	REIZABAL, et al 2019